(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 2 월 3 일 (03.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/025364 A1

(51) 국제특허분류:
D01D 5/34 (2006.01) *D01F 8/18* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/018359

(22) 국제출원일: 2020 년 12 월 15 일 (15.12.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0094629 2020 년 7 월 29 일 (29.07.2020) KR

(71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (**CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS**) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: **송정일 (SONG, Jung-il)**; 51475 경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22, Gyeongsangnam-do (KR). **치트쿠르나가 쿠마르 (CHITKUR, Naga-kumar)**; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, 85802, Gyeongsangnam-do (KR). **무추코타나렌드라 프라바카 (MUCHUKOTA, Narendra-prabhakar)**; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, 85802, Gyeongsangnam-do (KR). **이동우 (LEE, Dong-woo)**; 50861 경상남도 김해시 진영읍 진산대로 59, 102-2402, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 남촌 (NAMCHON PATENT & LAW FIRM)**; 51395 경상남도 창원시 의창구 창원대로18번길 46, 717호, Gyeongsangnam-do (KR).

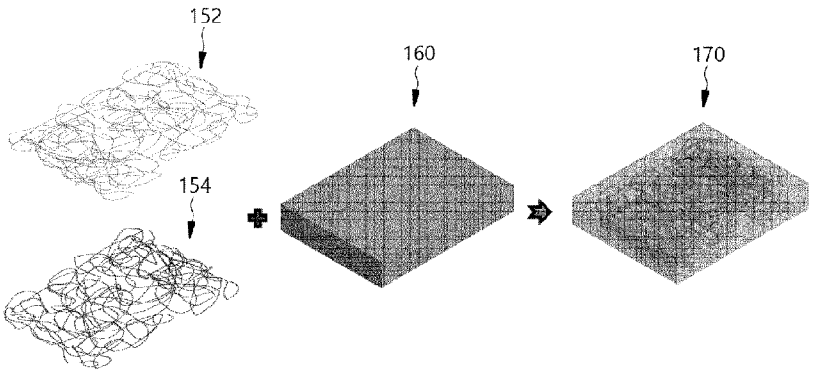
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 제21조(3))

(54) **Title:** SELF-HEALABLE COMPOSITE MATERIAL COMPRISING PLURALITY OF TYPES OF NANOFIBERS WITH SELF-HEALABLE CORE-SHELL STRUCTURE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 자가 회복용 코어-쉘 구조의 복수 종의 나노 섬유들을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법



(57) **Abstract:** A self-healable composite material is provided. The self-healable composite material comprises: nanofibers for healing comprising a healing agent core containing a healing agent and a shell for healing enclosing the healing agent core; nanofibers for curing comprising a curing agent core containing a curing agent and a shell for curing enclosing the curing agent core; and a composite containing the nanofibers for healing and the nanofibers for curing. The shell for healing and the shell for curing contain a substance in which polyvinylidene fluoride and thermoplastic starch are linked by a cross-linking agent.

(57) **요약서:** 자가 회복 가능한 복합재료가 제공된다. 이 자가 회복 가능한 복합재료는 치유제를 포함하는 치유제 코어 및 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 쉘로 구성되는 치유용 나노 섬유, 경화제를 포함하는 경화제 코어 및 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 쉘을 포함하는 경화용 나노 섬유, 및 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 함유하는 복합체를 포함한다. 치유용 쉘 및 경화용 쉘은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 물질을 포함한다.

WO 2022/025364 A1

명세서

발명의 명칭: 자가 회복용 코어-쉘 구조의 복수 종의 나노 섬유들을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더 구체적으로 자가 회복용 코어-쉘 구조의 복수 종의 나노 섬유들을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 복합재료는 둘 이상 복수의 이종 재료를 서로 조합하여 형성한 재료로써, 금속재료에 비하여 비강도, 비강성이 우수하여 광범위한 산업 분야에서 널리 사용되고 있다.

[3] 특히, 자동차 산업과 항공기 산업에서는 연비의 향상을 위해서 금속 부품을 복합재료로 대체하고자 하는 움직임이 활발하지만, 복합재료 특유의 낮은 내충격성, 피로 수명과 높은 인화성이 운송 수단에 적용하여 사용하는 데 대하여 한계로 지적되고 있다.

[4] 더욱이, 복합재료의 미시적인 손상은 안전 계수를 떨어뜨리는 원인이 되지만, 발견이 어렵고 수리의 한계가 존재한다. 이로 인해 부품의 잦은 교체가 요구되어, 운용 비용의 상승이 초래되었다.

[5] 이에 따라, 종래에는 복합재료 내부의 미시적인 미세 균열을 자체적으로 수리하여 사용 수명을 연장하고자 하는 다양한 기술이 제공되고 있다. 특히, 디사이클로펜타디엔(DiCycloPentaDiene : DCPD)과 같은 접착 물질이 내장된 마이크로(micro) 크기의 캡슐(capsule)들을 해당 복합재료에 함께 함유하여 제조함으로써, 균열과 같은 미시적인 손상이 발생하였을 때, 접착 물질을 포함하는 캡슐들이 파괴되면서, 그 내부에 내장된 치유제(접착 물질)가 해당 균열 부위로 스며들어 경화되도록 하여 자가 회복되도록 한 다양한 기술들이 제시되고 있다. 이에 대하여는 국내공개특허 제10-2008-0035511호, 국내등록특허 제10-1786108호, 국내등록특허 제10-0963467호, 미국등록특허 US 6,158,330 등에 제시되고 있는 바와 같다.

[6] 하지만, 전술된 캡슐 방식의 자가 회복 기술은 캡슐이 복합재료의 전체 부위에 균일하게 분포되지 않고 어느 한 부위에만 집중적으로 모여 있거나, 혹은 일부 부위에는 캡슐이 존재하지 않는 현상 등이 발생하여, 자가 회복의 효과에 대한 신뢰성이 낮다는 단점이 있었다.

[7] 특히, 표피 측 부위의 균열과 같이 상대적으로 손상에 따른 피해가 약한 부위가 아니라 제품 내부의 중요 부위에 대한 균열이나 손상이 발생하였을 때, 이의 회복이 이루어지지 않을 경우에는 해당 제품의 파손 우려가 발생할 수 있다.

[8] 또한, 전술된 종래 캡슐 방식의 자가 회복 기술은 크랙(crack)에 의한 캡슐의

파괴가 이루어져 이 캡슐 내의 치유제가 흘러나온다 하더라도, 캡슐이 마이크로 크기임을 고려할 때, 그 내부의 치유제가 크랙의 전체를 회복할 정도로 충분한 양이 아닌 극미량이기 때문에 충분한 회복 성능을 얻기가 어렵다는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 복합체에 손상이 발생할 경우, 이를 스스로 회복할 수 있도록 함과 동시에 손상 부위에 대한 자가 회복이 원활히 이루어질 수 있도록 하는 새로운 형태를 갖는 자가 회복 가능한 복합재료를 제공하는 데 있다.

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 복합체에 손상이 발생할 경우, 이를 스스로 회복할 수 있도록 함과 동시에 손상 부위에 대한 자가 회복이 원활히 이루어질 수 있도록 하는 새로운 형태를 갖는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[12] 상기한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 자가 회복 가능한 복합재료를 제공한다. 이 자가 회복 가능한 복합재료는 치유제를 포함하는 치유제 코어 및 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 쉘로 구성되는 치유용 나노 섬유, 경화제를 포함하는 경화제 코어 및 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 쉘을 포함하는 경화용 나노 섬유, 및 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 함유하는 복합체를 포함할 수 있다. 치유용 쉘 및 경화용 쉘은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 물질을 포함할 수 있다.

[13] 가교제는 글루타르알데히드일 수 있다.

[14] 치유제는 비닐 에스터일 수 있다.

[15] 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드일 수 있다.

[16] 복합체는 비닐 에스터 패널일 수 있다. 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유할 수 있다.

[17] 또한, 상기한 다른 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 쉘 물질을 형성하는 것, 치유제와 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 치유용 나노 섬유를 형성하는 것, 경화제와 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 경화용 나노 섬유를 형성하는 것, 치유용 나노 섬유로 치유용 매트를 형성하고, 그리고 경화용 나노 섬유로 경화용 매트를 형성하는 것, 및 복합체에 치유용 매트 및 경화용 매트를 함유시키는 것을 포함할 수 있다.

[18] 쉘 물질을 형성하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것, 열가소성 전분을 형성하는 것 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가하는 것을 포함할 수 있다.

[19] 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것은 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것일 수 있다. 열가소성 전분을 형성하는 것은 탈이온수, 글리세롤 및 전분을 혼합 및 건조하는 것일 수 있다.

[20] 가교제는 글루타르알데히드일 수 있다.

[21] 치유제는 비닐 에스터일 수 있다.

[22] 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드일 수 있다.

[23] 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 형성하는 것은 전기 방사법을 이용할 수 있다.

[24] 복합체는 비닐 에스터 패널일 수 있다. 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유할 수 있다.

발명의 효과

[25] 상술한 바와 같이, 본 발명의 과제의 해결 수단에 따르면 자가 회복 가능한 복합재료는 자가 회복용 코어(core)-쉘(shell) 구조의 복수 종인 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 포함함으로써, 복합재료에 크랙 뿐만 아니라 파손을 야기할 수 있을 정도의 충격이 발생하는 경우에도, 이를 스스로 회복할 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상될 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료가 제공될 수 있다.

[26] 또한, 본 발명의 과제의 해결 수단에 따르면 자가 회복 가능한 복합재료는 자가 회복용 코어-쉘 구조의 복수 종인 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 포함하도록 제조됨으로써, 복합재료에 크랙 뿐만 아니라 파손을 야기할 수 있을 정도의 충격이 발생하는 경우에도, 이를 스스로 회복할 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상될 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[27] 이에 더하여, 본 발명의 과제의 해결 수단에 따르면 자가 회복 가능한 복합재료는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 분자 구조를 갖는 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유의 쉘을 포함함으로써, 우수한 기계적 특성을 가지고, 생분해 가능하고, 친환경적이고, 제조 비용이 싸고, 사실상 소수성을 가지고, 그리고 자가 회복 가능한 나노 섬유들에 요구되는 결정성을 가질 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상되며, 생분해 가능하며, 친환경적이며, 제조 비용이 싸며, 그리고 소수성을 가질 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 설명하기 위한 블록 순서도이다.

[29] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 쉘 물질의 분자 구조도이다.

[30] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-쉘 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치를 설명하기 위한 구성도이다.

[31] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-쉘 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치의 일부 구성을 설명하기 위한 구성도이다.

[32] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-쉘 구조의 나노 섬유에 대한 주사 전자 현미경 사진이다.

[33] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법의 일부를 설명하기 위한 입체도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[34] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면들과 함께 상세하게 후술 되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[35] 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 따라서, 동일한 참조 부호 또는 유사한 참조 부호들은 해당 도면에서 언급 또는 설명되지 않았더라도, 다른 도면을 참조하여 설명될 수 있다. 또한, 참조 부호가 표시되지 않았더라도, 다른 도면들을 참조하여 설명될 수 있다.

[36] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 장치는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 장치의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 또한, 바람직한 실시예에 따른 것이기 때문에, 설명의 순서에 따라 제시되는 참조 부호는 그 순서에 반드시 한정되지는 않는다. 이에 더하여, 본 명세서에서, 어떤 막이 다른 막 또는 기판 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 막 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 막이 개재될 수도 있다는 것을 의미한다.

[37] 하나의 구성 요소(element)가 다른 구성 요소와 '접속된(connected to)' 또는 '결합한(coupled to)'이라고 지칭되는 것은, 다른 구성 요소와 직접적으로 연결된 또는 결합한 경우, 또는 중간에 다른 구성 요소를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 하나의 구성 요소가 다른 구성 요소와 '직접적으로 접속된(directly connected to)' 또는 '직접적으로 결합한(directly coupled to)'으로 지칭되는 것은 중간에 다른 구성 요소를 개재하지 않은 것을 나타낸다. '및/또는'은 언급된 아이템(item)들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[38] 공간적으로 상대적인 용어인 '아래(below)', '밑(beneath)', '하부(lower)', '위(above)', '상부(upper)' 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 장치 또는 구성 요소들과 다른 장치 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작 시 장치의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 장치를 뒤집을 경우, 다른 장치의 '아래(below)' 또는 '밑(beneath)'으로 기술된 장치는 다른 장치의 '위(above)'에 놓일 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 '아래'는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 장치는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[39] 또한, 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서, 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 예를 들면, 직각으로 도시된 식각 영역은 라운드지거나(rounded) 소정 곡률을 가지는 형태일 수 있다. 따라서, 도면에서 예시된 영역들은 개략적인 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 장치의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다.

[40] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 설명하기 위한 블록 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 쉘 물질의 분자 구조도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-쉘 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치를 설명하기 위한 구성도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-쉘 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치의 일부 구성을 설명하기 위한 구성도이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-쉘 구조의 나노 섬유에 대한 주사 전자 현미경 사진이고, 그리고 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법의 일부를 설명하기 위한 입체도이다.

[41] 도 1 내지 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료(170)의 제조 방법은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PolyVinyliDene Fluoride : PVDF)와 열가소성 전분(ThermoPlastic Starch : TPS)이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 쉘 물질을 형성(S110)하는 것, 치유제와 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 치유용 나노 섬유를 형성(S120)하는 것, 경화제와 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 경화용 나노 섬유를 형성(S130)하는 것, 치유용 나노 섬유로 치유용 매트(152)를 형성하고, 그리고 경화용 나노 섬유로 경화용 매트(154)를 형성하는 것, 및 복합체(160)에 치유용 매트 및 경화용 매트를 함유시켜 자가 회복 가능한 복합재료(170)를 형성(S140)하는 것을 포함할 수 있다.

[42] 쉘 물질을 형성(S110)하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것, 열가소성 전분을 형성하는 것 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가하는 것을 포함할 수 있다.

[43] 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드의 용매로 1 : 4 중량비의 아세톤(acetone)과 디메틸포름아미드(DeMethylFormamide : DMF) 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것일 수 있다. 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것은 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 첨가한 후, 90℃에서 6시간 동안 교반하는 것일 수 있다. 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액은 18wt%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 농도를 가질 수 있다.

[44] 열가소성 전분을 형성하는 것은 탈이온수(DeIonized water : DI water), 글리세롤(glycerol) 및 전분을 혼합 및 건조하는 것일 수 있다. 탈이온수, 글리세롤 및 전분을 혼합 및 건조하는 것은 탈이온수에 글리세롤 및 전분을 첨가한 후, 80℃에서 10분 동안 교반하고, 이를 건조하는 것일 수 있다. 이에 따라, 열가소성 전분 분말이 얻어질 수 있다.

[45] 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가한 후, 60℃에서 6시간 동안 교반하는 것일 수 있다. 이에 따라, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 쉘 물질이 형성(S110)될 수 있다. 가교제는 글루타르알데히드(glutaraldehyde)일 수 있다.

[46] 치유제와 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 치유용 나노 섬유를 형성(S120)하는 것은 전기 방사(electrospining)법을 이용할 수 있다. 치유제는 비닐 에스터(Vinyl Ester : VE)일 수 있다.

[47] 경화제와 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 경화용 나노 섬유를 형성(S130)하는 것은 전기 방사법을 이용할 수 있다. 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드(Methyl Ethyl Ketone Peroxide : MEKP)일 수 있다.

[48] 전기 방사법을 이용하는 전기 방사 장치는 코어 물질 주입부(110), 쉘 물질

주입부(120), 전기 방사부(130) 및 수집부(140)로 구성될 수 있다.

[49] 코어 물질 주입부(110)는 치유용 나노 섬유 또는 경화용 나노 섬유의 코어(150C)를 각각 형성하는 물질인 비닐 에스터 또는 메틸 에틸 케톤 페록사이드를 전기 방사부(130)로 공급할 수 있다.

[50] 쉘 물질 주입부(120)는 치유용 나노 섬유 또는 경화용 나노 섬유의 쉘(150S)을 형성하는 물질인 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액을 전기 방사부(130)로 공급할 수 있다.

[51] 전기 방사부(130)는 동축 노즐(co-axial nozzle)을 포함할 수 있다. 동축 노들은 코어(150C)-쉘(150S) 구조의 나노 섬유(150)를 방사하는 역할을 수행할 수 있다.

[52] 수집부(140)는 드럼(drum) 형태를 가질 수 있다. 수집부(140)는 전기 방사부(130)에서 형성된 코어(150C)-쉘(1560S) 구조의 나노 섬유(150)를 수집하는 역할을 수행할 수 있다.

[53] 전기 방사부(130)와 접지된 수집부(140) 사이에 전압(V)이 인가되면, 치유제 또는 경화제인 코어 물질 및 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액인 쉘 물질이 대전되어 수집부(140)의 드럼 상으로 전기 방사부(130)의 동축 노즐을 통해 코어(150C)-쉘(150S) 구조의 나노 섬유(150)로 방사될 수 있다. 도 5는 전기 방사 장치에 의해 형성된 코어(150C)-쉘(150S) 구조의 나노 섬유(150)에 대한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope : SEM) 사진이다.

[54] 이에 따라, 치유제 코어 및 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 쉘로 구성되는 치유용 나노 섬유 및 경화제 코어 및 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 쉘로 구성되는 경화용 나노 섬유들이 형성될 수 있다.

[55] 치유용 나노 섬유로 치유용 매트(mat)(152)를 형성하는 것은 전기 방사 장치에 의해 형성된 치유용 나노 섬유를 매트 형태로 만드는 것일 수 있다. 그리고 경화용 나노 섬유로 경화용 매트(154)를 형성하는 것은 전기 방사 장치에 의해 형성된 치유용 나노 섬유를 매트 형태로 만드는 것일 수 있다.

[56] 복합체(160)에 치유용 매트(152) 및 경화용 매트(154)를 함유시켜 자가 회복 가능한 복합재료(170)를 형성(S140)하는 것은 복합체(160)를 구성하는 물질 내에 치유용 매트(152) 및 경화용 매트(154)를 넣고 굳히는 것일 수 있다. 이에 따라, 치유용 매트(152) 및 경화용 매트(154)를 함유하는 자가 회복 가능한 복합재료(170)가 제조될 수 있다. 복합체(160)는 비닐 에스터 패널(panel)일 수 있다. 이에 따라, 자가 회복용 코어(150C)-쉘(150S) 구조의 복수 종의 나노 섬유들(150)을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료(170)가 제공될 수 있다.

[57] 복합체(160)는 천연 나노 섬유를 더 함유할 수 있다. 이는 자가 회복 가능한 복합재료(170)의 강도를 높이기 위한 것일 수 있다. 하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 복합체(160)는 자가 회복 가능한 복합재료(170)의 강도를 높이기 위한 다른 물질을 더 함유할 수도 있다.

[58] 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료는 자가 회복용 코어-쉘

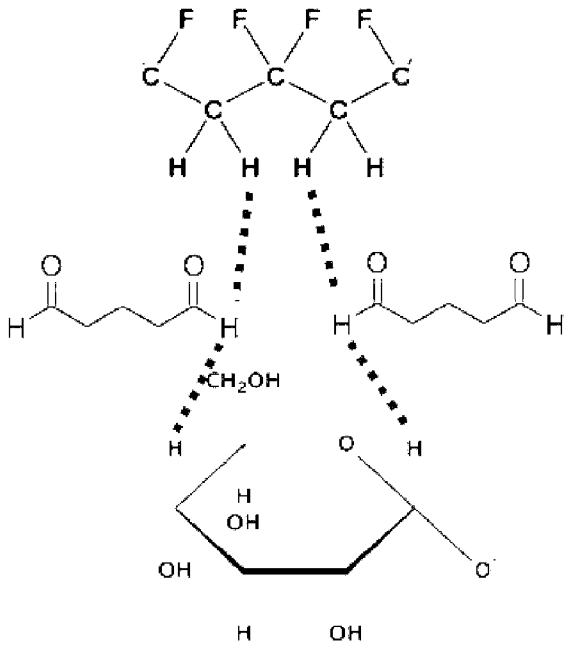
구조의 복수 종인 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 포함하도록 제조됨으로써, 복합재료에 크랙 뿐만 아니라 파손을 야기할 수 있을 정도의 충격이 발생하는 경우에도, 이를 스스로 회복할 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상될 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[59] 이상, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

[청구항 1] 치유제를 포함하는 치유제 코어 및 상기 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 쉘로 구성되는 치유용 나노 섬유;
경화제를 포함하는 경화제 코어 및 상기 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 쉘을 포함하는 경화용 나노 섬유; 및
상기 치유용 나노 섬유 및 상기 경화용 나노 섬유를 함유하는 복합체를 포함하되,
상기 치유제 쉘 및 상기 경화용 쉘은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 물질을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 가교제는 글루타르알데히드이고, 그리고
상기 치유제 쉘 및 상기 경화용 쉘은 아래의 분자 구조를 갖는 자가 회복 가능한 복합재료.



[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 치유제는 비닐 에스터인 자가 회복 가능한 복합재료.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드인 자가 회복 가능한 복합재료.

[청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 복합체는 비닐 에스터 패널인 자가 회복 가능한 복합재료.

[청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유하는 자가 회복 가능한 복합재료.

[청구항 7] 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된

용액 상태의 쉘 물질을 형성하는 것;
치유제와 상기 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 치유용 나노 섬유를 형성하는 것;
경화제와 상기 쉘 물질을 이용하여 코어-쉘 구조의 경화용 나노 섬유를 형성하는 것;
상기 치유용 나노 섬유로 치유용 매트를 형성하고, 그리고 상기 경화용 나노 섬유로 경화용 매트를 형성하는 것; 및
복합체에 상기 치유용 매트 및 상기 경화용 매트를 함유시키는 것을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 쉘 물질을 형성하는 것은:
폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것;
열가소성 전분을 형성하는 것; 및
상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 상기 열가소성 전분 및 상기 가교제를 첨가하는 것을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것은 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 10] 제 8항에 있어서,
상기 열가소성 전분을 형성하는 것은 탈이온수, 글리세롤 및 전분을 혼합 및 건조하는 것인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 11] 제 7항에 있어서,
상기 가교제는 글루타르알데히드인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 12] 제 7항에 있어서,
상기 치유제는 비닐 에스터인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 13] 제 7항에 있어서,
상기 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

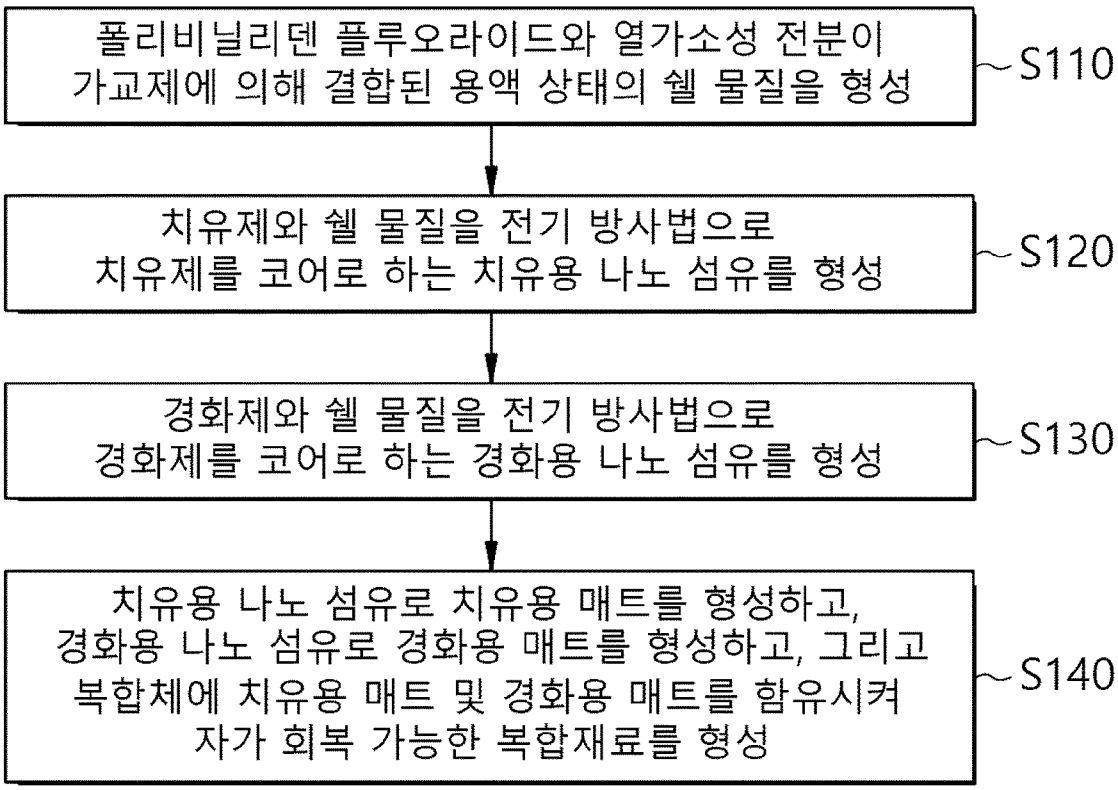
[청구항 14] 제 7항에 있어서,
상기 치유용 나노 섬유 및 상기 경화용 나노 섬유를 형성하는 것은 전기 방사법을 이용하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

[청구항 15] 제 7항에 있어서,
상기 복합체는 비닐 에스터 패널인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

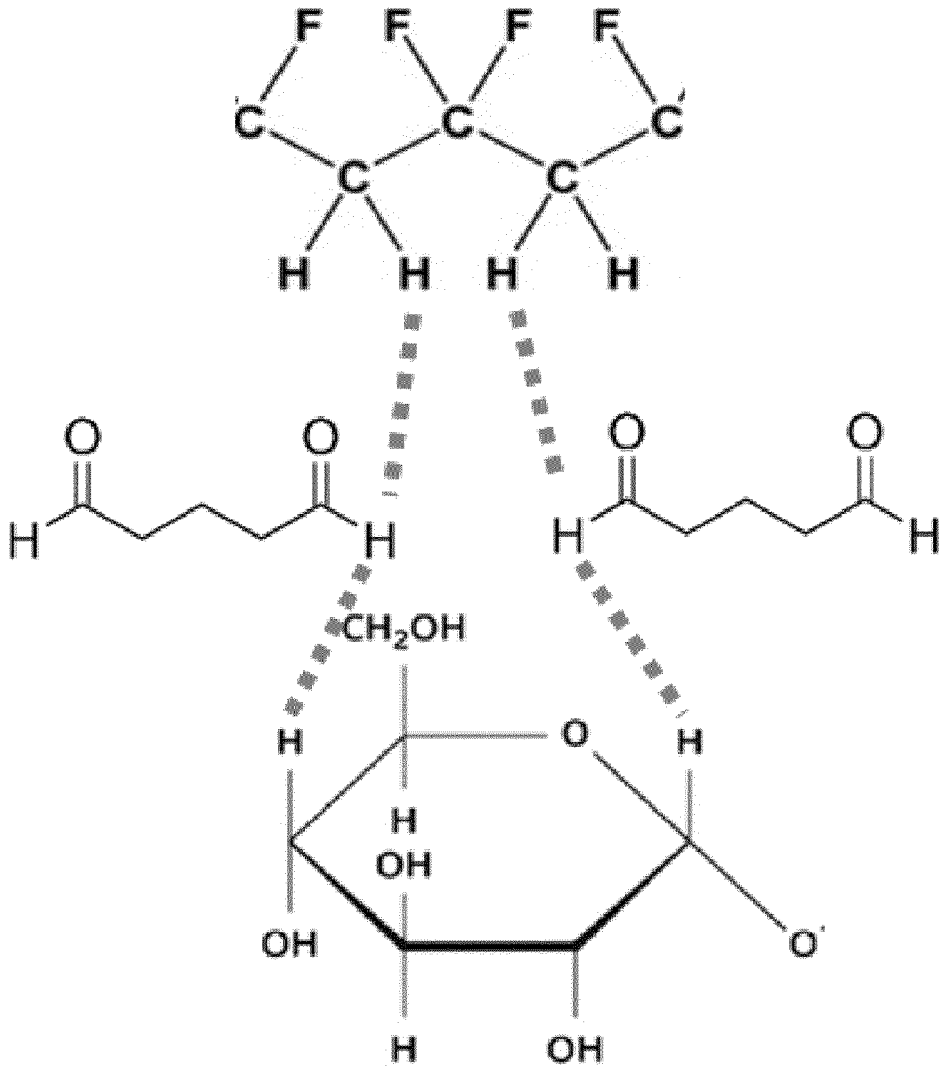
[청구항 16] 제 7항에 있어서,

상기 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

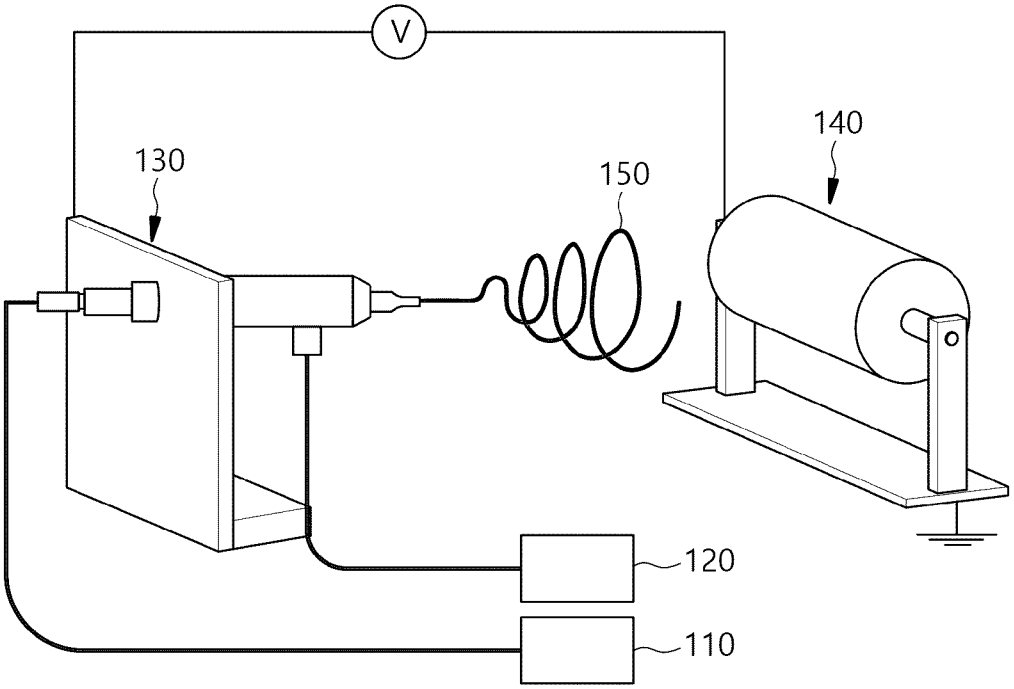
[도1]


폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 쉘 물질을 형성
S110
치유제와 쉘 물질을 전기 방사법으로 치유제를 코어로 하는 치유용 나노 섬유를 형성
S120
경화제와 쉘 물질을 전기 방사법으로 경화제를 코어로 하는 경화용 나노 섬유를 형성
S130
치유용 나노 섬유로 치유용 매트를 형성하고, 경화용 나노 섬유로 경화용 매트를 형성하고, 그리고 복합체에 치유용 매트 및 경화용 매트를 함유시켜 자가 회복 가능한 복합재료를 형성
S140

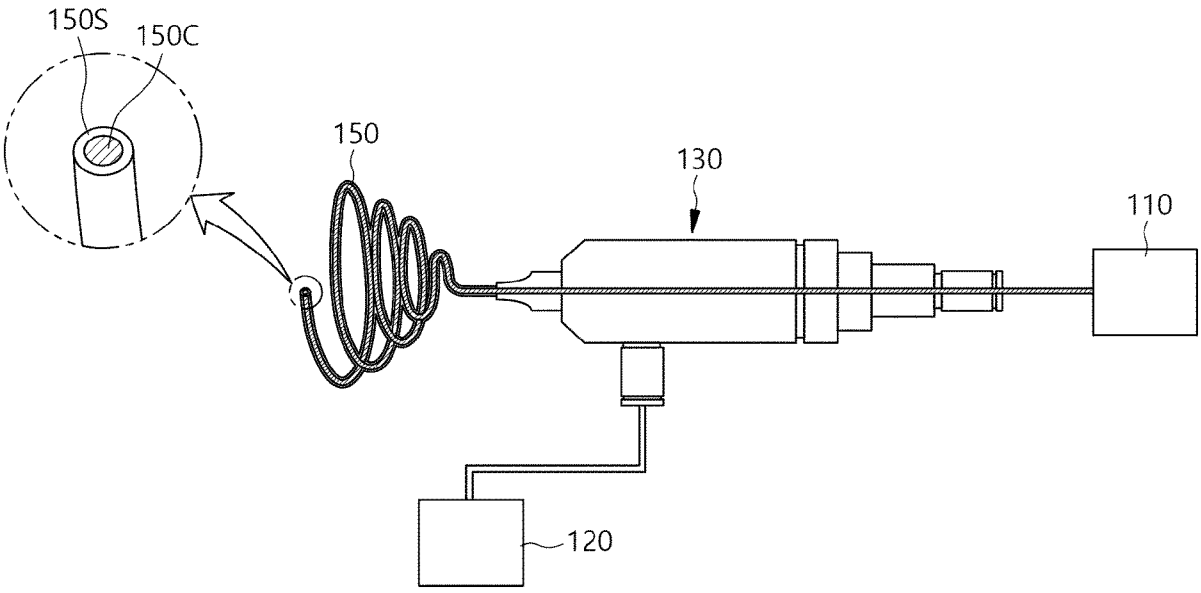
[도2]


F
C
H
O
CH2OH
OH

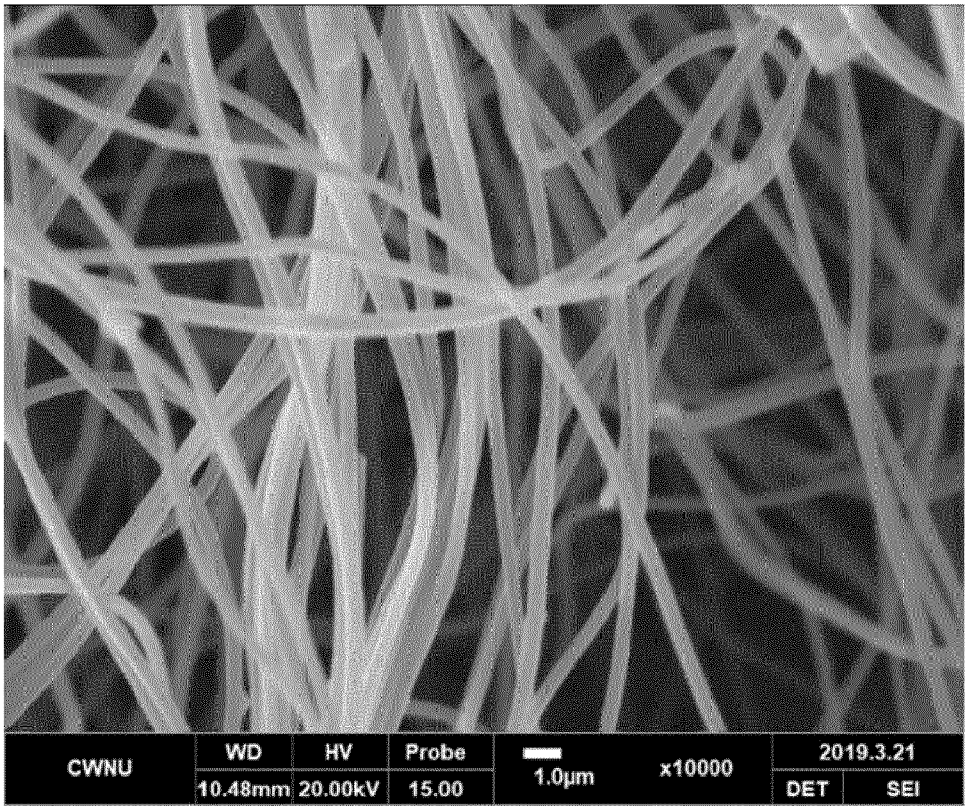
[도3]



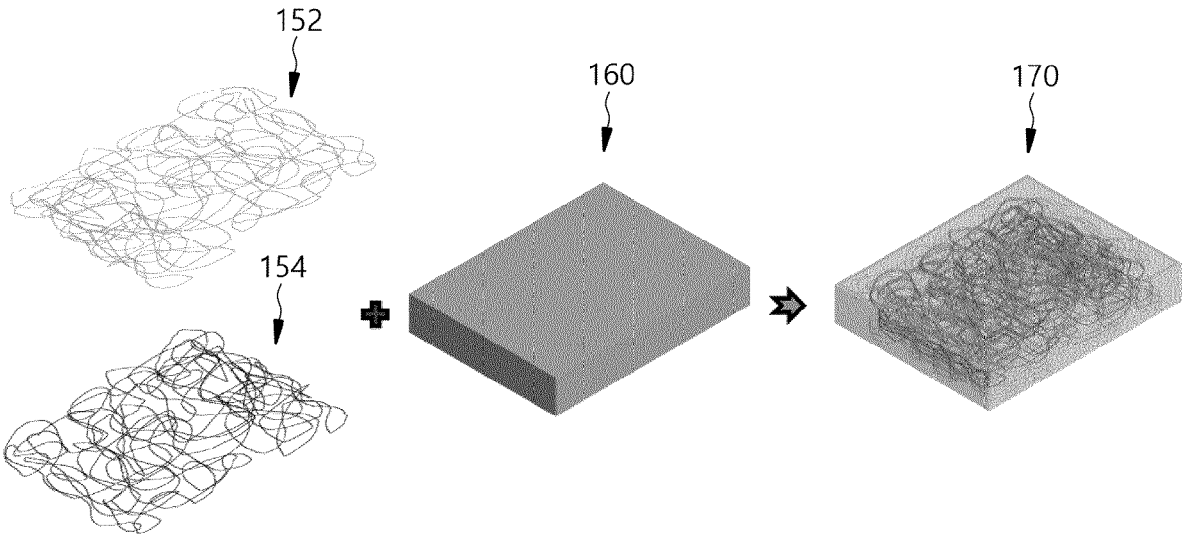
[도4]



[도5]


CWNU
WD
10.48mm
HV
20.00kV
Probe
15.00
1.0μm
x10000
2019.3.21
DET
SEI

[도6]


152
154
160
170

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/018359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01D 5/34(2006.01)i; **D01D 5/00**(2006.01)i; **D01F 8/18**(2006.01)i; **D01F 1/10**(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)

D01D 5/34(2006.01); A01N 25/28(2006.01); C08J 5/04(2006.01); C08K 7/02(2006.01); C08K 9/10(2006.01); D01D 5/00(2006.01); D01D 5/04(2006.01); D01F 9/00(2006.01); D04H 1/407(2012.01); D04H 1/728(2012.01); D06M 23/12(2006.01)

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: 나노섬유(nano fiber), 자가회복(self healing), 코어(core), 쉘(shell), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 열가소성 전분(thermoplastic starch)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0035417 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 31 March 2017 (2017-03-31) See claims 1, 2 and 7.	1-16
A	KR 10-2009-0087700 A (AMOMEDI CO., LTD.) 18 August 2009 (2009-08-18) See entire document.	1-16
A	JP 2009-074233 A (PROCTER & GAMBLE CO.) 09 April 2009 (2009-04-09) See entire document.	1-16
A	KR 10-2013-0066581 A (LIPOTEC, S.A.) 20 June 2013 (2013-06-20) See entire document.	1-16

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 April 2021	**22 April 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/018359

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0063812 A (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 05 June 2020 (2020-06-05) See entire document.	1-16
PX	KR 10-2164194 B1 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 12 October 2020 (2020-10-12) See claims 1-16. ※ This document is the published patent of a priority application of the present international application.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/018359

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2017-0035417 A	31 March 2017	KR 10-1841195 B1	23 March 2018
KR 10-2009-0087700 A	18 August 2009	KR 10-0990481 B1	29 October 2010
JP 2009-074233 A	09 April 2009	AR 022870 A1	04 September 2002
		AR 022871 A1	04 September 2002
		AR 027041 A1	12 March 2003
		AT 295435 T	15 May 2005
		AU 2000-20739 A1	14 September 2000
		AU 2000-20739 B2	20 February 2003
		AU 2000-20744 A1	14 September 2000
		AU 2003-201370 B2	15 June 2006
		AU 2003-201370 B8	13 July 2006
		AU 2003-209435 A1	02 September 2003
		AU 2003-209435 B2	11 May 2006
		AU 2073900 A	14 September 2000
		AU 2074400 A	14 September 2000
		AU 7220800 A	13 September 2001
		AU 757487 B2	20 February 2003
		BR 0006810 A	04 December 2001
		BR 0006810 B1	30 November 2010
		BR 0007329 A	27 November 2001
		BR 0007330 A	23 July 2002
		BR 0007330 B1	04 October 2011
		BR 0307295 A	21 December 2004
		CA 2300511 A1	08 September 2000
		CA 2300511 C	19 September 2006
		CA 2300525 A1	08 September 2000
		CA 2331980 A1	07 September 2001
		CA 2331980 C	20 March 2007
		CA 2472550 A1	14 August 2003
		CA 2472550 C	15 April 2008
		CN 1202165 C	18 May 2005
		CN 1292111 C	27 December 2006
		CN 1294020 A	09 May 2001
		CN 1299844 A	20 June 2001
		CN 1312315 A	12 September 2001
		CN 1313164 C	02 May 2007
		CN 1625615 A	08 June 2005
		CN 1625615 C	27 December 2006
		CN 1854357 A	01 November 2006
		CN 1854357 C	01 November 2006
		CO 5180650 A1	30 July 2002
		CO 5200807 A1	27 September 2002
		CO 5241331 A1	31 January 2003
		CZ 20004787 A3	13 March 2002
		DE 60019994 T2	19 January 2006
		DE 60317627 T2	30 October 2008
		EG 22629 A	31 May 2003
		EG 23091 A	31 March 2004
		EP 1035163 A2	13 September 2000
		EP 1035163 A3	29 August 2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/018359

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		EP	1035239	A2	13 September 2000
		EP	1035239	A3	14 February 2001
		EP	1035239	B1	11 May 2005
		EP	1132427	A1	12 September 2001
		EP	1470273	A1	27 October 2004
		EP	1470273	B1	21 November 2007
		EP	1887036	A2	13 February 2008
		EP	1887036	A3	05 March 2008
		ES	2243160	T3	01 December 2005
		ES	2295560	T3	16 April 2008
		HK	1078907	A1	24 March 2006
		HU	0001035	A2	28 November 2001
		HU	0001035	A3	28 August 2002
		HU	0001036	A2	28 December 2001
		HU	0001036	A3	28 February 2002
		HU	0004964	A2	28 August 2001
		HU	0004964	A3	28 January 2002
		ID	27942	A	03 May 2001
		ID	28113	A	03 May 2001
		ID	29643	A	13 September 2001
		JP	2000-303335	A	31 October 2000
		JP	2000-327840	A	28 November 2000
		JP	2001-253972	A	18 September 2001
		JP	2006-503988	A	02 February 2006
		JP	2009-007573	A	15 January 2009
		JP	3786817	B2	14 June 2006
		JP	4313209	B2	12 August 2009
		JP	4313429	B2	12 August 2009
		JP	5031678	B2	19 September 2012
		KR	10-0536914	B1	16 December 2005
		KR	10-2000-0062771	A	25 October 2000
		KR	10-2000-0062781	A	25 October 2000
		KR	10-2001-0088303	A	26 September 2001
		MX	PA00002365	A	09 July 2002
		MX	PA00002366	A	08 March 2002
		MX	PA00012782	A	12 May 2005
		MX	PA04007377	A	26 November 2004
		NO	20001158	L	11 September 2000
		NO	20001159	L	11 September 2000
		NO	20006373	L	10 September 2001
		NZ	503231	A	28 September 2001
		NZ	503232	A	30 November 2001
		NZ	508819	A	26 April 2002
		NZ	517459	A	27 September 2002
		PE	00632001	A1	31 January 2001
		PE	09592003	A1	03 December 2003
		PE	12102001	A1	01 February 2002
		PE	13442000	A1	08 December 2000
		PE	20001344	A1	08 December 2000
		PE	20010063	A1	31 January 2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/018359

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		PE	20011210	A1	01 February 2002
		PE	20030959	A1	03 December 2003
		PL	338846	A1	11 September 2000
		PL	338847	A1	11 September 2000
		PL	344658	A1	10 September 2001
		PL	373419	A1	22 August 2005
		PT	1470273	E	03 March 2008
		SG	90106	A1	23 July 2002
		SG	90107	A1	23 July 2002
		SK	19652000	A3	06 November 2001
		SK	3302000	A3	06 November 2001
		SK	3312000	A3	10 July 2001
		TR	200000663	A2	23 October 2000
		TR	200000663	A3	23 October 2000
		TR	200000664	A2	23 October 2000
		TR	200000664	A3	23 October 2000
		TW	200411094	A	01 July 2004
		TW	499516	A	21 August 2002
		TW	499516	B	21 August 2002
		TW	555905	A	01 October 2003
		TW	555905	B	01 October 2003
		US	2003-0146537	A1	07 August 2003
		US	2003-0154883	A1	21 August 2003
		US	2003-0201579	A1	30 October 2003
		US	2003-0203196	A1	30 October 2003
		US	2004-0132873	A1	08 July 2004
		US	2004-0149165	A1	05 August 2004
		US	2004-0183238	A1	23 September 2004
		US	2005-0076809	A1	14 April 2005
		US	2006-0061016	A1	23 March 2006
		US	2009-0061225	A1	05 March 2009
		US	2009-0124729	A1	14 May 2009
		US	2010-0104863	A1	29 April 2010
		US	2011-0177335	A1	21 July 2011
		US	2012-0208010	A1	16 August 2012
		US	2014-0251561	A1	11 September 2014
		US	6709526	B1	23 March 2004
		US	6723160	B2	20 April 2004
		US	6802895	B2	12 October 2004
		US	6811740	B2	02 November 2004
		US	7025821	B2	11 April 2006
		US	7029620	B2	18 April 2006
		US	7041369	B1	09 May 2006
		US	7276201	B2	02 October 2007
		US	7384588	B2	10 June 2008
		US	7524379	B2	28 April 2009
		US	7666261	B2	23 February 2010
		US	7704328	B2	27 April 2010
		US	7938908	B2	10 May 2011
		US	8168003	B2	01 May 2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/018359

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 8764904 B2	01 July 2014
		US 9458556 B2	04 October 2016
		WO 03-066942 A1	14 August 2003
		WO 2004-074367 A1	02 September 2004
		ZA 200001163 B	14 September 2001
		ZA 200001164 B	14 September 2001
		ZA 200007424 B	28 June 2002
KR 10-2013-0066581 A	20 June 2013	AU 2011-231986 A1	27 September 2012
		AU 2011-231986 B2	20 October 2016
		BR 112012023400 A2	12 December 2017
		BR 112012023400 B1	26 May 2020
		CA 2793089 A1	29 September 2011
		CN 102822413 A	12 December 2012
		CN 102822413 B	09 March 2016
		EP 2550391 A1	30 January 2013
		EP 2550391 B1	12 February 2014
		ES 2383271 A1	19 June 2012
		ES 2383271 B1	01 August 2013
		ES 2461521 T3	20 May 2014
		IL 222098 A	02 December 2012
		IL 222098 B	21 April 2016
		JP 2013-527328 A	27 June 2013
		JP 6087275 B2	01 March 2017
		MX 2012010867 A	26 February 2013
		RU 2012142708 A	27 April 2014
		RU 2556670 C2	10 July 2015
		US 2013-0064876 A1	14 March 2013
		US 9708757 B2	18 July 2017
		WO 2011-116962 A1	29 September 2011
KR 10-2020-0063812 A	05 June 2020	KR 10-2137261 B1	23 July 2020
KR 10-2164194 B1	12 October 2020	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/018359

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D01D 5/34(2006.01)i; **D01D 5/00**(2006.01)i; **D01F 8/18**(2006.01)i; **D01F 1/10**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01D 5/34(2006.01); A01N 25/28(2006.01); C08J 5/04(2006.01); C08K 7/02(2006.01); C08K 9/10(2006.01); D01D 5/00(2006.01); D01D 5/04(2006.01); D01F 9/00(2006.01); D04H 1/407(2012.01); D04H 1/728(2012.01); D06M 23/12(2006.01)

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: 나노섬유(nano fiber), 자가회복(self healing), 코어(core), 쉘(shell), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 열가소성 전분(thermoplastic starch)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0035417 A (고려대학교 산학협력단) 2017.03.31 청구항 1, 2, 7	1-16
A	KR 10-2009-0087700 A (주식회사 아모메디) 2009.08.18 전체 문헌	1-16
A	JP 2009-074233 A (PROCTER & GAMBLE CO.) 2009.04.09 전체 문헌	1-16
A	KR 10-2013-0066581 A (리포텍 에스.에이.) 2013.06.20 전체 문헌	1-16
A	KR 10-2020-0063812 A (창원대학교 산학협력단) 2020.06.05 전체 문헌	1-16

☑ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년04월22일(22.04.2021)	**2021년04월22일(22.04.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)** 팩스 번호 **+82-42-481-8578**	정다원 전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/018359

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2164194 B1 (창원대학교 산학협력단) 2020.10.12 청구항 1-16 ※위 문헌은 본 국제출원의 우선권 출원의 등록공보임	1-16

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/018359

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0035417 A	2017/03/31	KR 10-1841195 B1	2018/03/23
KR 10-2009-0087700 A	2009/08/18	KR 10-0990481 B1	2010/10/29
JP 2009-074233 A	2009/04/09	AR 022870 A1	2002/09/04
		AR 022871 A1	2002/09/04
		AR 027041 A1	2003/03/12
		AT 295435 T	2005/05/15
		AU 2000-20739 A1	2000/09/14
		AU 2000-20739 B2	2003/02/20
		AU 2000-20744 A1	2000/09/14
		AU 2003-201370 B2	2006/06/15
		AU 2003-201370 B8	2006/07/13
		AU 2003-209435 A1	2003/09/02
		AU 2003-209435 B2	2006/05/11
		AU 2073900 A	2000/09/14
		AU 2074400 A	2000/09/14
		AU 7220800 A	2001/09/13
		AU 757487 B2	2003/02/20
		BR 0006810 A	2001/12/04
		BR 0006810 B1	2010/11/30
		BR 0007329 A	2001/11/27
		BR 0007330 A	2002/07/23
		BR 0007330 B1	2011/10/04
		BR 0307295 A	2004/12/21
		CA 2300511 A1	2000/09/08
		CA 2300511 C	2006/09/19
		CA 2300525 A1	2000/09/08
		CA 2331980 A1	2001/09/07
		CA 2331980 C	2007/03/20
		CA 2472550 A1	2003/08/14
		CA 2472550 C	2008/04/15
		CN 1202165 C	2005/05/18
		CN 1292111 C	2006/12/27
		CN 1294020 A	2001/05/09
		CN 1299844 A	2001/06/20
		CN 1312315 A	2001/09/12
		CN 1313164 C	2007/05/02
		CN 1625615 A	2005/06/08
		CN 1625615 C	2006/12/27
		CN 1854357 A	2006/11/01
		CN 1854357 C	2006/11/01
		CO 5180650 A1	2002/07/30
		CO 5200807 A1	2002/09/27
		CO 5241331 A1	2003/01/31
		CZ 20004787 A3	2002/03/13
		DE 60019994 T2	2006/01/19
		DE 60317627 T2	2008/10/30
		EG 22629 A	2003/05/31
		EG 23091 A	2004/03/31
		EP 1035163 A2	2000/09/13
		EP 1035163 A3	2001/08/29

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/018359

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 1035239 A2	2000/09/13
		EP 1035239 A3	2001/02/14
		EP 1035239 B1	2005/05/11
		EP 1132427 A1	2001/09/12
		EP 1470273 A1	2004/10/27
		EP 1470273 B1	2007/11/21
		EP 1887036 A2	2008/02/13
		EP 1887036 A3	2008/03/05
		ES 2243160 T3	2005/12/01
		ES 2295560 T3	2008/04/16
		HK 1078907 A1	2006/03/24
		HU 0001035 A2	2001/11/28
		HU 0001035 A3	2002/08/28
		HU 0001036 A2	2001/12/28
		HU 0001036 A3	2002/02/28
		HU 0004964 A2	2001/08/28
		HU 0004964 A3	2002/01/28
		ID 27942 A	2001/05/03
		ID 28113 A	2001/05/03
		ID 29643 A	2001/09/13
		JP 2000-303335 A	2000/10/31
		JP 2000-327840 A	2000/11/28
		JP 2001-253972 A	2001/09/18
		JP 2006-503988 A	2006/02/02
		JP 2009-007573 A	2009/01/15
		JP 3786817 B2	2006/06/14
		JP 4313209 B2	2009/08/12
		JP 4313429 B2	2009/08/12
		JP 5031678 B2	2012/09/19
		KR 10-0536914 B1	2005/12/16
		KR 10-2000-0062771 A	2000/10/25
		KR 10-2000-0062781 A	2000/10/25
		KR 10-2001-0088303 A	2001/09/26
		MX PA00002365 A	2002/07/09
		MX PA00002366 A	2002/03/08
		MX PA00012782 A	2005/05/12
		MX PA04007377 A	2004/11/26
		NO 20001158 L	2000/09/11
		NO 20001159 L	2000/09/11
		NO 20006373 L	2001/09/10
		NZ 503231 A	2001/09/28
		NZ 503232 A	2001/11/30
		NZ 508819 A	2002/04/26
		NZ 517459 A	2002/09/27
		PE 00632001 A1	2001/01/31
		PE 09592003 A1	2003/12/03
		PE 12102001 A1	2002/02/01
		PE 13442000 A1	2000/12/08
		PE 20001344 A1	2000/12/08
		PE 20010063 A1	2001/01/31

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/018359

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		PE 20011210 A1	2002/02/01
		PE 20030959 A1	2003/12/03
		PL 338846 A1	2000/09/11
		PL 338847 A1	2000/09/11
		PL 344658 A1	2001/09/10
		PL 373419 A1	2005/08/22
		PT 1470273 E	2008/03/03
		SG 90106 A1	2002/07/23
		SG 90107 A1	2002/07/23
		SK 19652000 A3	2001/11/06
		SK 3302000 A3	2001/11/06
		SK 3312000 A3	2001/07/10
		TR 200000663 A2	2000/10/23
		TR 200000663 A3	2000/10/23
		TR 200000664 A2	2000/10/23
		TR 200000664 A3	2000/10/23
		TW 200411094 A	2004/07/01
		TW 499516 A	2002/08/21
		TW 499516 B	2002/08/21
		TW 555905 A	2003/10/01
		TW 555905 B	2003/10/01
		US 2003-0146537 A1	2003/08/07
		US 2003-0154883 A1	2003/08/21
		US 2003-0201579 A1	2003/10/30
		US 2003-0203196 A1	2003/10/30
		US 2004-0132873 A1	2004/07/08
		US 2004-0149165 A1	2004/08/05
		US 2004-0183238 A1	2004/09/23
		US 2005-0076809 A1	2005/04/14
		US 2006-0061016 A1	2006/03/23
		US 2009-0061225 A1	2009/03/05
		US 2009-0124729 A1	2009/05/14
		US 2010-0104863 A1	2010/04/29
		US 2011-0177335 A1	2011/07/21
		US 2012-0208010 A1	2012/08/16
		US 2014-0251561 A1	2014/09/11
		US 6709526 B1	2004/03/23
		US 6723160 B2	2004/04/20
		US 6802895 B2	2004/10/12
		US 6811740 B2	2004/11/02
		US 7025821 B2	2006/04/11
		US 7029620 B2	2006/04/18
		US 7041369 B1	2006/05/09
		US 7276201 B2	2007/10/02
		US 7384588 B2	2008/06/10
		US 7524379 B2	2009/04/28
		US 7666261 B2	2010/02/23
		US 7704328 B2	2010/04/27
		US 7938908 B2	2011/05/10
		US 8168003 B2	2012/05/01

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/018359

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 8764904 B2	2014/07/01
		US 9458556 B2	2016/10/04
		WO 03-066942 A1	2003/08/14
		WO 2004-074367 A1	2004/09/02
		ZA 200001163 B	2001/09/14
		ZA 200001164 B	2001/09/14
		ZA 200007424 B	2002/06/28
KR 10-2013-0066581 A	2013/06/20	AU 2011-231986 A1	2012/09/27
		AU 2011-231986 B2	2016/10/20
		BR 112012023400 A2	2017/12/12
		BR 112012023400 B1	2020/05/26
		CA 2793089 A1	2011/09/29
		CN 102822413 A	2012/12/12
		CN 102822413 B	2016/03/09
		EP 2550391 A1	2013/01/30
		EP 2550391 B1	2014/02/12
		ES 2383271 A1	2012/06/19
		ES 2383271 B1	2013/08/01
		ES 2461521 T3	2014/05/20
		IL 222098 A	2012/12/02
		IL 222098 B	2016/04/21
		JP 2013-527328 A	2013/06/27
		JP 6087275 B2	2017/03/01
		MX 2012010867 A	2013/02/26
		RU 2012142708 A	2014/04/27
		RU 2556670 C2	2015/07/10
		US 2013-0064876 A1	2013/03/14
		US 9708757 B2	2017/07/18
		WO 2011-116962 A1	2011/09/29
KR 10-2020-0063812 A	2020/06/05	KR 10-2137261 B1	2020/07/23
KR 10-2164194 B1	2020/10/12	없음	