

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 2일 (02.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/018836 A1

- (51) 국제특허분류:
G01N 21/78 (2006.01) *C09B 67/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/008309
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 28일 (28.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0106695 2015년 7월 28일 (28.07.2015) KR
- (71) 출원인: **성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY)** [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교내, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **정동준 (CHUNG, Dong June)**; 16938 경기도 용인시 수지구 상현로 27, 173 동 504 호, Gyeonggi-do (KR). **안정호 (AHN, Jung Ho)**; 06291 서울시 강남구 삼성로 151, 12-801, Seoul (KR). **김성렬 (KIM, Sung Ruyul)**; 16938 서울시 동작구 동작대로 21 길 24, 102 호, Seoul (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 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: FILM FOR DETECTING HARMFUL SUBSTANCES WITH IMPROVED DETECTION SENSITIVITY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 검출 감도가 향상된 유해물질 검지용 필름 및 이의 제조방법



Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

(57) Abstract: The present invention relates to a film for detecting harmful substances and a method for producing the same, which comprises a dye and optionally a redox compound in an alginate matrix with improved detection sensitivity. A film for detecting harmful substances, according to the present invention, and a sensor for detecting harmful substances comprising the same are improved in sensitivity to recognize the presence or absence of harmful substances in comparison to the conventional sensor for detecting harmful substances, and thereby enables a user to quickly recognize the presence or absence of harmful substances, without any particular equipment, at low cost. In addition, there are advantages of having convenient portability and capability of use in various environments such as various temperature and humidity environments.

(57) 요약서: 본 발명은 검출 감도가 향상된, 알지네이트 매트릭스 내에 염료 및 선택적으로 레독스 화합물을 포함하는, 유해물질 검지용 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유해물질 검지 필름과 이를 포함하는 유해물질 검지 센서는 종래 유해물질 검지 센서 보다 유해물질의 유무를 인식하는 민감도가 향상된 것으로서, 저비용으로 특별한 장비 없이 사용자가 유해물질의 유무를 빠르게 인식 가능할 뿐만 아니라, 휴대가 간편하고, 다양한 온도 및 습도 환경 등의 다양한 환경에서도 사용이 가능한 장점이 있다.



WO 2017/018836 A1

명세서

발명의 명칭: 검출 감도가 향상된 유해물질 검지용 필름 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 검출 감도가 향상된, 알지네이트 매트릭스 내에 염료 및 선택적으로 레독스 화합물을 포함하는, 유해물질 검지용 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 각종 유해물질을 취급하는 다양한 산업 현장 또는 이들의 운송 과정에서의 유해물질 유출로 인한 인명과 재산상의 손실은 큰 사회적 이슈를 야기할 뿐 아니라 사회적 불안감마저 극대화 시킨다.
- [4] 이러한 이유로 조기 검지 기술의 필요성이 대두되고 있지만, 실제 현장에서 적용 가능한 유해물질 유출 검지를 위한 장비들은 고가의 고정형 센서 체계이다. 이들은 이미 많은 공정에서 설치되어 운영되고 있으며, 분석 기기의 소형화를 통한 이동형 기기 또한 상용화되어 있다.
- [5] 그러나 상기의 기기들은 작업자 개개인에게 보급하여 사용하기에는 경제적 합리성이 결여되어 있고, 유해물질 유출 사고가 발생될 경우 인명 손실을 방지하기 위해서는 초기 대응이 가장 중요하다고 할 수 있다. 빠른 초기 대응을 위해서는 개인 보급용 검지 시스템, 특히, 특별한 측정 장비 없이 작업자 개인이 시각적으로 인식 가능한 센서 기술의 개발이 요구됨에 따라, 환경모니터링(environmental monitoring) 기술이 다양하게 연구되고 있다.
- [6] 환경모니터링은 물리적, 화학적, 생물학적, 광학적 정보를 센서에서 인식하여 전기적 신호나 소리, 광 등을 이용하여 대상 물질을 감지하는 기술로, 가장 기본적인 환경모니터링 기술은 TMS(tele-monitoring system)과 같은 현장에서 대상 환경오염물질(SO_x , NO_x 등)을 검지하여 실시간(in-situ)으로 정보를 제공하는 것에서부터, 시료를 채집하여 외부 전문 분석 장비를 이용(ex-situ)하는 방법까지 다양하다.
- [7] 기존 환경 센서 및 모니터링 기술은 휴대가 용이하지 않고 현장 분석에 불편함이 있어서 즉각적인 정보 산출이 어렵다는 한계점이 있다. 또한 장비 의존적인 기술로서 중소기업이나 기존 환경기술 개발업체들이 시장에 참여하기가 쉽지 않다. 따라서 휴대 가능하고 실시간으로 부대 장비 없이 대상물질을 감지할 수 있는 기술이 개발되어야 한다.
- [8] 이에 대한 가장 최선의 대안책으로 제시된 색 변환 센서는 대상물질 검지 시, 색상이 변하는 현상을 이용하여 대상물질을 감지하는 기술로, colorimetric sensor, optoelectronic nose, chromogenic sensor 등 다양하게 불리고 있다. 가장 대표적인

색 변환 센서로는 용액의 pH를 색깔만의 변화를 이용하여 검지하는 기법으로 추가적인 부대장비 필요 없이 정성적인 물리화학적 특성을 현장에서 즉각적으로 판정 가능한 리트머스 시험지를 예로 들 수 있다.

- [9] 이와 같이 색 변환 센서는 대상물질을 검지했을 때, 맨눈(naked eye)으로 현장에서 실시간으로 정보를 제공하는 센서로, 대상물질이 액상 내 중금속, 기상 내 VOC 등으로 다양하고, 이로 인해 여러 분야에 사용가능하다. 또한, assay 형태로 제조 시에는 복합적인 물질을 동시에 측정 가능한 기술이다. 세계적으로 이러한 형태의 검출 키트(kit)로 상용화되어 있는 제품은 미국 Morphix Technology 사의 색 변환 배지 시스템(Chameleon® badge system)을 들 수 있다. 상기 제품은 색 변환 반응을 일으키는 물질이 증기 형태의 유해 가스가 통과할 수 있는 소재에 코팅되어 있는 파우치 형태의 제품이다.
- [10] 상기 제품은 검지 대상 물질에 따라 반응 시간에 차이를 보이는데, 예를 들어, 암모니아를 기준으로 하면 최소 15 분 이상의 노출 시간을 요구하며, 파우치 형태의 제품이므로 부피의 소형화에 제약이 있어 휴대하고 작업하기에는 그 크기가 적절하지 않은 문제점이 있다.
- [11] 또 다른 휴대용 제품의 경우, 독일의 Drager사 또는 미국의 RAE Systems사에 의해 개발된, 색 변환 감지 물질을 튜브(tube) 형태로 제조한 제품을 들 수 있는데, 상기 제품은 일종의 시약형태의 제품으로서 유해물질을 상기 튜브 내로 농축하여 도입하여야 한다는 제약점을 가지고 있다.
- [12] 유해물질을 취급하는 작업 현장에서 작업자들이 유해물질의 유출에 대하여 신속한 초기 대응을 위해서는, 인체 위해 농도의 유해물질을 최소한 10초 이내에 육안으로 검지해야만 하는 특성이 요구되지만, 아직까지 이런 특성을 만족시키는 상용제품은 구현되지 못한 실정이다.
- [13] 이에, 중금속뿐만 아니라, VOC, 액상 음이온계, 유해화학물질 등에 대한 검출 가능성이 있고, 동시에 빠른 시간 내에 유해물질을 검출할 수 있는 센서의 개발이 요구된다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 종래의 휴대용 유해물질 검지 키트의 문제점을 해결하기 위해서, 더 작고 저렴하며, 특별한 장비 없이도 작업자가 빠르게 인식 가능하고, 다양한 환경 조건에서도 사용 가능한 유해물질 검지 소재, 이의 제조방법 및 이의 사용방법을 제공하고자 한다.
- [16]
- ### 과제 해결 수단
- [17] 본 발명의 제1양태는, (a) 기재 필름층 및 (b) 상기 기재 필름층의 적어도 일면에 코팅되는, 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층;을 포함하는 유해물질 검지용

필름을 제공한다.

- [18] 본 발명의 유해물질 검지용 필름은 상기 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층에 레독스 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [19] 본 발명의 상기 염료는 유해물질과 반응함으로써 색상 변화를 나타내는 것일 수 있다.
- [20] 본 발명의 상기 염료는 브로모페놀블루(BPB), 브로모크레졸 그린(BCG), 클로로페놀 레드(CPR) 및 브로모크레졸 퍼플(BCP), 메타크레졸 퍼플(mCP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [21] 본 발명의 상기 염료는 알지네이트 고형분의 중량 대비 5 내지 30 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [22] 본 발명의 상기 레독스 화합물은 페로센 및 그의 유도체, 니코틴아마이드 아데닌 디뉴클레오티드(NAD), 플라빈 아데닌 디뉴클레오티드(FAD), 유비퀴논, 베타-카로틴, 폴리피롤 및 폴리티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [23] 본 발명의 상기 레독스 화합물은 알지네이트 고형분의 중량 대비 3 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [24] 본 발명의 상기 기재 필름은 부직포 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 필름 및 셀룰로오스 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [25] 본 발명의 상기 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층은 가교된 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 상기 유해물질은 산성 기체 또는 염기성 기체일 수 있다. 예를 들어, 암모니아(NH_3), 염산(HCl), 불산(HF), 포름알데히드(HCHO), 염소(Cl_2), 황화 수소(hydrogen sulfide), 디메틸아민(dimethyl amine), 디에틸아민(diethyl amine), 트리에틸아민(triethyl amine), 메틸아민(methyl amine), 이산화황(sulfur dioxide) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [27] 본 발명의 제2양태는, (1) 염료가 분산된 알지네이트 수용액에 기재필름을 침지시켜 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층이 코팅된 필름을 얻는 제1단계를 포함하는 상기 유해물질 검지용 필름의 제조방법을 제공한다.
- [28] 본 발명의 상기 염료는 브로모페놀블루(BPB), 브로모크레졸 그린(BCG), 클로로페놀 레드(CPR), 브로모크레졸 퍼플(BCP) 및 메타크레졸 퍼플(mCP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [29] 본 발명의 염료는 알지네이트 고형분의 중량 대비 5 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [30] 본 발명은 상기 제1단계 이후에 (2) 상기 제1단계에서 얻은 필름을 가교제 수용액에 침지시켜 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스의 알지네이트를 가교시키는 제2단계를 더 포함할 수 있다.
- [31] 본 발명의 상기 가교제는 CaCl_2 , MgCl_2 또는 이의 조합일 수 있다.
- [32] 본 발명의 상기 제1단계에서 염료가 분산된 알지네이트 수용액은 레독스

화합물을 더 포함할 수 있다.

- [33] 상기 제1단계에서 사용가능한 레독스 화합물은 상기 유해물질 검지용 필름에서 설명한 바와 같다.
- [34] 본 발명의 상기 레독스 화합물은 알지네이트 고형분의 중량 대비 3 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [35] 본 발명의 상기 기재 필름은 상기 유해물질 검지용 필름에서 설명한 바와 같다.
- [36] 본 발명의 상기 제1단계에서, 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층 코팅 시, 침지 시간은 30 내지 60 초로 수행될 수 있다.
- [37] 본 발명의 제3양태는, 상기 제1양태에 따른 유해물질 검지용 필름을 포함하는, 유해물질 검지 센서를 제공한다.
- [38] 본 발명의 상기 유해물질 검지 센서는 100 ppm 이하의 유해물질을 검출할 수 있다.
- [39] 본 발명의 상기 유해물질 검지 센서는 20초 이내로 유해물질을 검출할 수 있다.
- [40]
- [41] 본 발명의 제4양태는, 제3양태에 따른 유해물질 검지 센서를 유해물질 누출 가능성이 있는 기기 및 장소 주변에 위치시켜 상기 유해물질 검지 센서의 변색을 관찰하는 단계를 포함하는, 유해물질의 누출을 검지하는 방법을 제공한다.

[42]

발명의 효과

- [43] 본 발명에 따른 유해물질 검지 필름과 이를 포함하는 유해물질 검지 센서는 종래 유해물질 검지 센서 보다 유해물질의 유무를 인식하는 민감도가 향상된 것으로서, 저비용으로 특별한 장비 없이 사용자가 유해물질의 유무를 빠르게 인식 가능할 뿐만 아니라, 휴대가 간편하고, 다양한 온도 및 습도 환경 등의 다양한 환경에서도 사용이 가능한 장점이 있다.

[44]

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1, 3 및 4의 필름을 HCl 기체(10 ppm)에 노출시킨 후, 시간에 따른 색 변화를 나타내는 도면이다.
- [46] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1, 3 및 4의 필름의 필름을 암모니아 기체(50 ppm)에 노출시킨 후, 시간에 따른 색 변화를 나타내는 도면이다.
- [47] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1(도 3a)과 실시예 2(도 3b)의 필름의 내수성을 확인한 결과를 나타내는 도면이다.
- [48] 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 염료의 유해물질에 대한 색 변화를 나타내는 도면이다.

[49]

발명의 실시를 위한 형태

- [50] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로

살펴보도록 한다.

- [51] 종래의 휴대용 유해물질 검지 키트의 문제점을 해결하기 위해서는, 더 작고 저렴하며, 특별한 장비 없이도 작업자가 빠르게 인식 가능하고, 다양한 환경 조건에서도 사용 가능한 장치가 요구된다.
- [52] 이에, 본 발명에서는 상기와 같은 문제의 해결 수단으로써, 본 발명의 제1양태는, (a) 기재 필름층 및 (b) 상기 기재 필름층의 적어도 일면에 코팅되는, 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층을 포함하는 유해물질 검지용 필름을 제공한다.
- [53] 본 발명의 상기 염료는 유해물질과 반응함으로써 색상 변화를 나타내는 것일 수 있다.
- [54] 색 변환 염료에 기반을 둔 유해물질 검지 성능은 검출 한계, 즉 검출 가능한 유해물질의 최소 농도, 그리고 특정 농도에서의 색 변환 속도에 의해 결정된다고 할 수 있다.
- [55] 일반적으로 검지 대상 물질의 농도가 낮아질수록 색 변환 속도는 느려지며 지나치게 농도가 낮을 경우 실용적으로 무의미한 수준의 색 변환 속도를 보이게 되는 반면에, 본 발명의 유해물질 검지용 필름은 상기 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층에 레독스 화합물을 더 포함시킴에 따라, 10 ppm의 매우 낮은 농도의 유해물질을 5초 미만의 검지 속도에서는 측정이 가능한 것이 확인되었다.
- [56] 이에, 본 발명의 필름을 저비용으로 특별한 장비 없이 사용자가 유해물질의 유무를 빠르게 인식할 수 있고, 휴대가 간편하고, 다양한 온도 및 습도 환경과 같은 다양한 환경에서도 사용이 가능한 신속형 유해물질 감지 센서로 개발할 수 있다.
- [57] 본 발명의 상기 염료는 유해물질과 반응함으로써 색상 변화를 나타내는 것으로서, 일반적으로 유해물질 검지용 필름 내의 색 변환 염료의 기본 작용력은 분자간 상호작용력(intermolecular interaction)에 의해 좌우된다.
- [58] 분자간 상호작용력은 수소결합부터 반데르발스 인력까지 다양하게 작용할 수 있다. 이중에서 분자인식 기능성 선택적 센싱을 위해서는 강한 분자 상호작용력을 선호하게 된다. 따라서 루이스(Lewis), 브뢴스테드(Bronsted) 산-염기 반응을 일으킬 수 있는 염료가 사용될 수 있다.
- [59] 색상변화를 일으키는 핵심물질은 a) Lewis acid/base dye, b) Bronsted acid/base dye, c) permanent dipole dye 등이 제시되고 있다. 각각에 대한 대표적인 염료로는 a) metal-ion containing dye, b) pH indicator, c) zwitterionic solvatochromic dye 등이 있다.
- [60] 해당 유기염료 내에 금속이온이 molecular pocket에 담지 되거나 유기물이 고정되면, Lewis 또는 Bronsted 산점이 변하게 되어 광산란 또는 광흡수 정도가 변하게 된다.
- [61] 또한 산점이 변하는 것은 곧 pH가 변하는 것을 동시에 측정가능하게 된다. 산과 염기 양쪽에서 반응하면 양쪽성인 zwitter ionic 특성을 지니게 된다.

- [62] 따라서 유기염료는 특정 금속이온이나 특정 유기물과 반응할 수 있는 활성점이 있어야 하며, 광신호를 발산할 수 있는 색상점이 있어야 한다.
- [63] 바람직하게, 상기 염료는 브로모페놀블루(BPB), 브로모크레졸 그린(BCG), 클로로페놀 레드(CPR), 브로모크레졸 퍼플(BCP) 및 메타크레졸 퍼플(mCP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [64] 상기 염료들은 암모니아, 불산, 염산, 포름알데히드 등에 노출 시, 도 4에 나타난 바와 같이 색이 변하는 것을 알 수 있다.
- [65] 위에서 살펴본 바와 같이, 통상의 색 변환 염료는 수용액 상에 존재하는 H^+ 또는 OH^- 이온의 양에 의존하여 색 변환이 발생하므로 일정량의 수분을 필요로 함에 따라, 상기 색 변환 염료를 필름에 도입하기 위해 사용하는 고분자 물질은 상당한 수준의 수용성 가지고 있어야 한다.
- [66] 구체적으로, 유해물질의 검지를 위해 사용되는 고분자 물질은 상기 고분자 물질 내에 염료가 잘 용해 또는 분산되어야 하며, 상기 고분자 물질과 염료가 반응을 하거나 강한 콤플렉스를 이루어서는 안되므로 염료와 반응하는 이온성 고분자는 사용할 수 없다. 또한, 총 검지 시간이 빨라야 하는데, 상기 총 검지 시간은 검지 대상 물질의 이동 시간 및 색 변환 소재의 반응 시간을 포함한다. 상기 검지 대상 물질은 산성 또는 염기성의 물질로서 수분이 없으면 색 변환 소재로 전달되지 않으며, 염료 또한 H^+ 또는 OH^- 이온에 의하여 색 변환이 발생하므로 수분이 없으면 검지가 불가능하다.
- [67] 또한, 상기 고분자 물질은 오염 물질 및 과량의 수분 침투는 방지하여 형성된 필름의 기계적 특성이 유지 가능한 필름을 형성할 수 있어야 한다.
- [68] 이에, 본 발명에서는 고분자 필름의 용해나 색 변환 염료의 유출을 최소화 할 수 있는 방법으로서 알지네이트를 사용하였고, 상기 알지네이트 분자량은 30,000 내지 400,000 g/mol일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 알지네이트 분자량이 50,000 내지 100,000 g/mol일 수 있다.
- [69] 본 발명의 상기 염료는 알지네이트 고형분의 중량 대비 5 내지 30 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [70] 한편, 염료는 알지네이트 고형분의 중량에 대하여 5 중량% 미만으로 첨가되는 경우, 유해물질 검지 시, 색상 변화를 확인하기 어려운 문제점이 있고, 30 중량% 초과하여 첨가되는 경우, 알지네이트 수용액에 대한 염료의 용해도가 감소하는 문제점이 있을 수 있다.
- [71] 본 발명의 상기 레독스 화합물은 페로센 및 그의 유도체, 니코틴아마이드 아데닌 디뉴클레오티드(NAD), 플라빈 아데닌 디뉴클레오티드(FAD), 유비퀴논, 베타-카로틴, 폴리피롤 및 폴리티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [72] 본 발명의 상기 레독스 화합물은 알지네이트 고형분의 중량 대비 3 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [73] 한편, 본 발명에서 레독스 화합물은 유해물질 검지 시, 상기 산화/환원

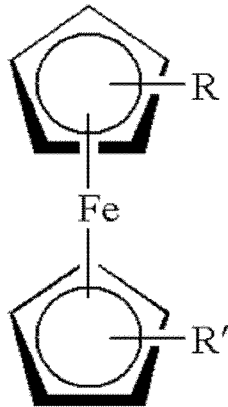
- 매개체로서, 염료 분자에 의해 생성된 H^+ 또는 OH^- 이온의 전자 전달 반응을 용이하게 하는 특성을 통해, 유해물질 검지 시간을 단축시키기 위해 도입되었다.
- [74] 상기 레독스 화합물은 알지네이트 고형분의 중량 대비 3 중량% 미만으로 포함되는 경우, 전자전달 반응의 효율성이 저하되는 문제점이 있을 수 있고, 레독스 화합물이 알지네이트 고형분의 중량 대비 15 중량% 초과하여 포함되는 경우, 전자전달 반응의 역반응이 활성화되어 색변환 또한 가역적으로 발생되어 시간이 지나면 원래의 염료색깔로 되돌아가는 문제점이 있을 수 있다.
- [75] 본 발명의 상기 기재 필름은 부직포 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 필름 및 셀룰로오스 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [76] 위에서 살펴본 바와 같이, 수용성을 보유하면서도 색 변환 염료를 포함하는 최종 필름은 다양한 환경, 즉, 다양한 온도 또는 습도 조건에서 사용할 수 있어야 한다.
- [77] 본 발명의 알지네이트는 수용성 고분자로서, 고상 필름을 형성한 후라도 하더라도 다량의 수분을 만나게 되면, 즉, 습도가 높을 경우, 용해될 가능성이 있으며, 완전히 용해되지 않더라도 고분자 필름 내에 함유된 색 변환 염료 또한 수용성이므로 상기 염료가 밖으로 유출될 가능성이 있다.
- [78] 이에, 본 발명의 상기 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층은 가교시킬 수 있고, 가교 시, 상기 필름의 가교도는 10-30%일 수 있다.
- [79] 본 발명에 따른 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층은 가교 여부에 따라 내수성 여부가 달라지는 것을 확인 한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 가교된 필름은 물에 대한 용해도가 감소됨에 따라 물속에 녹아있는 유해물질까지도 검지할 수 있는 효과가 확인되었다.
- [80] 본 발명의 상기 유해물질은 산성 기체 또는 염기성 기체일 수 있다. 예를 들어, 암모니아(NH_3), 염산(HCl), 불산(HF), 포름알데히드($HCHO$), 염소(Cl_2), 황화 수소(hydrogen sulfide), 디메틸아민(dimethyl amine), 디에틸아민(diethyl amine), 트리에틸아민(triethyl amine), 메틸아민(methyl amine), 이산화황(sulfur dioxide) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [81] 본 발명의 제2양태는, (1) 염료가 분산된 알지네이트 수용액에 기재필름을 침지시켜 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층이 코팅된 필름을 얻는 제1단계를 포함하는 상기 유해물질 검지용 필름의 제조방법을 제공한다.
- [82] 상기 알지네이트 분자량은 30,000 내지 400,000 g/mol일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 알지네이트 분자량이 50,000 내지 100,000 g/mol일 수 있다.
- [83] 본 발명의 상기 염료는 유해물질과 반응함으로써 색상 변화를 나타내는 것으로서, 브로모페놀블루(BPB), 브로모크레졸 그린(BCG), 클로로페놀 레드(CPR) 및 브로모크레졸 퍼플(BCP) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [84] 본 발명의 염료는 알지네이트 고형분의 중량 대비 5 내지 30 중량%로 포함될

수 있다.

- [85] 본 발명은 상기 제1단계 이후에 (2) 상기 제1단계에서 얻은 필름을 가교제 수용액에 침지시켜 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층의 알지네이트를 가교시키는 제2단계를 더 포함할 수 있다.
- [86] 본 발명의 상기 가교제는 CaCl_2 , MgCl_2 또는 이의 조합일 수 있고, 상기 가교제의 첨가량은 알지네이트의 분자량 및/또는 원하는 가교도에 따라 조절할 수 있다.
- [87] 본 발명의 상기 제2단계를 수행하여 제조된 필름의 가교도는 10-30%일 수 있다. 이때, 가교도는 알지네이트의 분자량 및/또는 가교제의 첨가량을 조절하여 제어할 수 있다.
- [88] 본 발명의 상기 제1단계에서 염료가 분산된 알지네이트 수용액은 레독스 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [89] 상기 제1단계에서 사용가능한 레독스 화합물은 상기 유해물질 검지용 필름에서 설명한 바와 같다.
- [90] 본 발명의 상기 레독스 화합물은 알지네이트 고형분의 중량 대비 3 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [91] 본 발명의 상기 기재 필름은 상기 유해물질 검지용 필름에서 설명한 바와 같다.
- [92] 본 발명의 상기 제1단계에서, 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층 코팅 시, 침지 시간은 30 내지 60 초로 수행될 수 있다.
- [93] 본 발명의 제3양태는, 제1양태에 따른 상기 유해물질 검지용 필름을 포함하는, 유해물질 검지 센서를 제공한다.
- [94] 본 발명의 상기 유해물질 검지 센서는 100 ppm 이하, 예를 들어, 10 ppm 이하의 유해물질을 검출할 수 있다.
- [95] 본 발명의 상기 유해물질 검지 센서는 20초 이내, 예를 들어, 10 초 또는 5초 이내로 유해물질을 검출할 수 있다.
- [96] 본 발명의 제4양태는, 제4양태에 따른 유해물질 검지 센서를 유해물질 누출 가능성이 있는 기기 및 장소 주변에 위치시켜 상기 유해물질 검지 센서의 변색을 관찰하는 단계를 포함하는, 유해물질의 누출을 검지하는 방법을 제공한다.
- [97] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [98] **실시예 1: 유해물질 검지용 필름의 제조-1**
- [99] (1) 단계 1: 염료가 분산된 알지네이트 수용액의 제조
- [100] 알긴산 나트륨(분자량 = 100,000(중량평균 분자량, Mw)) 고형분의 중량(1 g)을 증류수(99 ml)에 덩어리가 생기지 않도록 천천히 첨가하였다. 상기 고형분의

[113] [화학식 2]

[114]



[115] 상기 화학식 2에서,

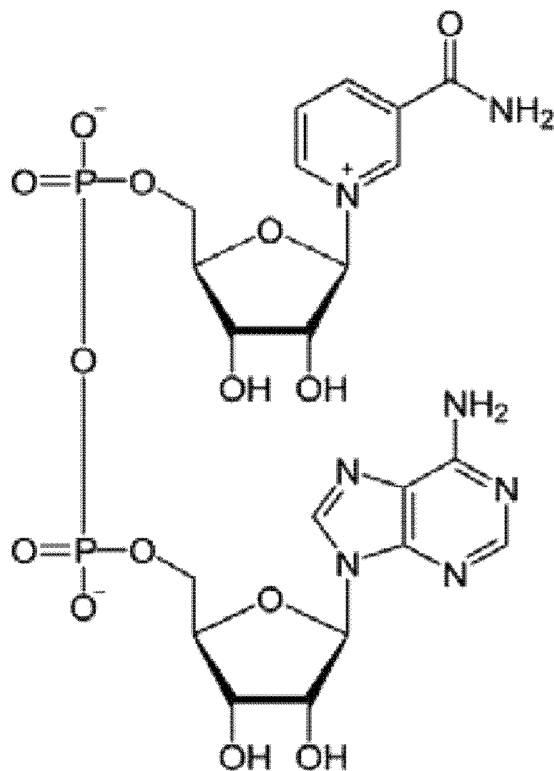
[116] 상기 R은 알코올의 아릴 또는 벤질 유도체이다.

[117] 실시예 5: 유해물질 검지용 필름의 제조-5

[118] 페로센 대신 하기 화학식 3으로 표시되는 니코틴아마이드 아데닌 디뉴클레오타이드(NAD)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여, 유해물질 검지용 필름을 제조하였다.

[119] [화학식 3]

[120]

[121] 실시예 6: 유해물질 검지용 필름의 제조-6

[122] 브로모페놀 블루 함량이 알긴산 나트륨 고형분의 중량 대비 5 wt%인 대신 30 wt%인 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여, 유해물질 검지용 필름을 제조하였다.

[123] 실험예 1: 시간에 따른 유해물질 검지용 필름의 색 변화 관찰-1

- [124] 실시예 1, 3 및 4에서 제조된 필름을 염산(hydrochloride vapor, 10 ppm)에 노출시킨 후, 시간에 따라, 상기 필름의 색 변화를 관찰하였다.
- [125] 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.
- [126] 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(도 1a 참조)에서 제조된 필름은 20초 이후에야 육안으로 관찰이 가능한 반면, 실시예 3(도 1b 참조) 및 4(도 1c 참조)에서 제조된 필름은 산에 노출 후 5초 이내에 색 변화가 확인되었다.
- [127] 실험예 2: 시간에 따른 유해물질 검지용 필름의 색 변화 관찰-2
- [128] 상기 실시예 1, 3 및 4에서 제조된 필름을 암모니아 증기(ammonia vapor, 50 ppm)에 노출시킨 후, 시간에 따라, 상기 필름의 색 변화를 관찰하였다.
- [129] 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.
- [130] 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(도 2a 참조)에서 제조된 필름의 경우, 육안으로 관찰이 어려운 반면에, 실시예 3(도 2b 참조) 및 4(도 2c 참조)에서 제조된 필름은 염기에 노출 후, 5초 이내에 색 변화가 확인되었다.
- [131] 실험예 3: 가교 반응 유무에 따른 내수성 확인
- [132] CaCl_2 수용액을 이용한 가교 반응이 필름의 내수성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 2의 필름을 각각 상온의 물에 1 분간 동시에 담근 후, 이를 꺼내어 육안으로 관찰하였다.
- [133] 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다.
- [134] 도 3에 나타낸 바와 같이, 가교 반응을 거치지 않은 실시예 1의 필름(도 3a 참조)의 경우, 유해물질 검지 시, 색 변화는 확인되었으나, 물에 용해되어 나오는 것을 확인할 수 있는 반면, 실시예 2의 알지네이트의 가교 반응이 수행된 필름(도 3b 참조)의 경우에는 알지네이트의 가교로 인한 물에 대한 용해도의 감소로 인해 시료 손상이 거의 없는 것으로 확인하였다.
- [135]

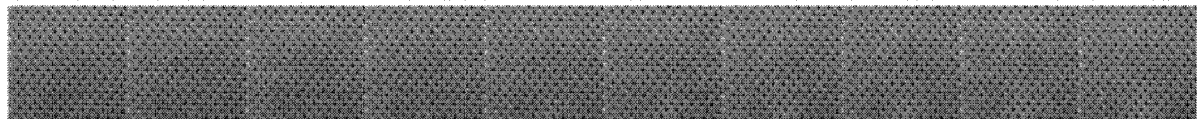
청구범위

- [청구항 1] (a) 기재 필름층; 및
(b) 상기 기재 필름층의 적어도 일면에 코팅되는, 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층;을 포함하는 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 염료는 유해물질과 반응함으로써 색상 변화를 나타내는 것인,
유해물질 검지용 필름.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 염료는 브로모페놀블루(BPB), 브로모크레졸 그린(BCG), 클로로페놀 레드(CPR), 브로모크레졸 퍼플(BCP) 및 메타크레졸 퍼플(mCP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 염료는 알지네이트 고형분의 중량 대비 5 내지 30 중량%로 포함되는 것인, 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 유해물질 검지용 필름은 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층에 레독스 화합물을 더 포함하는 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 레독스 화합물은 페로센 및 그의 유도체, 니코틴아마이드 아데닌 디뉴클레오티드(NAD), 플라빈 아데닌 디뉴클레오티드(FAD), 유비퀴논, 베타-카로틴, 폴리피롤 및 폴리티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,
상기 레독스 화합물은 알지네이트 고형분의 중량 대비 3 내지 15 중량%로 포함되는 것인, 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 기재 필름은 부직포 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 필름 및 셀룰로오스 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층은 가교된 것인, 유해물질 검지용 필름.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 유해물질은 암모니아(NH_3), 염산(HCl), 불산(HF), 포름알데히드(HCHO), 염소(Cl_2), 황화 수소(hydrogen sulfide), 디메틸아민(dimethyl amine), 디에틸아민(diethyl amine),

트리에틸아민(triethyl amine), 메틸아민(methyl amine), 이산화황(sulfur dioxide) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 유해물질 검지용 필름.

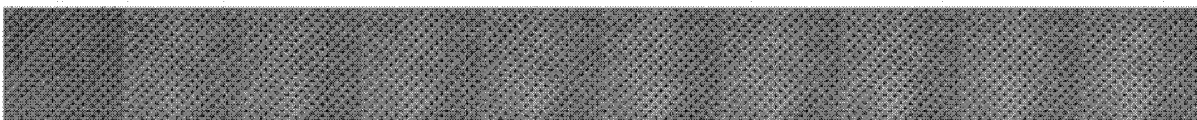
- [청구항 11] (1) 염료가 분산된 알지네이트 수용액에 기재필름을 침지시켜, 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층이 코팅된 필름을 얻는 제1단계를 포함하는 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 유해물질 검지용 필름의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 제1단계 이후에, (2) 상기 제1단계에서 얻은 필름을 가교제 수용액에 침지시켜 염료가 분산된 알지네이트 매트릭스층의 알지네이트를 가교시키는 제2단계를 더 포함하는 것인, 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 가교제는 CaCl_2 , MgCl_2 또는 이의 조합인, 제조방법.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,
상기 제1단계의 염료가 분산된 알지네이트 수용액에 레독스 화합물을 더 포함하는 것인, 제조방법.
- [청구항 15] 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 유해물질 검지용 필름을 포함하는, 유해물질 검지 센서.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서,
상기 유해물질 검지 센서는 100 ppm 이하의 유해물질을 검출할 수 있는 것인, 유해물질 검지 센서.
- [청구항 17] 제 15 항에 있어서,
상기 유해물질 검지 센서는 20초 이내로 유해물질을 검출할 수 있는 것인, 유해물질 검지 센서.
- [청구항 18] 제 15 항의 유해물질 검지 센서를 유해물질 누출 가능성이 있는 기기 및 장소 주변에 위치시켜 상기 유해물질 검지 센서의 변색을 관찰하는 단계를 포함하는, 유해물질의 누출을 검지하는 방법.

[도1a]



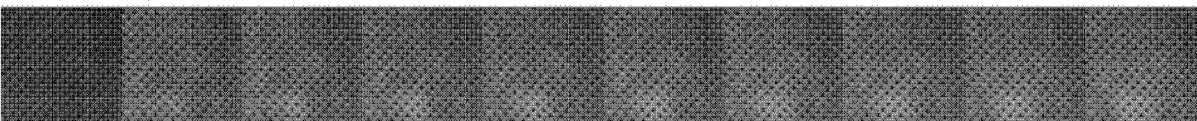
Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

[도1b]



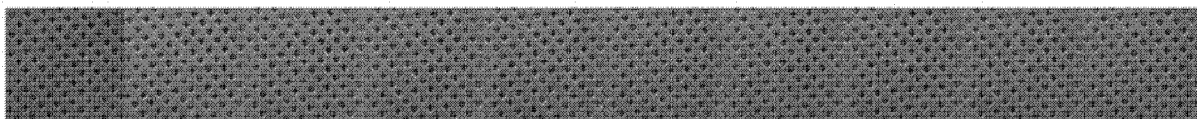
Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

[도1c]



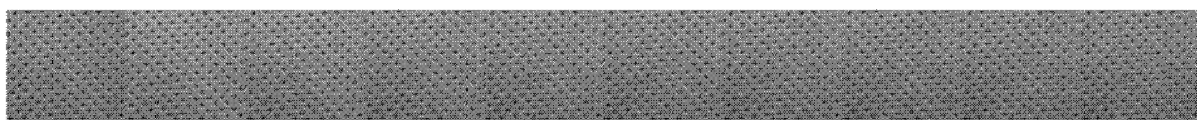
Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

[도2a]



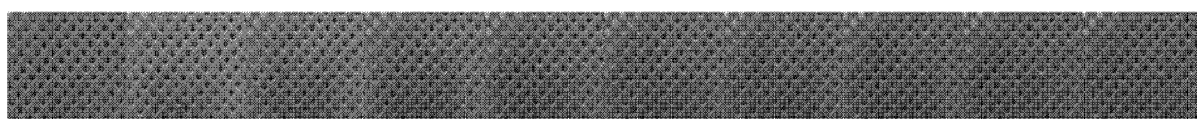
Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

[도2b]



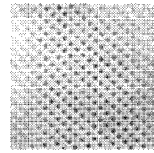
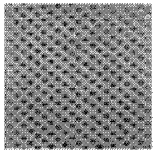
Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

[도2c]



Empty	After 5sec	After 10sec	After 15sec	After 20sec	After 25sec	After 30sec	After 35sec	After 40sec	After 45sec
-------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

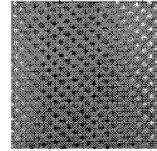
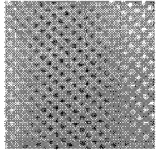
[도3a]



알지네이트 + BPB
(가교처리 X)

Washing 후

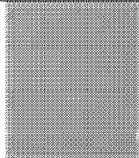
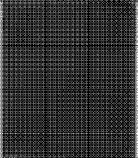
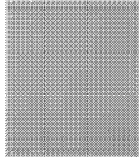
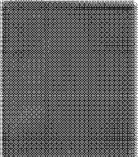
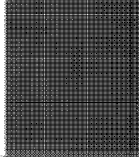
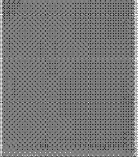
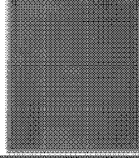
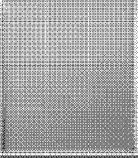
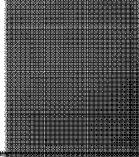
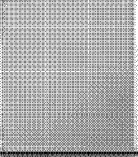
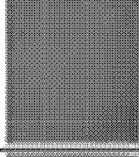
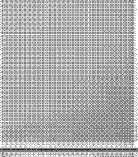
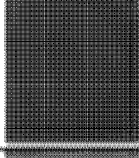
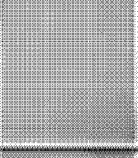
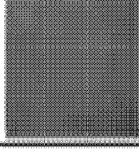
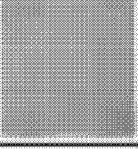
[도3b]



알지네이트 + BPB
(가교처리 O)

Washing 후

[도4]

가스	염료	노출 전		노출 후	
암모니아	브로모페놀 블루(BPB)				
	브로모크레졸 그린(BCG)				
불산	브로모페놀 블루(BPB)				
	브로모크레졸 그린(BCG)				
염산	브로모페놀 블루(BPB)				
	브로모크레졸 그린(BCG)				
포름알데히드	브로모크레졸 퍼플(BCP)				
	클로로페놀 레드(CPR)				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/008309**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01N 21/78(2006.01)i, C09B 67/02(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)

G01N 21/78; G01N 31/22; B82B 3/00; G01N 33/18; G01N 1/10; C12Q 1/26; C12M 1/40; C02F 1/00; C09B 67/02

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: base film layer, dye, alginate, matrix layer, harmful material, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-160724 A (KDK CORP.) 19 June 1998 See paragraphs [0014]-[0030] and figure 1.	1-4,8-13,15-18
Y		5-7,14
Y	JP 2005-118014 A (ARKRAY INC.) 12 May 2005 See paragraphs [0010]-[0021], [0043]-[0050] and figures 1-6.	5-7,14
A	JP 2003-004723 A (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) 08 January 2003 See paragraphs [0022]-[0044] and figures 1-4.	1-18
A	KR 10-2013-0094991 A (DONGGUK UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 27 August 2013 See paragraphs [0017]-[0031], [0042]-[0052] and figures 1-3.	1-18
A	KR 10-2011-0065231 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 June 2011 See paragraphs [0014]-[0026], [0028]-[0051] and figures 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 NOVEMBER 2016 (04.11.2016)

Date of mailing of the international search report

04 NOVEMBER 2016 (04.11.2016)

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/KR2016/008309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-160724 A	19/06/1998	NONE	
JP 2005-118014 A	12/05/2005	NONE	
JP 2003-004723 A	08/01/2003	JP 4045780 B2	13/02/2008
KR 10-2013-0094991 A	27/08/2013	KR 10-1451330 B1	15/10/2014
KR 10-2011-0065231 A	15/06/2011	KR 10-1190290 B1	12/10/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 21/78(2006.01)i, C09B 67/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 21/78; G01N 31/22; B82B 3/00; G01N 33/18; G01N 1/10; C12Q 1/26; C12M 1/40; C02F 1/00; C09B 67/02

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: 기재 필름층, 염료, 알지네이트, 매트릭스층, 유해물질, 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 10-160724 A (KDK CORP.) 1998.06.19 단락 [0014]-[0030] 및 도면 1 참조.	1-4, 8-13, 15-18
Y		5-7, 14
Y	JP 2005-118014 A (ARKRAY INC.) 2005.05.12 단락 [0010]-[0021], [0043]-[0050] 및 도면 1-6 참조.	5-7, 14
A	JP 2003-004723 A (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) 2003.01.08 단락 [0022]-[0044] 및 도면 1-4 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0094991 A (동국대학교 산학협력단) 2013.08.27 단락 [0017]-[0031], [0042]-[0052] 및 도면 1-3 참조.	1-18
A	KR 10-2011-0065231 A (한국과학기술원) 2011.06.15 단락 [0014]-[0026], [0028]-[0051] 및 도면 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 11월 04일 (04.11.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 11월 04일 (04.11.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-160724 A	1998/06/19	없음	
JP 2005-118014 A	2005/05/12	없음	
JP 2003-004723 A	2003/01/08	JP 4045780 B2	2008/02/13
KR 10-2013-0094991 A	2013/08/27	KR 10-1451330 B1	2014/10/15
KR 10-2011-0065231 A	2011/06/15	KR 10-1190290 B1	2012/10/12