

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 7월 4일 (04.07.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/132385 A1

(51) 국제특허분류:

C08K 3/22 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *D01F 6/60* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) *D01F 6/62* (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016158

(22) 국제출원일: 2018년 12월 18일 (18.12.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2017-0179228 2017년 12월 26일 (26.12.2017) KR
10-2018-0142400 2018년 11월 19일 (19.11.2018) KR

(71) 출원인: 롯데첨단소재(주) (**LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.**) [KR/KR]; 59616 전라남도 여수시 여수산업로 334-27, Jeollanam-do (KR).

(72) 발명자: 배승용 (**BAE, Seung Yong**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김연경 (**KIM, Yoen Kyoung**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김주성 (**KIM, Ju Sung**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 양천석 (**YANG, Cheon Seok**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주 (**AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP**); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT MANUFACTURED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition of the present invention comprises: about 100 parts by weight of a thermoplastic resin containing at least one of a polyamide resin and a polyester resin; and about 1 to about 5 parts by weight of zinc oxide, wherein the zinc oxide has an average particle size (D50), measured by a particle analyzer, of about 0.8 to about 3 μm , and wherein the intensity ratio (B/A) of peak A in a region of 370-390 nm and peak B in a range of 450-600 nm, at the time of photo-luminescence measurement, is about 0.01 to about 1.0. The thermoplastic resin composition is excellent in weather resistance, antibacterial properties, mechanical properties, and the like.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 폴리아미드 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 이상을 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 및 산화아연 약 1 내지 약 5 중량부를 포함하며, 상기 산화아연은 입도분석기로 측정된 평균 입자 크기(D50)가 약 0.8 내지 약 3 μm 이고, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1.0 인 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 내후성, 항균성, 기계적 물성 등이 우수하다.

WO 2019/132385 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내후성, 항균성, 기계적 물성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 개인의 건강과 위생에 대한 관심 및 소득 수준의 향상에 따라, 항균위생 기능이 포함된 열가소성 수지 제품에 대한 요구가 증가하고 있는 추세이다. 이에 따라, 생활 용품 및 전자 제품 등의 표면에서 균을 제거하거나 억제할 수 있는 항균 처리를 한 열가소성 수지 제품들이 늘어나고 있으며, 안정적이며 신뢰성을 가진 기능성 항균 소재(항균성 열가소성 수지 조성물)의 개발은 매우 중요한 과제이다. 또한, 개인 위생과 미용에 대한 관심 증가로 구강 위생 용품 및 미용 기기에 대한 수요가 증가되고 있으며, 항균모(항균 섬유)가 채용된 브러시 등 항균 소재의 채용이 늘어나고 있는 추세이다.
- [4] 이러한 항균성 열가소성 수지 조성물을 제조하기 위해서는 항균제의 첨가가 반드시 필요하며, 상기 항균제는 유기 항균제와 무기 항균제로 나눌 수 있다.
- [5] 유기 항균제는 상대적으로 가격이 싸고, 적은 양으로도 항균 효과가 좋지만, 때로는 인체 독성을 지니며, 특정 균에 대하여만 효과가 있는 경우가 있고, 고온 가공 시, 분해되어 항균 효과가 상실될 우려가 있다. 또한, 가공 후 변색의 원인이 될 수 있고, 용출 문제로 항균 지속성이 짧은 단점이 있어, 항균성 열가소성 수지 조성물에 적용될 수 있는 유기 항균제의 범위는 극히 제한적이다.
- [6] 무기 항균제는 은(Ag), 동(Cu) 등의 금속 성분이 함유된 항균제로 열안정성이 우수하여, 항균성 열가소성 수지 조성물(항균성 수지)의 제조에 많이 사용되지만, 유기 항균제에 비하여 항균력이 부족하여 과량 투입이 요구되며, 상대적으로 높은 가격과 가공 시 균일 분산 문제, 금속 성분에 의한 변색 등의 단점이 있어, 사용에 많은 제약이 있다.
- [7] 따라서, 내후성(내변색성), 항균성 및 항균 지속성이 우수하고, 항곰팡이성 등을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.
- [8] 본 발명의 배경기술은 대한민국 등록특허 10-0696385호 등에 개시되어 있다.
- [9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은 내후성, 항균성, 기계적 물성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

- [11] 본 발명의 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [12] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 1. 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 폴리아미드 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 이상을 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 및 산화아연 약 1 내지 약 5 중량부를 포함하며, 상기 산화아연은 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기(D50)가 약 0.8 내지 약 3 μm 이고, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1.0인 것을 특징으로 한다.
- [15] 2. 상기 1 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 지방족 폴리아미드 수지, 반방향족 폴리아미드 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [16] 3. 상기 1 또는 2 구체예에서, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 및 폴리시클로헥실렌테레프탈레이트 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [17] 4. 상기 1 내지 3 구체예에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 하기 식 1에 의한 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å일 수 있다:
- [18] [식 1]
- [19] 미소결정 크기(D) =
$$\frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$
- [20] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.
- [21] 5. 상기 1 내지 4 구체예에서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.1 내지 약 1.0일 수 있다.
- [22] 6. 상기 1 내지 5 구체예에서, 상기 산화아연은 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기(D50)가 약 1 내지 약 5 μm 일 수 있다.
- [23] 7. 상기 1 내지 6 구체예에서, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비로 측정한 비표면적 BET가 약 10 m²/g 이하일 수 있다.
- [24] 8. 상기 1 내지 7 구체예에서, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여,

BET 분석 장비로 측정한 비표면적 BET가 약 1 내지 약 7 m²/g일 수 있다.

- [25] 9. 상기 1 내지 8 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 50 mm × 90 mm × 2.5 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계를 사용하여 초기 색상(L₀^{*}, a₀^{*}, b₀^{*})을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM D4459에 의거하여, 3,000 시간 동안 테스트하고, 색차계를 사용하여 테스트 후 색상(L₁^{*}, a₁^{*}, b₁^{*})을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 색상 변화(ΔE)가 약 2 내지 약 7일 수 있다:

[26] [식 2]

$$[27] \quad \text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

- [28] 상기 식 2에서, ΔL^{*}는 테스트 전후의 L^{*} 값의 차이(L₁^{*}-L₀^{*})이고, Δa^{*}는 테스트 전후의 a^{*} 값의 차이(a₁^{*}- a₀^{*})이며, Δb^{*}는 테스트 전후의 b^{*} 값의 차이(b₁^{*}- b₀^{*})이다.

- [29] 10. 상기 1 내지 9 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 하기 식 3에 따라 산출한 항균 활성치가 각각 약 2 내지 약 7일 수 있다:

[30] [식 3]

$$[31] \quad \text{항균 활성치} = \log(M1/M2)$$

- [32] 상기 식 3에서, M1은 블랭크(blank) 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이고, M2는 열가소성 수지 조성물 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이다.

- [33] 11. 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [34] 12. 상기 11 구체예에서, 상기 성형품은 합성 섬유일 수 있다.

[35]

발명의 효과

- [36] 본 발명은 내후성, 항균성, 기계적 물성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[37]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

- [39] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지; 및 (B) 산화아연을 포함한다.

- [40] 본 명세서에서, 수치범위를 나타내는 "a 내지 b"는 "≥a 이고 ≤b"으로 정의한다.

[41]

- [42] (A) 열가소성 수지

- [43] 본 발명의 열가소성 수지는 (A1) 폴리아미드 수지 및/또는 (A2) 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있다.

- [44] (A1) 폴리아미드 수지

- [45] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리아미드 수지로는 섬유에 적용될 수 있는

통상의 폴리아미드 수지를 사용할 수 있다.

- [46] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 폴리아미드 66, 폴리아미드 6 등의 지방족 폴리아미드 수지; 폴리아미드 6T 등의 방향족 디카르복실산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 지방족 디아민을 포함하는 디아민 성분이 중합된 반방향족 폴리아미드 수지; 이들의 조합 등일 수 있다.
- [47] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 황산 용액(농도: 98%)을 사용하여 35°C에서 측정한 고유점도(Intrinsic Viscosity, IV)가 약 0.88 내지 약 1.3 dl/g, 예를 들면 약 0.9 내지 약 1.1 dl/g일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성 등이 우수하고, 합성 섬유로 적합할 수 있다.
- [48] (A2) 폴리에스테르 수지
- [49] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리아미드 수지로는 섬유에 적용될 수 있는 통상의 폴리에스테르 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 성분으로서, 테레프탈산(terephthalic acid, TPA), 이소프탈산(isophthalic acid, IPA), 1,2-나프탈렌 디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 1,6-나프탈렌 디카르복실산, 1,7-나프탈렌 디카르복실산, 1,8-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 디메틸 테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT), 디메틸 이소프탈레이트(dimethyl isophthalate), 디메틸-1,2-나프탈레이트, 디메틸-1,5-나프탈레이트, 디메틸-1,7-나프탈레이트, 디메틸-1,7-나프탈레이트, 디메틸-1,8-나프탈레이트, 디메틸-2,3-나프탈레이트, 디메틸-2,6-나프탈레이트, 디메틸-2,7-나프탈레이트 등의 방향족 디카르복실레이트(aromatic dicarboxylate) 등과 디올 성분으로서, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 등을 중축합하여 얻을 수 있다.
- [50] 구체예에서, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 및 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [51] 구체예에서, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 o-클로로페놀 용액(농도: 0.5 g/dl)을 사용하여 35°C에서 측정한 고유점도가 약 1.18 내지 약 1.22 dl/g일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성 등이 우수하고, 합성 섬유로 적합할 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지는 용도에 따라, 상기 폴리아미드 수지 또는 폴리에스테르 수지를 각각 사용하거나, 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 조합 시, 폴리아미드 수지 및 폴리에스테르 수지의 중량비는 약 1:99 내지 약 99:1일 수 있다.
- [53]

[54] (B) 산화아연

[55] 본 발명의 산화아연은 열가소성 수지 조성물의 내후성, 항균성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1.0, 예를 들면 약 0.1 내지 약 1.0, 구체적으로 약 0.2 내지 약 0.7일 수 있다. 상기 산화아연의 피크 A 및 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 미만일 경우, 항균성 등이 저하될 수 있고, 약 1.0을 초과할 경우, 열가소성 수지의 초기 변색 문제 및 내후성 등이 저하될 수 있는 우려가 있다.

[56] 구체예에서, 상기 산화아연은 다양한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들면, 구형, 플레이트형, 막대(rod)형, 이들의 조합 등을 모두 포함할 수 있다. 또한, 상기 산화아연은 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여 측정한 단일 입자(입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하지 않음)의 평균 입자 크기(D50)가 약 0.8 내지 약 3 μm , 예를 들면 약 1 내지 약 3 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내변색성, 내후성 등이 우수할 수 있다. 상기 산화아연의 평균 입자 크기(D50)가 약 0.8 μm 미만일 경우, 내변색성(내후성) 등이 저하될 수 있고, 약 3 μm 를 초과할 경우, 내충격성 등이 저하될 수 있는 우려가 있다.

[57] 구체예에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's equation(하기 식 1)에 적용하여 연산된 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å, 예를 들면 약 1,200 내지 약 1,800 Å일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 초기 색상, 내후성(내변색성), 항균성, 이들의 기계적 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.

[58] [식 1]

$$[59] \quad \text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[60] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

[61] 구체예에서, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 측정한 비표면적 BET가 약 10 m²/g 이하, 예를 들면 약 1 내지 약 7 m²/g일 수 있으며, 순도가 약 99% 이상일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성, 내변색성 등이 우수할 수 있다.

[62] 구체예에서, 상기 산화아연은 금속형태의 아연을 녹인 후, 약 850 내지 약 1,000°C, 예를 들면 약 900 내지 약 950°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를

주입하고 약 20 내지 약 30°C로 냉각한 다음, 약 400 내지 약 900°C, 예를 들면 약 500 내지 약 800°C에서 약 30 내지 약 150분, 예를 들면 약 60 내지 약 120분 동안 가열하여 제조할 수 있다.

[63] 구체예에서, 상기 산화아연은 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1 내지 약 5 중량부, 예를 들면 약 2 내지 약 4 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산화아연이 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1 중량부 미만 포함될 경우, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 항균성 등이 저하될 우려가 있고, 약 5 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성 등이 저하될 우려가 있다.

[64]

[65] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 통상의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 난연제, 충전제, 산화 방지제, 적하 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 40 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량부일 수 있다.

[66]

[67] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 약 200 내지 약 280°C, 예를 들면 약 220 내지 약 250°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.

[68] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 50 mm × 90 mm × 2.5 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계를 사용하여 초기 색상(L_0^* , a_0^* , b_0^*)을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM D4459에 의거하여, 3,000 시간 동안 테스트하고, 색차계를 사용하여 테스트 후 색상(L_1^* , a_1^* , b_1^*)을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 색상 변화(ΔE)가 약 2 내지 약 7, 예를 들면 약 3 내지 약 6일 수 있다:

[69] [식 2]

$$[70] \quad \text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

[71] 상기 식 2에서, ΔL^* 는 테스트 전후의 L^* 값의 차이($L_1^* - L_0^*$)이고, Δa^* 는 테스트 전후의 a^* 값의 차이($a_1^* - a_0^*$)이며, Δb^* 는 테스트 전후의 b^* 값의 차이($b_1^* - b_0^*$)이다.

[72] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 황색포도상구균, 대장균, 고초균, 녹농균, 살모넬라균, 폐렴균, MRSA(Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus) 등 다양한 세균에 대해 항균 효과가 있는 것으로서, JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 하기 식 3에 따라 산출한 항균 활성치가 각각 독립적으로 약 2 내지 약 7, 예를 들면 약 2 내지 약 5일 수 있다.

[73] [식 3]

$$[74] \quad \text{항균 활성치} = \log(M1/M2)$$

[75] 상기 식 3에서, M1은 블랭크(blank) 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이고, M2는 열가소성 수지 조성물 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이다.

[76] 여기서, "블랭크 시편"은 시험 시편(열가소성 수지 조성물 시편)의 대조 시편이다. 구체적으로, 접종한 세균이 정상적으로 성장되었는지 확인하기 위해서 빈 페트리 디쉬(petri dish) 위에 세균을 접종한 뒤에 시험 시편과 동일하게 24시간 배양시킨 것으로서, 배양된 세균의 개수를 비교하여 시험 시편의 항균 성능을 판단한다. 또한, "세균 수"는 각 시편에 균을 접종한 뒤 24시간 배양 후, 접종한 균액을 회수하여 묻히는 과정을 거치고, 다시 배양 접시에서 콜로니로 성장시켜 셀 수 있다. 콜로니의 성장이 너무 많아 세기 어려울 때는 구획을 나눠서 셀 후, 실제 개수로 변환시킬 수 있다.

[77]

[78] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 상기 항균성 열가소성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조될 수 있으며, 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 내후성, 항균성, 기계적 물성, 이들의 물성 발란스 등이 우수하므로, 신체 접촉이 잦은 항균 기능 제품 등으로 유용하며, 특히, 항균 합성 섬유 등으로 유용하다.

[79]

발명의 실시를 위한 형태

[80] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[81]

[82] 실시예

[83] 이하, 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[84] (A) 열가소성 수지

[85] (A1) 폴리아미드 수지

[86] 폴리아미드 66(제조사: Rhodia, 제품명: STABAMID 23AE1K)를 사용하였다.

[87] (A2) 폴리에스테르 수지

[88] 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT, 제조사: Shinkong Synthetic Fibers Corporation, 제품명: SHINITE® PBTD201)를 사용하였다.

[89] (B) 산화아연

[90] (B1) 금속형태의 아연을 녹인 후, 900°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를 주입하고 상온(25°C)으로 냉각하여, 1차 중간물을 얻었다. 다음으로, 해당 1차 중간물을 700°C에서 90분 동안 열처리를 진행한 후, 상온(25°C)으로 냉각하여 제조한 산화아연을 사용하였다.

- [91] (B2) 산화아연(제조사: 리즈텍비즈, 제품명: RZ-950)을 사용하였다.
- [92] (B3) 산화아연(제조사: 한일화학, 제품명: TE30)을 사용하였다.
- [93] 상기 산화아연(B1, B2, B3)의 평균 입자 크기, BET 표면적, 순도, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A) 및 미소결정의 크기(crystallite size) 값을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[94]

[95] [표1]

	(B1)	(B2)	(B3)
평균 입자 크기 (μm)	1.2	0.890	3.7
BET 표면적 (m^2/g)	4	15	14
순도 (%)	99	97	97
PL 크기비(B/A)	0.28	9.8	9.5
미소결정 크기 ($\text{\AA}$)	1417	503	489

[96]

[97] 물성 측정 방법

- [98] (1) 평균 입자 크기(단위: μm): 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여, 평균 입자 크기(부피 평균)를 측정하였다.
- [99] (2) BET 표면적(단위: m^2/g): 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 BET 표면적을 측정하였다.
- [100] (3) 순도 (단위: %): TGA 열분석법을 사용하여, 800°C 온도에서 잔류하는 무게를 가지고 순도를 측정하였다.
- [101] (4) PL 크기비(B/A): 광 발광(Photo Luminescence) 측정법에 따라, 실온에서 325 nm 파장의 He-Cd laser (KIMMON사, 30mW)를 시편에 입사해서 발광되는 스펙트럼을 CCD detector를 이용하여 검출하였으며, 이때 CCD detector의 온도는 -70°C 를 유지하였다. 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)를 측정하였다. 여기서, 사출 시편은 별도의 처리 없이 레이저(laser)를 시편에 입사시켜 PL 분석을 진행하였고, 산화아연 파우더는 6 mm 직경의 펠렛타이저(pelletizer)에 넣고 압착하여 편평하게 시편을 제작한 뒤 측정하였다.
- [102] (5) 미소결정 크기(crystallite size, 단위: $\text{\AA}$): 고분해능 X-선 회절분석기(High Resolution X-Ray Diffractometer, 제조사: X'pert사, 장치명: PRO-MRD)을 사용하였으며, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's

equation(하기 식 1)에 적용하여 연산하였다. 여기서, 파우더 형태 및 사출 시편 모두 측정이 가능하며, 더욱 정확한 분석을 위하여, 사출 시편의 경우, 600°C, 에어(air) 상태에서 2시간 열처리하여 고분자 수지를 제거한 후, XRD 분석을 진행하였다.

[103] [식 1]

$$[104] \quad \text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[105] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

[106]

[107] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 8

[108] 상기 각 구성 성분을 하기 표 2 및 3에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 230°C에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80°C에서 4시간 이상 건조 후, 6 Oz 사출기(성형 온도 230°C, 금형 온도: 60°C)에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[109]

[110] 물성 측정 방법

[111] (1) 내후성 평가(색상 변화(ΔE)): 50 mm × 90 mm × 2.5 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계(KONICA MINOLTA, CM-3700A)를 사용하여 초기 색상(L_0^* , a_0^* , b_0^*)을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM D4459에 의거하여, 3,000 시간 동안 테스트하고, 색차계를 사용하여 테스트 후 색상(L_1^* , a_1^* , b_1^*)을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 색상 변화(ΔE)를 산출하였다.

[112] [식 2]

$$[113] \quad \text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

[114] 상기 식 2에서, ΔL^* 는 테스트 전후의 L^* 값의 차이($L_1^* - L_0^*$)이고, Δa^* 는 테스트 전후의 a^* 값의 차이($a_1^* - a_0^*$)이며, Δb^* 는 테스트 전후의 b^* 값의 차이($b_1^* - b_0^*$)이다.

[115] (2) 항균 활성치: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 하기 식 3에 따라 산출하였다.

[116] [식 3]

$$[117] \quad \text{항균 활성치} = \log(M1/M2)$$

[118] 상기 식 3에서, M1은 블랭크(blank) 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이고, M2는 열가소성 수지 조성물 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이다.

[119] (3) 노치 아이조드(IZOD) 충격 강도(단위: kgf·cm/cm): ASTM D256에 규정된

평가방법에 의거하여, 1/8" 두께의 아이조드 시편에 노치(Notch)를 만들어 평가하였다.

[120]

[121] [표2]

	실시예			
	1	2	3	4
(A1) (중량부)	100	100	-	-
(A2) (중량부)	-	-	100	100
(B1) (중량부)	2	4	2	4
(B2) (중량부)	-	-	-	-
(B3) (중량부)	-	-	-	-
내후성 평가 (ΔE)	5.2	3.6	5.5	3.9
항균 활성치 (대장균)	6.3	6.2	6.1	6.3
항균 활성치 (포도상구균)	4.6	4.6	4.6	4.6
노치 아이조드 충격강도	3.1	2.7	3.5	3.0

[122]

[123] [표3]

	비교예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A1) (중량부)	100	100	100	100	-	-	-	-
(A2) (중량부)	-	-	-	-	100	100	100	100
(B1) (중량부)	0.5	6	-	-	0.5	6	-	-
(B2) (중량부)	-	-	2	4	-	-	-	-
(B3) (중량부)	-	-	-	-	-	-	2	4
내후성 평가 (ΔE)	7.2	2.5	7.6	8.2	7.5	2.6	8.4	9.6
항균 활성치 (대장균)	1.2	6.2	6.1	6.3	0.8	6.3	6.1	6.2
항균 활성치 (포도상구균)	0.8	4.6	4.6	4.6	0.6	4.6	4.6	4.6
노치 아이조드 충격강도	3.2	1.8	2.1	1.6	3.8	2.0	2.2	1.8

[124]

[125] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 내후성(색상변화(ΔE)), 항균성(항균 활성치), 기계적 물성(노치 아이조드 충격강도) 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[126] 반면, 산화아연을 본 발명의 함량 범위 미만으로 사용한 비교예 1 및 5의 경우, 항균성, 내후성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위를 초과하여 사용한 비교예 2 및 6의 경우, 기계적 물성(내충격성) 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 산화아연 (B2)를 사용한 비교예 3 및 4의 경우, 내후성 및 기계적 물성이 저하되었음을 알 수 있고, 산화아연 (B3)를 사용한 비교예 7 및 8의 경우도, 내후성 및 기계적 물성이 저하되었음을 알 수 있다.

[127]

[128] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리아미드 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 이상을 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 및
산화아연 약 1 내지 약 5 중량부를 포함하며,
상기 산화아연은 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기(D50)가 약 0.8 내지 약 3 μm 이고, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1.0인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 지방족 폴리아미드 수지, 반방향족 폴리아미드 수지 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 및 폴리시클로헥실렌테레프탈레이트 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 하기 식 1에 의한 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:
- [식 1]
- $$\text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$
- 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.1 내지 약 1.0인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기(D50)가 약 1 내지 약 5 μm 인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비로 측정한 비표면적 BET가 약 10 m²/g 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비로 측정한 비표면적 BET가 약 1 내지 약 7 m²/g인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 50 mm × 90 mm × 2.5 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계를 사용하여 초기 색상(L₀^{*}, a₀^{*}, b₀^{*})을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM D4459에 의거하여, 3,000 시간 동안 테스트하고, 색차계를 사용하여 테스트 후 색상(L₁^{*}, a₁^{*}, b₁^{*})을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 산출한 색상 변화(ΔE)가 약 2 내지 약 7인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:
- [식 2]
- $$\text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
- 상기 식 2에서, ΔL^{*}는 테스트 전후의 L^{*} 값의 차이(L₁^{*}-L₀^{*})이고, Δa^{*}는 테스트 전후의 a^{*} 값의 차이(a₁^{*}-a₀^{*})이며, Δb^{*}는 테스트 전후의 b^{*} 값의 차이(b₁^{*}-b₀^{*})이다.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 하기 식 3에 따라 산출한 항균 활성치가 각각 약 2 내지 약 7인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:
- [식 3]
- $$\text{항균 활성치} = \log(M1/M2)$$
- 상기 식 3에서, M1은 블랭크(blank) 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이고, M2는 열가소성 수지 조성물 시편에 대한 24시간 배양 후 세균 수이다.
- [청구항 11] 제1항에 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 성형품은 합성 섬유인 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 3/22(2006.01)i, C08L 77/00(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01F 6/60(2006.01)i, D01F 6/62(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)

C08K 3/22; A01N 25/10; C08K 5/521; C08K 9/02; C08L 101/00; D01D 5/08; D01F 1/10; C08L 77/00; C08L 67/02; D01F 6/60; D01F 6/62

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: thermoplastic resin, polyamide, polyester, zinc oxide, light emitting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-251444 A (ASAHI DENKA KOGYO KK.) 22 September 1998 See claims 1, 3, 5; and paragraphs [0033]-[0034].	1-3
Y	PRASANNA, V. L. et al., "Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species Even in the Dark", Langmuir, 2015, vol. 31, pages 9155-9162 See pages 9157-9158; table 1; and figures 1, 3.	1-3
Y	KR 10-1445304 B1 (NANO, FUTURE AND LIFE, INC.) 29 September 2014 See claims 1, 5-6.	1-3
A	KR 10-1334283 B1 (NANO, FUTURE AND LIFE, INC.) 28 November 2013 See the entire document.	1-3
A	KR 10-0683505 B1 (SHOWA DENKO K.K.) 15 February 2007 See the entire document.	1-3



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

19 MARCH 2019 (19.03.2019)

Date of mailing of the international search report

20 MARCH 2019 (20.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016158

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **12**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 12 refers to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus is unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **4-11**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/016158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-251444 A	22/09/1998	JP 3716891 B2	16/11/2005
KR 10-1445304 B1	29/09/2014	NONE	
KR 10-1334283 B1	28/11/2013	NONE	
KR 10-0683505 B1	15/02/2007	EP 1511802 A1	09/03/2005
		EP 1511802 B1	08/09/2010
		JP 2004-059421 A	26/02/2004
		JP 4582439 B2	17/11/2010
		TW 200401012 A	16/01/2004
		TW 1310397 A	01/06/2009
		US 2006-0167138 A1	27/07/2006
		WO 03-104319 A1	18/12/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 3/22(2006.01)i, C08L 77/00(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01F 6/60(2006.01)i, D01F 6/62(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 3/22; A01N 25/10; C08K 5/521; C08K 9/02; C08L 101/00; D01D 5/08; D01F 1/10; C08L 77/00; C08L 67/02; D01F 6/60; D01F 6/62

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: 열가소성 수지, 폴리아미드, 폴리에스테르, 산화아연, 광 발광

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 10-251444 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 1998.09.22 청구항 1, 3, 5; 및 단락 [0033]-[0034] 참조.	1-3
Y	PRASANNA, V. L. 등, "Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species Even in the Dark", Langmuir, 2015, 제31권, 페이지 9155-9162 페이지 9157-9158; 표 1; 및 도면 1, 3 참조.	1-3
Y	KR 10-1445304 B1 ((주)나노미래생활) 2014.09.29 청구항 1, 5-6 참조.	1-3
A	KR 10-1334283 B1 ((주)나노미래생활) 2013.11.28 전체 문헌 참조.	1-3
A	KR 10-0683505 B1 (쇼와 덴코 가부시기가이샤) 2007.02.15 전체 문헌 참조.	1-3

☐ 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

2019년 03월 19일 (19.03.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 03월 20일 (20.03.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 12
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제12항은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 4-11
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-251444 A	1998/09/22	JP 3716891 B2	2005/11/16
KR 10-1445304 B1	2014/09/29	없음	
KR 10-1334283 B1	2013/11/28	없음	
KR 10-0683505 B1	2007/02/15	EP 1511802 A1	2005/03/09
		EP 1511802 B1	2010/09/08
		JP 2004-059421 A	2004/02/26
		JP 4582439 B2	2010/11/17
		TW 200401012 A	2004/01/16
		TW I310397 A	2009/06/01
		US 2006-0167138 A1	2006/07/27
		WO 03-104319 A1	2003/12/18