



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월15일
(11) 등록번호 10-1931663
(24) 등록일자 2018년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/06 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0039 (2013.01)
B01D 69/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0114541
(22) 출원일자 2017년09월07일
심사청구일자 2017년09월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150137408 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
미프테크 씨오., 엘티디.
대만, 미아오리 카운티 35085, 쯔난 타운쉽 지아 베이 2차 스트리트, 라인 50, 알레이 11, 넘버 7
호시에호, 쿠오-취
대만, 타이페이 시티 10447, 쑹산 디스트릭 트, 창춘 로드, 넘버 67, 8층
(72) 발명자
호시에호, 쿠오-취
대만, 타이페이 시티 10447, 쑹산 디스트릭 트, 창춘 로드, 넘버 67, 8층
차이, 치엔-잉
대만, 뉴 타이페이 시티 236, 튜칭 디스트릭트, 용평 로드, 라인 270, 넘버 6-1
(74) 대리인
나승택

전체 청구항 수 : 총 11 항

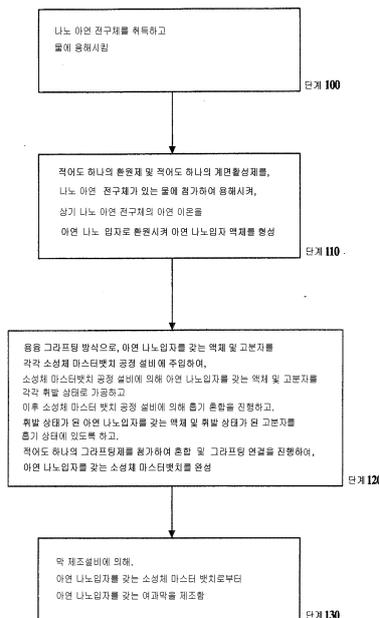
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 미생물을 억제하는 여과막 제조방법

(57) 요약

본 발명은 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다: 나노 아연 전구체를 취득하고, 상기 나노 아연 전구체를 물에 용해하는 단계; 적어도 하나의 환원제 및 적어도 하나의 계면활성제를, 나노 아연 전구체가 있는 물에 첨가하여 용해시켜, 상기 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노 입자로 환원시켜 아연 나노입자 액체를 형성
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이온을 아연 나노입자로 환원시켜 아연 나노입자 액체를 형성하는 단계; 이후 아연 나노입자를 갖는 액체를, 고분자와 함께 각각 소성체 마스터배치 공정 설비에 주입하여, 상기 소성체 마스터배치 공정 설비에 의해 각각의 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 및 상기 고분자가 휘발 상태가 되도록 가공한 후, 소성체 마스터배치 공정 설비에 의해 흡기 혼합을 진행하는 단계; 및 적어도 하나의 그래프팅제를 첨가하여 그래프팅 연결을 진행하여, 상기 아연 나노입자가 상기 고분자와 안정적으로 연결될 수 있도록 하여 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터배치를 완성하는 단계; 최종적으로, 막 제조설비를 이용하여 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터배치로부터 아연 나노입자를 갖는 여과막을 제조함으로써 아연 나노입자를 갖는 여과막이 세균 성장을 항균하고 억제시키는 기능을 수득할 수 있도록 하는 단계.

(52) CPC특허분류

B01D 69/08 (2013.01)

B01D 71/02 (2013.01)

B01D 2325/48 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140112595 A

JP2860951 B2

JP2007031799 A

JP6004643 B2*

KR1020100107960 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계들을 포함하는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법:

- a. 나노 아연 전구체를 취득하고, 상기 나노 아연 전구체를 물에 용해시키는 단계;
- b. 적어도 하나의 환원제 및 적어도 하나의 계면활성제를, 상기 나노 아연 전구체가 용해되어 있는 물에 첨가하여, 상기 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시켜 아연 나노입자를 갖는 액체를 형성하는 단계;
- c. 용융 그래프팅 방식에 의하여, 진공 상태의 2축 압출기 흡기 기구 및 흡기 홀을 갖는 소성체 마스터벡치 공정 설비를 이용하되, 중량비가 1:10 내지 1:1인 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자를 각각 상기 소성체 마스터벡치 공정 설비에 주입하고, 상기 소성체 마스터벡치 공정 설비에 의해 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 및 상기 고분자를 휘발 상태가 되도록 각각 가공한 후, 휘발 상태로 된 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 및 휘발 상태로 된 상기 고분자를 상기 2축 압출기 흡기 기구 및 상기 흡기 홀에 의해 흡기 과정에서 혼합하고, 휘발 상태가 된 상기 아연 나노입자를 갖는 액체와 휘발 상태가 된 상기 고분자를 흡기 상태에 있도록 하며, 적어도 하나의 그래프팅제를 첨가하여 혼합 및 그래프팅 연결을 진행하여, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벡치의 형성을 완성하는 단계;
- d. 막 제조설비에 의해 상기 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벡치로부터 아연 나노입자를 갖는 여과막을 제조하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 아연 전구체는 염화아연, 글루콘산아연, 아세트산아연, 황산아연, 탄산아연 중의 하나일 수 있고, 물에 용해되는 것인, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 환원제는 디아민유화합물(hydrazinecompounds), 글루콘산(dextrose), 아스코르브산나트륨(sodium ascorbate), 및 아스코르브산(ascorbic acid), 나트륨 카르복시 메틸 셀룰로오스(Sodium carboxymethyl cellulose, 약칭: CMC), 이산화황(SO₂), 강한 환원제(NaBH₄) 중에서 1종 또는 1종 이상을 선택할 수 있는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법:.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 계면 활성제는 양이온성 계면활성제 (Cetyl trimethylammonium bromide, 약칭: CTAB), 도데실황산나트륨 (Sodium Dodecyl Sulfate, 약칭: SDS), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone, 약칭: PVP), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate), 메틸설포산염 (MSMA, Sodium Hydrogen. Methylsulfonate), L(-)-디벤조일-L-타르타르산염 (Dibenzoyl-L-tartaric acid, DBTA), 3-아미노프로필 트리메톡시실란 (3-aminopropyltrimethoxy-silane, 약칭: APTMS), (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란 ((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane, 약칭: (MPTMS)) 중에서 1종 또는 1종 이상을 선택할 수 있는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자는 PET, PA6, PP, PE, ABS, PC, PVDF, PS, PES, PVC, PAN 중의 어느 하나의 소성체 재료일 수 있는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 c에서, 상기 소성체 마스터벡치 공정 설비는 적어도 6개의 흡기 흡을 갖는 것인, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 b 에서, 상기 나노 아연 전구체의 아연 이온을 상기 아연 나노입자로 환원시키는 방식으로서, Z^{2+} 의 농도가 1×10^{-5} mole 내지 1×10^{-3} mole인 아연 이온을 유리병에 주입하고, 탈이온수(DI)를 첨가하고, 도데실황산 나트륨(SDS) 농도를 1mM 내지 10000mM로 설정하고, 양이온 계면활성제(CTAB) 농도를 1mM 내지 10000mM로 설정하고, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC) 농도를 1 내지 20wt%로 설정하여, 가열교반기에 의해 균일하게 교반한 후, 환원제로서 1 내지 5g의 피로아황산나트륨($Na_2S_2O_5$), 0.01 내지 10M의 강한 환원제($NaBH_4$)의 용액을 첨가하며, 교반 과정에서 다시 환원제를 각각 첨가하며; 환원제가 높은 pH 값을 갖는 경우, 반드시 0.1 내지 $40 \mu\text{l}$ 의 농염산을 적가하여, 용액의 pH 값을 1 내지 5로 조정하며, 계속 교반한 후 50~90°C의 뜨거운 워터 배쓰(water bath)에 넣고, 자석 전동 가열교반기를 이용하여 가열 교반하여 나노 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시키는 방식을 이용할 수 있는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 b 에서, 상기 나노 아연 전구체의 아연 이온을 상기 아연 나노입자로 환원시키는 방식은 초음파 화학법을 이용할 수 있으며, 상기 나노 아연 전구체를 반응 용기에 주입하고, 상기 반응 용기를 초음파 오븐(ultrasonic oven)에 위치시키고, 초음파 진동법을 이용하여 환원 자유 라디칼을 생성하여 금속 이온을 환원시켜 나노 아연 금속 과립을 생성하고; 이후 금속 염류 수용액을 상기 반응 용기에 넣고 상기 계면활성제를 첨가하여 상기 나노 아연 금속 과립을 안정시키며, 상기 반응 용기를 초음파 발진기에 위치시켜 8 내지 15분간 진동시켜 반응을 완성하여, 나노 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시키는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 b 에서, 상기 나노 아연 전구체의 아연 이온을 상기 아연 나노입자로 환원시키는 방식은 1994년 Reetz, M. T. 및 Helbig, W.가 발명한 전기화학법을 이용할 수 있으며, 상기 전기화학법으로 나노 금속 과립을 생성하며, 전기분해 장치의 전류를 제어하여 입경 크기를 조정할 수 있으며, 이로써 상기 나노 아연 전구체의 아연 이온을 상기 전기화학법을 이용하여 아연 나노입자로 환원시키는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 그래프팅제는, 말레산 무수물, 아세트산 무수물, 글리시딜 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 아크릴산 중 1종일 수 있는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 아연 나노입자를 갖는 여과막은 중공섬유 여과막 형태, 평판형 여과막 형태, 또는 기타 형태의 여과막일 수 있는, 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법에 관한 것이며, 특히 아연 나노입자를 환원하여 획득하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아연은 강력한 항균 영양제의 일종으로, 이는 미량 존재하는 영양 물질의 일종이다. 그 주요한 항균 기전은 다음과 같다: 아연은 인체의 항산화 성분으로, 4개의 아연 원자를 포함하고, 세포막 및 조직을 보호할 수 있으며, 하이드록실 라디칼의 손상을 받지 않고, 이의 해독 기능 및 항균 효과는 모두 아연으로부터 기인한다. 또한 아연은 세균의 대사 공급원을 변형시켜 세균수가 다시 증가할 가능성을 상당히 감소시킬 수 있으며, 이로써 상당수의 세균 성장을 방지할 수 있다.

[0003] 따라서, 아연 원소는 이미 실증을 통하여, 세포의 아포토시스를 촉진시킬 수 있다는 것이 밝혀졌으며, 따라서 당업자들은 이에 따라 이미 아연 원소를 제품 중에 결합시켜, 이로써 항균 및 세균 억제 기능을 갖는 아연 원소 물품을 획득하는 것을 연구 개발 중에 있다.

[0004] 아연 원소와 소성체(塑料)의 결합을 예시하면, 공지된 아연 원소와 소성체의 주요한 결합 공정 방식은 다음과 같다: 먼저 소성체 마스터벤티를 유기 용매 중에 첨가하여, 상기 소성체 마스터벤티를 상기 유기 용매에 용해시켜 소성체 용액을 형성하고, 이후 아연 원소를 소성체 용액 중에 첨가하여 혼합을 진행하고, 그리고 소성체 펠렛화 설비에 위치시켜 최종적으로 아연 원소를 갖는 소성체 입자를 제조한다.

[0005] 이후 완성된 아연 원소를 갖는 소성체 입자를 이용하여, 각종 제품(예컨대: 방직품, 용기 등)을 제조하는데 사용하며, 이로써 항균, 세균 억제 기능을 갖는 아연 원소를 갖는 소성체 용액으로 제조된 제품을 획득한다.

[0006] 또한, 공지된 아연 원소 및 소성체의 결합 공정 방법 중, 소성체 마스터벤티 용해 이후의 소성체 용액이 비교적 걸쭉한 액체로 되므로, 아연 원소가 소성체 용액 중에 첨가될 때에, 아연 원소가 소성체 용액과 균등하게 혼합되지 못하는 문제가 발생할 수 있으며; 이 외에도, 상기 아연 원소가 여전히 아연 이온 상태에 있어, 상기 아연 원소가 소성체 용액과 안정적인 연합을 형성할 수 없게 되어, 상기 아연 원소를 갖는 소성체 용액으로 제조된 제품(예컨대: 방직품)이 물에 의한 세정을 통하여 점점 아연 원소를 유실하게 되는 것이 매우 용이해져, 이의 항균 또는 세균 억제 기능이 점점 감소되고, 심지어 항균 또는 세균 억제 능력을 상실하게 될 수 있다. 예를 들어, 아연 원소를 갖는 여과막은 초기에 비록 단위 입자가 600ppm의 표준에 도달했다 하더라도, 장시간의 수류 침식 하에서, 아연 원소가 점점 유실되어, 아연 원소를 갖는 여과막이 단위 입자 표준인 600ppm에 도달되지 못하는 결과를 초래한다.

[0007] 또한, 예컨대 중화인민공화국 공보 CN102205209B호의 항균 고분자 한외여과막 및 이의 제조방법에 대한 특허는, 주요하게는, 먼저 고분자 제막 용액을 조제하고; 무기 담체(예컨대, 제올라이트류) 및 항균 제제(예컨대, 아연 금속 이온)가 복수 분배된, 장기 방출조절 작용을 갖는 항균 제제 과립을, 상기 고분자 제막 용액 중에 첨가하며, 여기서 상기 무기 담체 및 상기 항균 제제가 복수 분배된 장기 방출조절 작용을 갖는 항균 제제 과립은, 중량으로 측정 시, 상기 고분자 제막 용액 중 고분자 중량의 0.01류2052를 차지하며, 상기 항균 제제 과립의 입경은 0.01류20 μ m이며; 이후 건식/습식법 또는 습식 스피닝 기술을 채용하여 비용매적 상분리 유도법(NIPS) 또는 열적 상분리 유도법 공정(TIPS)을 통하여 상기 항균 고분자 한외여과막을 제조하며; 이로써 상술한 방법으로 제조된, 물의 한외여과 정화에 사용되는 한외여과막이 추가로 영구한 항균 효과를 갖도록 한다. 이는 음용수 처리, 가정용 정수기, 식품 및 약물의 한외 여과 정화에 광범위하게 응용될 수 있다.

[0008] 그러나, 상술한 특허의 주요 내용은, 제올라이트 등의 분말이 담체가 되는 무기항균 제제가 막 제조 용매에 혼합되는 공정 중에, 은, 구리, 아연 등 항균 제제가 용출되어 이온 상태를 형성하며, 그리고 상전이 수조(water bath) 단계에서 대폭 유실되어, 항균 제제를 함유하는 여과 막의 적절한 양을 정확하게 제어할 수 없게 되며; 상술한 특허는, 균일한 막 액체의 제조 중, 제올라이트 분말이 담체가 되는 무기 항균 제제를 정치 소포 공정 중에 첨가하여, 분말 침전 현상이 출현하게 되며, 이는 제막 액체의 균일성에 영향을 주며, 항균 제제를 함유하는 여과막의 양에 일관성이 결핍되는 결과를 초래할 수 있으며; 동시에, 미세 분체의 분산성을 확보하기가 어려우며, 분체 응집 조건 하에서, 여과막의 물리적 특성 및 한외여과 정밀도가 변형되어, 이의 사용 효율에 영향을 줄 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 기술 특징은 다음과 같다: 먼저, 나노 아연 전구체를 환원시켜 아연 나노입자를 획득하되, 이는 환원제를 이용하여 나노 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시키고, 이후 계면활성제를 이용하여 변성 그래프팅(chemical grafting)의 방식으로 아연 나노입자와 결합시켜, 환원된 아연 나노입자가 다시 다른 입자와 결합될 수 없도록 하며(즉, 아연 나노입자와 아연 나노입자 간의 2차 응집이 발생하는 것을 방지), 이로써 안정된 아연 나노입자로 환원시키며; 이후 흡기 혼합 방식을 이용하여 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터배치를 형성하되, 이는 소성체 마스터배치 공정 설비를 이용하여 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자를 휘발 상태가 되도록 각각 가공한 후, 흡기 과정에서 혼합하여, 아연 나노입자가 고분자와 균일하고도 안정하게 연결될 수 있도록 하여, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터배치의 형성을 완성하며; 최종적으로, 막 제조설비를 이용하여 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터배치로부터 아연 나노입자를 갖는 여과막을 제조한다.

[0010] 이와 같이, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터배치를 이용하여 제조된 아연 나노입자를 갖는 여과막은, 액체 또는 기체를 여과하는 용도로서 사용될 수 있다. 그리고 항균, 세균 억제 효과를 갖는 아연 입자를 이용하여 상기 아연 나노입자를 갖는 여과막은 항균 및 세균 성장을 억제하는 기능을 가진다. 또한, 아연 나노입자 및 고분자가 안정적으로 연결되므로, 상기 아연 나노입자를 갖는 여과막은 용매 또는 상전이 또는 수조로 인하여 아연 나노입자가 쉽게 유실되지 않으며, 제품의 항균 및 세균 억제 능력이 지속적으로 또한 효율적으로 유지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1: 본 발명에 따른 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법의 공정 흐름도.
- 도 2: 본 발명의 일예에 따른 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 아연 나노입자의, 그래프팅 공정 후의 화학식 상태도.
- 도 3: 본 발명의 일예에 따른 도데실황산나트륨(SDS) 및 아연 나노입자의, 그래프팅 공정 후의 화학식 상태도.
- 도 4: 본 발명의 일예에 따른 나노 아연 전구체의 아연 이온이 아연 나노입자로 환원되는 공정의 실시예 설명도.
- 도 5: 본 발명의 일예에 따른 아연 나노입자에 말레산 무수물그래프팅제 및 PVDF가 첨가되는 그래프팅의 화학식 상태도.
- 도 6: 본 발명의 일예에 따른 아연 나노입자에 말레산 무수물그래프팅제 및 PES가 첨가되는 그래프팅의 화학식 상태도.
- 도 7: 본 발명의 일예에 따른 아연 나노입자에 말레산 무수물그래프팅제 및 PAN이 첨가되는 그래프팅의 화학식 상태도.
- 도 8: 본 발명의 일예에 따른 아연 나노입자에 말레산 무수물그래프팅제 및 PVC가 첨가되는 그래프팅의 화학식 상태도.
- 도 9: 본 발명의 일예에 따른 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법에 관한 제1 검측 보고도.
- 도 10: 본 발명에 따른 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법에 관한 제2 검측 보고도.
- 도 11: 본 발명에 따른 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법에 관한 제3 검측 보고도.
- 도 12: 본 발명에 따른 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법에 관한 제4 검측 보고도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 도 1이 도시하는 바를 참고하면, 본 발명은 하기를 포함하는 미생물을 억제하는 여과막의 제조 방법 및 이의 공정 방법을 개시한다:

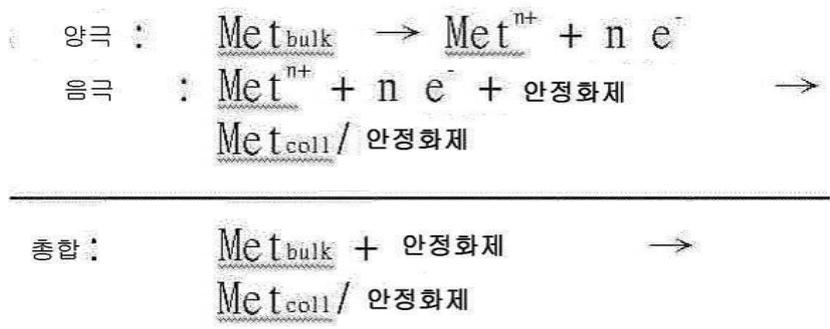
- [0013] 단계 100: 나노 아연 전구체를 취득하고, 상기 나노 아연 전구체가 물에 가용되도록 하여, 상기 나노 아연 전구체를 물에 용해시킨다. 상기 나노 아연 전구체는 염화아연, 글루콘산아연, 아세트산아연, 황산아연, 탄산아연... 등일 수 있으며, 이들 중 1종이 물에 용해된다. 예를 들어, 이산화아연은 물에 용해되어 다음을 생성한다:

$$\text{Zn}^{2+}(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{aq}).$$
- [0014] 단계 110: 적어도 하나의 환원제 및 적어도 하나의 계면활성제를, 나노 아연 전구체가 용해되어 있는 물에 용해시켜, 나노 아연 전구체의 아연 이온이 아연 나노입자로 환원되어, 아연 나노입자를 갖는 액체를 형성하며; 즉, 환원제를 이용하여 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시킨 후, 계면활성제를 이용하여 변성 그래프팅(chemical grafting) 방식으로 아연 나노입자와 결합하도록 하여, 환원된 아연 나노입자가 다시 다른 입자와 결합을 생성할 수 없도록 (즉, 아연 나노입자와 아연 나노입자 간의 2차 응집이 생성되는 것을 방지) 하며, 이로써 안정된 아연 나노입자를 환원시킨다. 상기 환원제는 다음 중에서 선택될 수 있다: 디아민류화합물(hydrazine compounds), 글루콘산(dextrose), 아스코르브산나트륨(sodium ascorbate), 및 아스코르브산(ascorbic acid), 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(Sodium carboxymethyl cellulose, 약칭: CMC), 이산화황(SO₂), 강한 환원제(NaBH₄)... 등 중 1종 또는 1종 이상.
- [0015] 상기 계면 활성제는 다음 중에서 선택될 수 있다: 양이온성 계면활성제 (Cetyl trimethylammonium bromide, 약칭: CTAB), 도데실황산나트륨(Sodium Dodecyl Sulfate, 약칭: SDS), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, 약칭: PVP), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate), 메탄설포산염(MSMA, Sodium Hydrogen. Methylsulfonate), L-(-)-디벤조일-L-타르타르산염(Dibenzoyl-L-tartaric acid(DBTA)), 3-아미노 프로필트리메톡시 실란(3-aminopropyltrimethoxy-silane, 약칭: APTMS), (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane, 약칭: MPTMS)... 등 중 1종 또는 1종 이상.
- [0016] 단계 120: 용융 그래프팅 방식으로, 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자를 각각 소성체 마스터벡치 공정 설비에 주입하여, 상기 소성체 마스터벡치 공정 설비에 의해 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자를 각각 휘발 상태로 가공하도록 하고, 이후 소성체 마스터 벡치 공정 설비에 의해 흡기 혼합을 진행하고, 휘발 상태가 된 아연 나노입자를 갖는 액체 및 휘발 상태가 된 고분자가 흡기 상태에 있도록 하며, 그리고 적어도 하나의 그래프팅제를 첨가하여 혼합 및 그래프팅 연결을 진행하여, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벡치를 완성한다. 상기 고분자는 다음의 소성체 재료일 수 있다: 예를 들어, PET(폴리에틸렌글리콜 프탈레이트), PA6(폴리아미드(NYLON)), PP(폴리프로필렌), PE(폴리에틸렌), ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체), PC(폴리카보네이트), PVDF(폴리비닐리덴 디플루오라이드), PS(폴리스티렌), PES(폴리에테르설포), PVC(폴리비닐 클로라이드), PAN(폴리아크릴로니트릴) 등 기타 소성체의 고분자 물질.
- [0017] 단계 130: 막 제조설비를 이용하여, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벡치로부터 아연 나노입자를 갖는 여과막을 제조한다.
- [0018] 상기 단계 110 중, 아연 나노입자 및 계면활성제의 결합 공정은 하기와 같다: 변성 그래프팅(chemical grafting) 방식을 이용하여, 상기 계면활성제에 의해 아연 나노입자에 대한 변성 공정인 그래프팅을 진행하는데, 이의 목적은 아연 나노입자가 다른 입자와 결합을 생성하거나, 또한 아연 나노입자와 계면활성제의 그래프팅 공정 이후, 아연 나노입자가 복합 재료를 형성하지 못하도록 하는 것이다. 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 아연 나노입자의 그래프팅 공정 후, 하기 화학식(도 2에 도시된 바와 같음)과 같이 진행된다. 또한, 예를 들어, 도데실황산나트륨(SDS)과 아연 나노입자의 그래프팅 공정 후, 하기 화학식(도 3에 도시된 바와 같음)과 같이 진행된다.
- [0019] 상기 단계 110 중, 계면 활성제로서 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 채택하여 사용할 경우, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 이용하여 수용액 중에 용해시켜, 상기 수용액이 진득진득한 상태가 되도록 하고, 상기 진득진득한 상태의 수용액 중에서 아연 나노입자의 운동 속도를 감소시켜 응집될 기회를 감소시켜, 이로써 안정적인 효과를 얻을 수 있게 된다. 동시에, 온도를 변경하고, 환원제 농도 등의 반응 조건을 조정함으로써, 아연 나노입자의 입경 분포를 변경하는데 사용하여, 입경 제어의 목적을 얻을 수 있다.
- [0020] 본 발명의 제1 실시예는, 단계 110 중, 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시키는 방법에 대한 구체적인 설명을 추가로 기술한다. 여기서, 농도가 1×10^{-5} mole ~ 1×10^{-3} mole인 아연 이온(Zn^{2+})을 유리병에 주입하고, 탈이온수(DI)를 첨가하고, 도데실황산나트륨(SDS) 농도를 1mM ~ 10000mM로 설정하고, 양이온 계면활성제(CTAB) 농도를 1mM ~ 10000mM로 설정하고, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC) 농도를 1 ~ 20wt%로 설정하여,

가열교반기에 의해 균일하게 교반한 후, 환원제로서 1~5g의 아황산나트륨 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0.01~10M의 강한 환원제 (NaBH_4)의 용액을 첨가하였다. 교반 과정 중, 다시 환원제를 각각 첨가하며; 이때 주목할 것은, 만약 환원제가 높은 pH 값을 갖는 경우, 반드시 0.1~40 μl 의 농염산을 적가하여, 용액의 pH 값을 대략 1~5로 조정하고, 계속 교반한 후 50~90 $^\circ\text{C}$ 의 뜨거운 워터 배쓰에 넣고, 자석 전동 가열교반기를 이용하여 가열 교반시킴으로써 나노 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시킨다(이의 과정은 도4에 도시된 바와 같음).

[0021] 본 발명의 제2 실시예는, 단계 110 중, 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시키는 방법에 대한 구체적인 설명을 추가로 기술한다. 여기서, 초음파 화학법을 이용하여(즉, 초음파 촉진 환원법을 이용하여), 나노 아연 전구체를 반응 용기에 주입하고, 반응 용기를 초음파 오븐(ultrasonic oven)에 위치시키고, 초음파 진동법을 이용하여 환원 자유 라디칼을 생성시켜 금속 이온을 환원시켜 나노 아연 금속 과립을 생성하고; 이후 금속 염류 수용액을 상기 반응 용기에 넣고 계면활성제를 첨가하여, 상기 나노 아연 금속 과립을 안정시키며, 상기 반응 용기를 초음파 발전기에 위치시켜 8하며시분간 진동시켜 반응을 완성하여, 아연 나노입자를 획득하며; 이의 반응 기전은 하기와 같다: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$ (초음파 분해(sonolysis)) $\cdot\text{OH}(\cdot\text{H}) + \text{RH} \rightarrow \cdot\text{R}$ (환원종(reducing species)) + $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2) \rightarrow \text{RH} -\text{R}$ (환원종(reducing species)) + $\cdot\text{H}$ (초음파 분해(sonolysis)) $\cdot\text{H}$ (환원종(reducing species)) + $\text{Zn}^{(\text{M}-1)+} + \text{H}^+ + \text{R}^+$. 이의 반응기전의 역동력은, 지진파가 공동 현상을 생성하거나 용액 간 생성된 $\cdot\text{OH}$ 또는 $\cdot\text{H}$ 와 공동 현상을 생성하여, 탄소쇄 분자를 환원시켜, $\cdot\text{R}$ 자유 라디칼을 생성하거나; 또는 계면 간의 RH가 진동에 의해 $\cdot\text{R}$ 자유 라디칼을 형성하여, 금속 이온과 산화 환원 반응을 하여, 금속 이온이 0가 나노 아연 금속 과립으로 되도록 하는 것이다.

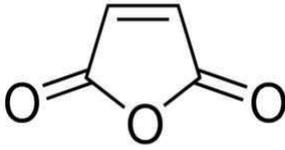
[0022] 본 발명의 제3 실시예는, 단계 110 중, 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시키는 방법에 대한 구체적인 설명을 추가로 기술한다. 여기서, 1994년 Reetz, M. T. 및 Helbig, W.가 발명한 전기화학법을 이용하여, 상기 전기화학법으로 나노 아연 금속 과립을 생성하며, 전기분해 장치의 전류를 제어함으로써 입경 크기를 조절할 수 있으며; 이로써, 본 발명은 상기 전기화학법을 이용하여 나노 아연 전구체의 아연 이온을 아연 나노입자로 환원시킬 수 있도록 하며, 이의 과정은 하기와 같다:



[0023]

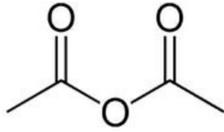
[0024] 상기 단계 120 중, 용융 그래프팅 방식은 하기와 같다: 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자를 각각 소성체 마스터batch 공정 설비에 주입하고, 상기 소성체 마스터batch 공정 설비는 2축 압출기 흡기 기구 및 적어도 6개의 흡기 홀을 가지며, 상기 2축 압출기 흡기 기구는 진공 상태에 있으며; 여기서 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 및 상기 고분자는 각각 소성체 마스터batch 공정 설비에 주입되고, 이때 상기 아연 나노입자를 갖는 액체 대 상기 고분자의 중량비는 1:10 내지 1:1이며; 이로써 상기 소성체 마스터batch 공정 설비에 의해 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자가 각각 휘발 상태가 되도록 가공한 후, 상기 휘발 상태로 된 아연 나노입자를 갖는 액체 및 상기 휘발 상태로 된 고분자를 2축 압출기 흡기 기구 및 6개 흡기 홀에 의해 흡기 과정에서 혼합 및 연결시키며, 이때 적어도 하나의 그래프팅제를 첨가하여 혼합 및 그래프팅 연결을 진행하고, 이로써 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터batch를 완성하며; 이때 고분자의 중량 백분율에 기반한 그래프팅제의 배합 첨가량 농도는 0.1% 내지 5%이다.

[0025] 상기 그래프팅제는 그의 분자식이 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ 인, 하기 화학식의 말레산 무수물(Maleic anhydride; 약칭: MAA) 일 수



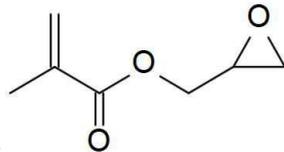
있다:

[0026] 상기 그래프팅제는 그의 분자식이 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 인, 하기 화학식의 아세트산 무수물(acetic anhydride; 약칭: AA)



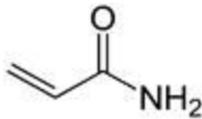
일 수 있다:

[0027] 상기 그래프팅제는 그의 분자식이 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ 인, 하기 화학식의 글리시딜 메트아크릴레이트(Glycidyl methacrylate;



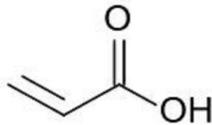
약칭: GMA) 일 수 있다:

[0028] 상기 그래프팅제는 그의 분자식이 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ 인, 하기 화학식의 아크릴아미드(Acrylamide; 약칭: AM) 일 수



있다:

[0029] 상기 그래프팅제는 그의 분자식이 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ 인, 하기 화학식의 아크릴산(약칭: AAM) 일 수 있



다:

[0030] 본 발명이 예시하는 일 실시예는, 본 발명의 아연 나노입자와 PVDF, PES, PAN, PVC의 그래프팅의 화학식을 설명하며; 예를 들어, 도 5에 도시된 바는, 본 발명의 아연 나노입자에 말레산 무수물(MAA)을 첨가하여 PVDF와 그래프팅하는 화학식을 설명하며; 예를 들어, 도 6에 도시된 바는, 본 발명의 아연 나노입자에 말레산 무수물(MAA)을 첨가하여 PES와 그래프팅하는 화학식을 설명하며; 예를 들어, 도 7에 도시된 바는, 본 발명의 아연 나노입자에 말레산 무수물(MAA)을 첨가하여 PAN와 그래프팅하는 화학식을 설명하며; 예를 들어, 도 8에 도시된 바는, 본 발명의 아연 나노입자에 말레산 무수물(MAA)을 첨가하여 PVC와 그래프팅하는 화학식을 설명한다.

[0031] 따라서, 본 발명의 기술적 특징은 하기와 같다: 먼저, 나노 아연 전구체를 환원하여 아연 나노입자를 획득하되, 이는 환원제를 이용하여 아연 나노입자 이온을 아연 나노입자로 환원시키고, 이후 계면활성제를 이용하여 변성 그래프팅(chemical grafting)의 방식으로 아연 나노입자와 결합시켜, 환원된 아연 나노입자가 다시 다른 입자와 결합을 생성할 수 없도록 (즉, 아연 나노입자와 아연 나노입자 간의 2차 응집이 생성되는 것을 방지)하며, 이로써 안정된 아연 나노입자를 환원시키고; 이후 용융 그래프팅 방식을 이용하여 적어도 하나의 그래프팅제를 첨가하여 혼합 및 그래프팅 연결을 진행하여 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벤티를 형성하고, 소성체 마스터벤티 공정 설비가에 의해 아연 나노입자를 갖는 액체 및 고분자를 각각 휘발 상태가 되도록 가공한 후, 흡기 과정 중에 혼합을 진행하여, 아연 나노입자가 고분자와 균일한 안정적 연결을 하도록 하여, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벤티를 완성하고; 최종적으로, 막 제조설비를 이용하여 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벤티로부터 아연 나노입자를 갖는 여과막을 제조한다. 상기 아연 나노입자를 갖는 여과막은 중공섬유 여과막 형태, 평판형 여과막 형태, 또는 기타 형태의 여과막일 수 있다.

[0032] 주목할 만한 것은, 용융 그래프팅 방식을 이용함으로써, 아연 나노입자 및 고분자 사이에 결합이 생성되도록 하면서, 동시에 고분자의 역학적 특성에는 영향을 주지 않으므로 소성체가 매우 우수한 물리적 특성, 예를 들어 상승된 연전성(延展性) 및 인성을 갖도록 하며; 이와 같이, 본 발명은 막 구조 액 제조 시에 임의의 형태의 유

기 또는 무기 항균제를 첨가함으로써 생성될 결실 문제를 회피할 수 있으며; 본 발명은 주요하게는, 막 제조 이전에, 이미 아연 나노입자를 고분자에 그래프팅하여, 상술한 고분자가 DMF/DMAC/NMP 등의 막 제조 용매에 용해되는 과정 이후에, 균일한 막 주조 액을 형성할 수 있도록 하여, 항균 제제가 균일하게 분산되지 않거나 응집되는 중대한 문제를 효율적으로 회피할 수 있도록 하며; 동시에, 막 주조 액 제조 시에 상전이 워터 배스 과정 중 용해되어 나오는 아연 입자의 양을 유효하게 감소시킴으로써 여과막 제품의 아연 함유 당량을 확보하고, 미생물 억제에 가능한 농도를 수득할 수 있다는 것이다. 예를 들어, 본 발명에 따라 제조된 아연 나노입자의 여과막은 표준치인 600ppm을 초과하는 단위 입자 수에 도달할 수 있다.

[0033] 본 발명은 제1 검측 설명(도 6에 도시된 바와 같음)을 예시하며, 상기 검측 일자는 2015년 2월 9일이며, 검측 결과로부터 알 수 있는 것은, 제조된 아연을 함유하는 소성체 용매로 소성체 마스터벳치를 제조하며, 각 단위의 아연 함유량은 12700ppm에 도달할 수 있다는 것이다.

[0034] 본 발명은 제2 검측 설명(도 7에 도시된 바와 같음)을 예시하며, 상기 검측 일자는 2015년 4월 27일이며, 검측 결과로부터 알 수 있는 것은, 본 발명의 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벳치로 제조된 중공섬유막의 아연 함유량은 851ppm에 도달할 수 있다는 것이다.

[0035] 본 발명은 제3 검측 설명(도 10에 도시된 바와 같음)을 예시하며, 상기 검측 일자는 2015년 9월 30일이며, 검측 결과로부터 알 수 있는 것은, 본 발명의 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벳치로 제조된 PS 중공섬유막의 아연 함유량은 845ppm에 도달할 수 있다는 것이다.

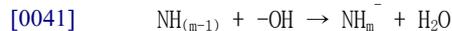
[0036] 이와 같이, 제1, 제2, 제3 검측 설명으로부터 알 수 있는 결론은, 본 발명의 여과막 제조 방법은, 동일한 공법, 동일한 배합, 상이한 시간 및 상이한 설비의 조건 하에서, 여전히 유사하거나 근접한 결과를 수득할 수 있으며, 이는 본 발명의 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벳치가 의심없이 재현가능한 우수성을 구비하였다는 것을 증명한다.

[0037] 본 발명이 예시하는 제4 검측 설명(도 12에 도시된 바와 같음; 검측 일시: 2016년 9월 30일)은 하기와 같다: 막 주조 액의 상전이 워터 배스 공정에서 본 발명의 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벳치로부터 세정되어 나오는 아연 원소는 단지 3ppm이며, 이에 따라 채택된 방식으로 세정되어 나온 아연 원소의 최저값이 2ppm 이하일 경우, 측정기는 검출 불가능하며; 이와 같이, 본 발명의 시험 데이터에 대한 결론은, 아연 나노입자를 갖는 소성체 마스터벳치로부터 아연 원소가 용이하게 세정되어 나올 수 없게 한다는 것을 나타내며, 대부분 모두 섬유막의 섬유 중에 잔류하며, 측정된 세정되어 나오는 3ppm의 함량은 상당히 낮은 수준이라는 것을 증명할 수 있다.

[0038] 상기 아연 나노입자를 갖는 여과막은, 액체 또는 기체를 한외여과하는 용도로서 사용될 수 있으며, 항균 효과를 갖는 아연 입자를 이용하여, 아연 나노입자를 갖는 여과막이 세균 성장을 억제하고 세균을 분해하는 기능을 수득할 수 있으며; 동시에, 아연 나노입자 및 고분자가 안정적으로 연결될 수 있도록 하여, 상기 아연 나노입자를 갖는 여과막이 물 세정을 통하여 아연 나노입자를 점점 유실하지 않도록 하여, 제품의 항균 능력을 효율적으로 유지하도록 한다.

[0039] 주목할 만한 것은, 본 발명의 아연 나노입자를 갖는 여과막은, 세균의 성장을 억제할 수 있으며, 항정 대역(constant band)이 3.3eV인 전력 간격을 갖는 산화 아연 나노입자를 이용하여, 미생물 세균 또는 암모니아 기체 분자와 접촉할 경우, 상기 전위는 세포 외층 분자 또는 암모니아 기체 분자의 결합을 분리하도록 할 수 있으며, 예컨대, 세포 외막의 대사에 있어서, 영양 등의 기전을 상실토록 하고, 또한 세포 사멸을 유도할 수 있으며, 이로써 세균 분해 및 세균 성장 억제의 기능을 수득할 수 있도록 한다.

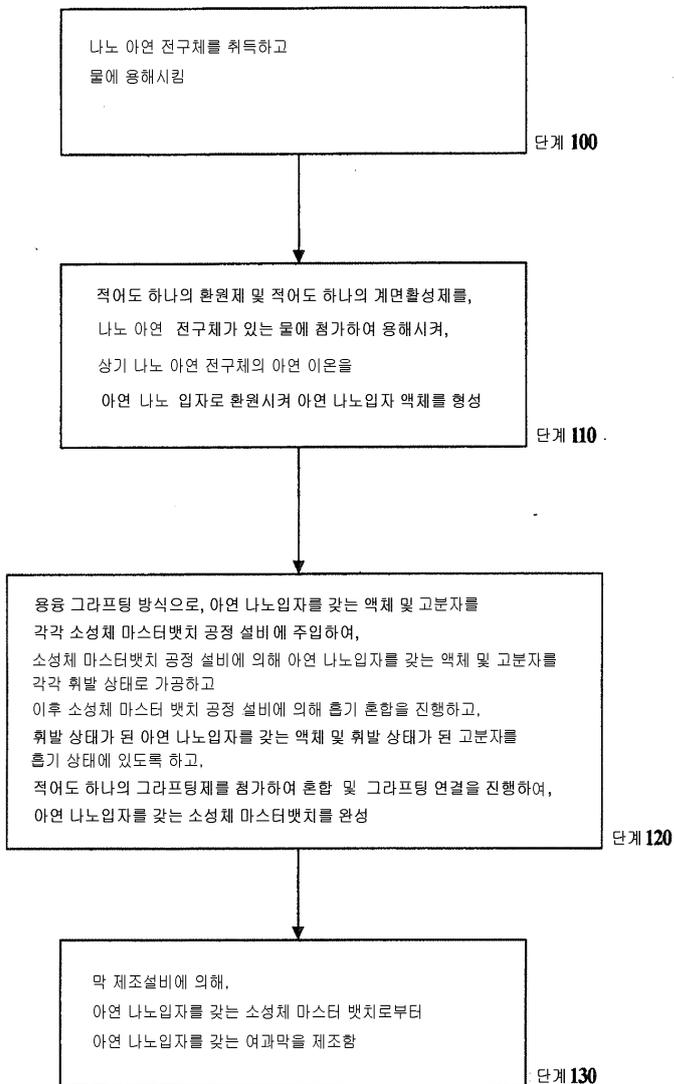
[0040] 또한, 본 발명의 아연 나노입자를 갖는 여과막은, 암모니아 기체 분자를 한외여과하는데 응용되며, 이의 전력 간격이 공기 중의 물분자 H₂O를 유리하여, H₂O를 필요로 하는 이러한 반응이 (-OH) 자유 라디칼을 형성하도록 하여, 상기 자유 라디칼이 NH₃과 작용하며, 여기서 H는 점차 NH₂⁻를 형성하고, 최종적으로 N이 이후 다른 N과 결합하여 안정된 N₂ 분자가 되도록 하며, NH₃ 분자의 전체 분해식은 하기와 같다:



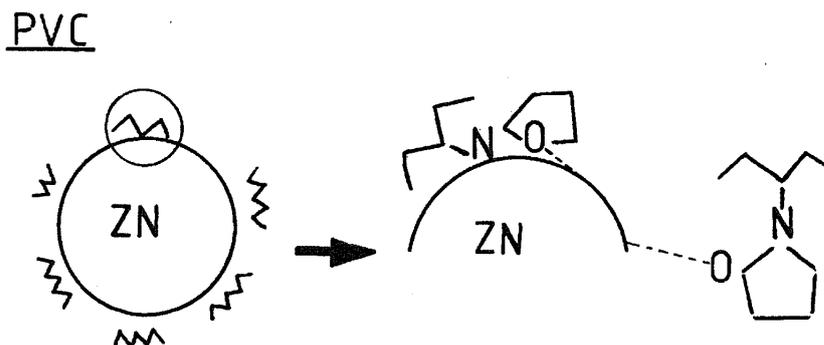
[0042] 최종적으로 유리된 질소 원자는 질소 원자와 결합하여 하기와 같이 질소 기체가 된다: $N + N \rightarrow b_2$.

도면

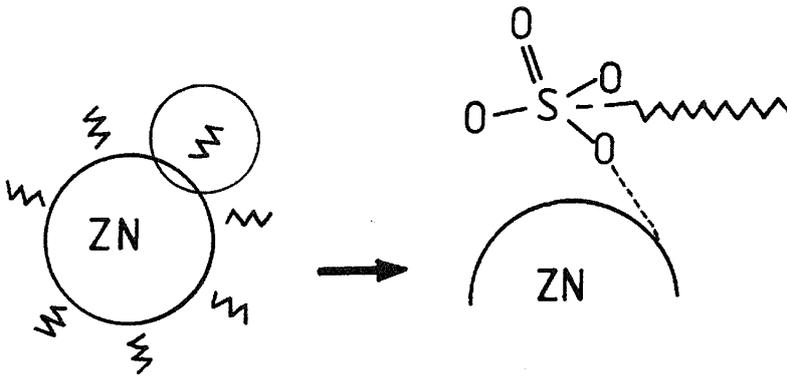
도면1



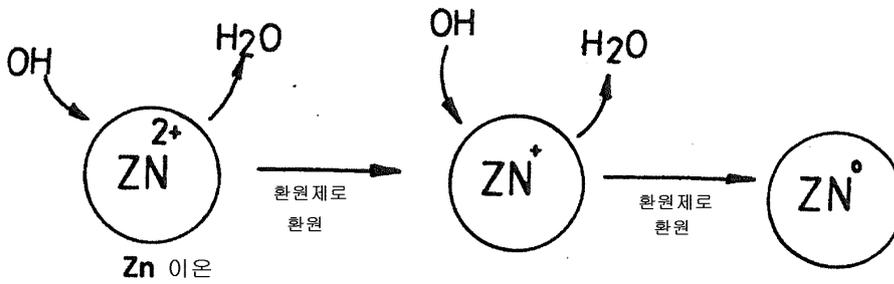
도면2



도면3

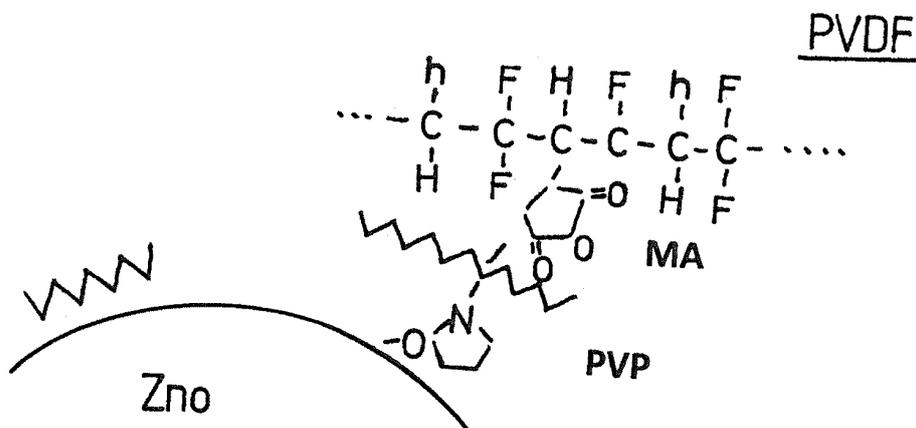


도면4



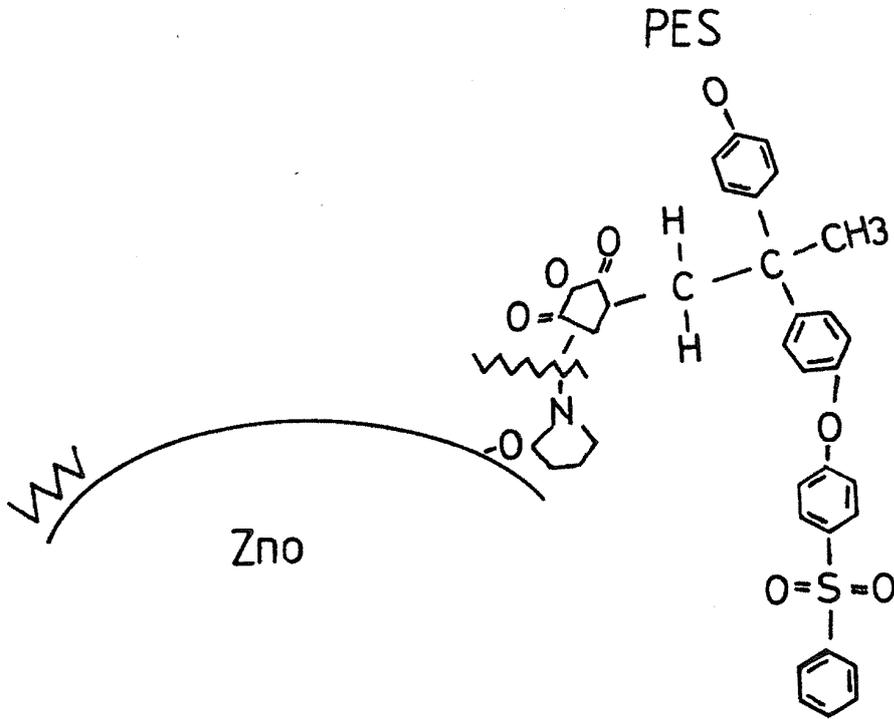
도면5

ZnO 그래프팅 PVDA (MA 사용)



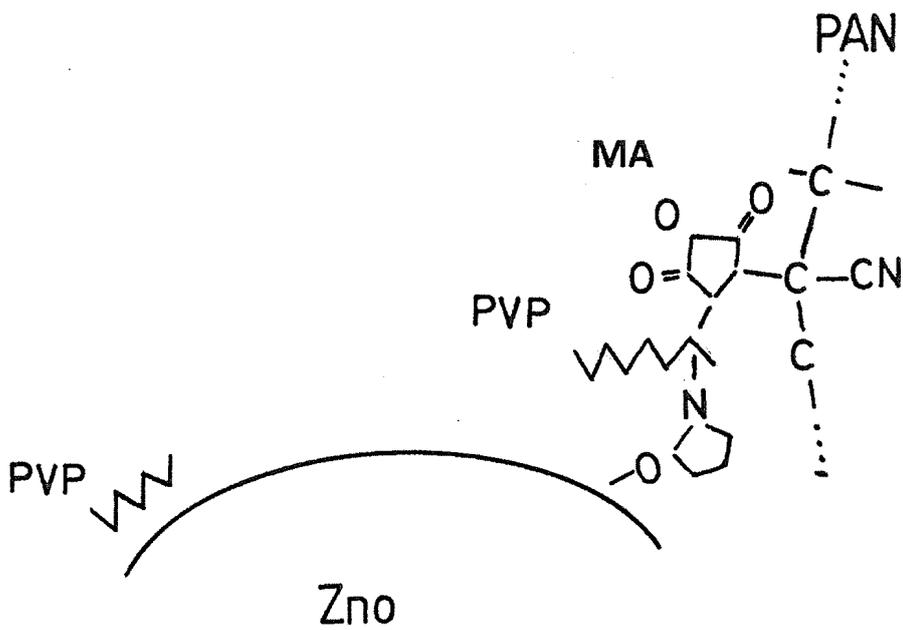
도면6

ZnO 그래프팅 **PES** (**MA** 사용)



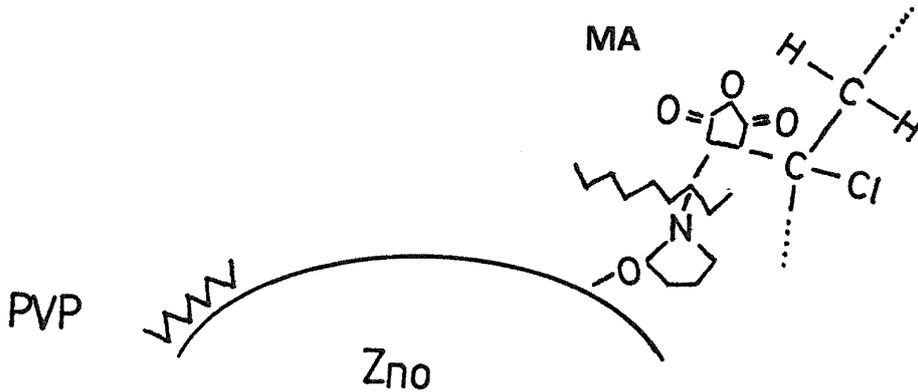
도면7

ZnO 그래프팅 **PAN** (**MA** 사용)



도면8

ZnO 그래프팅 PVC (MA 사용)



도면9



시험보고서 번호: CM/2015/10278 일자: 2015/02/09 페이지: 2/3

유니티바 어플라이드 머티리얼즈 코퍼레이션

대만, 대만시 10447, 중산 디스트릭트, 장춘 로드, 넘버 67, 8층



시험 결과

부분 명칭 No.1 : 흑색 플라스틱 펠렛

시험 항목	단위	시험 방법	MDL	결과
				No.1
Zinc (Zn)	%	산(acid) 소화 후, ICP-AES	0.0002	1.27

주석:

1. mg/kg = ppm ; 0.1wt% = 1000ppm
2. n.d. = 비검출됨
3. MDL = 방법 검출 한계치

도면10



시험 보고서 번호: CM/2015/40195 일자: 2015/04/27 페이지: 2/3

유니티바 어플라이드 머티리얼즈 코퍼레이션
 대만, 대만시 10447, 중산 디스트릭트, 장춘 로드, 넘버 67, 8층



시험 결과

부분 명칭 No.1 : 백색 섬유

시험 항목	단위	시험 방법	MDL	결과
				No.1
Zinc (Zn)	mg/kg	산(acid) 소화 후, ICP-AES	2	851

주석:

1. mg/kg = ppm ; 0.1wt% = 1000ppm
2. n.d. = 비검출됨
3. MDL = 방법 검출 한계치

도면11



시험 보고서 번호: CM/2016/90238 일자: 2016/09/30 페이지: 2/3

영춘응용재료주식유한공사
 에버 퓨어 어플라이드 머티리얼즈 씨오., 엘티디
 묘리현 죽남진 정포리 11호 109-1호
 대만(R. O. C), 묘리 카운티 35051, 죽남 타운, 정포리, 넘버 109-1



시험결과

부분 명칭 No.1 : 백색 막

시험 항목	단위	시험 방법	방법 검출 한계치 (MDL)	결과
				No. 1
아연 / Zinc (Zn)	mg/kg	산(acid) 소화 후 ICP-AE	2	845

주석:

1. mg/kg = ppm ; 0.1wt% = 1000ppm
2. n.d. = 비검출됨
3. MDL = 방법 검출 한계치

도면12



시험보고서

번호: CM/2016/90240

일자: 2016/09/30

페이지: 2/3

영촌응용재료주식유한공사

에버 퓨어 어플라이드 머티리얼즈 씨오., 엘티디

묘리현 죽남진 정포리 11호 109-1호

대만(R. O. C), 묘리 카운티 35051, 죽남 타운, 정포리, 넘버 109-1



시험결과

부분 명칭 No.1 : 백색 액체

시험 항목	단위	시험 방법	방법 검출 한계치 (MDL)	결과
				No. 1
아연 / Zinc (Zn)	mg/kg	산(acid) 소화 후, ICP-AES	2	3

주석:

1. mg/kg = ppm ; 0.1wt% = 1000ppm
2. n.d. = 비검출됨
3. MDL = 방법 검출 한계치

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

상기 고분자를 각각 상기 소성체 마스터배치 공정 설비에 주입하고

【변경후】

고분자를 각각 상기 소성체 마스터배치 공정 설비에 주입하고