

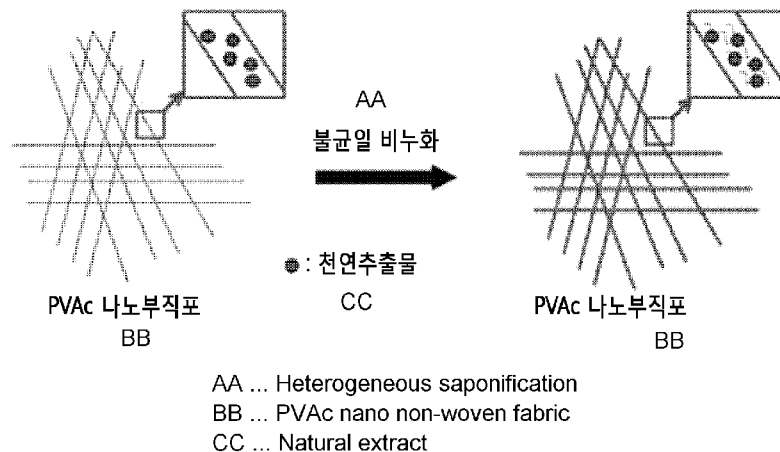


- (51) 국제특허분류:  
D04H 1/4309 (2012.01) D04H 1/728 (2012.01)  
D06M 14/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001964
- (22) 국제출원일: 2016년 2월 26일 (26.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0028146 2015년 2월 27일 (27.02.2015) KR
- (71) 출원인: 경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 41566 대구시 북구 대학로 80, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 염정현 (YEUM, Jeong Hyun); 42112 대구시 수성구 청수로 213, 1104 동 302 호, Daegu (KR). 양성백 (YANG, Seong Beak); 38153 경상북도 경주시 동성로 142-2, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 06302 서울시 강남구 양재천로 163 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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: METHOD FOR MANUFACTURING FUNCTIONAL EXTRACT-CONTAINING POLYVINYLALCOHOL NANOFIBROUS NON-WOVEN FABRIC BY HETEROGENEOUS SAPONIFICATION OF POLYVINYLACETATE NANOFIBROUS NON-WOVEN FABRIC

(54) 발명의 명칭 : 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화에 의한 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법



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

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성되어 비표면적이 향상된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법에 관한 것으로, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 부직포 형태를 유지시킬 수 있는 제 1 용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법에 관한 것이다.

## 명세서

# 발명의 명칭: 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화에 의한 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법

### 기술분야

- [1] 본 발명은 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성되어 비표면적이 향상된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법에 관한 것으로, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 부직포 형태를 유지시킬 수 있는 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

- [2] 21세기를 선도할 첨단 산업에서는 환경친화성, 초경량성, 극한기능성, 복합기능성 등과 같은 다기능이 복합된 새로운 개념의 소재가 요구되고 있으며, 최근 여러 첨단 산업분야에서 나노기술의 급격한 부각과 함께 섬유분야에도 수 내지 수백 나노미터(nm) 규모의 직경을 갖는 나노섬유(nanofiber)의 제조 기술에 대하여 많은 관심이 모아지고 있다.
- [3] 현재까지 나노섬유는 블록 공중합체 각 성분의 상분리 현상을 이용하여 형성된 나노섬유, 고분자용액 또는 용융체의 전기방사(electrospinning)에 의한 나노섬유, 나노 크기의 직경을 지닌 나노 반응기에서 고분자의 중합과 동시에 배향되어 얻어지는 나노섬유, 또한 서로 상용성이 없고 탄화정도가 크게 다른 두 고분자의 복합섬유를 제조하고 이를 탄화시켜 얻는 탄소 나노섬유 등의 제조방법들이 연구되고 있다.
- [4] 이중 제조공정의 경제성 및 단순성, 다양한 제품기술 응용성을 고려할 때 전기방사에 의한 나노섬유 제조가 가장 유력한 기술로 평가되고 있다.
- [5] 전기방사는 고분자용액을 모세관 팁(capillary tip)이 달린 주사기에 담아 (+) 전하나 (-) 전하를 가하고 집적판(collector)에 반대 전하를 가하여 형성된 전기장에 의해 섬유를 제조하는 방법으로 나노부직포를 제조할 수 있는 가장 유용한 방법이라고 할 수 있다. 표면장력에 의해 모세관 팁에 반구모양으로 형성된 고분자용액에 표면장력과 같은 세기 이상의 전기장이 가해질 경우 반구모양의 고분자용액은 집적판 방향으로 서서히 원추형의 테일러 콘(Taylor cone)이 형성되어 단일 제트(single jet) 형태로 분사된다. 분사된 단일 제트는 전하반발력에 의해서 많은 필라멘트로 나누어지는 산포(splaying) 현상이 일어나게 되고, 이로 인해 나노 직경을 가지는 부직포 형태의 다공성 부직포

형태의 나노섬유를 형성하게 된다.

- [6] 최근 1931년 독일의 헤르만에 의해 처음 제조된[독일특허, 제685,048(1931)] 폴리비닐알코올(PVA) 섬유는 그 후 70여 년간 의류용과 산업용 섬유로서 각광받고 있으며, 그에 대한 지속적인 연구가 진행되고 있다. 특히 최근에는 편광필름, 의료용 고분자 및 콘택트렌즈 등 고기능성 재료로 사용되고 있다.
- [7] 미국 특허 제4,963,138호에 의하면, 아세트산비닐을 자외선으로 개시시켜 여러 저온에서 벌크중합하여 얻어진 초고분자량의 폴리아세트산비닐을 완전 비누화하여 고유점성도가 5(dl/g)을 넘는 초고분자량의 PVA를 합성하였고, Imai 등[K. Imai, T. Shiomi, N. Oda, and H. Otsuka, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 24, 3225(1986)]은 아세트산비닐을 60°C에서 극소량의 아조비스이소부티로니트릴을 개시제로 벌크중합하여 얻은 폴리아세트산비닐로부터 고분자량의 PVA를 제조하였다.
- [8] 또한, Nakamae 등[K. Nakamae et al, Polymer, 33, 2581(1992)]은 ADMVN을 개시제로 삼플루오르화 아세트산비닐을 -78°C에서 자외선조사 용액중합하여 얻은 전구체를 비누화하여 교대배열다이애드기 함량이 63%인 고 교대배열 PVA를 제조하였으며, 한국 등록특허 10-1024173에서는 피발산비닐과 아세트산비닐을 벌크공중합, 용액공중합, 유화공중합 및 현탁공중합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 중합법에 의하여 제조한 폴리(피발산비닐/아세트산비닐) 공중합체에 특정한 알칼리 비누화제를 투입하고 동시에 교반기의 종류 및 교반속도 등을 다양하게 조합하여 기계적 전단 조작을 실시함으로써 고강도의 마이크로피브릴화 PVA 단섬유를 제조하였다.
- [9] 또한, 일본공개특허 평4-108109호에 의하면, 입체장애를 일으키는 측쇄기를 갖고 있는 단량체를 중합하여 제조된 모중합체를 비누화시켜 교대배열기가 풍부한 고분자량의 PVA를 제조한 다음, 이를 분리, 세척 및 건조한 후 다시 용매에 녹여 용액방사한 뒤 이를 연신 및 건조하여 PVA 섬유를 얻었다.
- [10] 그러나, 지금까지 보고된 비누화공정에 의한 폴리비닐알코올 섬유 제조방법들은 마이크로 두께를 갖는 섬유형태를 제조하는 것에 관한 것이었으며, 나노 섬유 부직포의 형태로 제조되는 것이 아니었다. 또한, 지금까지 보고된 폴리비닐알코올 나노부직포의 제조방법들은 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 표면을 변화시키는 것과는 관련이 없었으며, 특히, 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 표면의 거칠기를 제어하는 방법에 대해서는 보고된 바가 없었다. 더 나아가, 천연 추출물의 특성이 부여되면서 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 표면의 거칠기를 제어할 수 있는 방법에 대해서도 보고된 바가 없었다.
- [11] 이에, 본 발명자들은 나노 섬유 부직포의 비표면적을 극대화시키고, 기능성 추출물의 항산화성 및 접착성 피부염 억제작용 등의 기능성을 부여하기 위하여 다양한 방법으로 접근한 결과, 기능성 추출물을 함유한 폴리아세트산비닐

방사용액을 출발물질로 사용하여 이를 전기방사하여 나노 섬유 부직포를 제조한 후, 불균일계 비누화 공정을 거쳐 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올로 전환시키면 표면에 주름 및 나노 기공이 형성되면서 비표면적이 향상되는 현상이 일어나며 동시에 기능성 추출물의 특성을 부여할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [12] 본 발명의 목적은 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성되어 비표면적이 향상되며 동시에 기능성 천연추출물의 기능성이 부여된 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [13] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 부직포 형태를 유지시킬 수 있는 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법을 제공한다.
- [14] 폴리비닐알코올(PVA)은 수소결합을 형성할 수 있는 히드록시기를 가지는 반결정성 합성고분자로서, 비닐알콜 단량체의 직접중합에 의해서는 합성할 수 없고, 비닐아세트산계의 단량체를 이용하여 폴리아세트산비닐(PVAc)을 합성하고 이들을 알칼리나 산으로 가수분해하는 방법으로 제조한다. 폴리아세트산비닐과 폴리비닐알코올은 용해될 수 있는 용매의 종류가 상이하다. 구체적으로, 폴리아세트산비닐은 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 등에 용해될 수 있으나 물에 용해되기 어렵다. 또한, 폴리비닐알코올은 물에 용해 가능하나 유기 용매에는 용해되기 어렵다. 기능성 추출물은 다양한 추출용매로부터 얻을 수 있으며, 기능성 성분의 종류에 따라 추출용매가 달라질 수 있다. 이에 따라, 폴리비닐알코올을 전기방사하여 나노 섬유 부직포를 제조함에 있어서, 유기 용매를 추출용매로 하는 기능성 추출물은 폴리비닐알코올과 함께 균일한 방사용액으로 제조하기 어려울 수 있다.
- [15] 본 발명에서는 도 1과 같이 기능성 천연추출물을 폴리아세트산비닐과 함께 용해시켜 방사용액을 제조한 후, 이를 전기방사하고 불균일 비누화시키는 방식을 통해 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조함으로써, 유기 용매를 추출용매로 하는 기능성 추출물이 함유된 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 물을 추출용매로 하는 기능성 추출물의 경우에도 메탄올, 에탄올 등의 알코올에 용해 가능한 폴리아세트산비닐과 함께

방사용액으로 제조가 가능하다. 따라서, 본 발명은 다양한 추출용매로부터 얻어지는 기능성 추출물이 균일하게 함유된 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있다.

- [16] 더 나아가, 본 발명에 따른 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법은 표면에 주름진 형태 및 나노 기공을 가짐으로써, 기존의 매끈한 표면을 가진 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포에 비해 비표면적이 향상된 새로운 구조의 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있고, 이러한 나노 섬유 부직포를 이식체, 합성섬유, 포장재, 코팅제, 접착제, 편광필름 등에 응용하여 보다 향상된 효과를 낼 수 있다.
- [17] 본 발명에서, 상기 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포는 기능성 천연추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 제조하는 것일 수 있다. 구체적으로, 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해시켜 얻게 되는 높은 점성의 방사용액을, 전기방사장치를 이용하여 방사한 후 제2용매를 휘발시켜 나노 섬유 부직포를 제조하는 전기방사법에 의해 제조될 수 있다.
- [18] 본 발명에서 사용되는 용어, "기능성 천연추출물 (또는, 기능성 추출물)"은 천연물 또는 천연물 성분을 합성한 합성물의 추출처리에 의하여 얻어지는 기능성 물질을 의미한다. 상기 기능성 천연추출물은, 추출처리에 의하여 얻어지는 추출액, 상기 추출액의 희석액이나 농축액, 상기 추출액을 건조하여 얻어지는 건조물, 상기 추출액의 조정제물이나 정제물, 또는 이들의 혼합물 등, 추출액 자체 및 추출액을 이용하여 형성 가능한 모든 제형의 추출물을 포함한다.
- [19] 본 발명에서, 기능성 추출물의 추출 원료로는 복령, 수수 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 복령 메탄올 추출물과 수수 메탄올 추출물의 혼합물(1:1, w/w)을 사용 사용하였고, 상기 제조예, 실시예 및 실험예에 한정하여 복령 메탄올 추출물과 수수 메탄올 추출물의 혼합물을 기능성 천연추출물로 칭한다.
- [20] 복령(茯)의 학명은 *포리아 코커스(Poria cocos)*로서 분류학적으로 진정담자균강, 동담자균아강(모균아강), 민주름버섯목, 구멍장이버섯과에 속한다. 주로 소나무 뿌리에서 자라난 균핵으로, 내부의 색깔에 따라서 백색이면 백복령, 담홍색이면 적복령이라 한다. 예로부터, 지라를 건강하게 하고, 안정제로 쓰이며, 태열안정의 효과가 있을 뿐만 아니라 몸을 따뜻하게 한다고 전해지고 있다. 소화성 궤양, 근육경련, 갈증, 현훈, 정신불안, 실면증에 효과적이며, 한약재로 강장, 이뇨, 진정 등에 효능이 있어, 신장병, 방광염, 요도염에 이용되었다. 또한 점촉성 피부염 억제작용 효과가 밝혀져 있다.
- [21] 복령 추출물은 위기능 장애를 완화시키는 효과뿐만 아니라 강장 효과를 가진다. 한방의학에서 복령 추출물은 진정제 및 이뇨제로 분류된다. 또한, 복령 추출물은 기력 회복을 위한 한방조제의 중요한 성분중의 하나로서 사용된다. 최근 몇 년 동안의 복령 추출물의 약제학적 효능과 관련된 연구 및 실험에

따르면, 복령 추출물은 종양억제에 탁월한 효능이 있으며, 만성질환으로 고통받는 사람의 면역력을 향상시키고 위와 장을 보호하는 효과가 있는 것으로 밝혀졌다.

- [22] 수수(sorghum, *Sorghum bicolor* L. Moench)는 화본과의 한해살이풀로 중요한 잡곡의 하나이며, 우리나라에서는 주로 식용으로 소비되고 있다. 수수는식이섬유, 페놀화합물 등의 기능성 성분을 다량 함유하고 있으며 페놀화합물은 플라보노이드, 탄닌, 페놀산 등으로 구성되어 있고 대부분 플라보노이드로 알려져 있으며, 최근 수수의 생리적 기능성에 관한 연구들이 많이 보고되고 있다. 수수 추출물은 강력한 항산화 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 수수의 기능성에 대한 연구로는 25종의 수수를 메탄올 추출하여 순차적으로 용매 분획한 후 항산화 및 항균활성을 검정한 연구, 수수 안토시아닌의 항산화 활성을 측정한 연구, 수수에 함유되어 있는 페놀산, 플라보노이드, 탄닌 등의 페놀성분에 대한 보고가 있다.
- [23] 본 발명의 상기 기능성 천연추출물은, 상기 각각의 해당 식물의 천연, 잡종 또는 변종 식물로부터 추출될 수 있고, 식물 조직 배양물 및 이의 합성물로부터도 추출이 가능하다.
- [24] 본 발명의 기능성 추출물의 추출에 있어서, 상기 추출하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법에 따라 추출할 수 있다. 상기 추출 방법의 비제한적인 예로는, 열수 추출법, 초음파 추출법, 여과법, 환류 추출법 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 수행되거나 2종 이상의 방법을 병용하여 수행될 수 있다.
- [25] 본 발명에서 상기 기능성 추출물의 추출에 사용되는 추출용매의 종류는 상기한 바와 같이 물과 유기용매를 포함하여 다양하게 선택될 수 있으며, 바람직하게는 폴리아세트산비닐을 용해시킬 수 있는 용매, 즉 제2용매와 동일하거나 이에 용해 및/또는 혼화 가능한 것일 수 있다. 상기 추출 용매의 비제한적인 예로는 물; 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올 등의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub>의 저급 알코올; 글리세린, 부틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 다가 알코올; 및 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 벤젠, 헥산, 디에틸에테르, 디클로로메탄 등의 탄화수소계 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게, 물, 저급알코올, 다가 알코올, 탄화수소계 용매를 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 추출 용매는 상기 제2용매와 동일할 수 있다. 상기 추출 용매와 상기 제2용매가 동일한 경우에는 상기 기능성 추출물에 함유된 추출 용매를 별도의 처리없이 그대로 사용할 수 있고, 또한 상기 추출 용매로 사용된 용매를 이용하여 상기 폴리아세트산비닐을 용해시킬 수 있으므로 상기 제2용매를 절감할 수 있고, 또한 추출 용매와 제2용매 사이의 불필요한 상호작용이 발생하지 않으므로 반응효율을 향상시킬 수 있다.
- [26] 본 발명에서 열 추출 또는 냉침 추출한 추출물은 부유하는 고체 입자를 제거하기 위해 여과, 예를 들어 나일론 등을 이용해 입자를 걸러내거나

냉동여과법 등을 이용해 여과한 후, 그대로 사용하거나 이를 동결건조, 열풍건조, 분무건조 등을 이용해 건조시켜 사용할 수 있다.

- [27] 본 발명에서 고분자 용액 내 기능성 추출물의 농도는 0.05 wt.% 내지 10 wt.%일 수 있다. 0.05 wt.% 미만의 농도에서는 기능성 추출물의 기능성 발휘가 어려울 수 있고, 10 wt.% 초과시에는 상기 기능성 추출물의 양이 너무 많아 고분자 용액의 점도 및 상기 기능성 추출물의 분산 제어가 어려워 필름을 형성하기가 어렵고, 또한 제조된 필름에서도 상기 기능성 추출물이 불균일하게 분포된다는 문제점이 있다.
- [28] 본 발명에서 폴리아세트산비닐은 벌크중합, 용액중합, 유화중합 및 현탁중합의 방법에 의해서 제조하여 사용할 수 있다. 특히 벌크중합은 중합계 내에 단량체만 존재하기 때문에 연쇄이동이 발생할 확률이 다른 중합법에 비해 낮으므로 상대적으로 고분자량의 폴리아세트산비닐을 얻어낼 수 있다는 장점이 있다.
- [29] 본 발명에서 제2용매는 폴리아세트산비닐을 용해시킬 수 있는 용매라면 제한되지 않으나, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.
- [30] 상기 방사 용액 내 폴리아세트산비닐의 농도는 방사 용액의 점성과 관련된 인자로서, 1 wt.% 내지 30 wt.%일 수 있다. 상기 폴리아세트산비닐이 1 wt.% 미만의 농도에서는 용액이 너무 묽어서 상기 용액이 분사가 되기 힘들며, 분사가 되더라도 나노 섬유 부직포를 형성하기가 쉽지 않다. 30 wt.% 초과시에는 높은 점도로 인해 나노 섬유 부직포를 형성하기가 어려운 문제점이 있다.
- [31] 상기 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐은 30°C 내지 50°C의 온도에서 0.1 시간 내지 5시간 중탕으로 교반하면서 용해시킬 수 있다. 바람직하게는 40°C의 온도에서 30분 동안 교반할 수 있다. 상기의 범위를 벗어나 사용하게 되면 기능성 추출물 및/또는 폴리아세트산비닐이 완전히 완전한 용해가 되지 않아 균일한 방사가 이루어지지 못하는 문제가 야기될 수 있다.
- [32] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 상기 방사 용액을 안정화시키기 위하여 20°C 내지 35°C의 상온에서 0.5시간 내지 5시간 동안 용액을 방치하여 안정화시킬 수 있다. 바람직하게는 20°C의 온도에서 1시간 동안 안정화할 수 있다.
- [33] 이후 전기방사에 의해, 상기 기능성 추출물과 폴리아세트산비닐을 포함하는 고분자 방사용액이 모세관에서 방출되며, 방출된 고분자 방사용액이 공기 중에 날아가는 동안 용매는 휘발되고 수십 내지 수천 나노미터 크기의 직경을 갖는 섬유가 3차원의 네트워크 구조로 적층되어 부직포 형태의 나노 섬유를 형성할 수 있다.
- [34] 상기 전기방사는 모세관(Tip)과 집적판(Collector) 사이의 거리를 1 cm 내지 30 cm로 하고, 인가전압 5 kV 내지 40 kV의 조건에서 수행할 수 있다. 보다 바람직하게는 모세관(Tip)과 집적판(Collector) 사이의 거리를 10 cm로 하고,

인가전압 15 kV 내지 17.5 kV의 조건에서 실시할 수 있다.

- [35] 전기방사장치의 인가전압이 5 kV 미만일 때는, 비드(bead)상과 섬유상이 혼재된 형태를 나타내고 섬유 직경이 균일하지 못한 형태를 띌 수 있는 문제점이 있고, 40 kV 초과 시에는, 섬유의 직경은 감소하지만, 간헐적으로 형성된 나노섬유가 끊어진 형태를 보일 수 있는 문제점이 있다.
- [36] 모세관(Tip)과 집적판(Collector) 사이의 거리가 1 cm 미만일 경우, 거리가 가까워 방사용액이 미처 다 신장되지 못하여 섬유 직경이 크게 나타날 수 있고, 제조된 섬유의 직경이 균일하지 못하며 섬유 간에 뭉치는 형태를 나타낼 수 있다는 문제점이 있다. 모세관(Tip)과 집적판(Collector) 사이의 거리가 30cm 초과일 경우, 폴리아세트산비닐의 점도로 인하여 집적판(Collector)으로 미처 방사되지 못할 수 있는 문제점이 있다.
- [37] 이러한 방사용액의 농도, 인가전압, 모세관과 집적판 사이의 거리는 전기방사장치의 종류, 요구되는 물성 및 기능성 향상을 총괄적으로 고려하여 정해져야 한다. 상기의 범위를 벗어나 사용하게 되면 나노 직경을 가지는 부직포가 제조되기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [38] 본 발명에서는, 통상의 전기방사장치로 전기방사함으로써 컬렉터 상으로 방사, 적층되어 3차원의 망상구조를 갖는 부직포의 형태로 포집한다.
- [39] 구체적으로 통상의 전기방사장치는 도 2에 도시된 바와 같이 방사용액(고분자 용액)을 주입하는 주사기, 방사용액을 토출하는 팁, 상기 팁 하단에 위치하여 방사되는 섬유들을 포집하는 컬렉터, 고전압을 발생시켜 공급하는 전압발생장치 및 발생된 전압을 방사용액으로 전달하는 장치들로 구성되어 있다.
- [40] 주사기에 담긴 고분자 용액에 연속적인 전압이 공급되어 방사용액은 주사기 끝에 달린 팁을 통해 고전압이 걸린 컬렉터 상으로 방사, 적층되어 부직포가 형성된다.
- [41] 본 발명의 실시예에서는 메탄올에 용해된 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 용액을 표 1에 기재한 바와 같이 폴리아세트산비닐과 기능성 추출물의 농도를 조절하고 전기방사시 전압을 조절하는 것에 의해서 최적 조건을 찾아내어 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노부직포를 제조하였다.
- [42] 상기 제조된 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 부직포 형태를 유지시킬 수 있는 용매, 즉 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포로 전환시킴으로써, 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있다.
- [43] 본 발명의 제조방법은 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해시킨 상태에서 비누화시키는 것이 아니라 기능성 추출물 함유

폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조한 후 부직포 형태를 유지한 채로 비누화시킨 것으로, 놀랍게도 나노 섬유 부직포 표면에 주름 및 나노 기공이 형성된 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 형성된다. 따라서 비누화시 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포 형태를 유지할 수 있도록 하는 용매, 즉 제1용매를 사용하는 것이 중요하다.

- [44] 구체적으로, 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제1용매에 함침시켜 불균일계 비누화에 의해 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의  $-OCOCH_3$ 기를  $-OH$ 기로 변환시켜 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있다.
- [45] 본 발명에서, 상기 제1용매는 분산제 및 팽윤제를 포함하는, 산 용액 또는 알칼리 용액일 수 있다. 상기 분산제 및 팽윤제는 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 부직포 형태를 그대로 유지하면서 표면만이 비누화됨으로써 불균일 표면 비누화가 일어날 수 있도록 촉매 역할을 한다.
- [46] 상기 비누화를 위한 산 용액 중 산은 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 상기 비누화를 위한 알칼리 용액 중 알칼리는 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [47] 상기 분산제는 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [48] 또한, 상기 팽윤제는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 취득이 용이하고, 가격이 저렴하며, 비점이 낮고, 취급의 용이한 메탄올을 사용할 수 있다.
- [49] 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물, 바람직하게는 증류수를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [50] 더욱 바람직하게는, 상기 산 용액은, 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포 1 g 기준으로, 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물 1 g 내지 30 g; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제 1 g 내지 30 g; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제 1 g 내지 30 g; 및 물 10 ml 내지 500 ml를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있다.

- [51] 상기 알칼리 용액은 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물, 바람직하게는 증류수를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [52] 더욱 바람직하게는, 상기 알칼리 용액은, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포 1 g 기준으로, 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물 1 g 내지 30 g; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제 1 g 내지 30 g; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제 1 g 내지 30 g; 및 물 10 ml 내지 500 ml를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있다.
- [53] 보다 구체적으로 상기 알칼리 용액은 염화나트륨; 황산나트륨; 메탄올; 및 물, 바람직하게는 증류수를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [54] 상기 산 용액 또는 알칼리 용액의 산 또는 염기 종류 및 함량의 범위를 만족하지 않을 경우  $-OCOCH_3$ 기가  $-OH$ 기로 변환되면서 나노 섬유 부직포 표면에 주름이 형성되는 것이 용이하지 않을 수 있다.
- [55] 본 발명의 비누화도는 60% 내지 99.9%인 것이 바람직하다. 여기서 "비누화도"는 비누화에 의해 비닐알코올 단위로 변환되어 얻어지는 단위 중에서 실제로 비닐알코올 단위로 비누화되어 있는 단위의 비율을 나타내며, JIS 기재의 방법에 의해 측정될 수 있다. 구체적으로, 전체  $-OCOCH_3$ 기를 가진 화합물의 몰 수에 대한  $-OH$ 기로 변환된 화합물의 몰 수의 비율로 나타낼 수 있다.
- [56] 본 발명에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 비누화는 5°C 내지 80°C의 온도에서 1시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는 30 내지 40°C의 온도에서 1 내지 6시간 동안 비누화할 수 있으며, 가장 바람직하게는 40°C의 온도에서 3시간 동안 비누화할 수 있다.
- [57] 상기 비누화 단계에서 5°C 내지 80°C의 온도범위에서 수행하는 것은 촉매 역할을 하는 팽윤제로서 예를 들어 메탄올의 활성화를 극대화시키기 위함이다. 메탄올의 끓는점은 약 64.7°C로서 그 이상 온도를 높이면 메탄올은 증발하게 된다. 상기 비누화 단계의 온도가 5°C 미만일 경우 비누화도는 약 50% 정도이며, 50°C에서 비누화도가 99.9%로 나타날 수 있다. 본 발명에서는 팽윤제의 끓는점을 넘지 않는 한, 80°C까지 온도를 올려주어도 99.9%의 비누화도를 가지는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포가

형성된다.

- [58] 또한, 비누화 단계에서 비누화를 1시간 내지 6시간 동안 수행하는 것은 60% 내지 99.9%의 비누화도를 가지는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하기 위함이다. 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제1용매에 투입하는 시간이 길어질수록  $-OCOCH_3$ 기가  $-OH$ 기로 변환되는 비율이 커질 수 있다. 만일 비누화 시간이 1시간 미만일 경우 비누화도는 30% 정도로서, 60% 내지 99.9%의 비누화도를 달성하기에 비누화 반응시간이 부족하다. 또한, 6시간 이상 비누화 반응을 수행할 시, 비누화도가 99.9%에 달하는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포가 제조될 수 있으므로 그 이상의 비누화 반응시간에서도 역시 99.9%의 비누화도를 가지는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포가 제조될 수 있다. 다만, 6시간을 초과하여 반응을 수행하는 것은 경제적이지 못하다.
- [59] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 부직포 표면 상에 주름이 형성되어 있으며, 50% 내지 95% 기공도를 갖는 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제공한다.
- [60] 상기 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주름의 깊이는 10 nm 내지 10  $\mu$ m로 형성된 것일 수 있다. 상기 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주름의 깊이는 10 nm 내지 10  $\mu$ m로 형성된 것일 수 있다. 상기 폴리비닐알코올 섬유 부직포의 주름의 깊이가 10 nm 미만인 경우에는 표면 상에 형성되는 주름에 의한 상기 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 비표면적 증대 효과가 미미하고, 또한 상기 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주름의 깊이가 10  $\mu$ m 초과인 경우에는 상기 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주름이 너무 커 섬유형성이 어렵고, 섬유 형성이 된다고 하더라도 물성이 저하된다는 단점이 있다.
- [61] 본 발명의 부직포 표면 상에 주름이 형성되어 있으며, 50% 내지 95% 기공도를 갖는 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포는 본 발명에 따른 제조방법에 의해서 제조될 수 있다. 기존의 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포는 매끈한 표면을 갖도록 제조된 것에 비해 본 발명에 따른 불균일계 비누화 반응을 통해 제조된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 경우 부직포 표면에 고르지 않은 주름이 방향성을 띄지 않고 다수 접혀 있는 모양을 띄고 있어서 부직포의 비표면적을 극대화할 수 있다. 따라서, 상기 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포에 상기 기능성 추출물 함유량을 증가시킬 수 있고, 또한 상기 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포는 상기 나노 섬유 부직포와 접촉하는 물질과의 접촉면적을 증가시킬 수 있으므로, 접촉강도 및 물질전달 등의 상호작용에서도 유리한 효과를 얻을 수 있다.
- [62] 상기와 같이 부직포 상에 주름이 형성되어 있으며, 50% 내지 95% 기공도를 갖는 나노 기공이 형성된 신규한 형태의 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올

나노 섬유 부직포는 비표면적이 향상되어 필터소재, 강화 섬유, 생체조직 배양을 위한 담체, 이식체, 합성섬유, 포장재 등의 다양한 분야에 활용되어 더 우수한 성질을 기대할 수 있다.

[63] 또한, 제조된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포는 항산화성, 접촉성 피부염 억제작용 효과 등 천연추출물의 기능성이 부여될 수 있다.

[64] 특히, 기존의 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포는 각각의 나노 섬유가 원기둥 모양을 하고 있는 것에 비해 본 발명에서 불균일 비누화 반응을 통해 제조된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 경우 섬유상이 쭈그러지거나 구겨져서 고르지 않은 주름이 방향성을 띄지 않고 다수 접혀 있는 모양을 띄고 있어서 나노 섬유 부직포의 비표면적을 극대화할 수 있다.

### 발명의 효과

[65] 본 발명의 제조방법에 의하면, 기존의 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포에 비해 주름이 표면에 형성되어 비표면적이 향상되며 동시에 기능성 추출물의 기능성이 부여된 새로운 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[66] 도 1은 본 발명의 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 비누화 단계를 거친 후, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포로 제조되는 모식도를 나타낸 것이다.

[67] 도 2는 본 발명의 전기방사 장치의 모식도를 나타낸 것이다.

[68] 도 3은 알칼리 용액량에 따라 제조된 불균일계 비누화 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 온도 40°C 비누화 시간 3시간으로 동일하다.

[69] (a) NaOH(5g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(5g), MeOH(5g)

[70] (b) NaOH(10g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10g), MeOH(10g)

[71] 도 4는 비누화 시간에 따라 제조된 불균일계 비누화 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 비누화에 필요한 알칼리용액은 NaOH(10g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10g), MeOH(10g), 온도 40°C로 동일하다.

[72] (a) 비누화 시간 1시간

[73] (b) 비누화 시간 6시간

[74] 도 5는 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 피부에 적용하여 피부 안전성 평가인 첵포시험을 실시한 결과를 나타낸 도면이다.

[75] 도 6은 국제 접촉피부염 연구회의 판정에 대한 기준을 나타낸 표이다.

[76] 도 7은 제조된 불균일계 비누화 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주사전자현미경 사진이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [77] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위해서 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다. 하기에서 사용되는 화합물 중 출발물질과 반응시약은 Aldrich사의 시약을 사용하였으며, 모든 용매는 순수하여 건조나 정제 없이 사용하였다.
- [78] 하기 제조예 1 내지 14에서는 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하기 위한 실험을 실시하였다. 메탄올에 용해된 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 방사용액을 공정변수를 조절하여 최적 조건의 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다. 이때 기능성 추출물로서 복령 메탄올 추출물과 수수 메탄올 추출물의 혼합물(1:1, w/w)을 사용 사용하였고, 제조예, 실시예 및 실험예에 한정하여 기능성 천연추출물로 칭한다.
- [79] 제조예 1: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [80] 폴리아세트산비닐 3 wt.%를 순도 99% 메탄올 용매(38.315 ml)에 넣고 40°C에서 30분 동안 교반한 다음 1시간 안정화시키고, 기능성 천연추출물 1 wt.%를 상기 용액에 넣고 40°C에서 30분 동안 교반한 후 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 방사용액을 상온에서 한 시간 정도 건조시킨 다음, 전압(17.5 kV)과 Tip과 Collector 사이의 거리(10 cm)를 조절하여 전기방사 후 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [81] 제조예 2: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [82] 폴리아세트산비닐의 농도를 4 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [83] 제조예 3: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [84] 폴리아세트산비닐의 농도를 5 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [85] 제조예 4: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [86] 폴리아세트산비닐의 농도를 6 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [87] 제조예 5: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [88] 폴리아세트산비닐의 농도를 7 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [89] 제조예 6: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [90] 폴리아세트산비닐의 농도를 8 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유

부직포를 제조하였다.

- [91]     **제조예 7:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [92]     폴리아세트산비닐의 농도를 9 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [93]     **제조예 8:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [94]     전기방사 전압을 15 kV로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [95]     **제조예 9:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [96]     폴리아세트산비닐의 농도를 4 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 8과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [97]     **제조예 10:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [98]     폴리아세트산비닐의 농도를 5 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 8과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [99]     **제조예 11:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [100]    폴리아세트산비닐의 농도를 6 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 8과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [101]    **제조예 12:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [102]    폴리아세트산비닐의 농도를 7 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 8과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [103]    **제조예 13:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [104]    폴리아세트산비닐의 농도를 8 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 8과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [105]    **제조예 14:** 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 제조
- [106]    폴리아세트산비닐의 농도를 9 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 8과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 제조하였다.

[107] 상기 제조예 1 내지 제조예 14의 조건 및 결과를 정리하여 하기의 표 1에 나타내었다.

[108] [표1]

| 구분     | 사용된 고분자             | 고분자<br>농도 | 천연추출<br>물 농도 | 전압      | Tip과 Collector<br>사이의 거리 |
|--------|---------------------|-----------|--------------|---------|--------------------------|
| 제조예 1  | 폴리아세트산 비닐<br>(PVAc) | 3 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 2  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 4 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 3  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 5 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 4  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 6 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 5  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 7 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 6  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 8 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 7  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 9 wt. %   | 1 wt. %      | 17.5 kV | 10 cm                    |
| 제조예 8  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 3 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |
| 제조예 9  | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 4 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |
| 제조예 10 | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 5 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |
| 제조예 11 | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 6 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |
| 제조예 12 | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 7 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |
| 제조예 13 | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 8 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |
| 제조예 14 | 폴리아세트산<br>비닐(PVAc)  | 9 wt. %   | 1 wt. %      | 15 kV   | 10 cm                    |

[109] 하기 실시예 1 내지 실시예 14에서는 제조예 1에서 제조한 기능성 천연추출물

함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 비누화하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하기 위한 실험을 실시하였다. 제조예 1에서 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 알칼리 용액을 이용하여 비누화 공정을 한 나노 섬유 부직포를 증류수에 넣어 다시 교반시킨 다음, 상온에 건조시켜 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.

- [110] 실시예 1: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [111] 전기방사법을 이용해 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 비누화 공정을 위해, 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포 1 g 기준으로, 증류수(100 mL), NaOH(10 g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10 g), MeOH(10 g)을 부드럽게 교반시켜 알칼리 용액을 제조하였다. 제조된 알칼리 용액에 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산 나노 섬유 부직포를 넣고 40°C에서 1시간 비누화 반응을 실시하였다. 비누화 반응 후 나노 섬유 부직포를 여러 번 증류수로 세척을 실시하고 세척된 나노 섬유 부직포를 12시간 동안 상온에서 건조시켜 비누화 된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [112] 실시예 2: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [113] 비누화 반응 시간을 2시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [114] 실시예 3: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [115] 비누화 반응 시간을 3시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [116] 실시예 4: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [117] 비누화 반응 시간을 6시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [118] 실시예 5: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유

## 부직포의 제조

- [119] 비누화 반응 온도를 30°C로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [120] 실시예 6: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [121] 비누화 반응 시간을 2시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [122] 실시예 7: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [123] 비누화 반응 시간을 3시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [124] 실시예 8: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [125] 비누화 반응 시간을 6시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [126] 실시예 9: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [127] 증류수(50 mL), NaOH(5 g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(5 g), MeOH(5 g)로 제조된 알칼리 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [128] 실시예 10: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [129] 비누화 반응 시간을 2시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.
- [130] 실시예 11: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조
- [131] 비누화 반응 시간을 3시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와

동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.

[132] 실시예 12: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조

[133] 비누화 반응 시간을 6시간으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 제조하였다.

[134] 상기 실시예 1 내지 실시예 12의 조건 및 결과를 정리하여 하기의 표 2에 나타내었다.

[135] [표2]

| 구분     | 증류수    | 알칼리 용액 |                                 |      | 온도   | 비누화<br>반응시간 |
|--------|--------|--------|---------------------------------|------|------|-------------|
|        |        | NaOH   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MeOH |      |             |
| 실시예 1  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 40°C | 1 시간        |
| 실시예 2  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 40°C | 2 시간        |
| 실시예 3  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 40°C | 3 시간        |
| 실시예 4  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 40°C | 6 시간        |
| 실시예 5  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 30°C | 1 시간        |
| 실시예 6  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 30°C | 2 시간        |
| 실시예 7  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 30°C | 3 시간        |
| 실시예 8  | 100 mL | 10 g   | 10 g                            | 10 g | 30°C | 6 시간        |
| 실시예 9  | 50 mL  | 5 g    | 5 g                             | 5 g  | 40°C | 1 시간        |
| 실시예 10 | 50 mL  | 5 g    | 5 g                             | 5 g  | 40°C | 2 시간        |
| 실시예 11 | 50 mL  | 5 g    | 5 g                             | 5 g  | 40°C | 3 시간        |
| 실시예 12 | 50 mL  | 5 g    | 5 g                             | 5 g  | 40°C | 6 시간        |

[136] 상기 실험을 통해, 증류수 50 내지 100 mL, NaOH 5 내지 10 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 내지 10 g, MeOH 5 내지 10 g을 포함하는 알칼리 용액에 투입하여 온도 30 내지 40°C, 비누화 시간 1시간 내지 6시간에 의해 불균일계 비누화 하는 단계에 의해 제조된 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 경우 비누화도가 60% 내지 99.9%를 가지는 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포가 형성됨을 확인하였다. 특히, 증류수 100 mL, NaOH 10 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 g, MeOH 10 g을 포함하는 알칼리 용액에 투입하여 온도 40°C, 비누화 시간 3시간에 의해 기능성 천연추출물 함유 불균일계 비누화 하는 단계에 의해 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 경우 비누화도가 99.9%를

가지는 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포가 형성됨을 확인하였다.

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

[138] 실험예 1: 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 표면 형태 분석

[139] 알칼리 용액량 및 비누화 시간에 따른 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 표면 형태를 분석하였다. 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[140] 도 3은 알칼리 용액량에 따라 제조된 불균일계 비누화 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 온도 40°C 비누화 시간 3시간으로 동일하다.

[141] (a) NaOH(5g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(5g), MeOH(5g)

[142] (b) NaOH(10g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10g), MeOH(10g)

[143] 도 4는 비누화 시간에 따라 제조된 불균일계 비누화 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 비누화에 필요한 알칼리용액은 NaOH(10g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10g), MeOH(10g), 온도 40°C로 동일하다.

[144] (a) 비누화 시간 1시간

[145] (b) 비누화 시간 6시간

[146] 상기 도 3 및 도 4를 통해, 본 발명의 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포 표면상에 고르지 않은 주름이 방향성을 띄지 않고 다수 접혀 있는 모양을 띄고 있어서 나노 섬유 부직포의 비표면적이 극대화되었음을 확인할 수 있다.

[147] 실험예 2: 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 기능성 분석

[148] 도 5는 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 피부에 적용하여 피부 안전성 평가인 첩포시험을 실시한 결과를 나타낸 도면이고, 도 6은 국제 접촉피부염 연구회의 판정에 대한 기준을 나타낸 표이다.

[149] 상기 기능성 천연추출물로는 전술한 바와 같이 복령 및 수수 추출물을 이용하였고, 상기 실시예 1에서 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포를 이용하여 첩포시험을 실시하였다.

[150] 도 5 및 도 6을 참조하면, 상기 첩포시험 결과, 피부에 대한 트러블이 발생하지 않았으며 접촉성 피부염도 유발되지 않음을 확인할 수 있었다. 첩포 시험은 상온에서 2주 보관한 보관한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포(b)와 일반 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포(a)를 팔안쪽 부위의 피부에

Finn chamber on scanpor tape를 사용하여 24시간 동안 밀폐 첩포 한 후 피부의 반응을 육안으로 확인 하며, 판정 기준은 국제 접촉피부염 연구회의 판정을 기준으로 판정한다.

- [151] 24시간 동안 밀폐 제조된 나노 섬유 부직포인 일반 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포(a)를 첩포한 경우에는 공기가 순환되지 않고, 피부에 홍반이 나타난 반면, 복령 및 수수 추출물을 함유한 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포(b)를 첩포한 경우에는 주름이 많아, 피부와 접촉하는 면에 복령 및 수수추출물에 의한 기능성(항균성 및 항산화성)이 부여되므로 홍반이 나타나지 않았다.
- [152] 도 7은 제조된 불균일계 비누화 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 도 7을 참조하면, 농도 13 wt.%의 조건에서 섬유의 직경은 80 nm에서 2,000 nm의 범위의 크기로 형성됨을 확인할 수 있었다.

## 청구범위

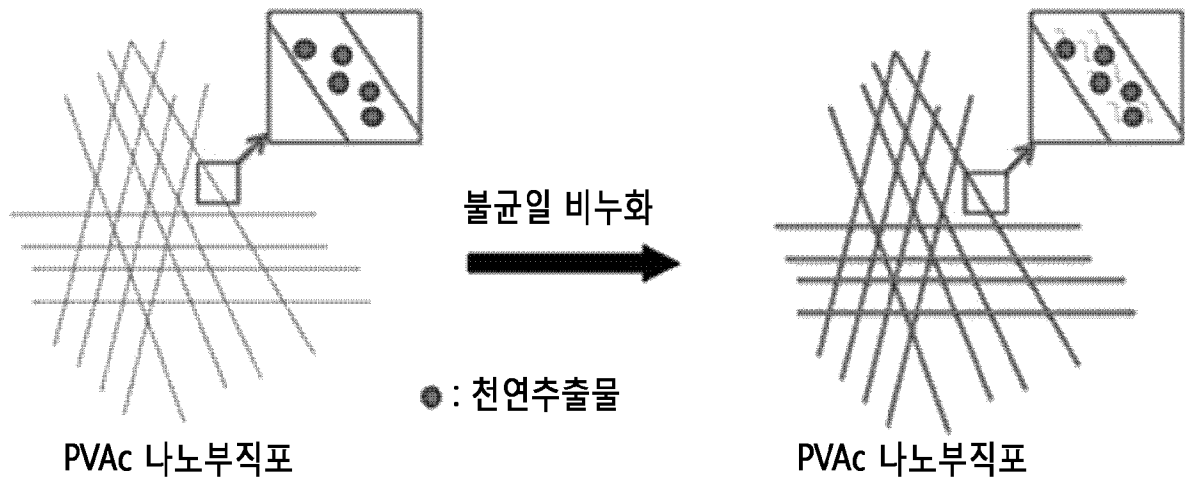
- [청구항 1] 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포가 부직포 형태를 유지시킬 수 있는 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포를 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름 및 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 나노 섬유 부직포는 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 제조하는 것임을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 기능성 추출물은 상기 제2용매와 동일한 용매를 추출 용매를 사용하는 것인, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 기능성 추출물은 복령, 수수, 어성초, 도인, 도인피, 판랍근, 리기다, 상황, 망태버섯, 운지버섯, 영지버섯, 신이화, 포공영, 율피, 동백유, 피톤치드, 버드나무, 자작나무, 소나무, 느릅나무, 조팝나무, 자귀나무, 감자, 감초, 고삼, 갈조, 구아검, 굴, 그레이프씨드, 꿀, 녹차, 당근, 당약, 동백유, 들국화, 딸기, 로즈마리, 로커스트빈검, 마카데미아넛 오일, 마트리카리아, 전분, 비피두스, 사플로워오일, 상백피, 세이지, 수세미, 식물성 스쿠알렌, 실크, 아카시아, 쌀, 쭉, 아몬드, 아보카도, 아이비, 알로에, 옥수수, 올리브, 우유단백질, 울금, 유용성 감초, 인삼, 작약, 장미, 창포, 천궁, 치자, 코코넛, 파슬리, 헨나, 호스테일, 호호바, 황토, 천연유기유향, 포도씨, 식료, 베타 카로틴, 비타민, 허브, 생강, 지부자, 지골피, 판랍근, 자초, 연잎 추출물, 및 이들의 합성물 또는 이들 하나 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 제2용매는 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 또는 이들의 혼합용매인 것을 특징으로 하는, 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서, 상기 방사 용액 내 폴리아세트산비닐의 농도는 1 wt.% 내지 30 wt.%인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서, 상기 전기방사는 모세관과 집적판 사이의 거리를 1 cm 내지 30 cm로 하고, 인가전압 5 kV 내지 40 kV의 조건에서 수행하는 것을

- 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1용매는 분산제 및 팽윤제를 포함하는, 산 용액 또는 알칼리 용액인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 분산제는 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 팽윤제는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물을 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 알칼리 용액은 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물을 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 제1용매는 염화나트륨; 황산나트륨; 메탄올; 및 물을 혼합하여 용해시킨 알칼리 용액인 것인, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 비누화 하는 단계는 5°C 내지 80°C의 온도범위에서 1시간 내지 6시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, 표면 상에 주름이 형성되어 있으며, 50% 내지 95% 기공도를 갖는 나노 기공이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 폴리비닐알코올 나노 섬유의 주름의 깊이는 10 nm 내지 10  $\mu$ m인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유

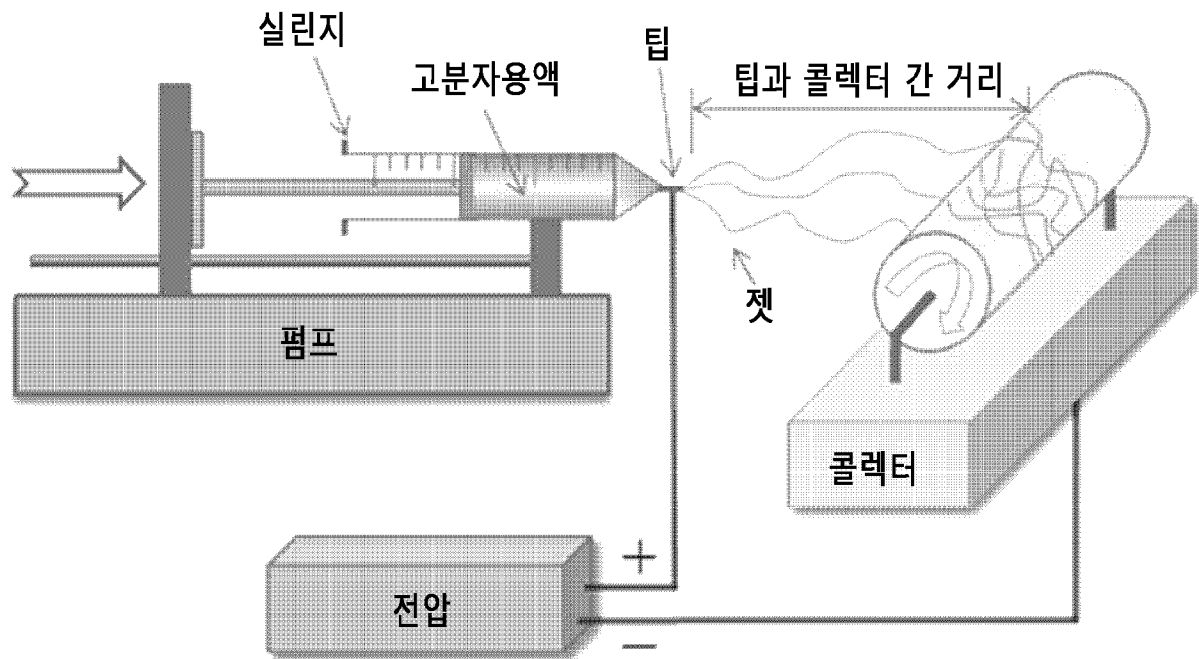
폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포.

- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 기능성 천연추출물은 복령, 수수, 어성초, 도인, 도인피, 판람근, 리기다, 상황, 망태버섯, 운지버섯, 영지버섯, 신이화, 포공영, 울피, 동백유, 피톤치드, 버드나무, 자작나무, 소나무, 느릅나무, 조팝나무, 자귀나무, 감자, 감초, 고삼, 갈조, 구아검, 꿀, 그레이프씨드, 꿀, 녹차, 당근, 당약, 동백유, 들국화, 딸기, 로즈마리, 로커스트빈검, 마카데미아넛 오일, 마트리카리아, 전분, 비피두스, 사플로워오일, 상백피, 세이지, 수세미, 식물성 스쿠알렌, 실크, 아카시아, 쌀, 쑥, 아몬드, 아보카도, 아이비, 알로에, 옥수수, 올리브, 우유단백질, 울금, 유용성 감초, 인삼, 작약, 장미, 창포, 천궁, 치자, 코코넛, 파슬리, 헨나, 호스테일, 호호바, 황토, 천연유기유향, 포도씨, 석류, 베타 카로틴, 비타민, 허브, 생강, 지부자, 지골피, 판람근, 자초, 연잎 추출물, 미만의 합성물 또는 이들 하나 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포.
- [청구항 18] 제15항에 있어서, 상기 기능성 추출물의 농도는 0.05 wt.% 내지 10 wt.%인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 나노 섬유 부직포.

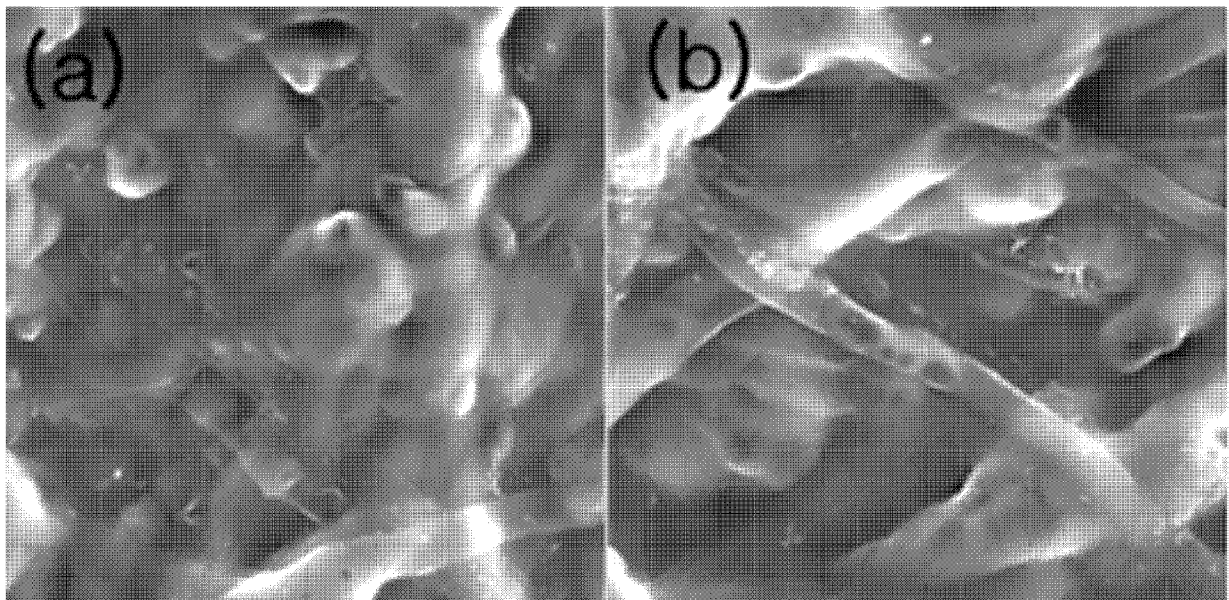
[도1]



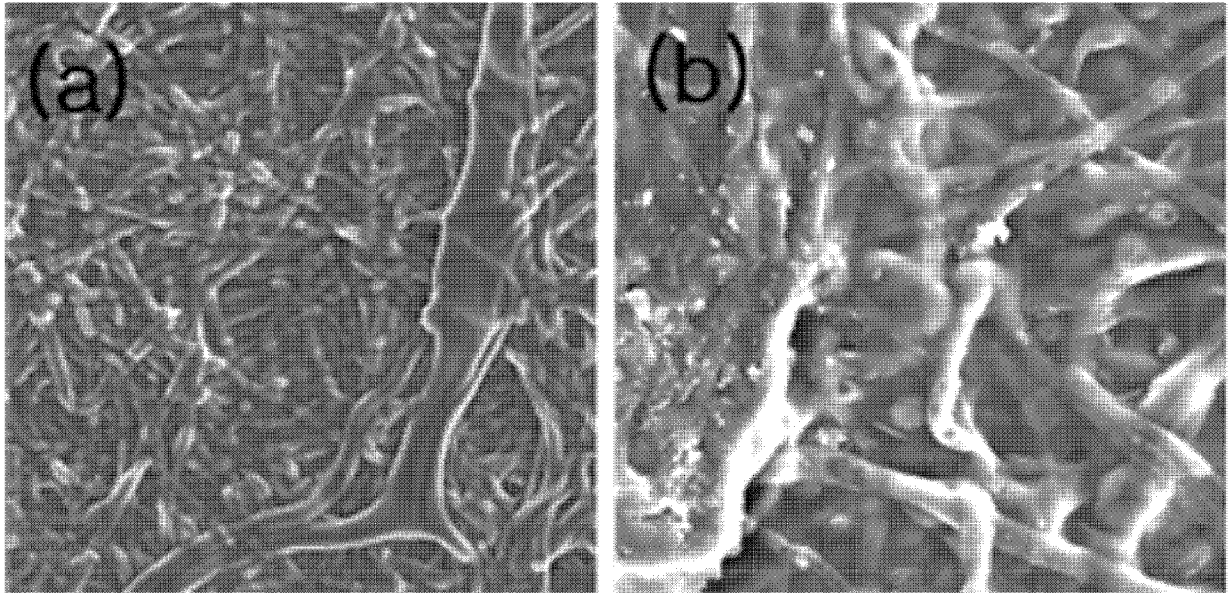
[도2]



[도3]

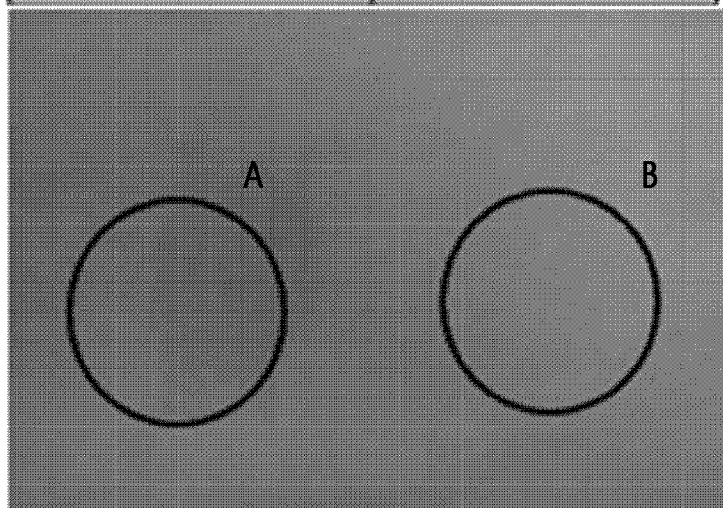


[도4]



[도5]

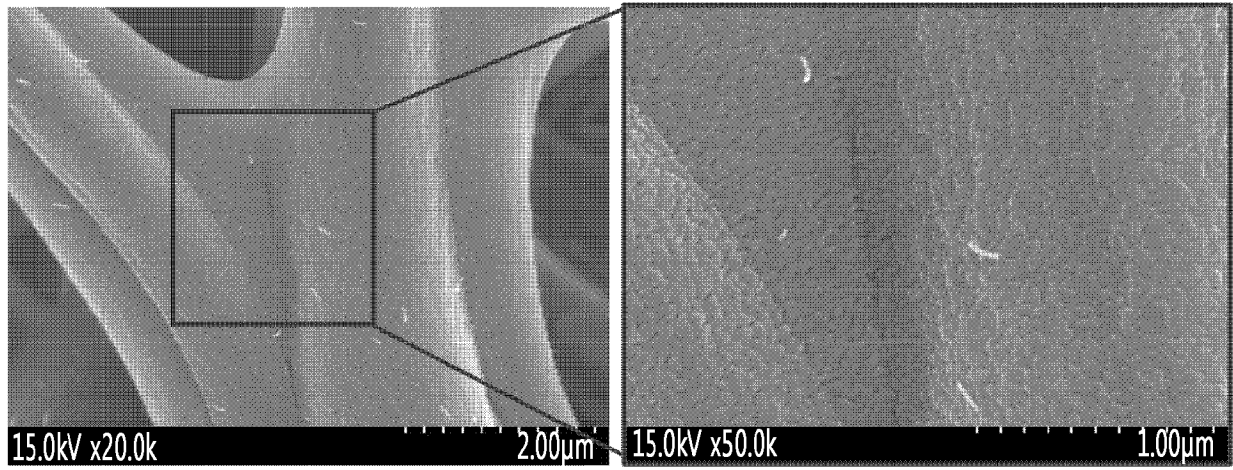
| Sample | Expression |
|--------|------------|
| A      | +          |
| B      | -          |



[도6]

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

[도7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001964

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*D04H 1/4309(2012.01)i, D06M 14/04(2006.01)i, D04H 1/728(2012.01)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 1/4309; C08F 8/42; D01D 5/00; D01F 1/10; C08F 120/10; D01F 6/48; D01F 6/34; D06M 14/04; D04H 1/728

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) &amp; Keywords: polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, nano fiber, woven fabric, functional extract, wrinkle, nanoporous, saponification, electro-spinning

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2002-0069054 A (LYU, Won Suk) 29 August 2002<br>See abstract; claims 1-3.                                                                                                | 1-18                  |
| A         | KR 10-1296208 B1 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY<br>INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 13 August 2013<br>See abstract; claims 1-12; paragraphs [0050] and [0090]. | 1-18                  |
| A         | KR 10-2009-0120539 A (RESEARCH COOPERATION FOUNDATION OF<br>YEUNGNAM UNIVERSITY) 25 November 2009<br>See abstract; claims 1-7.                                                 | 1-18                  |
| A         | US 2003-0004279 A1 (KOWAKA, T. et al.) 02 January 2003<br>See abstract; claims 1-10.                                                                                           | 1-18                  |
| A         | KR 10-0209484 B1 (HAN, Sung Soo et al.) 15 July 1999<br>See abstract; claims 1-4.                                                                                              | 1-18                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 MAY 2016 (30.05.2016)

Date of mailing of the international search report

02 JUNE 2016 (02.06.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/001964**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2002-0069054 A                      | 29/08/2002          | KR 10-0440601 B1        | 15/07/2004          |
| KR 10-1296208 B1                          | 13/08/2013          | NONE                    |                     |
| KR 10-2009-0120539 A                      | 25/11/2009          | KR 10-1024173 B1        | 22/03/2011          |
| US 2003-0004279 A1                        | 02/01/2003          | CN 1277215 A            | 20/12/2000          |
|                                           |                     | EP 1059371 A1           | 13/12/2000          |
|                                           |                     | EP 1059371 B1           | 24/11/2004          |
|                                           |                     | JP 2001-055414 A        | 27/02/2001          |
|                                           |                     | JP 4717177 B2           | 06/07/2011          |
|                                           |                     | KR 10-0666889 B1        | 10/01/2007          |
|                                           |                     | US 6743859 B2           | 01/06/2004          |
| KR 10-0209484 B1                          | 15/07/1999          | KR 10-1998-0017972 A    | 05/06/1998          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))****D04H 1/4309(2012.01)i, D06M 14/04(2006.01)i, D04H 1/728(2012.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D04H 1/4309; C08F 8/42; D01D 5/00; D01F 1/10; C08F 120/10; D01F 6/48; D01F 6/34; D06M 14/04; D04H 1/728

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) &amp; 키워드: 폴리비닐알코올, 폴리아세트산비닐, 나노섬유, 부직포, 기능성 추출물, 주름, 나노 기공, 비누화, 전기방사

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                          | 관련 청구항 |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | KR 10-2002-0069054 A (류원석) 2002.08.29<br>요약; 청구항 1-3 참조.                            | 1-18   |
| A     | KR 10-1296208 B1 (경북대학교 산학협력단 등) 2013.08.13<br>요약; 청구항 1-12; 단락 [0050] 및 [0090] 참조. | 1-18   |
| A     | KR 10-2009-0120539 A (영남대학교 산학협력단) 2009.11.25<br>요약; 청구항 1-7 참조.                    | 1-18   |
| A     | US 2003-0004279 A1 (KOWAKA, T. 등) 2003.01.02<br>요약; 청구항 1-10 참조.                    | 1-18   |
| A     | KR 10-0209484 B1 (한성수 등) 1999.07.15<br>요약; 청구항 1-4 참조.                              | 1-18   |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 05월 30일 (30.05.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 06월 02일 (02.06.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

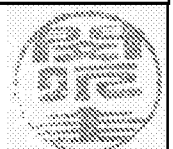
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2002-0069054 A  | 2002/08/29 | KR 10-0440601 B1     | 2004/07/15 |
| KR 10-1296208 B1      | 2013/08/13 | 없음                   |            |
| KR 10-2009-0120539 A  | 2009/11/25 | KR 10-1024173 B1     | 2011/03/22 |
| US 2003-0004279 A1    | 2003/01/02 | CN 1277215 A         | 2000/12/20 |
|                       |            | EP 1059371 A1        | 2000/12/13 |
|                       |            | EP 1059371 B1        | 2004/11/24 |
|                       |            | JP 2001-055414 A     | 2001/02/27 |
|                       |            | JP 4717177 B2        | 2011/07/06 |
|                       |            | KR 10-0666889 B1     | 2007/01/10 |
|                       |            | US 6743859 B2        | 2004/06/01 |
| KR 10-0209484 B1      | 1999/07/15 | KR 10-1998-0017972 A | 1998/06/05 |