(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 10 월 16 일 (16.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/168461 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 83/06 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C08L 99/00 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/003202

(22) 국제출원일: 2014 년 4 월 14 일 (14.04.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0040573 2013 년 4 월 12 일 (12.04.2013) KR

(71) 출원인: **부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 609-735 부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).

(72) 발명자: **하창식 (HA, Chang Sik)**; 607-786 부산시 동래구 사직로 80, 128 동 1202 호 (사직동, 사직쌍용예가), Busan (KR). **나가빤사르와난 (NAGAPPAN, Saravanan)**; 609-735 부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2, 제 7 공학관 7307-2 호(장전동, 부산대학교), Busan (KR). **이단비 (LEE, Dan Bi)**; 609-735 부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2, 제 7 공학관 7307-1 호 (장전동, 부산대학교), Busan (KR). **이상현 (LEE, Sang Hyun)**; 609-750 부산시 금정구 금강로 502, 202 동 303 호 (구서동, 롯데캐슬골드 1 단지), Busan (KR). **박진주 (PARK, Jin Joo)**; 608-821 부산시 남구 고동골로 72 번길 49-1 (문현동), Busan (KR). **박성수 (PARK, Sung Soo)**; 607-792 부산시 동래구 쇠미로 72, 106 동 2302 호 (사직동, 사직삼환나우빌), Busan (KR).

(74) 대리인: **김성현 (KIM, Sung-Hyun)**; 611-803 부산시 연제구 중앙대로 1255, 2 층(거제동) 아너스특허법률사무소, Busan (KR).

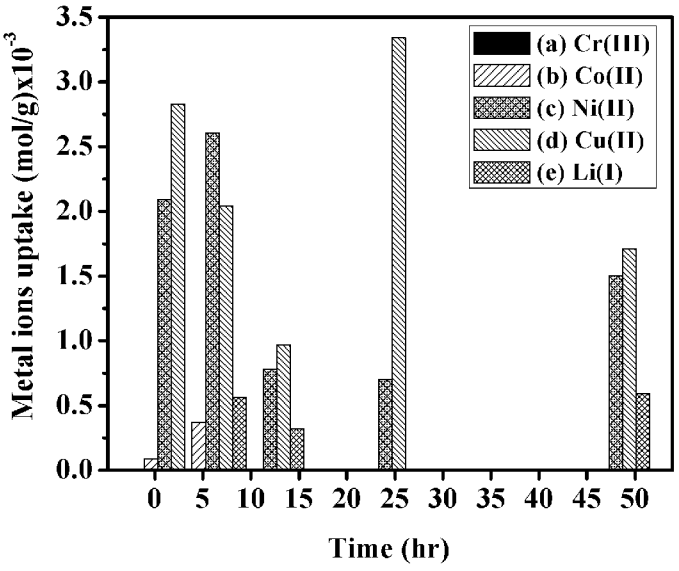
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL POLYMER COMPLEX HAVING SUPERHYDROPHOBIC PROPERTIES AND HEAVY METAL-SELECTIVE ABSORPTION

(54) 발명의 명칭 : 초소수성 및 중금속-선택적 흡착성을 갖는 신규의 고분자 복합체



(57) **Abstract**: The present invention relates to a novel superhydrophobic polymer complex obtained by grinding plant leaves which are natural materials having hydrophobic or superhydrophobic surfaces, confirming if the leaf powder structurally exhibits hydrophobic or superhydrophobic properties, and adding the powder directly to a hybrid substance; more specifically, it relates to a polymer complex having superhydrophobic properties and heavy metal-selective absorption, which includes leaf powder structurally exhibiting hydrophobic or superhydrophobic properties which is acquired from plant leaves, and hydrophobic polymer and phenyl group-modified silica ormosil.

(57) **요약서**: 본 발명은 소수성 또는 초소수성 표면을 가지는 천연재료인, 식물의 잎을 분말화하고 이러한 잎분말이 구조적으로 소수성 또는 초소수성을 나타냄을 확인하고, 이를 직접 하이브리드 물질에 포함시킨 신규의 초소수성 고분자 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 식물의 잎으로부터 수득한 구조적으로 소수성 또는 초소수성인 잎 분말과, 소수성 고분자 및 페닐기가 개질된 실리카 오모실을 포함하는, 중금속에 대한 선택적 흡착

성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체에 관한 것이다.

WO 2014/168461 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 초소수성 및 중금속-선택적 흡착성을 갖는 신규의 고분자 복합체

기술분야

[1] 본 발명은 천연재료인 식물의 잎을 분말화하고, 이러한 잎분말이 구조적으로 초소수성을 나타냄을 확인하고 이를 직접 하이브리드 물질에 포함시킨 초소수성 및 중금속 선택성을 가지는 신규의 고분자 복합체에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 표면 특성은 물방울 접촉각에 의하여 구분되는데, 물방울 접촉각이 10°이하인 경우를 초친수, 10°에서 40°까지를 친수, 70°에서 110°까지를 소수(또는 발수), 110°에서 180°까지를 초소수(또는 초발수)라고 부른다.

[3] 초소수성을 나타내는 자연의 소재로는 연잎, 벼 등의 식물과 매미날개, 나비날개와 같은 곤충, 게코 도마뱀의 발바닥, 소금쟁이 다리 등 200여 가지가 넘으며, 이들의 표면은 150°보다 높은 접촉각을 지니기 때문에 물에 대한 반발력이 심해져 물방울이 약간의 기울임에도 쉽게 굴러 떨어지는 초발수 특성을 관찰할 수 있다. 예를 들어, 연잎은 그 표면에 수십 나노 크기의 섬모들이 덮고 있는 울퉁불퉁한 마이크로 돌기 구조를 가지고 있으며, 이 표면을 표면에너지가 낮은 소수성의 왁스가 코팅되어 있어 물과의 접촉을 최소화할 수 있어 항상 표면을 깨끗하게 유지하게 되고, 비가 오면 빗물에 의해 오염물이 쉽게 씻겨버리는 자기 정화(selfcleaning)의 기능을 보이게 된다. 즉, 연잎의 표면이 마이크로, 나노 사이즈의 계층적인 구조로 구성됨에 따라 초소수성 및 자가-세정 효과를 나타낼 수 있게 되는 것이다.

[4] 최근의 초소수성 표면 제조에 관한 연구는 연잎과 같은 자연의 복합구조를 모사하고자 하는 방향으로 이루어지고 있고, 이러한 초소수성 표면 제조를 위한 재료는 불소 계열을 이용한 화학 재료가 대부분이다. 그러나 이들 재료를 이용한 인공의 초발수 표면에 비하여 자연의 초발수 표면은 월등한 자기세정기능과 내구성 및 다른 기능을 복합적으로 가지고 있고, 이러한 자연의 초발수 표면을 분석하여 보면 이들을 분석하여 보면 공통적으로 물을 싫어하는 화학물질로 표면이 이루어져 있으며, 구조적으로도 마이크로 나노 사이즈의 계층적인 구조로 구성됨이 보고되어 있다.

[5] 한편, 최근 산업이 발달함에 따라 니켈, 크롬, 구리와 같은 중금속이 다량 함유된 폐수의 발생량이 날로 증가하고 있다. 이들 중금속 폐수는 미량으로도 생태계에 많은 영향을 끼쳐 이들 중금속이온의 제거는 필수적이다. 특히 구리와 니켈이온은 다양한 산업 분야에서 널리 사용되고 있으며 이러한 중금속을 제거하기 위해 주로 활성탄이 사용된다. 그러나 비용이 비싸기 때문에 그 응용이 제한적이다. 최근에는 비용이 저렴하고 생산에 용이한 쌀 껍질, 톱밥과 같은

생물 흡착제가 사용된다.

[6] 또한, 동백나무는 차과나무의 일종으로 일본, 중국, 한국 등에서 민간요법의 재료로 사용되는 나무 중의 하나이다. 동백나무는 겨울의 장미라는 별칭으로 불리기도 하는 동백나무는 많은 수의 꽃이 피는 나무로써, 1월부터 3월까지 장미 모양의 꽃이 핀다. 일찍이, 많은 연구자들이 나뭇잎, 꽃잎, 나무껍질 등을 민간요법에 사용하였다. 최근에는 나무를 구하기 쉽다는 이점과 친환경적이라는 장점 때문에, 다양한 의학 응용 분야에 대해 연구되고 있다. 동백나무는 그 높이가 약 1.5-6 미터 정도의 작은 나무이다. 잎은 약 5-11 센티미터 정도의 길이와 2.5-6 센티미터 정도의 넓이를 가진다. 동백나무의 잎은 위쪽은 매우 반짝 거리며 두께가 두꺼운 편이다. 잎의 주 구성성분은 triterpenes, saponins, glycosylated flavonoids, tannins 등이다. 동백나무의 잎은 주로 면역 결핍 억제제, 세포 독성에 대한 항균제, 항산화 물질 등의 생물학적인 용도로 많이 응용이 된다.

[7] 이러한 점에 착안하여 본 발명자는 종래 화학 재료가 아닌 천연재료로서, 초소수 특성을 가지는 잎 분말을 기본 재료로 한 고분자 하이브리드 복합체로서, 마이크로-나노 구조를 형성하고 초소수성 및 중금속에 대한 선택성을 가지는 신규의 흡착제를 제조하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 따라서 본 발명은 구조적으로 소수성 또는 초소수성인 잎 분말을 기본 재료로 하는 고분자 복합체로서, 중금속에 대한 선택적 흡착성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체를 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

[9] 또한 본 발명에서는 상기 고분자 복합체를 포함하는 중금속 흡착제를 제공하는 것을 다른 해결과제로 한다.

[10] 또한 본 발명에서는 상기 중금속 흡착제를 이용하여 중금속을 제거하는 방법을 제공하는 것을 또다른 해결과제로 한다.

과제 해결 수단

[11] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은,

[12] 일 양태로서, 식물의 잎으로부터 수득한 구조적으로 소수성 또는 초소수성인 잎 분말; 소수성 고분자; 및 페닐기가 개질된 실리카 오모실(Ormosil: organically modified silicate)을 포함하는, 중금속에 대한 선택적 흡착성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체에 관한 것이다.

[13] 바람직하게는 상기 고분자는 폴리하이드록시실록산계 고분자인 것을 특징으로 한다.

[14] 또한 바람직하게는 상기 식물은 가죽나무, 소태나무, 동백나무, 구아바 나무, 벼, 연 또는 토란 중에서 선택되는 어느 하나의 식물인 것을 특징으로 한다.

[15] 다른 양태로서 본 발명은, 상기 고분자 복합체를 포함하는 중금속 흡착제에

관한 것이다.

[16] 또다른 양태로서 본 발명은 상기 중금속 흡착제와 오염된 수성 스트림을 접촉시키는 것을 포함하는, 중금속으로부터 오염된 수성 스트림으로부터 중금속을 제거하는 방법에 관한 것이다.

[17] 바람직하게는 상기 스트림은 산업 공정 용수 또는 해수인 것을 특징으로 한다.

[18] 또한 바람직하게는 상기 중금속은 1종 이상의 카드뮴, 구리, 니켈, 코발트, 아연, 크롬, 백금, 팔라듐, 금, 수은, 비소, 납, 안티몬 및 주석을 포함한다.

[19] 또한 바람직하게는, 상기 스트림의 pH 범위가 2 내지 10인 것을 특징으로 하고, 더욱 바람직하게는 상기 pH 범위는 상기 흡착제로 처리하기 전 pH를 조정하는 단계에 의하여 획득되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[20] 상기 본 발명에 따른 신규의 고분자 복합체에 의하면, 식물의 잎으로부터 수득한 구조적으로 초소수성인 잎 분말이 고분자 복합체에 직접 하이브리드됨으로써 초소수성을 구현할 수 있게 되고, 특히 중금속에 대한 선택적 흡착성을 가지게 된다. 이러한 본 발명에 따른 고분자 복합체는 열적 안정성이 뛰어나서 초소수성이 필요한 다양한 분야에 응용이 가능할 뿐만 아니라, 중금속에 대한 바이오흡착제로서 널리 적용이 가능하다. 뿐만 아니라 그 제조가 매우 용이하여 경제적이고 친환경적으로 초소수성 및 중금속에 대한 선택적 흡착성을 갖는 복합체를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 세척 전·후의 동백나뭇잎 사진(a, b)과, 이를 건조시켜 분말화한 동백나뭇잎 분말(c), 상기 동백나뭇잎 분말을 물에 투입한 후 교반 전(d, e) · 후(f)의 사진을 나타낸 것이다.

[22] 도 2는 상온에서 건조시킨 동백나뭇잎 앞면의 HR-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[23] 도 3은 상온에서 건조시킨 동백나뭇잎 뒷면의 HR-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[24] 도 4a는 동백나뭇잎 분말(CL)의 HR-SEM 이미지를, 도 4b는 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다.

[25] 도 5는 동백나뭇잎 분말(CL)을 에탄올에 분산시킨 상태의 LR-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[26] 도 6a은 동백나뭇잎 분말(CL)과 PMHOS 고분자를 에탄올에서 혼합한 후의 SEM 이미지를, 도 6b는 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다.

[27] 도 7a은 동백나뭇잎 분말(CL)과 PMHOS 고분자 및 페닐기가 개질된 실리케이트가 하이브리드된 복합체(CLPPSiOr)를 에탄올에서 제조한 후의 SEM 이미지를, 도 7b는 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다.

[28] 도 8은 CLPPSiOr 하이브리드 복합체의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[29] 도 9a는 질소 흡탈착 곡선를, 도 9b는 기공 크기의 분포 곡선을 나타낸 것((a): 동백나뭇잎 분말, (b): PMHOS 고분자, (c): CLP, (d): CLPPSiOr 하이브리드 복합체)이다.

[30] 도 10은 (a) 동백나뭇잎 분말(CL), (b) CLP, (c) CLPPSiOr 복합체의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[31] 도 11은 (a) 동백나뭇잎 분말(CL), (b) CLP 복합체, (c) CLPPSiOr 복합체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[32] 도 12a, 12b는 각 물질의 열적 안정성을 TGA 분석을 통해 확인한 결과를 나타낸 것이다.

[33] 도 13은 물방울의 정접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[34] 도 14a, 14b는 CLPPSiOr 복합체의 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

[35] 도 15a, 15b는 다양한 진탕 시간에 따른 CLPPSiOr 복합 흡착제의 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

[36] 도 16a, 16b는 다양한 하이브리드 복합 흡착제에 따른 ICP-AES 패턴이다.

[37] 도 17a, 17b 내지 도 19a, 19b는 각각 GLPPSiOr, TLPPSiOr, LLPPSiOr 하이브리드 복합 흡착제의 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

[38] 도 20a, 20b은 증류수(pH 4)에서의 CLPPSiOr 하이브리드 마이크로 나노복합 흡착제 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[39] 본 발명은 소수성 또는 초소수성 표면을 가지는 천연재료인, 식물의 잎을 분말화하고 이러한 잎분말이 구조적으로 소수성 또는 초소수성을 나타냄을 확인하고, 이를 직접 하이브리드 물질에 포함시킨 신규의 초소수성 고분자 복합체에 관한 것으로, 중금속에 대한 선택적 흡착성을 나타내는 것을 특징으로 한다. 이 때, 용어 "중금속"은 카드뮴, 구리, 니켈, 코발트, 아연, 크롬, 백금, 팔라듐, 금, 수은, 비소, 납, 안티몬 및 주석을 포함한다.

[40] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[41] 일 양태로서 본 발명은, 식물의 잎으로부터 수득한 구조적으로 소수성 또는 초소수성인 잎 분말; 소수성 고분자; 및 페닐기가 개질된 실리카 오모실(Ormosil: organically modified silicate)을 포함하는, 중금속에 대한 선택적 흡착성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체에 관한 것으로, 식물의 잎으로부터 수득한 구조적으로 초소수성인 잎 분말이 고분자 복합체에 직접 하이브리드됨으로써 마이크로-나노 구조를 형성함에 따라 이력현상이 적고 물방울의 크기에 상관없이 초소수성을 구현할 수 있다.

[42] 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 소수성 고분자는, 폴리하이드록시실록산계 고분자인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일 실시예에서는 상기 소수성 고분자로서 메틸기와 하이드록시기를 모두 가지고 있는 폴리메틸하이드록시실록산을 사용하였다.

[43] 본 발명에 있어서 바람직하게는, 상기 식물의 잎은 소수성 또는 초소수성 표면을 가지는 것으로서, 더욱 바람직하게는 가죽나무, 소태나무, 동백나무, 구아바 나무, 벼, 연 또는 토란 중에서 선택되는 어느 하나의 식물인 것을 특징으로 한다.

[44] 또한 본 발명에 있어서 더욱 바람직하게는 상기 잎분말은 입자크기가 수백 ㎛ 이하인 것을 특징으로 한다.

[45] 또한 본 발명에 따른 상기 복합체는 500℃의 고온에서도 분해되지 않고 초소수성을 유지하여 열적안정성이 매우 우수한 것을 특징으로 한다.

[46] 본 발명의 일 실시예에서는, 용매 상에서 간단하게 블렌딩하는 방법으로 동백나뭇잎 분말, PMHOS(polymethylhydroxysiloxane) 및 페닐기가 개질된 실리카 오모실의 하이브리드 복합체를 제조하였다. 이 때, 상기 동백나뭇잎 분말은 동백나뭇잎으로부터 바로 제조 되었고, 폴리메틸하이드록시실록산(PMHOS, polymethylhydroxysiloxane)은 폴리메틸하이드로실록산(PMHS, polymethylhydrosiloxane)으로부터 제조되었다. 또한 상기 페닐기가 개질된 실리카 오모실(PSiOr)은, 페닐트리에톡시실란(PTES, phenyltriethoxysilane)의 실란전구체로부터 합성되었다. 제조된 하이브리드 복합체는 유리 기판에 캐스팅 방법으로 코팅한 후 초발수 특성을 관찰한 결과, 상기 복합체는 제조 즉시 초발수성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[47] 다른 양태로서 본 발명은, 상기 고분자 복합체를 포함하는 중금속 흡착제에 관한 것으로, 본 명세서에서 용어 "흡착제"는 또한 "흡수제"를 포함한다.

[48] 본 발명에 따른 상기 중금속 흡착제는 수성 스트림으로부터 카드뮴, 구리, 니켈, 코발트, 아연, 크롬, 백금, 팔라듐, 금, 수은, 비소, 납, 안티몬 및 주석과 같은 중금속을 제거하는 데에 광범위하게 사용될 수 있다. 본 발명은 특히 구리 및 니켈 이온을 선택적으로 흡착하는 데 특히 유용하다.

[49] 또다른 양태로서 본 발명은, 상기 중금속 흡착제와 오염된 수성 스트림을 접촉시키는 것을 포함하는, 중금속으로 오염된 수성 스트림으로부터 중금속을 제거하는 방법에 관한 것이다.

[50] 구체적으로, 니켈, 구리 및/또는 다른 금속들을 함유하는 수성 스트림을 배치식(예를 들어 교반 탱크), 또는 바람직하게는 연속식 중 하나에서 형상화된 흡착제 또는 액상의 흡착제와 접촉시켜 제거될 수 있다. 배치식은 일반적으로는 여과를 요하나, 시간 소모적일 수 있다. 연속식에서 수용액은 흡착제 컬럼과 같은 적절한 용기 내의 하나 이상의 흡착제 고정층을 통과하여 지나간다. 그러한 공정은 공지되어 있고, 본 발명에서 효과적으로 사용될 수 있다.

[51] 상기 중금속이 제거될 수 있는 수성 스트림은 천연 가스 또는 오일 회수 공정으로부터 제조된 공정수 스트림, 정제기, 발전소, 석탄 가스 발생기와 같은 산업 공정으로부터의 폐수 스트림, 또는 다른 오염된 수성 스트림과 해수를 포함한다. 따라서 본 발명은 천연 가스, 조 오일 또는 석탄과 같은 화석 연료의 탐사(exploration) 및/또는 생산에 의해 생성된 오염된 수성 스트림으로부터

중금속을 제거하는 데에 적용될 수 있다. 다르게는, 오염된 수성 스트림은 화학 제품 및/또는 에너지를 생성하는 데에 사용되는 화석 연료 공정의 부산물일 수 있다. 예로써 오일 및 가스 탐사 및/또는 생산시의 저장수, 정유, 가스 투과, 천연 휘발유(Natural Gas Liquid (NGL)) 생산, 가스 발생, 가스화 복합 발전(Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC)) 공정과 같은 연소 공정, 또는 스크러버액(scrubber liquor), 예를 들어, 연도-가스 탈황 장치로부터 회수된 것의 공동 생산물로부터의 수성 스트림을 포함한다. 또한 상기 흡착제는 산업 공정용, 또는 국내/지방용, 예를 들어, 식수용으로 예정된 물로부터 중금속을 제거하는 데에 사용될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 흡착제는 산업 공정 장치 또는 수송 장치, 예를 들어 대형 선박, 플로팅(floating), 제품 저장기 및 충적 (FPSO) 시설, 고정 용기 또는 파이프라인의 오염에 의해 발생된 수성 스트림으로부터 중금속을 제거하는 데에 사용될 수 있다.

[52] 또한 본 발명에 있어서 바람직하게는 상기 중금속의 흡착에 있어서 수성 스트림의 pH 범위는 2 내지 10, 더욱 바람직하게는 4 내지 10이다. 따라서 10초과의 pH, 또는 2미만의 pH에 대해서는, 상기 중금속 흡착제로 처리하기 전에 적절한 산 또는 알칼리를 첨가하여 pH 범위를 조정하는 것이 바람직하다.

[53] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하나, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[54] **[실시예 1] 동백 나뭇잎 분말의 제조**

[55] 동백 나뭇잎을 흐르는 물에 3-4번 세척하고, 증류수로 수차례 세척한 다음, 나뭇잎 표면에 남은 먼지는 에탄올 용매를 이용하여 말끔히 제거하였다. 상기 세척 후에도 더러운 부분은 제거하고, 남은 깨끗한 부분만을 잘게 잘라서 상온에서 약 1개월간 건조시킨 후, 분쇄기로 건조된 가루를 분쇄하고, 체(sieve)를 이용하여 100㎛ 보다 잘게 분쇄 된 것만을 모아 상온에서 하루 동안 진공 건조하여 동백 나뭇잎 분말을 제조하였다.

[56] **[실시예 2] 폴리메틸하이드록시실록산(PMHOS)의 제조**

[57] 4.70g의 폴리메틸하이드로실록산(Polymethylhydrosiloxane)을 70mL의 에탄올에 투입하고 5분간 교반하여 용액을 제조한 다음, 염기성 촉매인 소듐 하이드록사이드 (NaOH) 0.008g과 2mL의 증류수를 투입하고, 24시간 동안 교반하여 젤 타입의 폴리메틸하이드록시실록산(Polymethylhydroxysiloxane)을 얻었다. 얻어진 젤을 80??에서 건조하여 용매를 완전하게 휘발시킨 후, 얻어진 물질을 갈아서 분말로 만든 다음 증류수로 여러 번 세척 하고, 40℃의 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켜 폴리메틸하이드록시실록산(PMHOS)을 수득하였다.

[58] **[실시예 3] 페닐기가 개질된 실리케이트(Ormosil: organically modified silicate)의 제조**

[59] 1.0mL의 페닐트리에톡시실란(Phenyltriethoxysilane) 또는 트리에톡시페닐실란(Triethoxylsilane)을 9.74mL의 메탄올에 용해하고, 0.001M의 옥살릭 엑시드(oxalic acid) 용액(0.091g/1L (H_2O)) 0.5mL를 투입하여 30분 동안 교반한 다음, 상온에서 24시간 동안 보관하여 가수분해가 되도록 하였다.

[60] 다음으로 11.2M의 암모늄 하이드록사이드(ammonium hydroxide) 용액 (28%-30%의 NH_3) 0.61mL를 한 방울씩 천천히 투입하여 축합반응이 일어나도록 한 후, 15분간 더 교반한 다음 2일 동안 상온에서 보관하여 젤화 되도록 하였다. 제조된 젤은 2-5분간 초음파 처리하고, 초음파 처리된 용액을 PSiOr(Phenyl Functionalized Silica Ormosils)로 명명하였다.

[61] **[실시예 4] 동백 나뭇잎 분말/ 고분자/ 개질 실리케이트 하이브리드 마이크로 나노 복합체(CLPPSiOr) 의 제조**

[62] 상기 실시예 1에서 제조한 0.0500g의 동백나뭇잎(C.japonica tree leaves powder - CL) 분말과, 상기 실시예 2에서 제조한 0.2500g의 PMHOS 고분자, 8.0g의 에탄올, 1.0g의 증류수를 1시간 동안 교반하여 혼합액을 제조하고, 상기 실시예 3에서 제조한 0.1000g의 페닐기가 개질된 실리카 오모실을 투입하고 용기를 봉한 후, 상온에서 24시간 동안 교반하여 동백나뭇잎 분말/고분자/개질 실리케이트 하이브리드 복합체(이하 'CLPPSiOr'로 명명)를 제조하였다.

[63] 다음으로, 상기 복합체를 2분 동안 초음파 처리하여 잘 분산된 용액을 제조하여, 유리 및 다른 여러 가지 기판에 코팅하여 초소수 특성을 확인하였다.

[64] **[실시예 5] 모사해수와 금속이온 혼합용액의 제조**

[65] 염화나트륨 (NaCl-24.32 g/L), 염화마그네슘 ($MgCl_2$-5.14 g/L), 염화칼슘 ($CaCl_2$ -1.14 g/L), 염화칼륨 (KCl-0.69 g/L) 등의 염을 일정 농도로 섞어 증류수를 사용하여 모사 해수 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 해수 pH (7.5-8.4)에 맞추기 위해 0.5 M의 수산화나트륨 수용액 또는 완충 용액을 사용하여 적정하고, 질산크롬 ($Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$), 질산코발트 ($Co(NO_3)_2 . 6H_2O$), 질산니켈 ($Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$), 질산구리 ($Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$), 염화리튬 (LiCl) 과 같은 금속염을 모사해수에 용해시켜 금속이온 혼합용액을 제조(pH 4로 적정)하였다.

[66] 5 mL의 금속이온 용액에 0.02 g의 CLPPSiOr 하이브리드 마이크로 나노 복합체를 투입하고, 상기에서 제조된 모사 해수 용액을 24시간 동안 교반하고, CLPPSiOr 복합체를 이용하여 흡착된 금속 이온의 양은 유도 결합형 플라즈마 발광 분광 분석법 (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy) 으로 확인하였다. 흡착 전 후의 값을 통해 흡착량을 계산하였다.

[67] Qe = [(Co-Ce)/M] (V)

[68] Qe = metal ions uptake (mg/g)

[69] Co, Ce = initial and equilibrium metal ions concentration (mg/L)

[70] M = mass of sorbent (g)

[71] V = volume of artificial sea water (1L/1000 ml)

[72] 이하, 도면을 참고하여 상기 실시예에 의한 결과를 설명하기로 한다.

[73] 도 1은 세척 전·후의 동백나뭇잎 사진(a, b)과, 이를 건조시켜 분말화한 동백나뭇잎 분말(c), 상기 동백나뭇잎 분말을 물에 투입한 후 교반 전(d, e) · 후(f)의 사진을 나타낸 것으로, 동백나뭇잎 분말은 교반 후에도 거의 용해되지 않아 초소수성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[74] 도 2는 상온에서 건조시킨 동백나뭇잎 앞면의 HR-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도시한 바와 같이 잎 앞면의 표면 경계 부분에는 매우 두껍고 강한 표면층이 존재하고, 10㎛의 낮은 배율에서는, 잎은 표면에 표피 세포로 추정되는 입자들을 보였으며, 이를 높은 배율로 확대해 본 결과 입자들은 약 28.6-92.7 nm의 두께를 가지고 있다. 이 표피 세포들은 고르지 못한 크기 분포를 가지고 있음을 볼 수 있다.

[75] 도 3은 상온에서 건조시킨 동백나뭇잎 뒷면의 HR-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도시한 바와 같이 잎의 뒷면 역시 앞면과 마찬가지로 매우 두껍고 강한 표면층이 존재하며, 1.6-2.1 ㎛ 크기의 기공을 가지고 있다. 이 기공들은 식물의 증산 작용과 광합성 작용에 기본이 되는 역할을 한다.

[76] 도 4a는 동백나뭇잎 분말(CL)의 HR-SEM 이미지를, 도 4b는 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다. 100㎛ 사이즈 이하의 크기를 가지는 동백나뭇잎 분말을 이용하였고, 도시한 바와 같이 동백나뭇잎 분말은 서로 뭉쳐져 있고, 마이크로, 나노 사이즈의 다양한 형태 및 크기가 혼재된 모습을 보인다. 이러한 분말 입자들의 뭉쳐짐이 때때로 하이브리드 물질 표면의 거칠기를 증가시키기도 한다.

[77] 도 5는 동백나뭇잎 분말(CL)을 에탄올에 분산시킨 상태의 LR-SEM 이미지를 나타낸 것으로, 도 4a와 유사한 모습을 보임을 확인할 수 있다.

[78] 또한, 도 1 내지 도 5에서 살펴본 동백나뭇잎 또는 동백나뭇잎 분말과 관련하여, 하기 표 1에는 정접촉각(SCA) 및 표면에너지의 측정 결과를, 표 2에는 동적 접촉각(DCA)을 나타내었다.

[79] 표 1

[Table 1]

	SCA (θ)	Surface Energy(mN/m)
세척 전 동백나뭇잎 앞면	104.50 ± 2.0	20.32
세척 전 동백나뭇잎 뒷면	102.90 ± 1.0	21.29
증류수로 세척 후, 동백나뭇잎 앞면	102.90 ± 1.0	21.29
증류수로 세척 후, 동백나뭇잎 뒷면	100.60 ± 1.0	22.68
증류수 및 에탄올 세척 후, 동백나뭇잎 앞면	110.73 ± 2.0	16.67
증류수 및 에탄올 세척 후, 동백나뭇잎 뒷면	109.60 ± 1.0	17.32
유리기판	44.20 ± 2.0	38.80
동백나뭇잎 분말	156.70 ± 3.0	-16.21

[80] 표 2

[Table 2]

	DCA (Water)		Hysteresis(H)
	Adv. CA(δ_A)(θ)	Rec. CA(δ_R)(θ)	
세척 전 동백나뭇잎 앞면	109.95 ± 1.0	103.00 ± 1.0	6.80
세척 전 동백나뭇잎 뒷면	103.00 ± 1.0	96.20 ± 1.0	6.80
증류수로 세척 후, 동백나뭇잎 앞면	106.95 ± 1.5	90.40 ± 0.5	16.55
증류수로 세척 후, 동백나뭇잎 뒷면	95.75 ± 1.0	82.00 ± 0.5	13.75
증류수 및 에탄올 세척 후, 동백나뭇잎앞면	115.80 ± 1.7	111.00 ± 1.4	4.80
증류수 및 에탄올 세척 후, 동백나뭇잎뒷면	109.35 ± 1.0	102.30 ± 1.0	7.05

[81] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 증류수로 세척하기 전의 동백나뭇잎은 앞면, 뒷면 모두 소수성을 나타내고(104.50°± 2.0°, 102.90°± 1.0°), 세척 후에도 여전히 소수성의 성질을 나타낸다(102.90°± 1.0°, 100.60°± 1.0°). 간단하게 에탄올로 문질러 세척한 경우 동백나뭇잎 앞면 및 뒷면의 소수성이 약간 증가하는 것으로 나타났고(110.73°± 2.0°, 109.60°± 1.0°), 유리 기판의 정적 접촉각은 친수성을 나타내었다(44.20°± 2.0°). 반면, 상기 동백나뭇잎 분말을 유리 기판에 분산시켰을 때는 초소수성을 나타냄을 확인할 수 있었다(156.70°± 3.0°). 이는 도 1의 d-f 및 도 5와 일치하는 결과이다.

[82] 또한 상기 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 세척 전, 후의 동백나뭇잎은 앞면,

뒷면 모두 소수성을 나타내는 것으로 확인되었다.

[83] 도 6a는 동백나뭇잎 분말(CL)과 PMHOS 고분자를 에탄올에서 혼합한 후의 SEM 이미지를, 도 6b는 EDAX 분석결과를 나타낸 것으로, 동백나뭇잎 분말과 폴리메틸하이드록시실록산 고분자는 표면에 하이드록시기를 가지고 있기 때문에 두 물질 사이에서는 축합 반응이 일어날 수 있으며, 이로 인해 물질 사이의 결합이 강해지고 고루 분산된, 동백나뭇잎분말과 PMHOS 고분자의 하이브리드 복합체(이하 'CLP'라 한다.)를 얻을 수 있다.

[84] 도 7a는 동백나뭇잎 분말(CL)과 PMHOS 고분자 및 페닐기가 개질된 실리케이트가 하이브리드된 복합체(CLPPSiOr)를 에탄올에서 제조한 후의 SEM 이미지를, 도7b는 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다. 도 6a와 비교하면, CLPPSiOr 하이브리드 복합체는 소량의 페닐기가 개질된 실리케이트에 의하여 그 표면이 조밀하게 밀집되어 있던 형태에서 뭉쳐진 층상 구조로 약간 변함을 확인할 수 있다. 이는 PSiOr에 약간 존재하던 옥살산과 암모니아 수용액에 의하여 CLP와 축합반응이 일어났기 때문이다.

[85] 또한, EDAX 분석결과와 관련하여, 동백나뭇잎은 75.67%의 탄소 물질과 24.33%의 산소로 이루어져 있고(도 4b), 이를 PMHOS 고분자와 혼합한 후에는 PMHOS 고분자 내의 실리카로 인하여 하이브리드 복합체의 성분에서 실리카 물질도 검출되었다 (탄소 40.41%, 산소 34.61%, 실리카 25.43%, 도 6b). 반면에, 여기에 페닐기가 개질된 실리케이트를 소량 투입한 경우에는 탄소 40.81%, 산소 39.43%로 그 값이 약간씩 증가 하였다(도 7b). 이것은 CLPPSiOr 하이브리드 복합체 내에 Si-O 사슬과 페닐 고리가 존재하기 때문이다.

[86] 관련하여, 동백나뭇잎 분말, CLP 복합체 및 CLPPSiOr 복합체의 원소 분석 결과를 표로 나타내면 하기 표 3과 같다.

[87] 표 3

[Table 3]

	Weight (mg)	**C (%)**	**H (%)**
CL(powder)	2.4950	43.13	7.107
CLP	4.3480	23.85	5.033
CLPPSiOr	3.6370	24.68	5.177

[88] 도 8은 CLPPSiOr 하이브리드 복합체의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 도시한 바와 같이 CLPPSiOr 하이브리드 복합체는 서로 뭉쳐져서 표면에 거칠기를 형성하고, 실리카 네트워크 간의 많은 연결들이 관찰되었다. 이러한 실리카 네트워크의 연결은 동백나뭇잎 분말, PMHOS 고분자, 페닐기가 개질된 실리케이트의 하이브리드화를 통해 더욱 견고해진다. 이는 10nm의 고배율 사진에서 입자들이 뭉쳐져서 표면에 큰 거칠기를 형성하는 것을 확실하게 확인할 수 있다.

[89] 도 9a는 질소 흡탈착 곡선를, 도 9b는 기공 크기의 분포 곡선을 나타낸 것((a): 동백나뭇잎 분말, (b): PMHOS 고분자, (c): CLP, (d): CLPPSiOr 하이브리드 복합체)이다.

[90] 구체적으로, (a) 동백나뭇잎 분말의 경우에는 메조포러스 구조를 가지고 있지 않은 반면, (b) PMHOS 고분자는 메조포러스 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다(기공의 표면적 244.09 m^2/g, 기공의 부피 0.96 cc/g, 기공의 반지름 15.97 Å).

[91] 또한, (c) 동백나뭇잎 분말과 PMHOS 고분자의 하이브리드 복합체(CLP) 역시 메조포러스한 양상을 나타냈는 바, 이는 메조포러스 구조를 가지고 있는 PMHOS 고분자 때문이며, 이로 인해 두 물질 사이에 화학적인 축합 반응이 일어났음을 확인할 수 있다. 본 축합반응 과정 중, 고분자 물질은 잎의 분말 표면에 축적되었다 (기공의 표면적 212.88 m^2/g, 기공의 부피 0.85 cc/g, 기공의 반지름 17.44 Å).

[92] 또한, (d) 동백나뭇잎 분말과 고분자의 하이브리드 복합체에 소량의 페닐기가 개질된 실리케이트를 투입한 경우, 물질의 표면적은 약간 증가하였으며, 기공의 부피와 기공의 반지름은 약간 감소하였다. 이는, 그래프가 (c)에 비해 넓어진 것으로 페닐기가 개질된 실리케이트를 투입함으로 인해 표면 구조에 변화가 생겼음을 알 수 있다 (기공의 표면적 226.01 m^2/g, 기공의 부피 0.57 cc/g, 기공의 반지름 14.83 Å).

[93] 관련하여, 동백나뭇잎 분말, PMHOS 고분자, CLP 복합체 및 CLPPSiOr 복합체의 BET(Brunauer-Emmette-Teller) 표면적, 총 기공의 부피, BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 기공의 지름을 하기 표 4에 나타내었다.

[94] 표 4

[Table 4]

	BET surface area* (m^2g^{-1})	Total pore volume (cm^3g^{-1})	BJH pore diameter* (nm)
CL(Powder)	1.52	ND	ND
PMHOS	413.11	1.0	25.2
CLP	395.75	0.65	14.8
CLPPSiOr	260.79	0.44	14.9

[95] * ND: non-detected

[96] 도 10은 (a) 동백나뭇잎 분말(CL), (b) CLP, (c) CLPPSiOr 복합체의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[97] (a) 동백나뭇잎 분말의 경우, 화학 성분은 대부분 플라보노이드와 지방산이다. 글리코실화된 플라보노이드로 인해 3100-3550 cm^{-1}에서 하이드록실(OH) 피크가 넓게 나타난남을 확인할 수 있다. 또한 비대칭, 대칭 스트레칭 피크가 각각 2923 cm^{-1} 와 2853 cm^{-1}에서 나타난다. 플라보노이드와 메틸기가 도입된 지방산에서

약한 카르보닐 (C=O) 피크가 나타난다. 플라보노이드의 강한 올레핀 사슬은 1735 cm^{-1}와 1622 cm^{-1}에서 나타난다. 다른 피크들은 동백나뭇잎 분말에서 플라보노이드와 지방산의 벤딩 모드에 의한 것이다.

[98] (b) CLP의 경우, 동백나뭇잎 분말과 PMHOS 고분자의 현탁액으로서 동백나뭇잎의 C-H 비대칭, 대칭 스트레칭 피크들과 벤딩 모드가 얻어지는 외에, 강한 Si-O-Si 스트레칭 피크가 1028 cm^{-1}와 1122 cm^{-1}에서 나타난다. Si-CH_3 와 Si-$(CH_3)_3$에서의 C-H 스트레칭 바이브레이션이 1267, 880 그리고 773 cm^{-1}에서 나타난다. 얻어진 결과를 통해 동백나뭇잎 분말과 PMHOS 고분자 사이의 화학적 결합이 일어났음을 알 수 있다. PMHOS에 존재하는 Si-OH 기의 피크가 3426 cm^{-1} 에서 넓게 나타난다.

[99] (c) CLPPSiOr 하이브리드 복합체의 경우, 상기 CLP 현탁액과 유사한 피크를 나타내고, 이 외에 첨가된 PSiOr에 의해 1624 cm^{-1}에서 페닐 고리의 방향족 이중 결합을 나타낸다.

[100] 도 11은 (a) 동백나뭇잎 분말(CL), (b) CLP 복합체, (c) CLPPSiOr 복합체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[101] (a) 동백나뭇잎 분말의 경우, 잎에 존재하는 플라보노이드의 결정성으로 인해 결정성을 나타내는 바, 14.90° 에서의 약한 피크는 플라보노이드의 결정성을 보여주는 것이다. 또한 24.34° 에서 가장 강한 세기와 3.6537Å 의 d-spacing을 관찰할 수 있고, 18-35°에서 동백 잎 분말의 비정질 피크가 나타난다. 한편, 미세하게 분쇄된 동백나뭇잎 분말은 반결정성을 나타낸다.

[102] (b) PMHOS 고분자는 10.68° 와 21.32-5.68° 에서 비정질의 실리카 결합에 의해 강한 피크를 나타내는데 반해, 도시한 바와 같이 동백나뭇잎 분말과 PMHOS 고분자 복합체(CLP)는 약한 피크를 나타내었다. 이로써 동백나뭇잎 분말과 PMHOS가 반응하였음을 알 수 있다.

[103] (c) PSiOr은 약하고 강한 비정질 피크를 각각 7.58° 와 21-26°에서 나타내는데, 도시한 바와 같이 CLPPSiOr 하이브리드 복합체의 경우 PSiOr의 약한 비정질 피크가 사라지고 24.60-26.76° 에서 넓은 비정질 피크의 강한 세기와 3.1657Å 의 d-spacing을 나타낸다. 이러한 결과를 통해 CLPPSiOr 하이브리드 복합체가 무정형임을 알 수 있다.

[104] 도 12a는 각 물질의 열적 안정성을 열중량 분석(thermogravimetric analysis)(TGA) 을 통해 확인한 것으로, 도 12b는 중량 대 온도 플롯의 유도곡선(derivative curve)을 나타낸 것이다.

[105] (a) 동백나뭇잎 분말의 경우, 최초 분해가 65℃ 부근에서 시작하였다. 이는 분말에 존재하는 왁스물질 때문인 것으로, 220℃, 260℃, 345℃에서 각각 무게 감소가 일어나며, 무게의 최대 감소가 일어나는 지점은 345℃ 부근이다. 이 최고점에서의 분해는 잎의 분말에 존재하는 유기 물질과 다른 부산물들의 분해 때문인 것으로, 잎의 분말은 500℃ 이상의 온도에서도 33.76%의 잔여 질량을 보여 우수한 열적 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[106] (b) PMHOS 고분자의 경우, 실리카 골격 내에 강한 메틸기와 하이드록시기를 가지고 있다. 100℃ 부근에서 일어나는 무게 감소는 고분자내에 남아있는 미반응한 물 분자가 증발하면서 나타나는 것이고, 200℃ 부근에서 나타나는 무게의 감소는 유기 물질의 분해 때문이며, 대부분의 고분자 물질이 이 온도 부근에서 분해되며, 온도를 220℃에서 450℃ 까지 증가시켰을 때, 두 번째 무게 감소가 일어났다. 이 온도에서 MeSiO 부분이 완전히 분해된다. 본 고분자의 열적 안정성이 우수한 것은 고분자 내의 강한 Si-O-Si 결합 때문으로, PMHOS 고분자의 최대 열적 안정성을 나타내는 온도는 512℃ 이며, 550℃ 이후에 거의 모두 분해된다.

[107] (c) CLP 복합체의 경우, PMHOS 고분자에 비해 분해 온도가 약간 높아진 것을 확인할 수 있는 바, 이는 동백나뭇잎 분말과 PMHOS 고분자가 잘 결합하여 열적으로 안정한 물질이 제조되었음을 의미한다. 220℃, 345℃, 555℃에서 각각 열분해가 일어난다.

[108] (d) PSiOr의 경우, 그 열적 안정성이 매우 우수하여 500℃에 이르러서야 분해가 시작되어 무게 감소가 일어났고, 540-620℃에서 점차 분해되기 시작하였고, 무게의 최대 감소가 일어나는 지점은 600℃ 부근이다. PSiOr의 우수한 열적 안정성은 실리카 백본에 강한 복소식 페닐 고리가 존재하기 때문이다.

[109] (e) CLPPSiOr 하이브리드 복합체의 경우, 열적 안정성은 CLP에 PSiOr을 첨가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 PMHOS 고분자와 PSiOr에 소수성을 나타내는 메틸기와 페닐기가 존재하기 때문인 것으로, 제조된 CLPPSiOr 하이브리드 복합체는 PMHOS 고분자를 포함하므로 210℃에서 분해가 일어나고, 345℃에서 동백나뭇잎 무게의 최대 감소가 일어난다. CLPPSiOr 하이브리드 복합체의 무게 최대 감소는 573℃ 이상에서 일어나고 610℃에서 최대 열적 안정성의 감소가 나타난다. CLP에 PSiOr을 첨가에 따라 CLP의 열정 안정성 555℃에서 573℃로 증가하였다. 이와같이 TGA 분석을 통해 동백나뭇잎 분말과, PMHOS 고분자 및 PSiOr을 첨가하여 열적 안정성이 증가함을 알 수 있다.

[110] 도 13은 물방울의 정접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[111] (a) 동백나뭇잎 분말(CL)은 에탄올 용매 상에서 2분 동안 초음파 처리하였고, 초음파 처리 전과 후의 정접촉각이 각각 측정되었다(표 5). 용매에 분산된 동백나뭇잎 분말은 초음파 처리 전과 후로 친수성의 정접촉각을 나타내는 바, 초음파 처리 전 (38.20°± 1.0°) 보다 초음파 처리 후의 정접촉각 (42.35°± 1.6°) 이 증가하였다. 이것은 초음파 처리 후의 동백 잎 분말이 용매 상에 잘 분산되었기 때문이다.

[112] (b) 동백나뭇잎 분말과 PMHOS를 교반하면 두 물질 사이의 화학적 작용이 일어나게 되는 바, CLP 복합체 표면에 소수성의 메틸기를 가진 실리카 클러스터의 응집이 일어나 CLP 복합체는 초소수성을 나타내게 된다. 초음파 처리 전 (176.20°± 0.8°) 보다 후의 정접촉각 (178.04°± 1.0°) 이 증가하였다.

[113] (c) CLPPSiOr 복합체는, 표면에 하이드록시기와 메틸기를 가지는 CLP 현탁액에, 하이드록시기와 페닐기를 가지는 PSiOr을 첨가하여 CLP와 PSiOr 사이에 축합반응이 일어남에 따라 복합체를 형성하게 된다. 결과적으로 175°가 넘는 초소수성을 나타냄을 확인할 수 있었고(175.20°± 1.0°), 특히 초음파 처리 후에는 증가된 정접촉각(176.24°± 1.0°)을 나타내었다.

[114] 상기 초음파 처리 전·후의 정적 접촉각을 하기 표 5에 정리하여 나타내었다.

[115] 표 5

[Table 5]

	SCA (Cast)	
	Before Sonication (θ)	After Sonication (θ)
CL in EtOH	38.20 ± 1.0	42.35 ± 1.6
CLP in EtOH	176.20 ± 0.8	178.04 ± 0.8
CLPPSiOr in EtOH/MeOH	175.20 ± 0.7	176.24 ± 2.0

[116] 도 14a, 14b는 CLPPSiOr 복합체의 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

[117] CLPPSiOr 복합체를 흡착제로 하여 금속이온 혼합용액에서 180 rpm의 속도로 24시간 동안 진탕한 뒤 구리(Cu(II))와 니켈(Ni(II)) 이온의 선택적 흡착성을 관찰하였다. 흡착제에 의한 금속이온의 제거와 선택성은 구리에 대해서 82.67% (3.34×10^{-3}(mol/g, 221.25mg/g)), 니켈에 대해서 17.33% (0.70×10^{-3}(mol/g, 41.38mg/g)) 의 선택성을 나타내었다. 금속이온 혼합용액에서 크롬(Cr(III)), 코발트(Co(II)), 리튬(Li(I))과 같은 나머지 금속들에 대해서는 아무런 선택성과 흡착성을 나타내지 않았다.

[118] 상기 결과는 하기 표 6에 나타내었다.

[119] 표 6

[Table 6]

Sample	Metal ions	Metal ions adsorption		
		Metal ions uptake		Selectivity
		(mg/g)	(mol/g)	(%)
CLPPSiOr	Cr(III)	-5.5	-0.11×10^{-3}	0
	Co(II)	-19.375	-0.33×10^{-3}	0
	Ni(II)	41.38	0.70×10^{-3}	17.33
	Cu(II)	212.25	3.34×10^{-3}	82.67
	Li(I)	-6.63	-0.95×10^{-3}	0

[120] 상기 표 6 및 도 14a, 14b로부터 CLPPSiOr 복합체는 모사해수에서 금속 이온의

제거와 선택성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[121] 도 15a, 15b는 다양한 진탕 시간에 따른 CLPPSiOr 복합 흡착제의 ICP-AES 패턴을 나타낸 것으로, 진탕 시간에 따라 금속 이온의 선택적 흡착이 다양한 형태를 나타냄을 확인하였다.

[122] 구체적으로 진탕 처리 한 시간만에 코발트, 니켈, 구리 금속 이온들은 바로 흡착제에 의해 흡착되었다. 6시간이 지났을 때 다른 금속 이온들에 비해 최소량의 리튬 이온 흡착량을 나타내었고, 선택성은 Ni(II)>Cu(II)>Co(II)>Li(I) 순서로 큰 것으로 나타났다. 12시간의 진탕시간을 거친 뒤 흡착제는 코발트 이온을 완전히 방출하였다. 같은 시간 구리 이온과 리튬 이온 흡착이 증가함에 따라 니켈이온의 흡착은 감소하였다 (Cu(II)>Ni(II)>Li(I)). 24시간 후에 흡착제는 구리와 니켈 이온에 대한 선택적 흡착을 나타내었다 (Cu(II)>Ni(II)). 48시간 동안 진탕처리하였을 때 흡착된 최소한의 양의 리튬이온을 얻을 수 있다. 이러한 결과들은 다양한 진탕시간에 따른 CLPPSiOr 복합체에 의한 금속이온 흡착성과 선택성의 변화를 나타낸다. 24시간 동안 진탕처리 하였을 때 구리와 니켈 이온의 가장 높은 선택성을 나타내었다. 실험결과는 하기 표 7, 8에 나타내었다.

[123] 표 7

[Table 7]

Time	Metal ions uptake(mol/g)				
	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Li(I)
1hr	-3.34×10^{-3}	0.09×10^{-3}	2.09×10^{-3}	2.83×10^{-3}	-0.04
6hr	-2.16×10^{-3}	0.37×10^{-3}	2.61×10^{-3}	2.04×10^{-3}	0.56×10^{-3}
12hr	-3.45×10^{-3}	-0.53×10^{-3}	0.78×10^{-3}	0.97×10^{-3}	0.32×10^{-3}
24hr	-0.11×10^{-3}	-0.33×10^{-3}	0.70×10^{-3}	3.34×10^{-3}	-0.95×10^{-3}
48hr	-1.39×10^{-3}	-0.33×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.71×10^{-3}	0.59×10^{-3}

[124] 표 8

[Table 8]

Time	Selectivity (%)				
	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Li(I)
1hr	0	1.80	41.71	56.49	0
6hr	0	6.63	46.77	36.56	1.04
12hr	0	0	37.68	46.86	15.56
24hr	0	0	17.33	82.67	0
48hr	0	0	39.47	45.00	15.53

[125] 또한, 연잎분말(Lotus leaf powder-LL), 가죽나뭇잎 분말(Tree of heaven leaf powder-TL), 동백나뭇잎 분말(Camellia japonica leaf powder-CL) 및 구아바잎 분말(Guava leaf powder-GL)을 준비한 후, 상기 각 분말과, 고분자물질(PMHOS) 및 페닐기가 개질된 실리카 오모실의 하이브리드 복합체를 제조하고, 각 복합체에 대하여 금속이온의 선택적 흡착에 대하여 실험하였다.

[126] 도 16a, 16b은 다양한 하이브리드 복합 흡착제에 따른 ICP-AES 패턴을 나타내었고, 도 17a, 17b 내지 도 19a, 19b는 각각 GLPPSiOr, TLPPSiOr, LLPPSiOr 하이브리드 복합 흡착제의 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

[127] 도 16a, 16b와 관련하여, 하기 표 9, 표 10에 다양한 하이브리드 복합체를 흡착제로 하여 금속이온 혼합용액에서 180 rpm의 속도로 24시간 동안 진탕한 뒤 금속이온 흡착성과 선택성을 관찰한 결과를 나타내었다.

[128] 표 9

[Table 9]

Sample	Metal ions uptake(mol/g)				
	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Li(I)
LLPPSiOr	-3.12×10^{-3}	-1.54×10^{-3}	0.96×10^{-3}	1.27×10^{-3}	0.43×10^{-3}
GLPPSiOr	-3.38×10^{-3}	-1.90×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.55×10^{-3}	0.25×10^{-3}
CLPPSiOr	-0.11×10^{-3}	-0.33×10^{-3}	0.70×10^{-3}	3.34×10^{-3}	-0.95×10^{-3}
TLPPSiOr	0.70×10^{-3}	-2.15×10^{-3}	-1.11×10^{-3}	0.65×10^{-3}	0

[129] 표 10

[Table 10]

Sample	Selectivity (%)				
	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Li(I)
LLPPSiOr	0	0	36.09	47.74	16.17
GLPPSiOr	0	0	35.94	55.16	8.90
CLPPSiOr	0	0	17.33	82.67	0
TLPPSiOr	51.85	0	0	48.15	0

[130] 도 17a, 17b 내지 도 19a, 19b와 관련하여, 하기 표 11 내지 표 13에 구체적인 수치를 나타낸 바와 같이 LLPPSiOr과 GLPPSiOr 하이브리드 복합체는 구리, 니켈 그리고 리튬 이온 흡착을 나타내었으나(선택성은 Cu(II)>Ni(II)>Li(I) 순서로 크다), TLPPSiOr 하이브리드 복합체는 구리와 크롬 이온에 대한 선택적 흡착을 나타내었다 (선택성 순서는 Cu(II)>Cr(III)).

[131] 표 11

[Table 11]

Sample	Metal ions	Metal ions adsorption		
		Amount of adsorption		Selectivity
		(mg/g)	(mol/g)	(%)
LLPPSiOr	Cr(III)	-162.13	-3.12×10^{-3}	0
	Co(II)	-90.75	-1.54×10^{-3}	0
	Ni(II)	56.63	0.96×10^{-3}	36.09
	Cu(II)	80.63	1.27×10^{-3}	47.74
	Li(I)	3.0	0.43×10^{-3}	16.17

[132] 표 12

[Table 12]

Sample	Metal ions	Metal ions adsorption		
		Amount of adsorption		Selectivity
		(mg/g)	(mol/g)	(%)
GLPPSiOr	Cr(III)	-175.63	-3.38×10^{-3}	0
	Co(II)	-52.88	-0.90×10^{-3}	0
	Ni(II)	59.0	1.01×10^{-3}	35.94
	Cu(II)	98.25	1.55×10^{-3}	55.16
	Li(I)	1.75	0.25×10^{-3}	8.90

[133] 표 13

[Table 13]

Sample	Metal ions	Metal ions adsorption		
		Amount of adsorption		Selectivity
		(mg/g)	(mol/g)	(%)
TLPPSiOr	Cr(III)	36.63	0.70×10^{-3}	51.85
	Co(II)	-126.88	-2.15×10^{-3}	0
	Ni(II)	-65.0	-1.11×10^{-3}	0
	Cu(II)	41.38	0.65×10^{-3}	48.15
	Li(I)	0	0	0

[134] 도 20a, 20b은 증류수(pH 4)에서의 CLPPSiOr 하이브리드 마이크로 나노복합

흡착제 ICP-AES 패턴을 나타낸 것이다.

[135] 0.5 M NaOH 수용액을 이용하여 탈이온수의 pH를 4로 적정하여 금속이온 복합용액을 제조하고, CLPPSiOr 하이브리드 복합체를 흡착제로 하여 상기 금속이온 복합용액에서 180 rpm의 속도로 24시간 동안 진탕한 뒤 금속이온 흡착성과 선택성을 관찰하였다. 그 결과 모든 금속 이온 (Cu(II), Cr(III), Co(II), Li(I)), 단, Ni(II)는 제외)에서 흡착을 나타내었고, pH 4에서 선택성 순서는 Cu (II)>Cr (III)>Co (II)>Li (I) 인 것으로 나타났다.

[136] 표 14

[Table 14]

Sample	Metal ions	Metal ions adsorption		
		Metal ions uptake		Selectivity
		(mg/g)	(mol/g)	(%)
CLPPSiOr	Cr(III)	161.50	$3.11x10^{-3}$	26.60
	Co(II)	104.5	$1.77x10^{-3}$	15.14
	Ni(II)	-24.0	$-0.41x10^{-3}$	0
	Cu(II)	380.0	$5.98x10^{-3}$	51.16
	Li(I)	5.75	$0.83x10^{-3}$	7.10

[137] 이와 같이, 본 발명에 따른 잎 분말을 이용한 하이브리드 복합체는 초발수성을 나타내면서도 금속이온에 대하여 현저하게 선택적 흡착을 나타냄을 확인할 수 있다.

[138] 이상에서는, 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였으나, 당업자의 수준에서 다양한 변경을 가할 수 있음은 물론이며, 본 발명의 권리범위는 상기 실시예에 한정하여 해석될 수 없고, 이하에서 기재하는 특허청구범위에 의하여 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

[139] 본 발명에 따른 고분자 복합체는 열적 안정성이 뛰어나서 초소수성이 필요한 다양한 분야에 응용이 가능할 뿐만 아니라, 중금속에 대한 바이오흡착제로서 널리 적용이 가능하다. 뿐만 아니라 그 제조가 매우 용이하여 경제적이고 친환경적으로 초소수성 및 중금속에 대한 선택적 흡착성을 갖는 복합체를 제공할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 식물의 잎으로부터 수득한 구조적으로 소수성 또는 초소수성인 잎 분말;
소수성 고분자; 및
페닐기가 개질된 실리카 오모실(Ormosil: organically modified silicate)을 포함하는, 중금속에 대한 선택적 흡착성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 고분자는 폴리하이드록시실록산계 고분자인 것을 특징으로 하는, 중금속에 대한 선택적 흡착성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 식물은 가죽나무, 소태나무, 동백나무, 구아바나무, 벼, 연 또는 토란 중에서 선택되는 어느 하나의 식물인 것을 특징으로 하는, 중금속에 대한 선택적 흡착성 및 초소수성을 갖는 고분자 복합체.

[청구항 4] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 고분자 복합체를 포함하는 중금속 흡착제.

[청구항 5] 제 4 항에 따른 중금속 흡착제와 오염된 수성 스트림을 접촉시키는 것을 포함하는, 중금속으로 오염된 수성 스트림으로부터 중금속의 제거 방법.

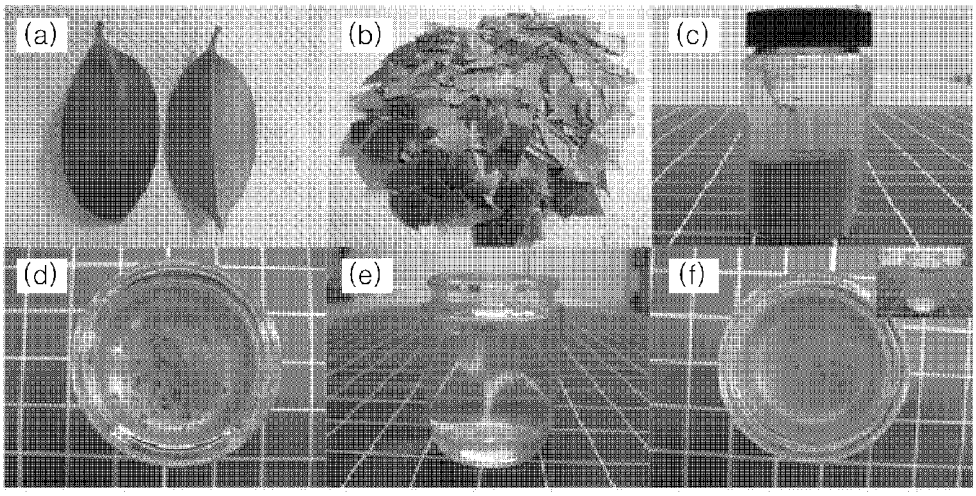
[청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 스트림은 산업 공정 용수 또는 해수인 것을 특징으로 하는 중금속의 제거 방법.

[청구항 7] 제 5 항에 있어서,
상기 중금속은 1종 이상의 카드뮴, 구리, 니켈, 코발트, 아연, 크롬, 백금, 팔라듐, 금, 수은, 비소, 납, 안티몬 및 주석인 것을 특징으로 하는 중금속의 제거 방법.

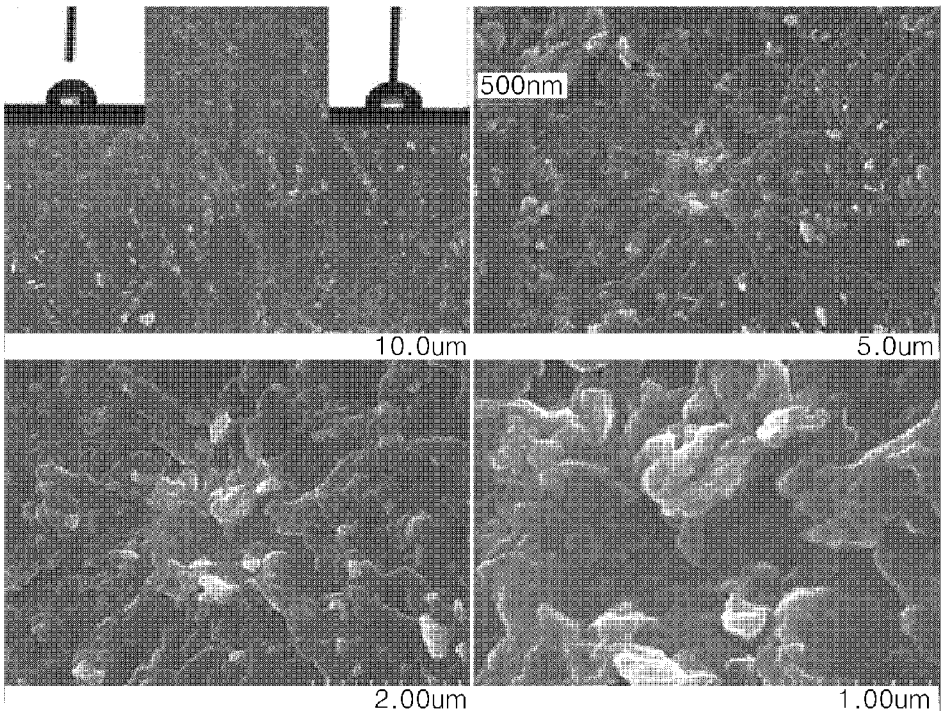
[청구항 8] 제 5 항에 있어서,
상기 수성 스트림의 pH 범위가 2 내지 10인 것을 특징으로 하는 중금속의 제거 방법.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 pH 범위는 상기 흡착제로 처리하기 전 pH를 조정하는 단계에 의하여 획득되는 것을 특징으로 하는 중금속의 제거 방법.

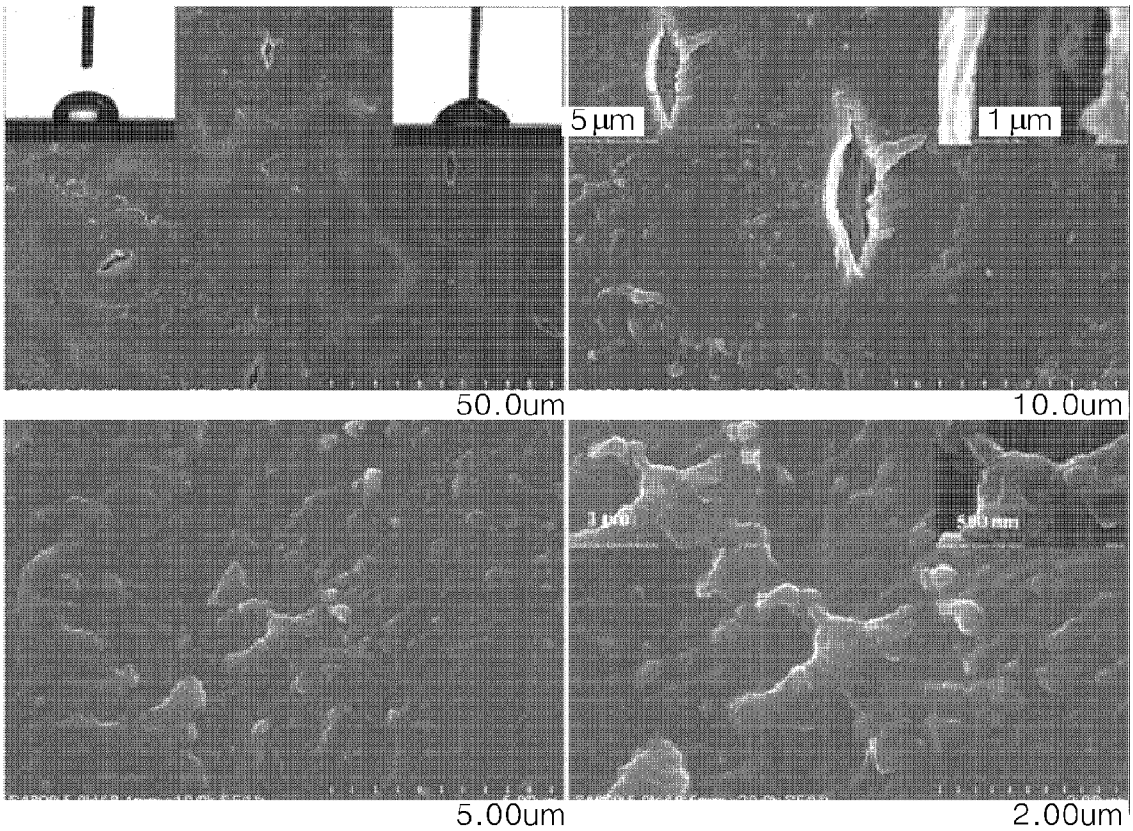
[Fig. 1]



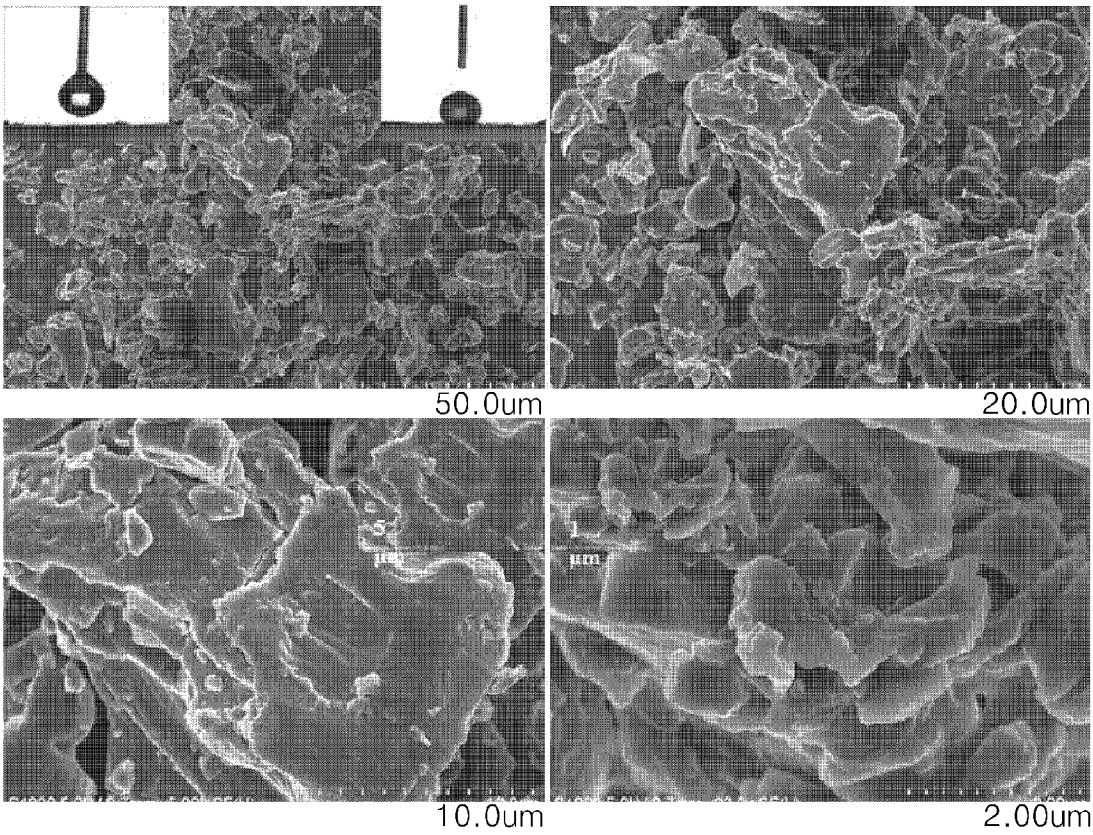
[Fig. 2]



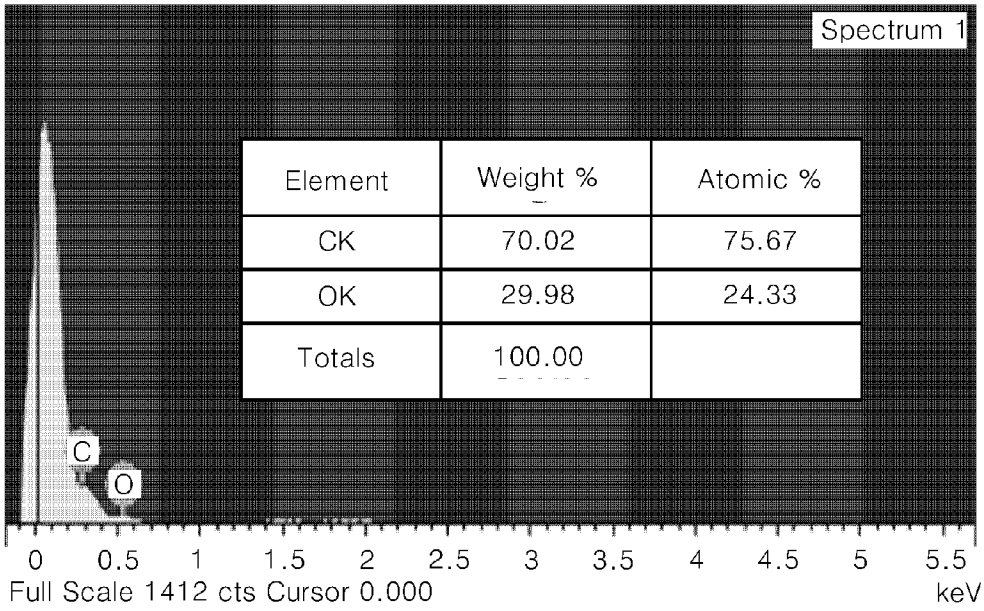
[Fig. 3]



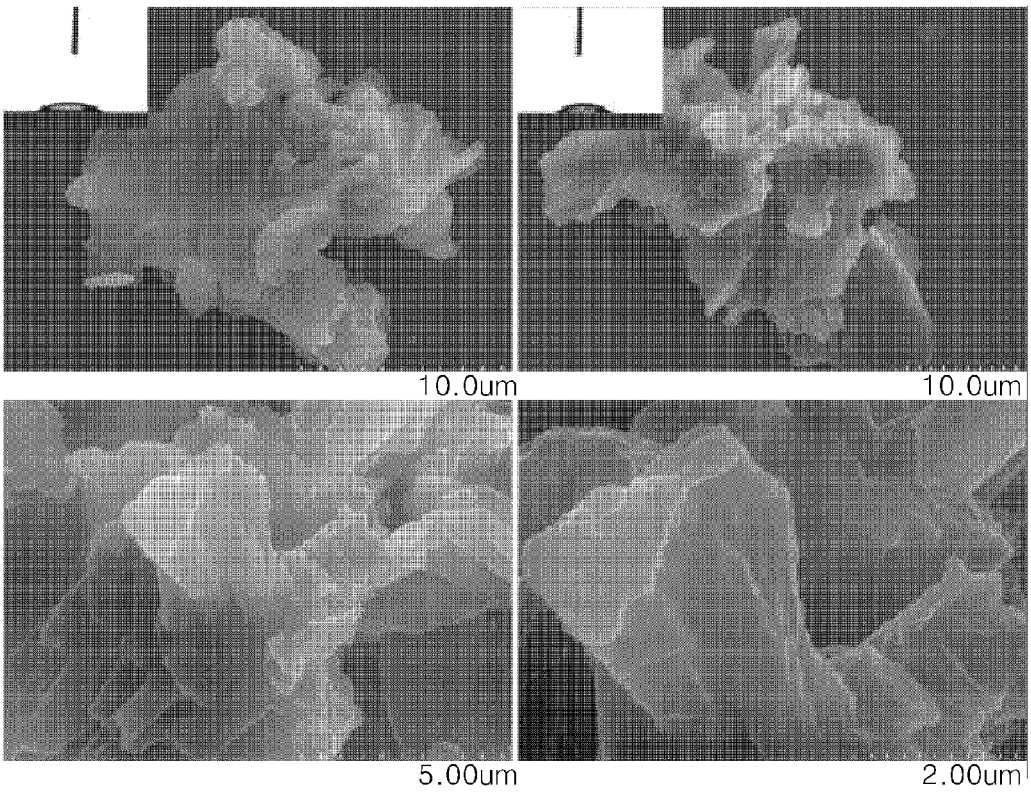
[Fig. 4a]



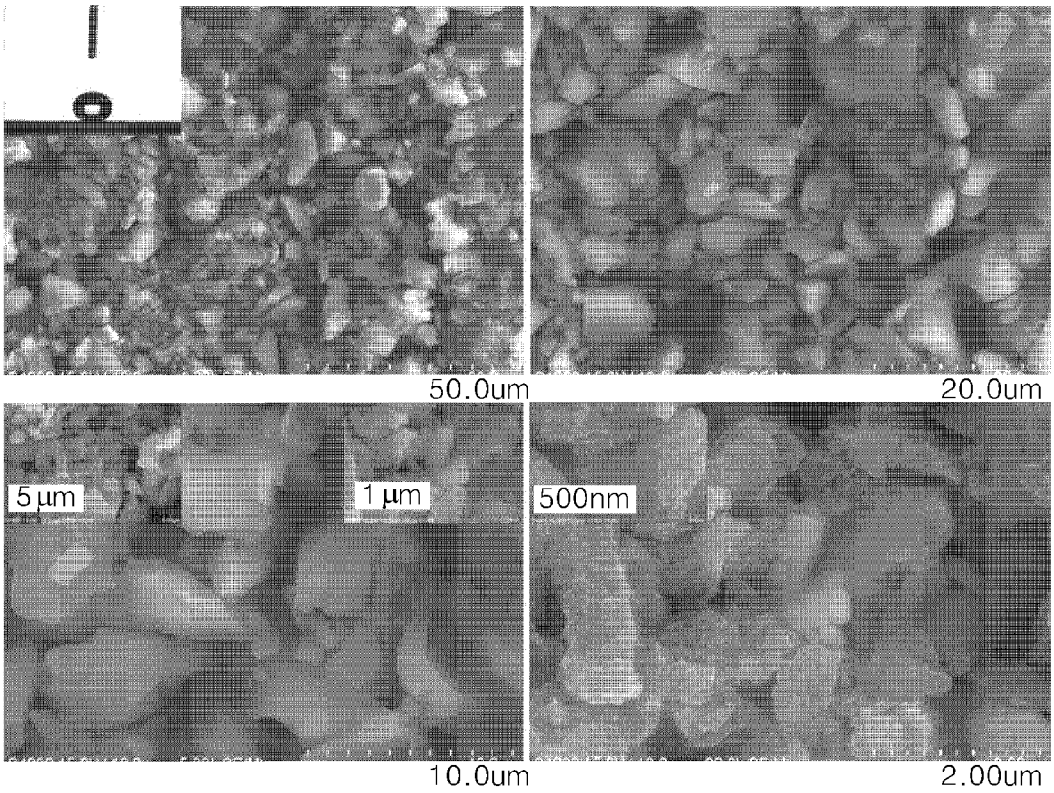
[Fig. 4b]


Spectrum 1
Element
Weight %
Atomic %
CK
70.02
75.67
OK
29.98
24.33
Totals
100.00
C
O
0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5
Full Scale 1412 cts Cursor 0.000
keV

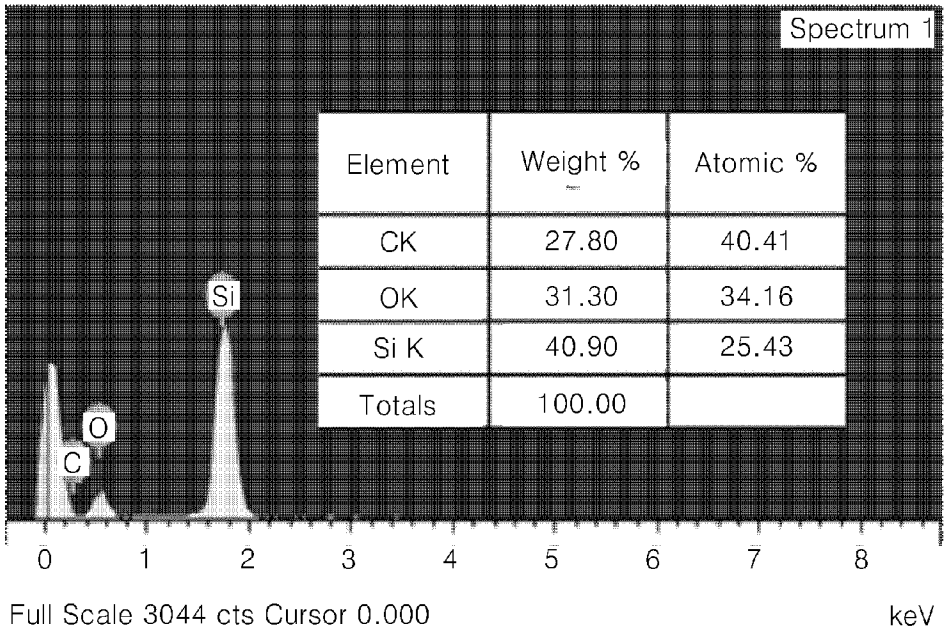
[Fig. 5]


10.0um
10.0um
5.00um
2.00um

[Fig. 6a]

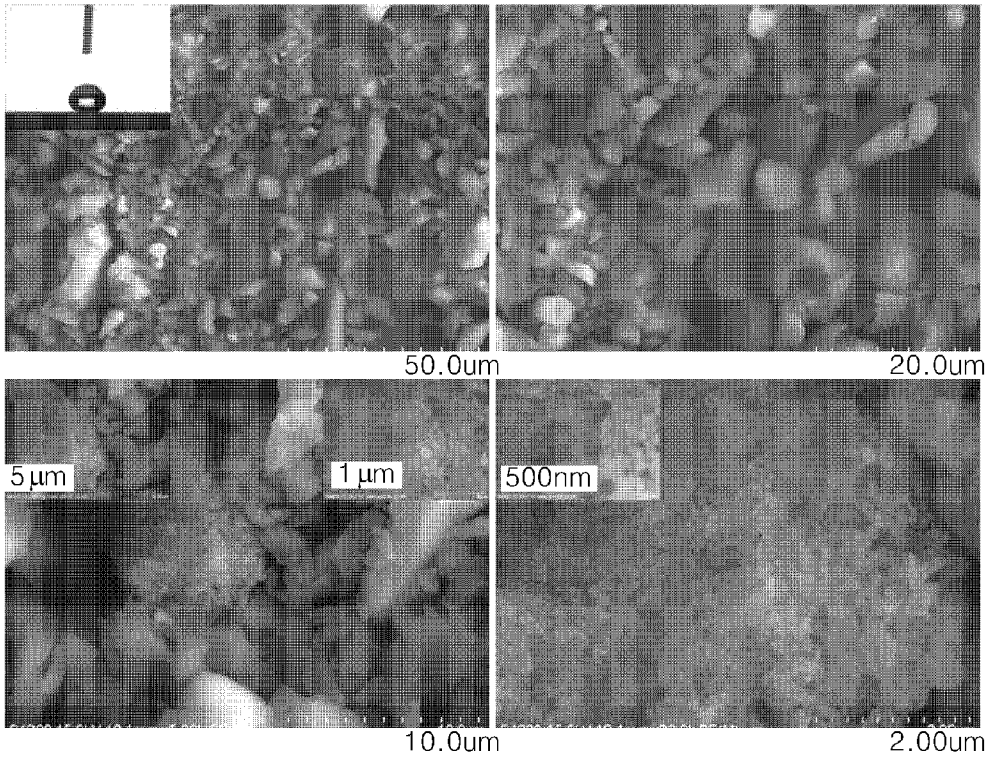


[Fig. 6b]

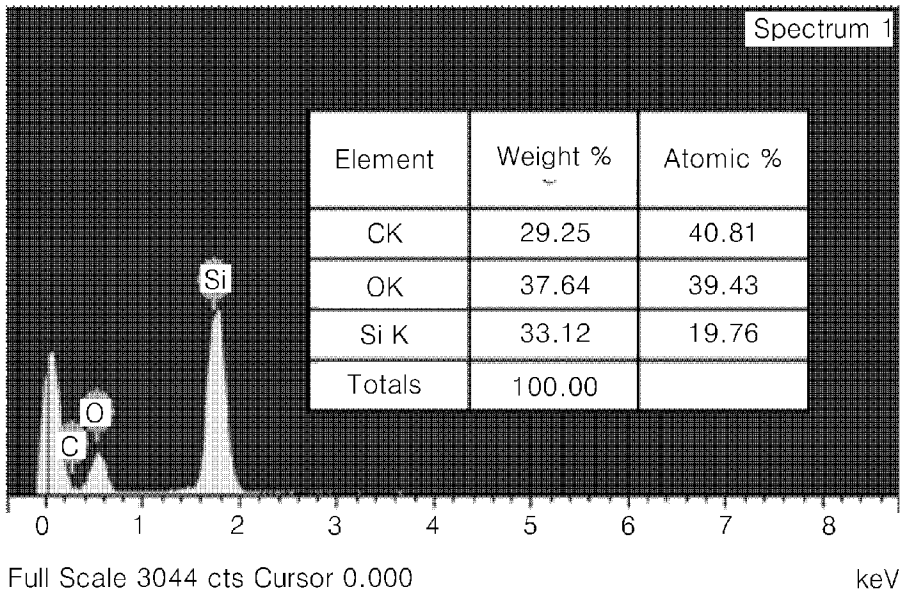


Element	Weight %	Atomic %
CK	27.80	40.41
OK	31.30	34.16
Si K	40.90	25.43
Totals	100.00	

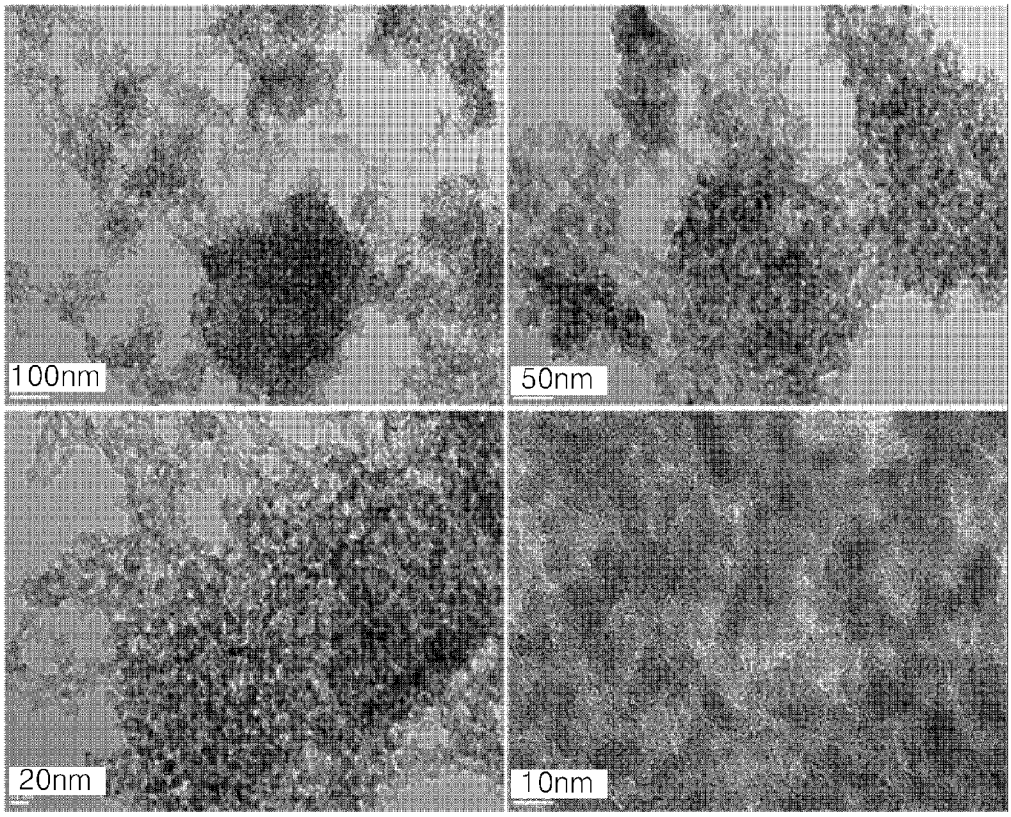
[Fig. 7a]


50.0um
20.0um
5μm
1μm
500nm
10.0um
2.00um

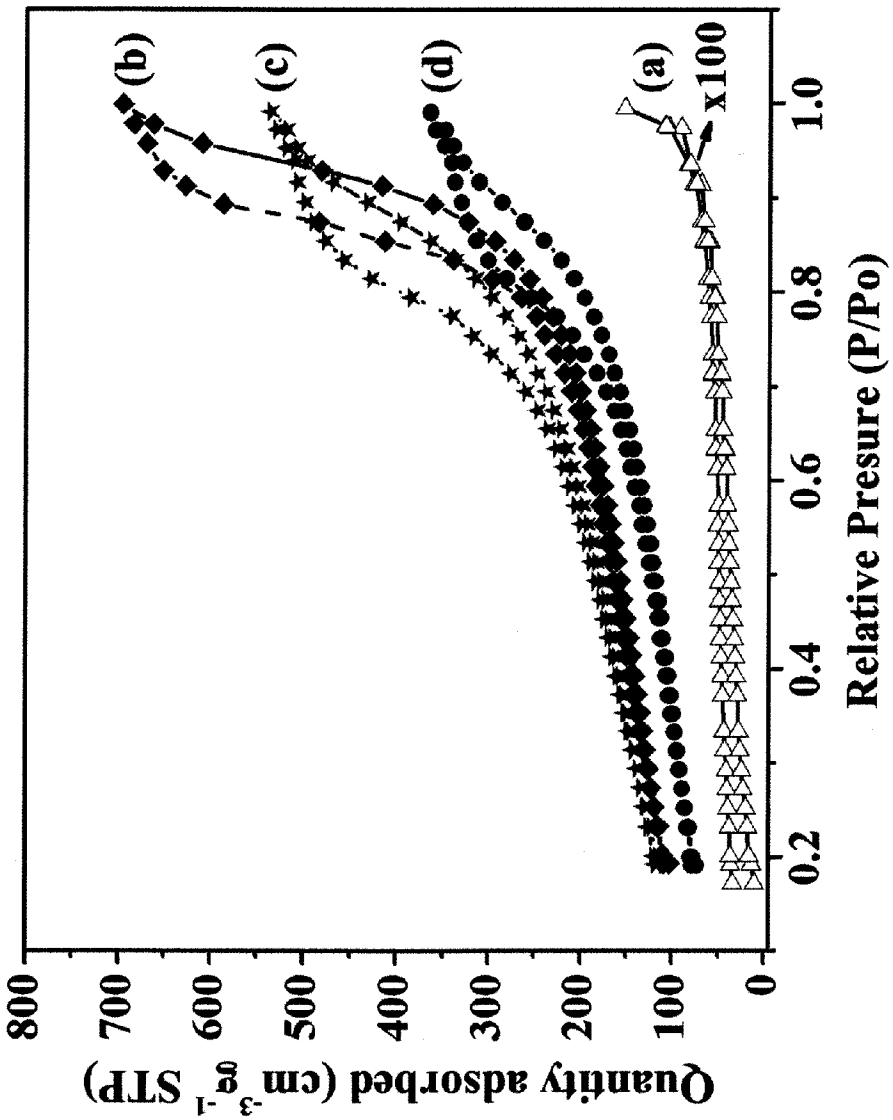
[Fig. 7b]


Spectrum 1
Element
Weight %
Atomic %
CK
29.25
40.81
OK
37.64
39.43
Si K
33.12
19.76
Totals
100.00
Si
O
C
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Full Scale 3044 cts Cursor 0.000
keV

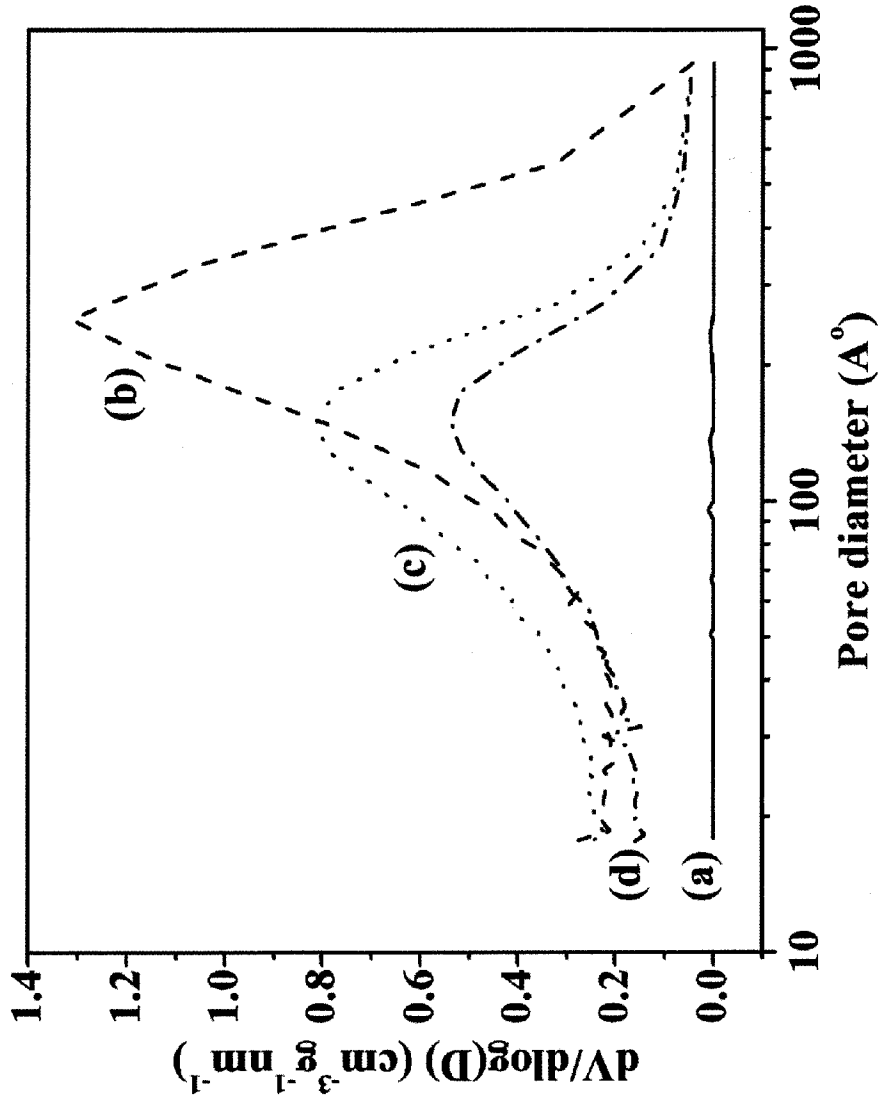
[Fig. 8]



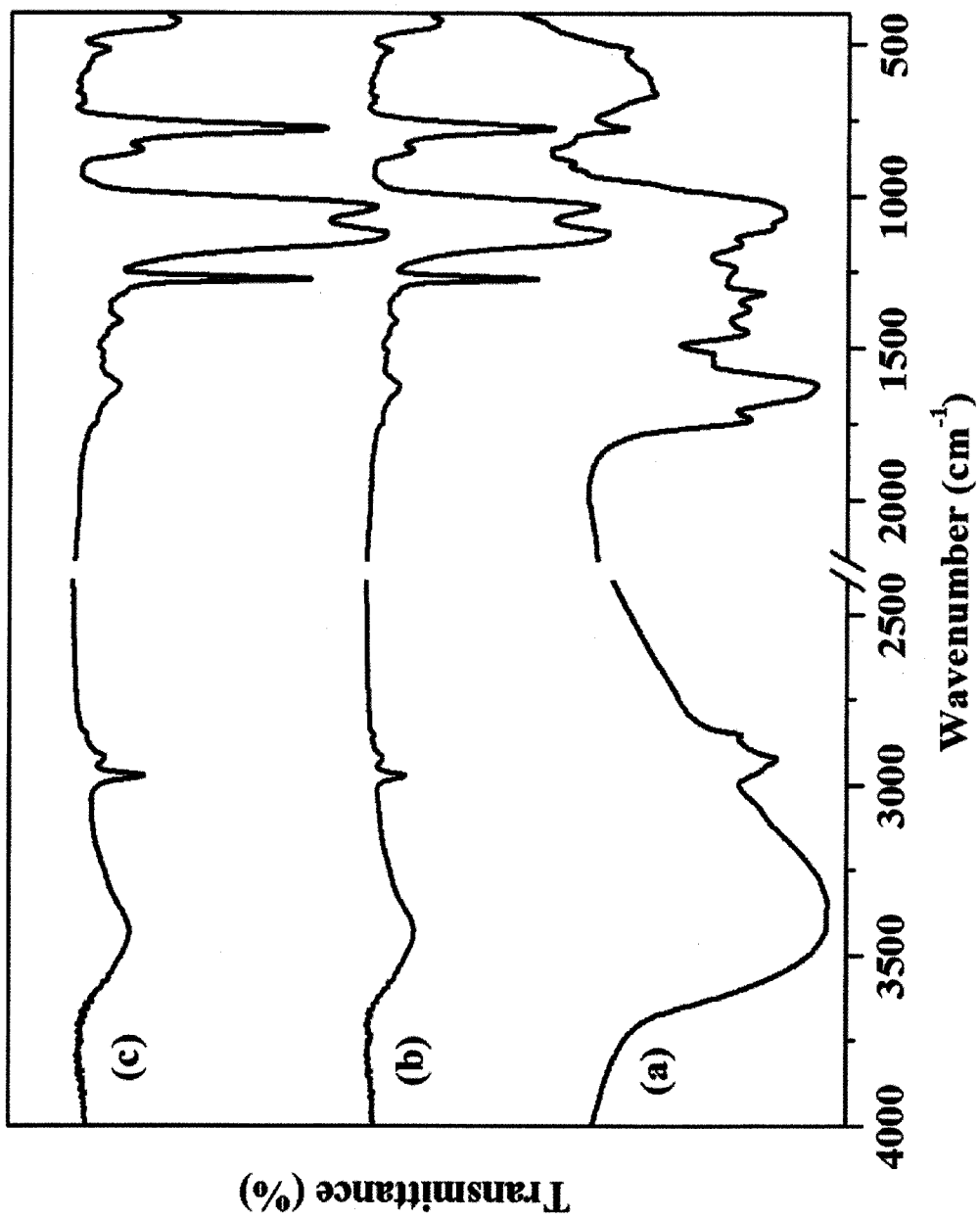
[Fig. 9a]


(b)
(c)
(d)
(a)
x100
Quantity adsorbed (cm^{-3}g^{-1} STP)
Relative Presure (P/Po)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

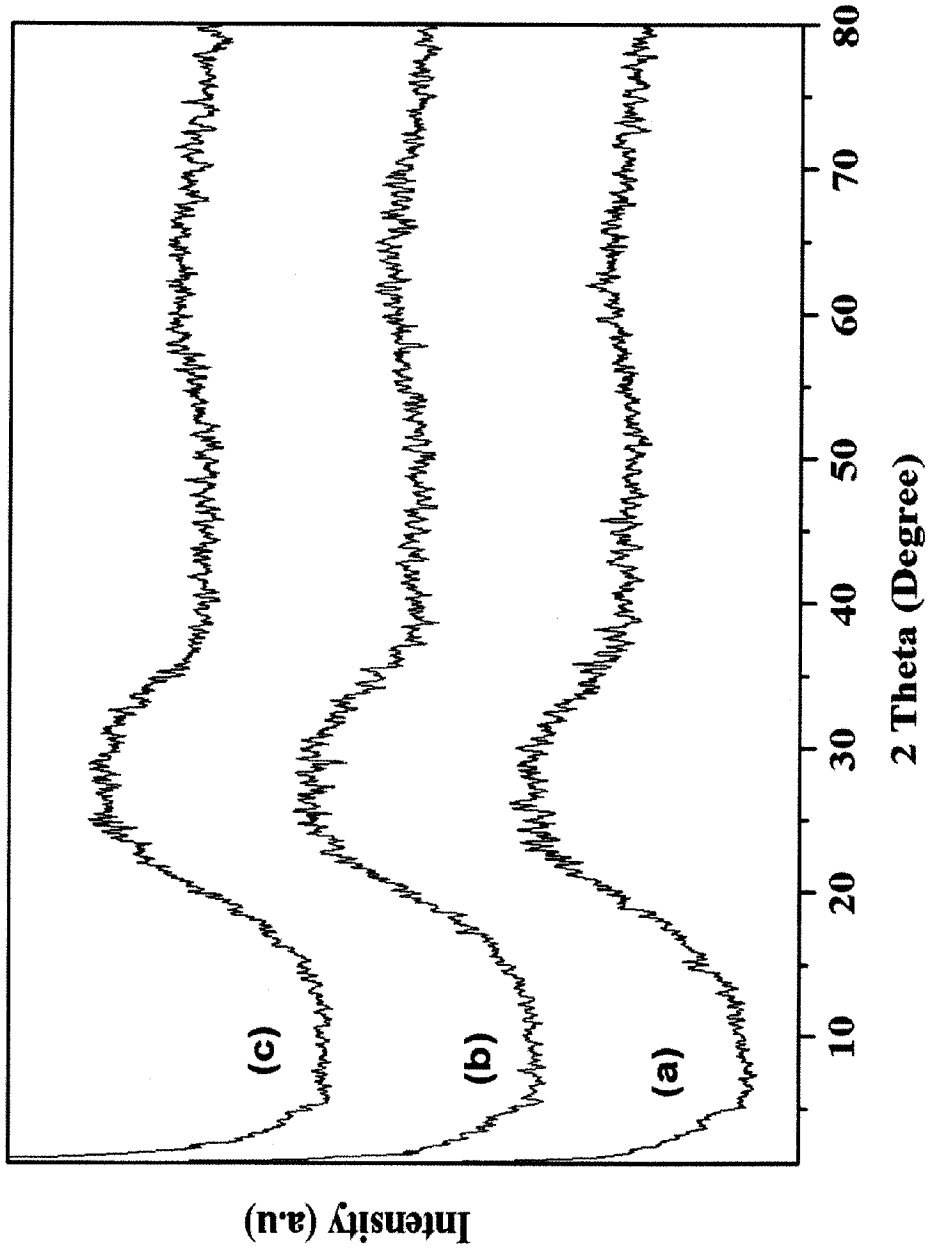
[Fig. 9b]


dV/dlog(D) (cm^{3}g^{-1}nm^{-1})
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
10
100
1000
Pore diameter (A°)
(a)
(b)
(c)
(d)

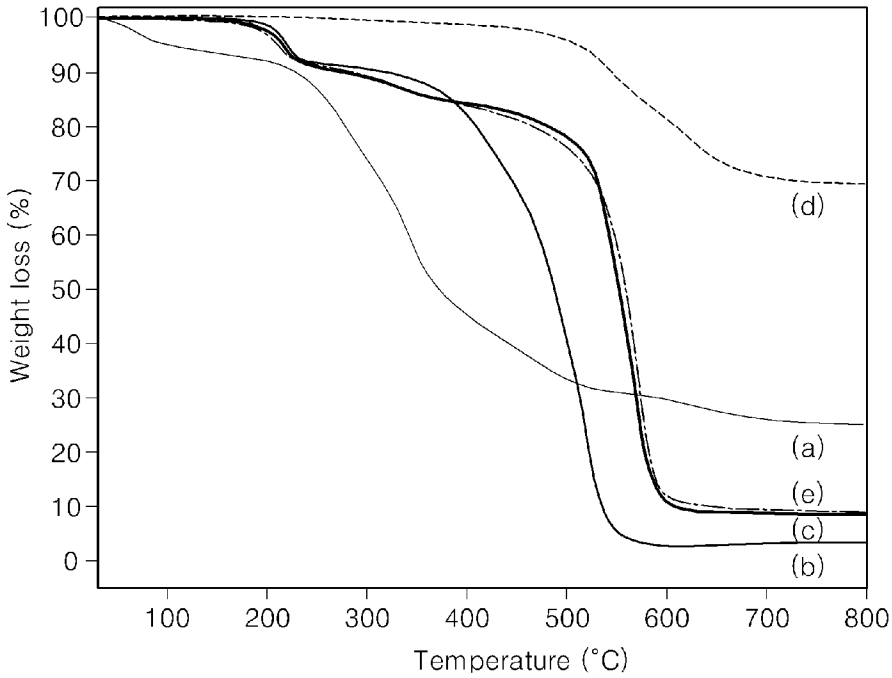
[Fig. 10]


Transmittance (%)
(c)
(b)
(a)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

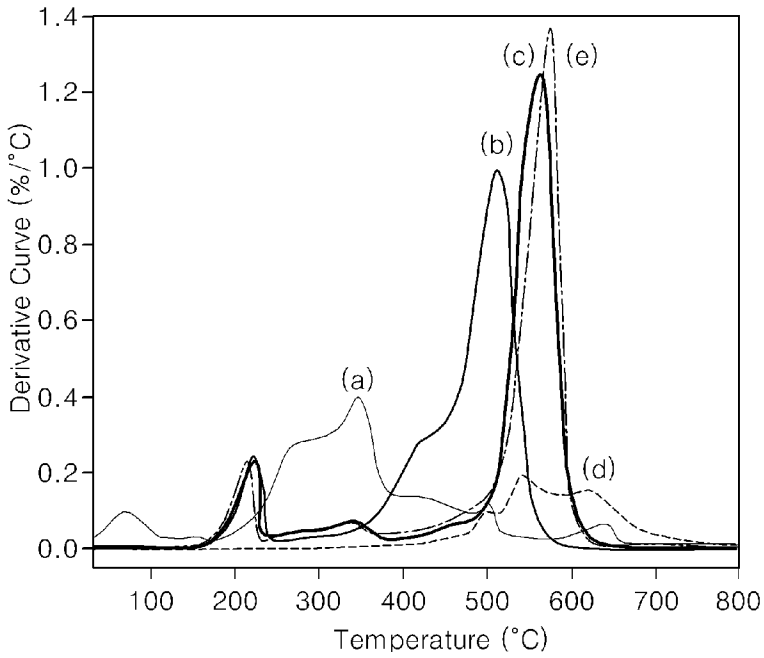
[Fig. 11]



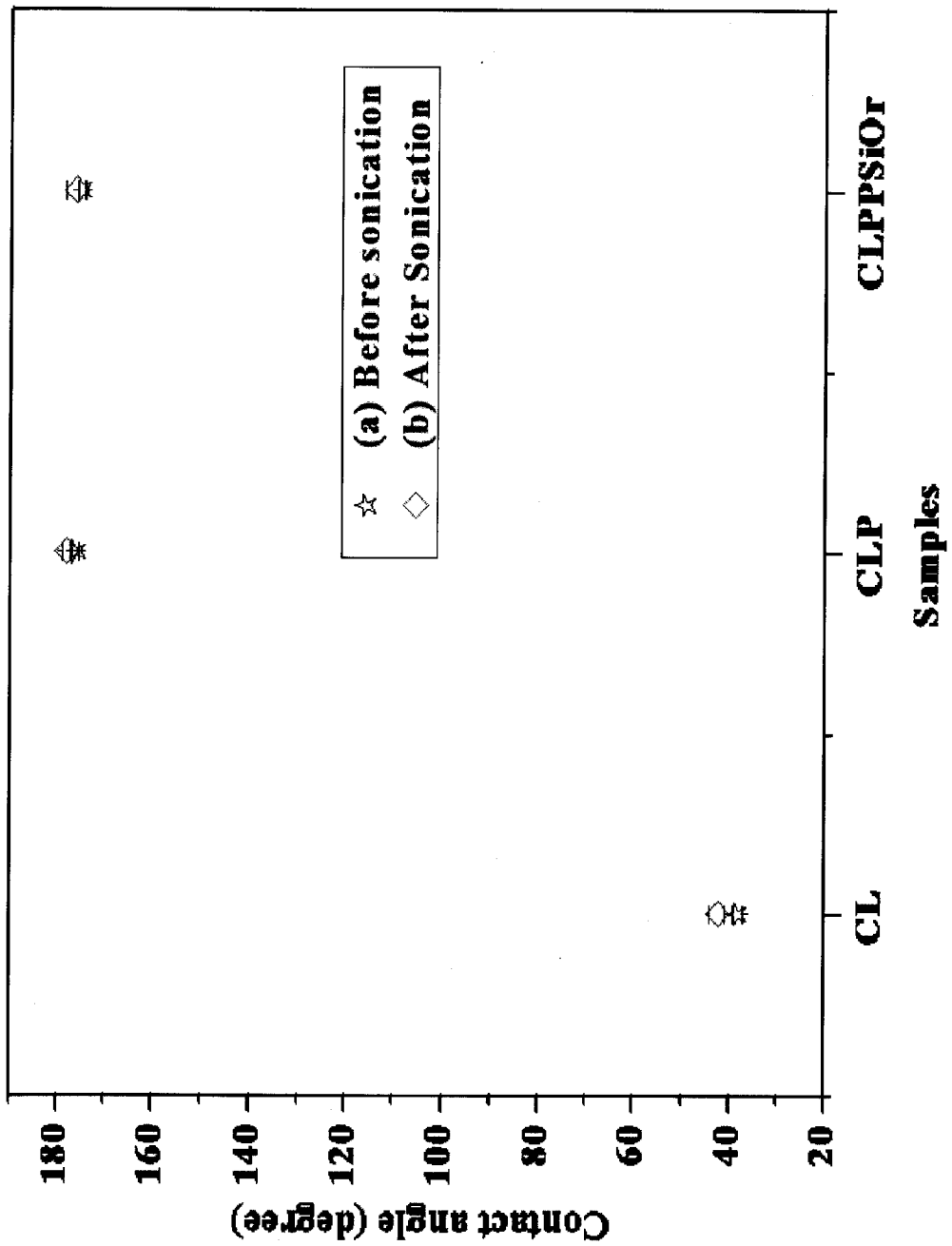
[Fig. 12a]



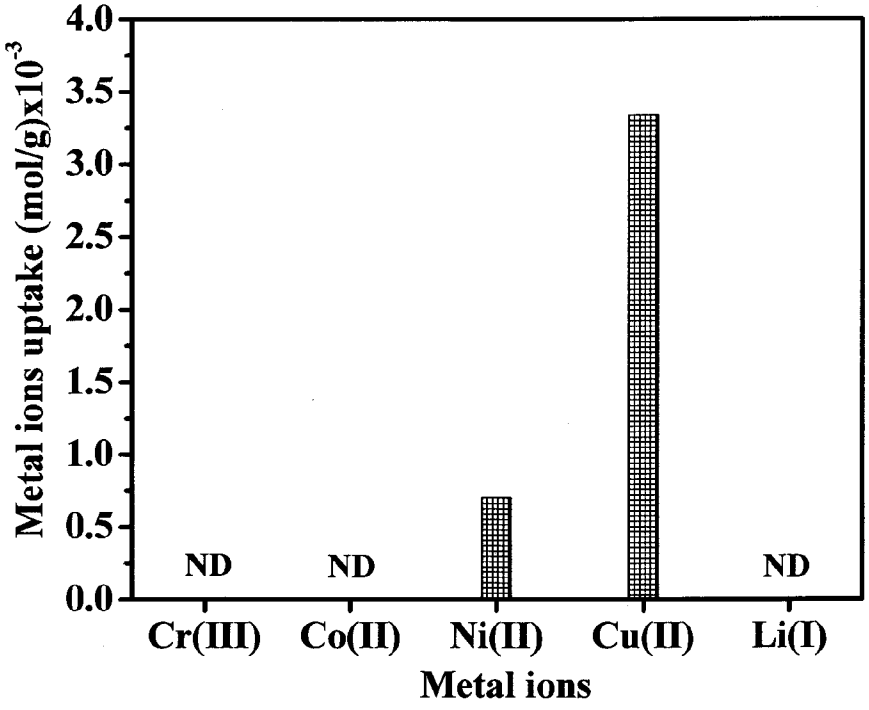
[Fig. 12b]



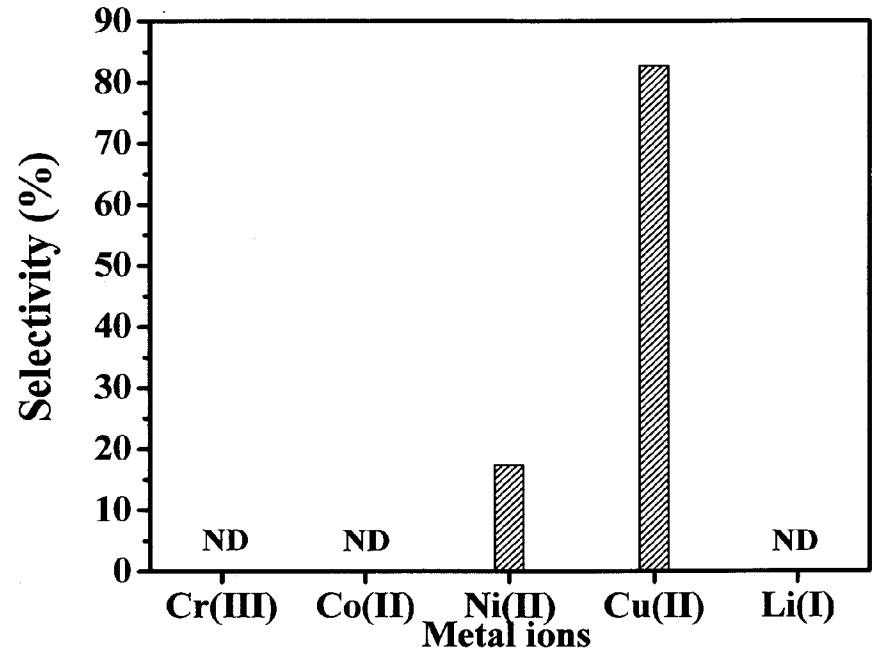
[Fig. 13]


(a) Before sonication
(b) After Sonication
Contact angle (degree)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
CL
CLP
CLPPSiOr
Samples

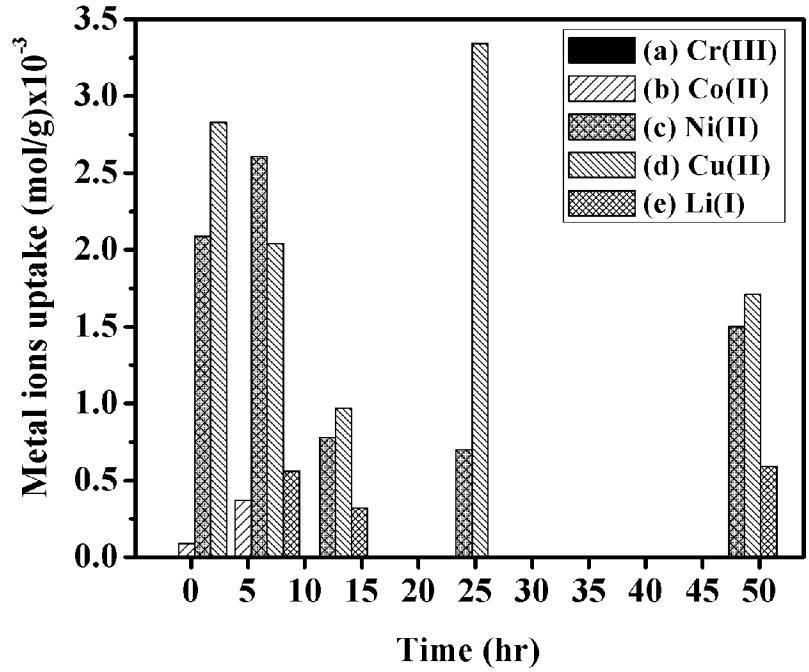
[Fig. 14a]



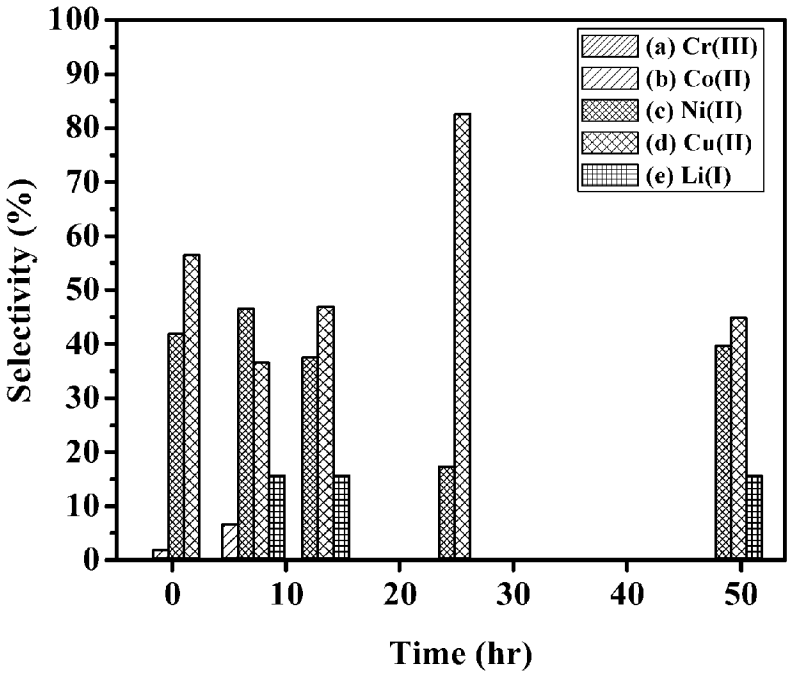
[Fig. 14b]



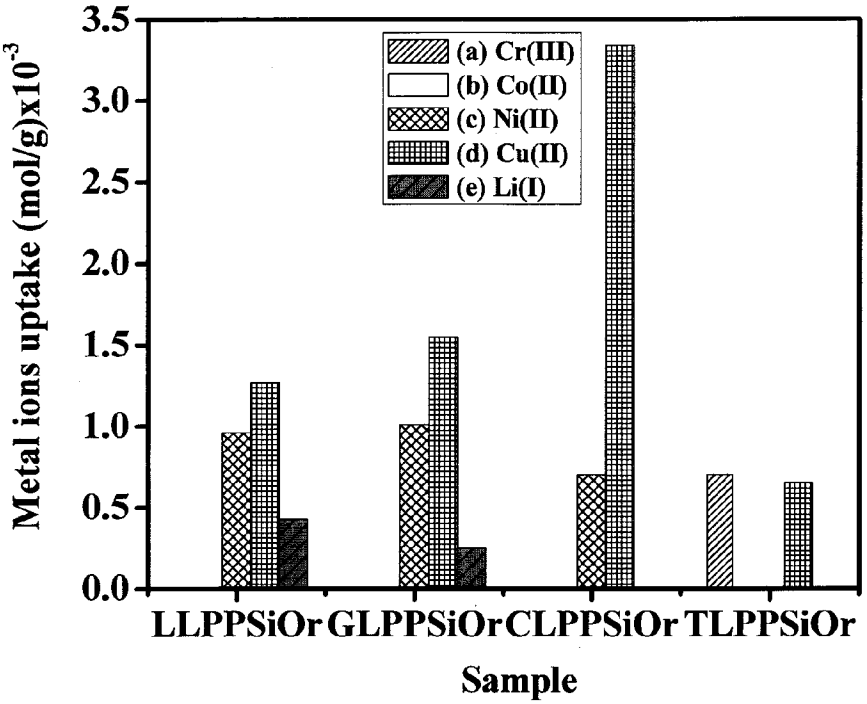
[Fig. 15a]



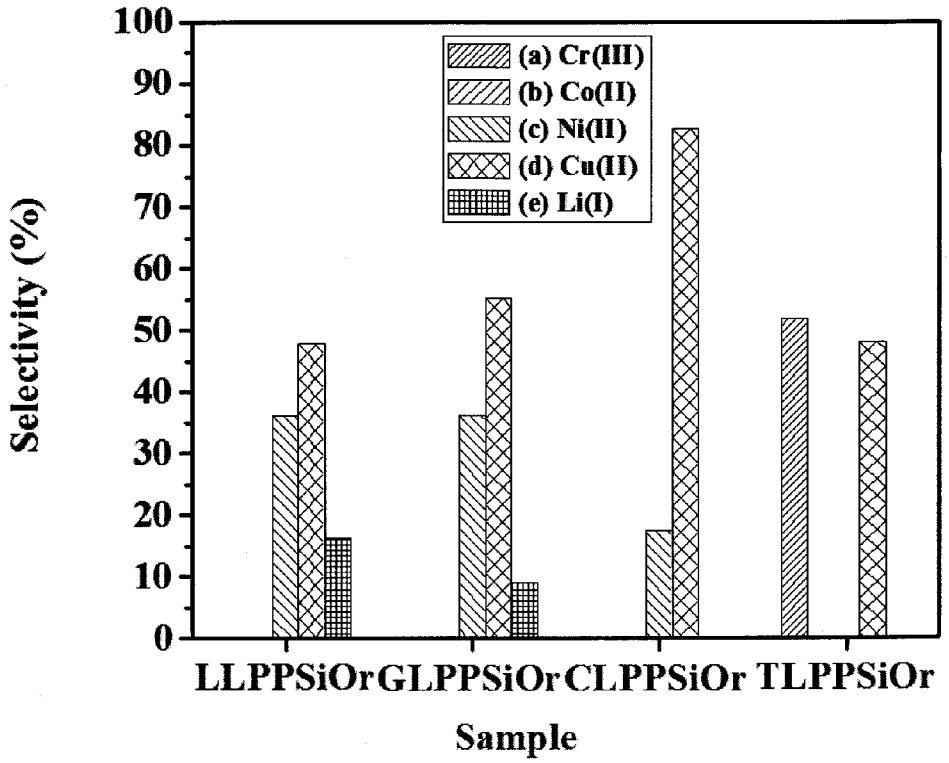
[Fig. 15b]



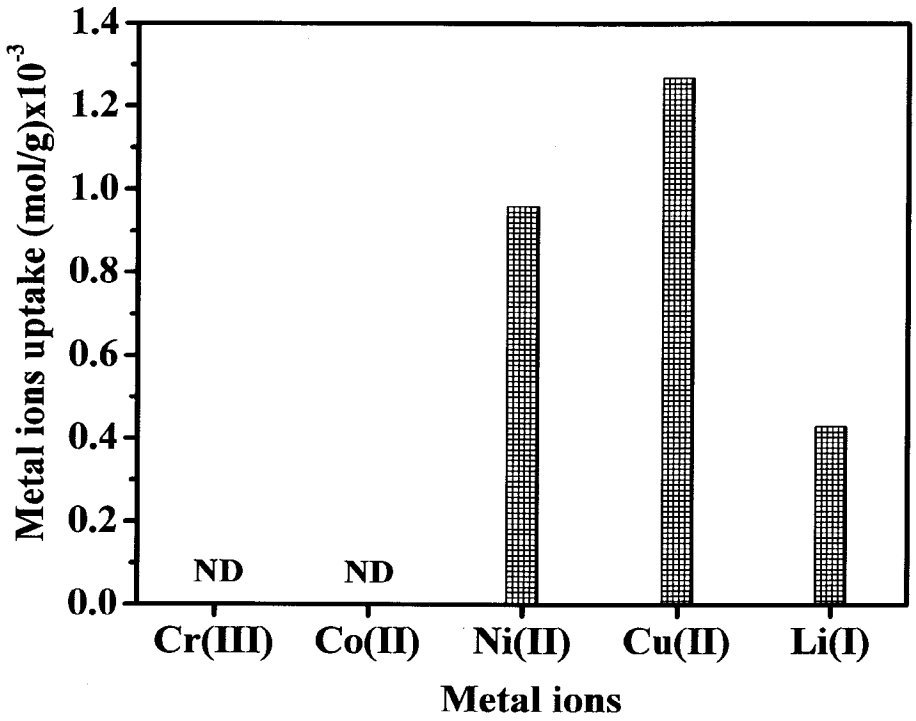
[Fig. 16a]



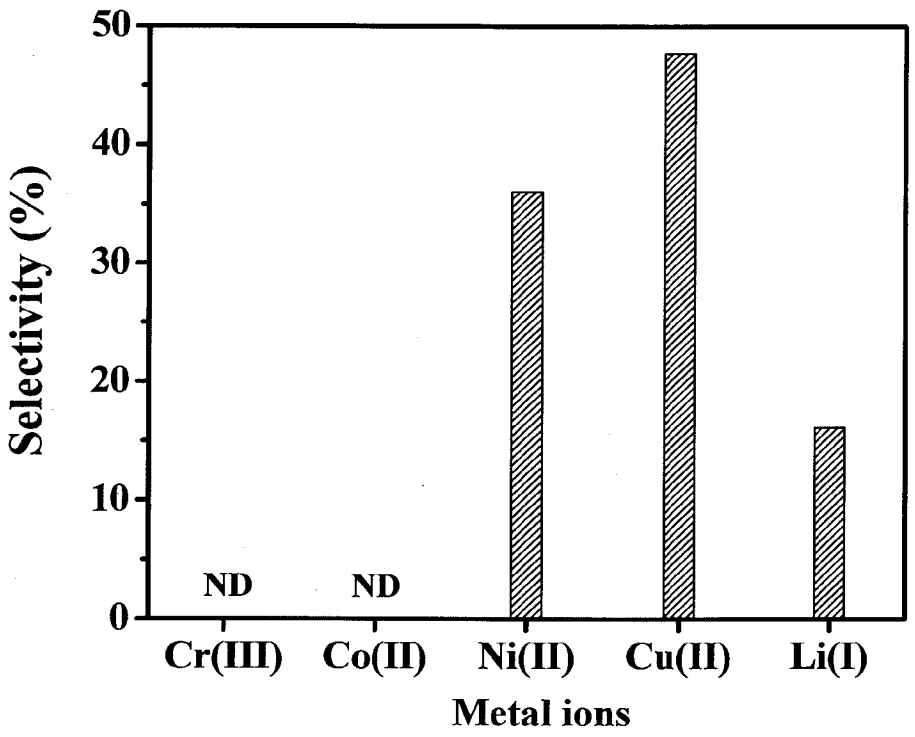
[Fig. 16b]



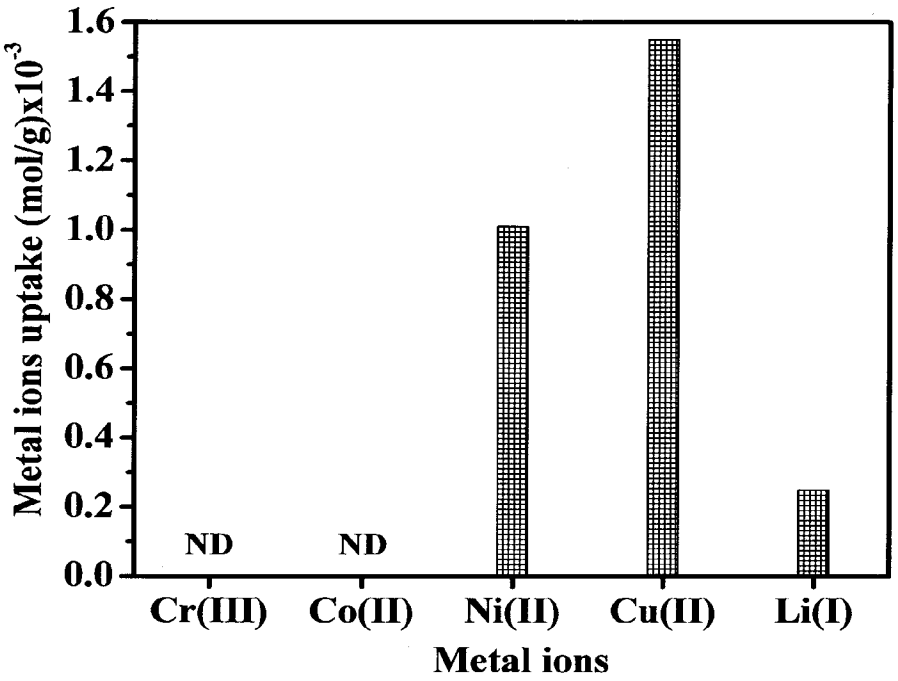
[Fig. 17a]



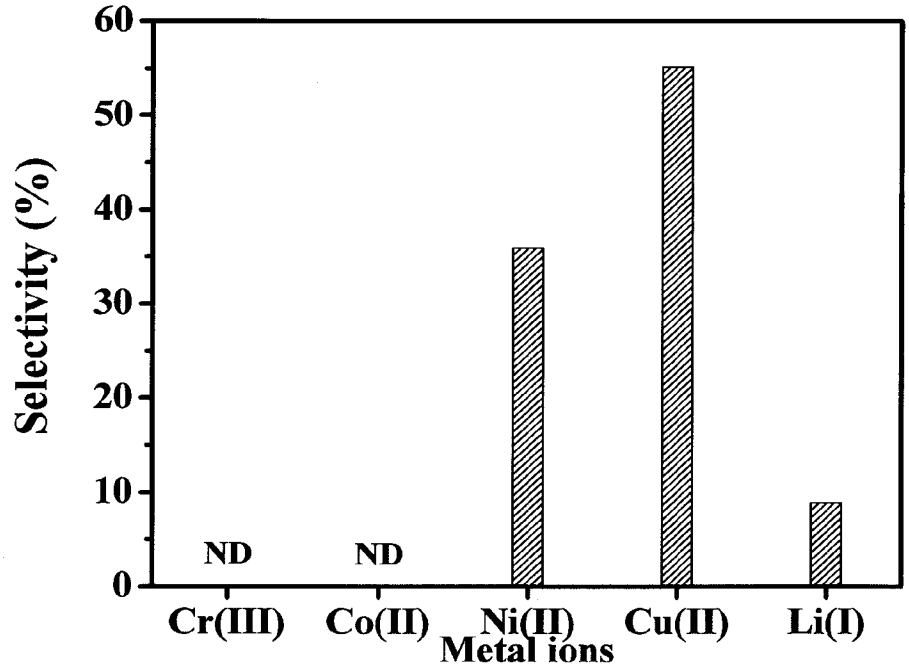
[Fig. 17b]



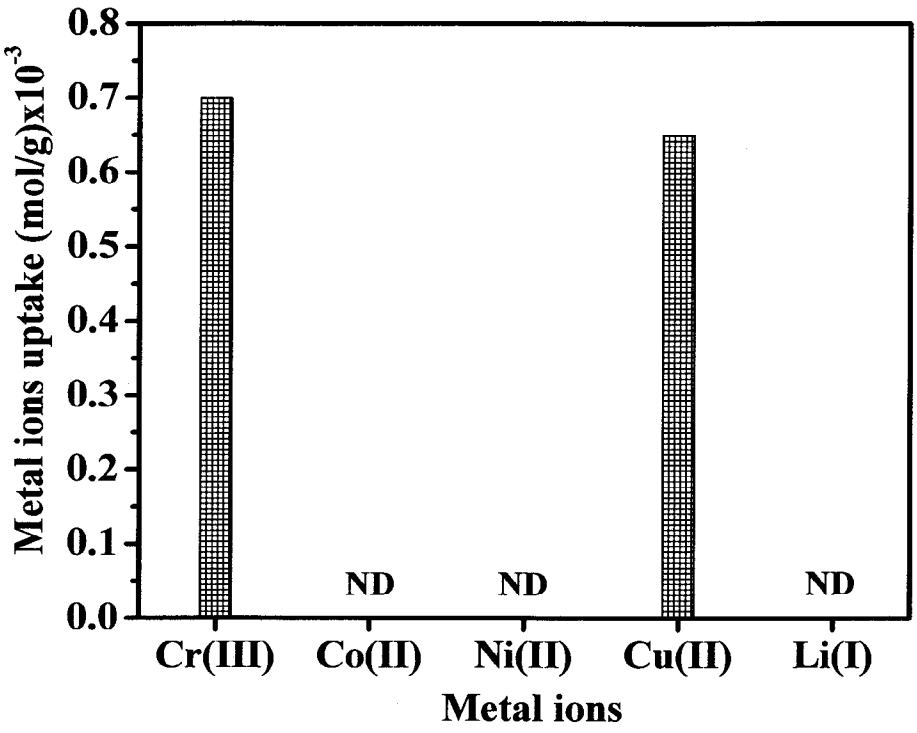
[Fig. 18a]



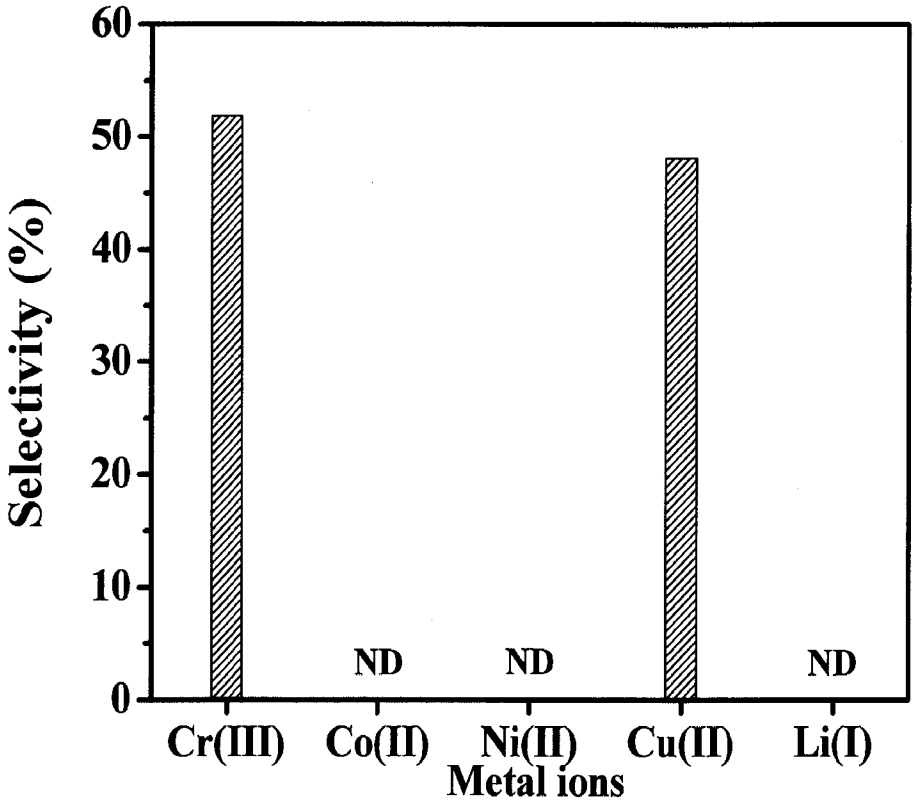
[Fig. 18b]



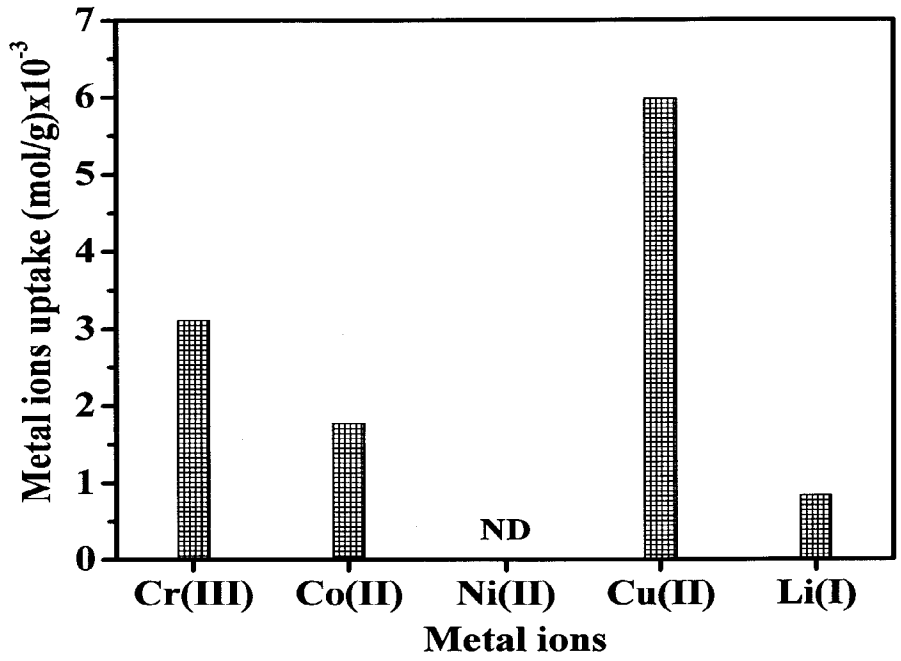
[Fig. 19a]



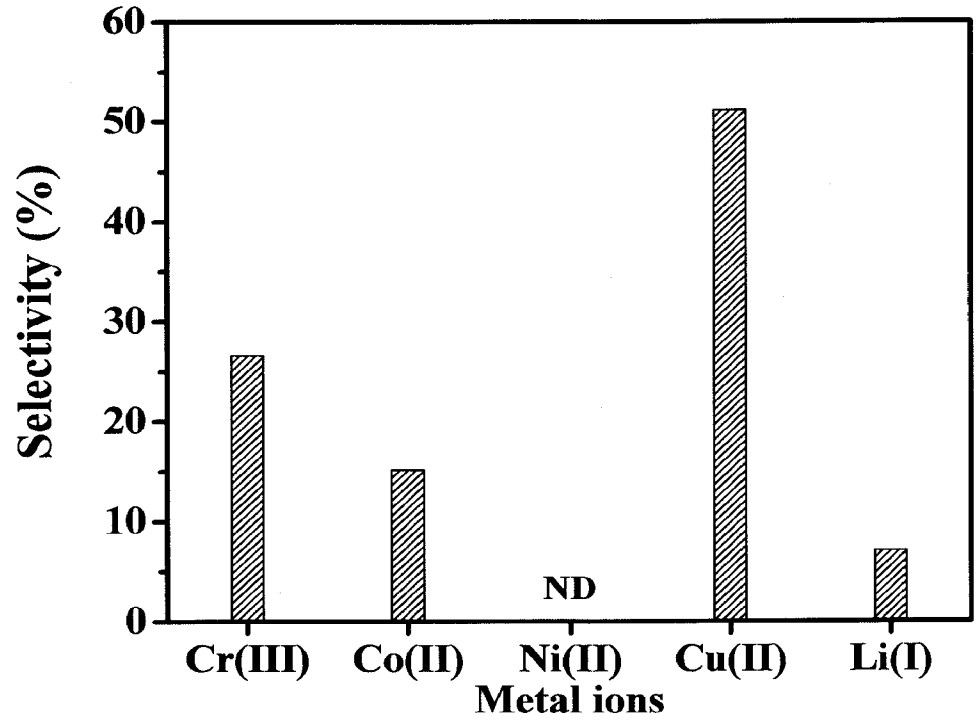
[Fig. 19b]



[Fig. 20a]



[Fig. 20b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/003202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 83/06(2006.01)i, C08L 99/00(2006.01)i, C08K 9/04(2006.01)i, B01J 20/26(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)

C08L 83/06; D21H 19/82; B01J 20/02; B01J 20/30; C08L 83/02; C07C 49/92; D21H 21/16; C08F 8/00; C08J 7/04; C08L 99/00; C08K 9/04; B01J 20/26

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: super hydrophobic, ormosil, leaf powder, heavy metal, selective, coating, complex

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0603025 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 July 2006 Abstract, claim 4	1-9
A	JP 2000-345037 A (UNIV. OSAKA) 12 December 2000 Abstract, paragraphs [0006]-[0007]	1-9
A	KR 10-2012-0119497 A (LEE, Eun Yong) 31 October 2012 Abstract, paragraph [0038]	1-9
A	KR 10-0610257 B1 (POSTECH FOUNDATION et al.) 09 August 2006 Claims 2, 4	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 JULY 2014 (04.07.2014)	**07 JULY 2014 (07.07.2014)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/003202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0603025 B1	24/07/2006	NONE	
JP 2000-345037 A	12/12/2000	JP 3932323 B2	20/06/2007
KR 10-2012-0119497 A	31/10/2012	NONE	
KR 10-0610257 B1	09/08/2006	US 2007-0013106 A1	18/01/2007

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/003202

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 83/06(2006.01)i, C08L 99/00(2006.01)i, C08K 9/04(2006.01)i, B01J 20/26(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 83/06; D21H 19/82; B01J 20/02; B01J 20/30; C08L 83/02; C07C 49/92; D21H 21/16; C08F 8/00; C08J 7/04; C08L 99/00; C08K 9/04; B01J 20/26

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:초소수, 오모실, 잎 분말, 중금속, 선택적, 흡착성, 복합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0603025 B1 (한국과학기술연구원) 2006.07.24 요약서, 청구항 4	1-9
A	JP 2000-345037 A (UNIV. OSAKA) 2000.12.12 요약서, 문단번호 [0006]-[0007]	1-9
A	KR 10-2012-0119497 A (이은용) 2012.10.31 요약서, 문단번호 [0038]	1-9
A	KR 10-0610257 B1 (학교법인 포항공과대학교 외 1명) 2006.08.09 청구항 2, 4	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 07월 04일 (04.07.2014)	2014년 07월 07일 (07.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
하승규
전화번호 +82-42-481-5572

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/003202

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0603025 B1	2006/07/24	없음	
JP 2000-345037 A	2000/12/12	JP 3932323 B2	2007/06/20
KR 10-2012-0119497 A	2012/10/31	없음	
KR 10-0610257 B1	2006/08/09	US 2007-0013106 A1	2007/01/18