

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-537992

(P2017-537992A)

(43) 公表日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 293/00 (2006.01)	CO8F 293/00	4G146
CO1B 32/19 (2017.01)	CO1B 32/19	4J026

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

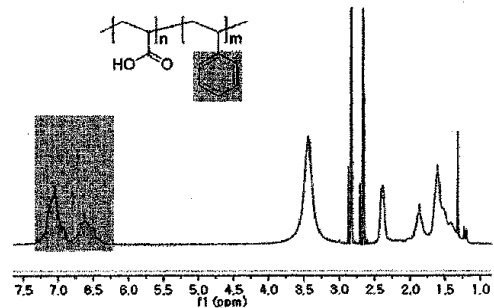
(21) 出願番号	特願2017-519521 (P2017-519521)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(86) (22) 出願日	平成27年12月11日 (2015.12.11)	(71) 出願人	513110089 ソウル ナショナル ユニバーシティ ア ールアンドディービー ファウンデーショ ン 大韓民国, ソウル, クワナク-ク, クワナ ク-ロ, 1
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月11日 (2017.4.11)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナ ーズ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/013607		
(87) 国際公開番号	W02016/093664		
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0179765		
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014.12.12)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0070988		
(32) 優先日	平成27年5月21日 (2015.5.21)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0176206		
(32) 優先日	平成27年12月10日 (2015.12.10)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体、およびこれを用いたグラフェンの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、新規なブロック共重合体を用いたグラフェンの製造方法に関し、本発明に係るブロック共重合体を用いて、疎水性のグラフェンと親水性のフィード溶液の溶媒を介在させることで、高压均質化時、グラフェン剥離効率を高め、分散安定性を高めることができるという特徴がある。



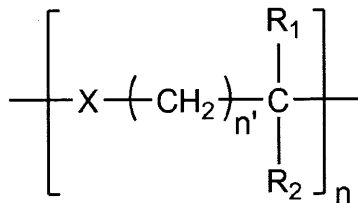
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される繰り返し単位、および下記化学式 2 で表される繰り返し単位を含むブロック共重合体：

【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 において、

X は、結合または酸素であり、

R₁ および R₂ は、それぞれ独立に、水素；C₁₋₄アルキル；カルボキシ基；またはカルボキシ基またはスルホン酸基で置換された C₆₋₂₀アリールであり、ただし、X が結合の場合、R₂ は、水素および C₁₋₄アルキルではなく、

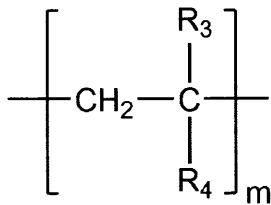
n は、1 ~ 10000 の整数であり、

n' は、0 ~ 2 の整数であり、

20

【化 2】

[化学式 2]



前記化学式 2 において、

30

R₃ および R₄ は、それぞれ独立に、水素；C₆₋₂₀アリール；-COO-（C₆₋₂₀アリール）；または -COO-（C₁₋₄アルキレン）-（C₆₋₂₀アリール）であり、

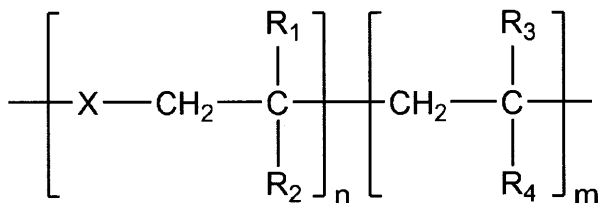
m は、1 ~ 10000 の整数である。

【請求項 2】

前記ブロック共重合体は、下記化学式 3 で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載のブロック共重合体：

【化 3】

[化学式 3]



40

前記化学式 3 において、

X は、結合または酸素であり、

R₁ および R₂ は、それぞれ独立に、水素；C₁₋₄アルキル；カルボキシ基；またはカルボキシ基またはスルホン酸基で置換された C₆₋₂₀アリールであり、ただし、X が結合の場合、R₂ は、水素および C₁₋₄アルキルではなく、

50

R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素； C_{6-20} アリール； $-COO-$ （ C_{6-20} アリール）；または $-COO-(C_{1-4}$ アルキレン)-（ C_{6-20} アリール）であり、

n は、1～10000の整数であり、

m は、1～10000の整数である。

【請求項3】

X は、結合であり、

R_1 は、水素；または C_{1-4} アルキルであり、

R_2 は、カルボキシ基；またはカルボキシ基またはスルホン酸基で置換された C_{6-20} アリールであることを特徴とする、請求項2に記載のブロック共重合体。

【請求項4】

X は、酸素であり、

R_1 および R_2 は、水素であることを特徴とする、請求項2に記載のブロック共重合体。

【請求項5】

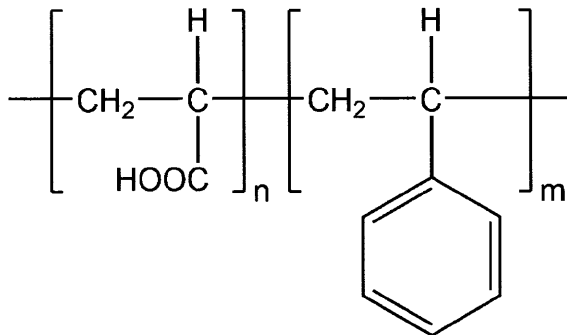
R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素；メチル；カルボキシ基；またはスルホン酸基で置換されたフェニルであり、

R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素；フェニル；ナフチル；ピレン-2-イルメトキシカルボニル；または4-(ピレン-2-イル)プトキシカルボニルであることを特徴とする、請求項2に記載のブロック共重合体。

【請求項6】

前記ブロック共重合体は、下記化学式で表されることを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体：

【化4】



10

20

30

40

【請求項7】

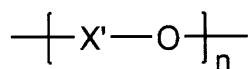
n ： m の比率は、2-10：1であることを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項8】

前記ブロック共重合体は、下記化学式4で表される繰り返し単位、および下記化学式5で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体：

【化5】

[化学式4]



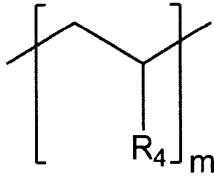
前記化学式4において、

X' は、 C_{1-3} アルキレンであり、

n は、1～10000の整数であり、

【化 6】

[化学式 5]



前記化学式 5 において、

R_4 は、 C_{6-20} アリール、または $-COO-(C_{1-4}$ アルキレン) $- (C_{6-20}$ アリール) であり、

m は、1 ~ 10000 の整数である。

【請求項 9】

X' は、エチレン ($-CH_2-CH_2-$) であることを特徴とする、請求項 8 に記載のブロック共重合体。

【請求項 10】

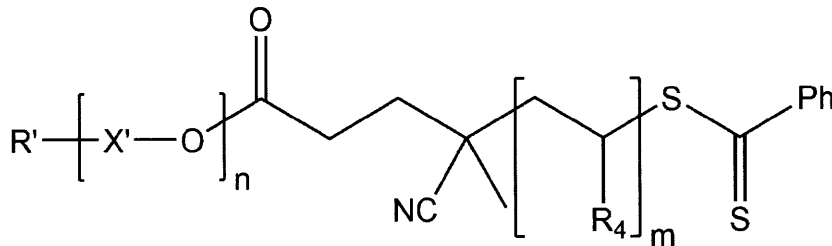
R_4 は、フェニル、ナフチル、または $-COOCH_2-$ (ピレニル) であることを特徴とする、請求項 8 に記載のブロック共重合体。

【請求項 11】

前記ブロック共重合体は、下記化学式 6 で表されることを特徴とする、請求項 8 に記載のブロック共重合体：

【化 7】

[化学式 6]



前記化学式 6 において、

R' は、 C_{1-3} アルコキシであり、

X' 、 R_4 、 n および m は、請求項 7 で定義した通りである。

【請求項 12】

グラファイトを含むフィード溶液を、流入部と、流出部と、流入部と流出部との間を連結し、マイクロメートルスケールの直径を有する微細流路とを含む高圧均質機に通過させる段階を含み、

前記フィード溶液は、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体を含む、グラフェンの製造方法。

【請求項 13】

前記フィード溶液中のグラファイトは、切断力の印加下、前記微細流路を通過しながら剥離されてグラフェンが製造されることを特徴とする、請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記微細流路は、10 ~ 800 μm の直径を有することを特徴とする、請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 15】

前記フィード溶液は、100 ~ 3000 bar の圧力の印加下、前記高圧均質機の流入部に流入して微細流路を通過することを特徴とする、請求項 12 に記載の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項16】

前記フィード溶液の溶媒は、水、NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)、アセトン、DMF (N,N-dimethylformamide)、DMSO (Dimethyl sulfoxide)、CHP (Cyclohexyl-pyrrolidinone)、N12P (N-dodecyl-pyrrolidone)、ベンジルベンゾエート、N8P (N-Octyl-pyrrolidone)、DMEU (dimethyl-imidazolidinone)、シクロヘキサノン、DMA (dimethylacetamide)、NMF (N-Methyl Formamide)、プロモベンゼン、クロロホルム、クロロベンゼン、ベンゾニトリル、キノリン、ベンジリエーテル、エタノール、イソプロピルアルコール、メタノール、ブタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、THF (tetrahydrofuran)、エチレングリコール、ピリジン、N-ビニルピロリドン、メチルエチルケトン(ブタノン)、アルファ-テルピネオール、ギ酸、エチルアセテート、およびアクリロニトリルからなる群より選択された1種以上であることを特徴とする、請求項12に記載の製造方法。

10

【請求項17】

前記流出部で回収される回収物を前記高圧均質機に通過させる段階を、1回～9回追加的に繰り返し行うことを特徴とする、請求項12に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

(関連出願との相互参照)

本出願は、2014年12月12日付の韓国特許出願第10-2014-0179765号、および2015年5月21日付の韓国特許出願第10-2015-0070988号、および2015年12月10日付の韓国特許出願第10-2015-0176206号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

(技術分野)

本発明は、新規なブロック共重合体、およびこれを用いたグラフェンの製造方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

グラフェンは、炭素原子が2次元上でsp²結合による六角形状に連結された配列をなして炭素原子層に対応する厚さを有する半金属性物質である。最近、1層の炭素原子層を有するグラフェンシートの特性を評価した結果、電子の移動度が約50,000 cm²/Vs以上であって、非常に優れた電気伝導度を示し得ることが報告されている。

【0003】

また、グラフェンは、構造的、化学的安定性および優れた熱伝導度の特徴を有している。それだけでなく、相対的に軽い元素の炭素のみからなって1次元あるいは2次元ナノパターンを加工するのが容易である。このような電氣的、構造的、化学的、経済的特性によって、グラフェンは今後シリコン基盤の半導体技術および透明電極を代替できると予測され、特に優れた機械的物性によりフレキシブル電子素子分野に応用が可能であると期待される。

40

【0004】

このようなグラフェンの多くの利点および優れた特性によって、グラファイトなどの炭素系素材からグラフェンをより効果的に量産できる多様な方法が提案または研究されてきた。特に、グラフェンの優れた特性がより劇的に発現できるように、より薄い厚さおよび大面積を有するグラフェンシートまたはフレークを容易に製造できる方法に関する研究が多様に行われてきた。このような既存のグラフェンの製造方法には次のようなものがある。

50

【 0 0 0 5 】

まず、テープを用いるなどの物理的な方法でグラファイトからグラフェンシートを剥離する方法が知られている。しかし、この方法は、大量生産方式に不適であり、剥離歩留まりも非常に低い。

【 0 0 0 6 】

グラファイトを酸化するなどの化学的な方法で剥離したり、グラファイトの炭素層の間に酸、塩基、金属などを挿入した挿入化合物 (i n t e r c a l a t i o n c o m p o u n d) から剥離させたグラフェンまたはその酸化物を得る方法が知られている。

【 0 0 0 7 】

しかし、前者の方法は、グラファイトを酸化して剥離を進行させ、これから得られたグラフェン酸化物を再び還元してグラフェンを得る過程で、最終的に製造されたグラフェン上に多数の欠陥が発生することがある。これは、最終的に製造されたグラフェンの特性に悪影響を及ぼしかねない。そして、後者の方法も、挿入化合物を使用および処理するなどの工程が追加的に必要になって全体的な工程が複雑になり、歩留まりが十分に高くなく、工程の経済性が低下することがある。さらに、この方法では、大面積のグラフェンシートまたはフレークを得るのが容易でない。

10

【 0 0 0 8 】

これら方法の問題点によって、最近は、グラファイトなどを液状分散させた状態で、超音波照射またはボールミルなどを用いたミリング方法によりグラファイトに含まれている炭素層を剥離してグラフェンを製造する方法が最も多く適用されている。しかし、これら

20

【 0 0 0 9 】

これによって、より薄い厚さおよび大面積を有するグラフェンシートまたはフレークをより高い歩留まりで容易に製造できる製造方法が要求され続けている。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、高圧均質化およびブロック共重合体を用いて、グラフェンを優れた効率で製造できるグラフェンの製造方法を提供する。

30

【 課題を解決するための手段 】

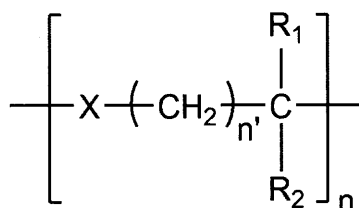
【 0 0 1 1 】

上記の課題を解決するために、本発明は、下記化学式 1 で表される繰り返し単位、および下記化学式 2 で表される繰り返し単位を含むブロック共重合体を提供する：

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】

[化学式 1]



40

【 0 0 1 3 】

前記化学式 1 において、

X は、結合または酸素であり、

R₁ および R₂ は、それぞれ独立に、水素；C₁₋₄アルキル；カルボキシ基；またはカル

50

ポキシ基またはスルホン酸基で置換された C_{6-20} アリールであり、ただし、 X が結合の場合、 R_2 は、水素および C_{1-4} アルキルではなく、

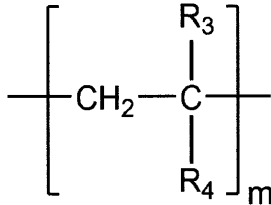
n は、 $1 \sim 10000$ の整数であり、

n' は、 $0 \sim 2$ の整数であり、

【0014】

【化2】

[化学式2]



10

【0015】

前記化学式2において、

R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素； C_{6-20} アリール； $-\text{COO}-$ (C_{6-20} アリール)；または $-\text{COO}-$ (C_{1-4} アルキレン) - (C_{6-20} アリール) であり、

m は、 $1 \sim 10000$ の整数である。

20

【0016】

また、本発明は、グラファイトを含むフィード溶液を、流入部と、流出部と、流入部と流出部との間を連結し、マイクロメートルスケールの直径を有する微細流路とを含む高压均質機に通過させる段階を含むグラフェンの製造方法において、前記フィード溶液は、前記ブロック共重合体を含むグラフェンの製造方法を提供する。

【0017】

本発明で使用する用語「グラファイト」とは、黒鉛または石墨と呼ばれる物質であって、水晶のような結晶構造を有する六方晶系に属する鉱物であり、黒色を呈し、金属光沢を有する物質である。グラファイトは、板状構造を有するが、グラファイトの1枚を本発明で製造しようとする「グラフェン」といい、よって、グラファイトはグラフェン製造の主原料となる。

30

【0018】

グラファイトからグラフェンを剥離するためには、積層されたグラフェン間の相互作用を克服できるエネルギーを加えなければならないが、本発明では、後述するように高压均質化方法を使用する。高压均質化方法は、強い剪断力をグラファイトに加えられてグラフェン剥離効率に優れているが、製造されるグラフェン間の凝集が起こるため、剥離されたグラフェンを分散させられる分散剤の使用が要求される。

【0019】

前記分散剤は、疎水性のグラファイトまたはグラフェンと親水性のフィード溶液の溶媒を介在させてこれらの分散した状態を維持する役割を果たし、別の用語で界面活性剤または剥離補助剤とも呼ばれる。特に、本発明では、効果的なグラフェンの剥離のために新規な構造のブロック共重合体を使用するという特徴があり、既存の分散剤に比べて剥離効率が顕著に高くなるという特徴がある。

40

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

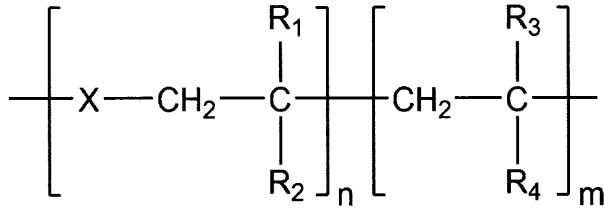
ブロック共重合体 - 1

好ましくは、前記ブロック共重合体は、下記化学式3で表される：

【0022】

【化 3】

[化学式 3]



10

【0023】

前記化学式 3 において、

X は、結合または酸素であり、

R₁ および R₂ は、それぞれ独立に、水素；C₁₋₄ アルキル；カルボキシ基；またはカルボキシ基またはスルホン酸基で置換された C₆₋₂₀ アリールであり、ただし、X が結合の場合、R₂ は、水素および C₁₋₄ アルキルではなく、

R₃ および R₄ は、それぞれ独立に、水素；C₆₋₂₀ アリール；-COO- (C₆₋₂₀ アリール)；または -COO- (C₁₋₄ アルキレン) - (C₆₋₂₀ アリール) であり、

n は、1 ~ 10000 の整数であり、

m は、1 ~ 10000 の整数である。

20

【0024】

前記化学式 3 で表されるブロック共重合体は、親水性ブロックと、疎水性ブロックとを含む。

【0025】

親水性ブロックは、前記化学式 3 の左側の繰り返し単位であって、X、R₁、および / または R₂ の構造によって親水性を有するブロックが形成される。つまり、X が酸素であるか、および / または R₁ および R₂ の置換基が有するカルボキシ基またはスルホン酸基が親水性を呈するようになる。

【0026】

好ましくは、X は、結合であり、R₁ は、水素；または C₁₋₄ アルキルであり、R₂ は、カルボキシ基；またはカルボキシ基またはスルホン酸基で置換された C₆₋₂₀ アリールである。

30

【0027】

また好ましくは、X は、酸素であり、R₁ および R₂ は、水素である。

【0028】

さらに好ましくは、R₁ および R₂ は、それぞれ独立に、水素；メチル；カルボキシ基；またはスルホン酸基で置換されたフェニルである。

【0029】

疎水性ブロックは、前記化学式 3 の右側の繰り返し単位であって、R₃ および R₄ の構造によって疎水性を有するブロックが形成される。つまり、R₃ および R₄ が疎水性の水素；C₆₋₂₀ アリール；-COO- (C₆₋₂₀ アリール)；または -COO- (C₁₋₄ アルキレン) - (C₆₋₂₀ アリール) であるので、全体的に疎水性を呈するようになる。

40

【0030】

好ましくは、R₃ および R₄ は、それぞれ独立に、水素；フェニル；ナフチル；ピレン - 2 - イルメトキシカルボニル；または 4 - (ピレン - 2 - イル) ブトキシカルボニルである。

【0031】

また好ましくは、n は、30 ~ 1000 の整数であり、m は、10 ~ 100 の整数である。

【0032】

50

前記のように、本発明で使用されるブロック共重合体は、親水性と疎水性を同時に有するため、疎水性のグラフェンと親水性のフィード溶液の溶媒を介在させることで、グラフェン剥離効率を高め、分散安定性を高めることができる。

【0033】

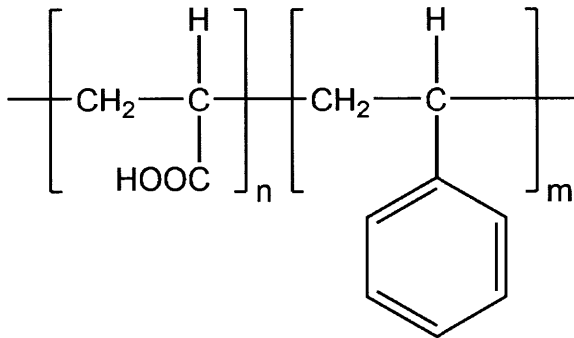
前記化学式3において、好ましくは、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素；メチル；カルボキシ基；またはスルホン酸基で置換されたフェニルであり、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素；フェニル；ナフチル；またはピレニルである。

【0034】

前記化学式3で表されるブロック共重合体の代表例は次の通りである：

【0035】

【化4】



【0036】

また、前記nとmの比率(n:m)は、2-10:1であることが好ましい。

【0037】

前記化学式3で表されるブロック共重合体は、親水性ブロックを先に重合した後、疎水性ブロックを重合するか、またはその逆の順序で重合して製造することができる。

【0038】

一例として、Xが結合の場合には、 $H_2CH=CR_1R_2$ の単量体を先に重合した後、 $H_2CH=CR_3R_4$ を重合する方法で製造することができる。また、一例として、Xが酸素の場合には、 $CH_2CR_1R_2O$ の単量体を先に重合した後、 $H_2CH=CR_3R_4$ を重合する方法で製造することができる。

【0039】

前記重合時、鎖転移剤およびラジカル開始剤を共に使用することが好ましく、前記鎖転移剤の例としてはCDB(cumyl dithiobenzoate)が挙げられ、前記ラジカル開始剤としてはAIBN(azobisisobutyronitrile)が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、 R_1 および R_2 がヒドロキシ基またはカルボキシ基を含む場合には、重合前に保護基(例えば、タート-ブチル)で保護した後、重合が終わった後、保護基を除去することができる。

【0040】

前記化学式3のブロック共重合体の製造方法は、以下の実施例によってより具体化して説明する。

【0041】

ブロック共重合体 - 2

また好ましくは、前記ブロック共重合体は、下記化学式4で表される繰り返し単位、および下記化学式5で表される繰り返し単位を含む：

【0042】

10

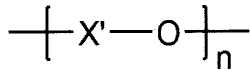
20

30

40

【化5】

[化学式4]



【0043】

前記化学式4において、

X' は、C₁₋₃アルキレンであり、

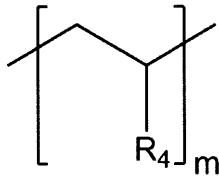
n は、1 ~ 10000の整数であり、

10

【0044】

【化6】

[化学式5]



20

【0045】

前記化学式5において、

R₄ は、C₆₋₂₀アリール、または -COO- (C₁₋₄アルキレン) - (C₆₋₂₀アリール) であり、

m は、1 ~ 10000の整数である。

【0046】

好ましくは、前記化学式4において、X' は、エチレン (-CH₂-CH₂-) である。

【0047】

好ましくは、前記化学式5において、R₄ は、フェニル、ナフチル、または -COOCH₂- (ピレニル) である。より好ましくは、R₄ は、フェニル、1-ナフチル、または -COOCH₂- (ピレン-2-イル) である。

30

【0048】

好ましくは、n は、1 ~ 10,000の整数であり、m は、1 ~ 5,000の整数である。また好ましくは、前記nとmの比率 (n:m) は、1-20:1であり、より好ましくは1-10:1であり、前記比率を調節してブロック共重合体中の親水性と疎水性を調節することができる。より好ましくは、n は、30 ~ 1000の整数であり、m は、10 ~ 100の整数である。

【0049】

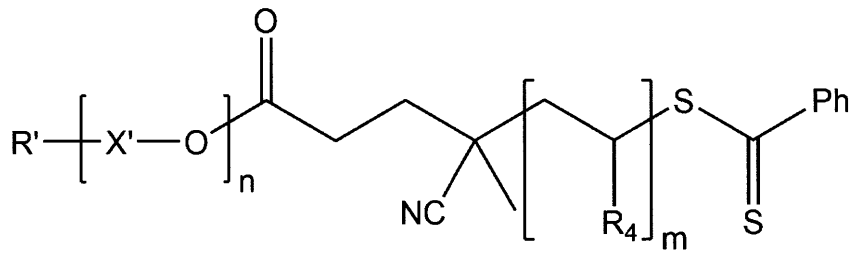
好ましくは、本発明に係るブロック共重合体は、下記化学式6で表される：

【0050】

40

【化7】

[化学式6]



10

【0051】

前記化学式6において、

R'は、C₁₋₃アルコキシであり、X'、R₄、nおよびmは、先に定義した通りである。

【0052】

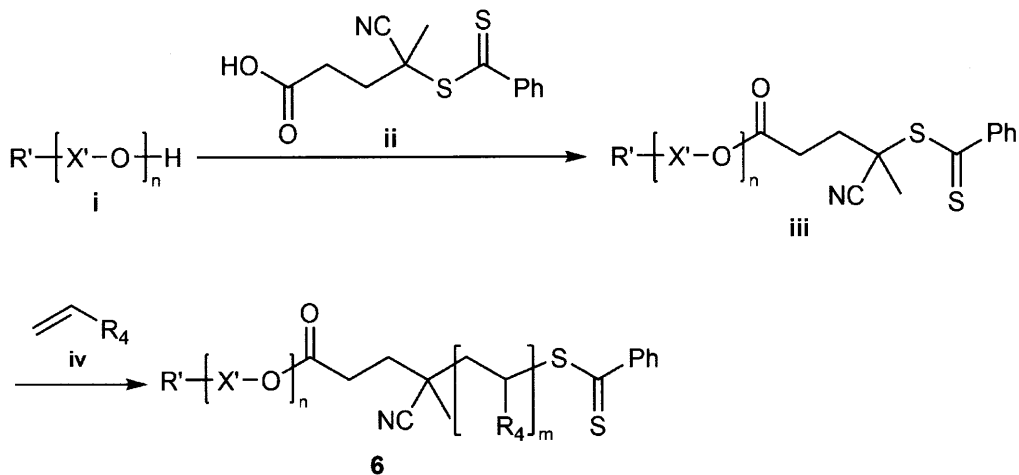
また、本発明は、一例として、下記反応式1のようなブロック共重合体の製造方法を提供する：

【0053】

【化8】

20

[反応式1]



30

【0054】

前記反応式1において、X'、R₄、R'、nおよびmの定義は、先に定義した通りである。

【0055】

前記段階1は、前記化学式iで表される化合物と、前記化学式iiで表される化合物とを反応させて、前記化学式iiiで表される化合物を製造する段階であって、前記化学式iで表される化合物のヒドロキシ基と、前記化学式iiで表される化合物のカルボキシ基とを反応させる段階である。前記反応は、DMA P (4-dimethylaminopyridine) および DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide) の存在下で反応させることが好ましい。また、溶媒としては、DCM (dichloromethane) を使用することができる。

40

【0056】

前記段階2は、前記化学式iiiで表される化合物と、前記化学式ivで表される化合物とを反応させて、本発明に係るブロック共重合体の前記化学式6で表される化合物を製造する段階である。前記反応は、AIBNの存在下で反応させることが好ましい。また、

50

溶媒としては、前記段階 1 で用いた溶媒をそのまま使用することができ、例えば、DCM を使用することができる。

【0057】

さらに、必要に応じて、前記製造された化学式 6 で表される化合物をヘキサンなどに溶かした後、精製することができる。

【0058】

前記化学式 6 のブロック共重合体の製造方法は、以下の実施例によってより具体化して説明する。

【0059】

フィード溶液

本発明で使用する用語「フィード溶液」とは、前記グラファイトおよび本発明に係るブロック共重合体を含む溶液であって、後述する高圧均質機に投入する溶液を意味する。

【0060】

前記フィード溶液中のグラファイトの濃度は、0.5～5重量%が好ましい。0.5重量%未満では、濃度が低すぎてグラフェン剥離効率が低下し、5重量%超過では、濃度が高すぎて高圧均質機の流路を詰まらせるなどの問題が発生することがある。

【0061】

また、前記フィード溶液中の、本発明に係るブロック共重合体は、前記グラファイトの5～200重量%で使用することが好ましく、より好ましくは5～100重量%、より一層好ましくは5～40重量%で使用する。5重量%未満では、前記ブロック共重合体の濃度が低すぎてグラフェン剥離効率および分散効果が低下し、200重量%超過では、分散剤が多すぎてグラフェンの特性の発現を阻害する要素として作用することがある。

【0062】

前記フィード溶液の溶媒としては、水、NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)、アセトン、DMF (N,N-dimethylformamide)、DMSO (Dimethyl sulfoxide)、CHP (Cyclohexyl-pyrrolidinone)、N12P (N-dodecyl-pyrrolidone)、ベンジルベンゾエート、N8P (N-Octyl-pyrrolidone)、DMEU (dimethyl-imidazolidinone)、シクロヘキサノン、DMA (dimethylacetamide)、NMF (N-Methyl Formamide)、プロモベンゼン、クロロホルム、クロロベンゼン、ベンゾニトリル、キノリン、ベンジルエーテル、エタノール、イソプロピルアルコール、メタノール、ブタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、THF (tetrahydrofuran)、エチレングリコール、ピリジン、N-ビニルピロリドン、メチルエチルケトン(ブタノン)、アルファ-テルピネオール、ギ酸、エチルアセテート、およびアクリロニトリルからなる群より選択された1種以上を使用することができ、好ましくは、水を使用することができる。

【0063】

高圧均質化

前記フィード溶液を高圧均質化させて、フィード溶液中のグラファイトからグラフェンを剥離する段階である。

【0064】

前記「高圧均質化 (high pressure homogenization)」とは、マイクロメートルスケールの直径を有する微細流路に高圧を加えて、これを通過する物質に強い剪断力 (shear force) を加えることを意味する。一般に、高圧均質化は、流入部と、流出部と、流入部と流出部との間を連結し、マイクロメートルスケールの直径を有する微細流路とを含む高圧均質機を用いて行われる。

【0065】

先に説明したように、フィード溶液中の、本発明に係るブロック共重合体によって疎水性のグラフェンと親水性のフィード溶液の溶媒が介在するため、高圧均質化によるグラフ

10

20

30

40

50

エン剥離効果に優れ、剥離されたグラフェンの分散安定性に優れている。

【0066】

前記微細流路は、10～800 μ mの直径を有するものが好ましい。また、前記フィード溶液は、100～3000barの圧力の印加下、前記高圧均質機の流入部に流入して微細流路を通過することが好ましい。

【0067】

さらに、前記微細流路を通過したフィード溶液を高圧均質機の流入部に再投入することができ、これにより、グラフェンを追加的に剥離することができる。

【0068】

前記再投入過程は、2回～10回繰り返し行うことができる。前記再投入過程は、使用した高圧均質機を繰り返し用いるか、または複数の高圧均質機を用いて行うことができる。また、前記再投入過程は、過程別に区分して行うか、または連続的に行うことができる。

10

【0069】

一方、前記流出部で回収したグラフェン分散液からグラフェンを回収および乾燥する段階を追加的に含んでもよい。前記回収段階は、遠心分離、減圧ろ過、または加圧ろ過で進行するとよい。また、前記乾燥段階は、約30～200の温度下、真空乾燥して行うことができる。

【0070】

前記製造されるグラフェンを多様な溶媒に再分散させて多様な用途に活用することができる。前記グラフェンの応用分野としては、導電性ペースト組成物、導電性インク組成物、放熱基板形成用組成物、電気伝導性複合体、EMI遮蔽用複合体、または電池用導電剤、またはスラリーなど、既存のグラフェンの使用用途に活用することができる。

20

【発明の効果】

【0071】

本発明は、ブロック共重合体を用いて、疎水性のグラフェンと親水性のフィード溶液の溶媒を介在させることで、高圧均質化時、グラフェン剥離効率を高め、分散安定性を高めることができるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】図1は、本発明の実施例1で製造したPtBA-b-PSブロック共重合体の¹H-NMR(図1(a))およびGPC(図1(b))分析結果を示すものである。

【図2】図2は、本発明の実施例1で製造した精製前のPAA-b-PSブロック共重合体の¹H-NMR分析結果を示すものである。

【図3】図3は、本発明の実施例1で製造した精製後のPAA-b-PSブロック共重合体の¹H-NMR分析結果を示すものである。

【図4】図4は、本発明の実施例1(図4(a)および4(b))および実施例2(図4(c)および4(d))で製造したグラフェン分散液のSEMイメージを示すものである。

【図5】図5は、本発明の実施例1で製造したグラフェン分散液のRamanスペクトルを示すものである。

40

【図6】図6は、本発明の実施例1で製造したグラフェン分散液の沈降速度を示すものである。

【図7】図7は、本発明の一実施例で製造したPEO-CTAの¹H-NMR結果(図7(a))およびFT-IR結果(図7(b))を示すものである。

【図8】図8は、本発明の一実施例で製造したPEO-b-PSの¹H-NMR結果(図8(a))およびGPC分析結果(図8(b))を示すものである。

【図9】図9は、本発明の一実施例で製造したPEO-b-PVNの¹H-NMR結果を示すものである。

【図10】図10は、本発明の実施例3(図10(a)および10(b))および実施例

50

4 (図 1 0 (c) および 1 0 (d)) で製造したグラフェン分散液のSEMイメージを示すものである。

【図 1 1】図 1 1 は、本発明の実施例 3 (図 1 1 (a) および 1 1 (b)) および実施例 4 (図 1 1 (c) および 1 1 (d)) で製造したグラフェン分散液のSEMイメージを示すものである。

【図 1 2】図 1 2 は、本発明のブロック共重合体を分散剤として用いて製造したグラフェン分散液のTEMイメージを示すものである。

【図 1 3】図 1 3 は、本発明のブロック共重合体を分散剤として用いて製造したグラフェン分散液のラマンスペクトルを示すものである。

【図 1 4】図 1 4 は、本発明のブロック共重合体を分散剤として用いて製造したグラフェン分散液の高圧均質化処理回数に応じてグラフェン粒子の大きさを示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0073】

以下、発明の理解のために好ましい実施例が提示される。しかし、下記の実施例は本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明をこれらにのみ限定するものではない。

【0074】

実施例 1

段階 1) ブロック共重合体の製造

タート - ブチルアクリレート (t B A 、 t e r t - b u t y l a c r y l a t e) 1 0 g 、 C D B (c u m y l d i t h i o b e n z o a t e) 4 5 4 m g 、 および A I B N (a z o b i s i s o b u t y r o n i t r i l e) 2 7 . 3 m g を混合して反応溶液を製造し、冷凍および解凍 (f r e e z e a n d t h a w) で酸素を除去し、70 で 2 4 時間反応させた。反応溶液を冷却した後、過剰の水 / エタノール (1 : 3) 溶液に入れて、9 . 0 g の赤色高分子 (P t B A) 粉末を得た。

【0075】

前記製造された高分子 (P t B A) 2 . 0 g 、 スチレン 4 . 0 g 、 および A I B N 3 . 6 m g を混合して反応溶液を製造し、酸素を除去し、85 で 4 8 時間反応させた。反応溶液を冷却した後、過剰の水 / エタノール (1 : 3) 溶液に入れて、9 . 0 g の赤色高分子粉末を得た。反応溶液を冷却した後、過剰の水 / エタノール (1 : 5) 溶液に入れて、3 . 0 g の赤色高分子 (P t B A - b - P S) 粉末を得た。

【0076】

タート - ブチルアクリレートブロックの加水分解のために、前記製造された赤色高分子 (P t B A - b - P S) 2 . 0 g をメチレンクロライドに溶かした後、還流下、t B A 単量体の 1 0 当量の T F A (t r i f l u o r o a c e t i c a c i d) を滴加した後、4 8 時間反応させた。反応後、過剰のヘキサンに沈殿させて高分子を回収した。回収された高分子を c y c l o h e x a n e による Soxhlet で精製して、最終的に 0 . 8 g の高分子 (P A A - b - P S 、 P A A : P S (重量比) = 2 : 1 、分子量 : 4 . 4 K) を製造した。

【0077】

段階 2) グラフェンの製造

グラファイト 2 . 5 g 、 および前記実施例 1 で製造したブロック共重合体または前記実施例 2 で製造したブロック共重合体 1 g を水 5 0 0 m L と混合して分散溶液を製造した。前記フィード溶液を高圧均質機の流入部に供給した。前記高圧均質機は、原料の流入部と、剥離結果物の流出部と、前記流入部と流出部との間を連結し、マイクロメートルスケールの直径を有する微細流路とを含む構造を有している。

【0078】

前記流入部を通して 1 , 6 0 0 b a r の高圧を印加しながら前記フィード溶液を流入させて、75 μ m の直径を有する微細流路を通過させながら高い剪断力 (s h e a r f o r c e) が印加されるようにした。前記流出部で回収されたフィード溶液を高圧均質機の流入部に再投入して前記高圧均質化過程を繰り返し、高圧均質化過程が合わせて 1 0 回に

10

20

30

40

50

なるまで繰り返して、グラフェン分散液を製造した。

【0079】

実施例2

PtBAおよびスチレンをそれぞれ4.0gを使用することを除いて、実施例1と同様の方法で高分子(PAA-b-PS、PAA:PS(重量比)=4:1)を製造し、これを用いてグラフェン分散液を製造した。

【0080】

実験例1

前記実施例1で製造したPtBA-b-PSおよびPAA-b-PSをそれぞれ¹H-NMRおよびGPC分析を行い、その結果を図1~図3に示した。

10

【0081】

図1は、前記実施例1で製造したPtBA-b-PSの¹H-NMRおよびGPC分析結果を示すものである。図1(a)に示されているように、1.38ppmのピークはPtBAのブチル基によるもので、6.60ppmおよび7.05ppmのピークはPSのフェニル基によるものであり、ピークの比を通してPtBAの繰り返し単位数(n)およびPSの繰り返し単位数(m)の比(n:m)が約2.8:1であることを確認することができた。また、図1(b)に示されているように、狭い分子量分布を有するブロック共重合体が合成されていることを確認することができた。

【0082】

また、図2は、cyclohexaneによるSoxhletで精製前の実施例1で製造したPAA-b-PSの¹H-NMR分析結果を示すものであり、図3は、cyclohexaneによるSoxhletで精製後の実施例1で製造したPAA-b-PSの¹H-NMR分析結果を示すものである。

20

【0083】

図2に示されているように、PSのフェニル基による6.60ppmおよび7.05ppmのピークは維持されているのに対し、PtBAのブチル基による1.38ppmのピークは無くなり、これを通してPtBAが選択的にPAAに転換されていることを確認することができた。また、図3に示されているように、精製によってPSのフェニル基による6.60、7.10ppmのピークが減少したことから、PAA-b-PS以外の重合体が除去されていることを確認することができた。さらに、図3のピークの比を通して、PtBA-b-PSと同様に、PAAの繰り返し単位数(n)およびPSの繰り返し単位数(m)の比(n:m)が約2.8:1であることを確認することができた。

30

【0084】

実験例2

前記実施例1および2で製造したグラフェン分散液をSEMイメージで観察し、その結果を図4に示した。

【0085】

図4に示されているように、よく剥離されたグラフェンフレークを確認することができ、表面粗さも滑らかになっていることを確認することができた。

【0086】

実験例3

前記実施例1のブロック共重合体を用いて製造したグラフェン分散液をSi/SiO₂waf erに薄くコーティングした後、Ramanスペクトルを測定し、その結果を図5に示した。

40

【0087】

図5に示されているように、I_D/I_Gの値が0.104となり、これは、高圧均質化する前のグラファイトのI_D/I_G値の0.107とほぼ同一であるので、グラフェンの欠陥が少ないことを確認することができた。

【0088】

実験例4

50

前記実施例 1 のブロック共重合体を用いて製造したグラフェン分散液を、下記のように沈降速度を測定した。比較のために、前記実施例 1 の段階 2 でブロック共重合体の代わりに S D B S を用いることを除けば、同様の方法でグラフェン分散液を製造し、下記のように沈降速度を測定した。

【 0 0 8 9 】

具体的には、セル (c e l l) にそれぞれのグラフェン分散液 1 m L を入れて、人為的に遠心力を加えて粒子を沈降させた。分散状態に応じて粒子の沈降する速度が異なり、一定区間内での粒子の沈降する速度を測定して同じ条件内での分散安定性を相対的に比較し、その結果を図 6 に示した。

【 0 0 9 0 】

図 6 に示されているように、前記実施例 1 のブロック共重合体を用いて製造したグラフェン分散液の沈降速度が、S D B S を用いて製造したグラフェン分散液に比べて約 1 5 % 遅く、これは、分散安定性に優れていることを意味する。

10

【 0 0 9 1 】

実施例 3 : P E O - b - P S ブロック共重合体の製造

段階 1) P E O - C T A の製造

一方の端がメトキシで置換された 5 , 0 0 0 g / m o l (n ~ 1 1 3) の分子量を有するポリエチレンオキッド (P E O , P o l y (e t h y l e n e o x i d e)) 5 . 4 g 、 4 - シアノ - 4 - (フェニルカルボノチオイルチオ) ペンタン酸 (4 - c y a n o - 4 - (p h e n y l c a r b o n o t h i o y l t h i o) p e n t a n o i c a c i d) 0 . 6 0 g 、 および D M A P 2 6 m g を D C M に入れて混合溶液を製造した。これにアルゴンガスを流して酸素を除去した後に、D C C 3 3 0 m g を入れて、4 0 ° で 2 4 時間反応させた。反応溶液を冷却した後、過剰のエーテルに入れて、5 . 2 g の赤色の P E O 巨大鎖転移剤 (M a c r o C h a i n T r a n s f e r A g e n t) 粉末を得ており、これを「 P E O - C T A 」と名付けた。

20

【 0 0 9 2 】

前記製造した P E O - C T A の ¹H - N M R 結果および F T - I R 結果を、図 7 に示した。図 7 (a) に示されているように、P E O のエチレン基による 3 . 6 5 p p m のピークと C T A のフェニル基による 7 . 5 7 、 7 . 4 0 p p m のピークを同時に確認することができ、図 7 (b) の F T - I R 結果から、置換後に 1 7 3 5 c m ⁻¹ で現れる E s t e r のピークを確認することができて、P E O 末端に C T A がよく結合されていることを確認することができた。

30

【 0 0 9 3 】

段階 2) P E O - b - P S ブロック共重合体の製造

前記段階 1 で製造した P E O 巨大鎖転移剤 0 . 5 g 、 スチレン 2 g 、 および A I B N (a z o b i s i s o b u t y r o n i t r i l e) 1 . 6 m g を混合して反応溶液を製造し、酸素を除去し、8 5 ° で 7 2 時間反応させた。反応溶液を冷却した後、過剰のヘキサンに入れて、最終的に 0 . 9 g の高分子 (P E O : P S (重量比) = 1 : 1 . 4 、 数平均分子量 1 2 k 、 n ~ 1 1 3 、 m ~ 7 2) を得ており、これを「 P E O - b - P S 」と名付けた。

40

【 0 0 9 4 】

前記製造した P E O - b - P S の ¹H - N M R および G P C 分析結果を、図 8 に示した。図 8 (a) に示されているように、3 . 6 5 p p m のピークは P E O のエチレン基によるもので、6 . 6 0 p p m および 7 . 0 5 p p m のピークは P S のフェニル基によるものであり、ピークの比を通して P E O の繰り返し単位数 (n) および P S の繰り返し単位数 (m) の比 (n : m) が約 1 . 6 : 1 であることを確認することができた。また、図 8 (b) に示されているように、狭い分子量分布を有するブロック共重合体が合成されていることを確認することができた。

【 0 0 9 5 】

実施例 4 : P E O - b - P V N ブロック共重合体の製造

50

前記実施例 3 の段階 1 で製造した P E O - C T A 0 . 8 g、2 - ビニルナフタレン 1 . 6 g、および A I B N 2 . 1 m g を混合して反応溶液を製造し、酸素を除去し、85 で 72 時間反応させた。反応溶液を冷却した後、過剰のヘキサンに入れて、最終的に 1 . 0 g の P E O - P V N 高分子 (P E O : P V N (重量比) = 1 : 0 . 6、数平均分子量 8 . 1 k、 $n \sim 113$ 、 $m \sim 20$) を得た。

【0096】

前記製造した P E O - b - P V N を $^1\text{H-NMR}$ で分析を行い、その結果を図 9 に示した。図 9 に示されているように、3 . 65 ppm のピークは P E O のエチレン基によるもので、6 . 30 ~ 8 . 00 ppm でのピークは P V N のナフタレン基によるものであり、ピークの比を通して P E O の繰り返し単位数 (n) および P V N の繰り返し単位数 (m) の比 ($n : m$) が約 5 . 7 : 1 であることを確認することができた。

10

【0097】

実験例 5 : グラフェン分散液の製造

グラファイト (B N B 90) 2 . 5 g、および前記実施例 3 で製造したブロック共重合体 (P E O - b - P S) 1 g を水 500 mL と混合して、フィード溶液を製造した (グラファイトの濃度 : 5 mg / mL、ブロック共重合体の濃度 : 2 mg / mL) 。

【0098】

前記フィード溶液を高圧均質機の流入部に供給した。前記高圧均質機は、原料の流入部と、剥離結果物の流出部と、前記流入部と流出部との間を連結し、マイクロメートルスケールの直径を有する微細流路とを含む構造を有している。前記流入部を通して 1 , 600 bar の高圧を印加しながら前記フィード溶液を流入させて、75 μm の直径を有する微細流路を通過させながら高い剪断力 (shear force) が印加されるようにした。前記流出部で回収されたフィード溶液の一部をサンプルとして取り、残りを高圧均質機の流入部に再投入して前記高圧均質化過程を繰り返し、高圧均質化過程が合わせて 10 回になるまで繰り返して、グラフェン分散液を製造した。

20

【0099】

実験例 6 : グラフェン分散液の製造

前記実験例 5 と同様の方法で製造するが、前記実施例 3 で製造したブロック共重合体の代わりに前記実施例 4 で製造したブロック共重合体 1 g を用いてフィード溶液 (グラファイトの濃度 : 5 mg / mL、ブロック共重合体の濃度 : 2 mg / mL) を製造して、グラフェン分散液を製造した。

30

【0100】

実験例 7 : グラフェン分散液の製造

前記実験例 5 と同様の方法で製造するが、フィード溶液の製造時、水 500 mL の代わりに N M P 500 mL を用いて、グラフェン分散液を製造した。

【0101】

実験例 8 : グラフェン分散液の製造

前記実験例 6 と同様の方法で製造するが、フィード溶液の製造時、水 500 mL の代わりに N M P 500 mL を用いて、グラフェン分散液を製造した。

40

【0102】

実験例 9 : グラフェンの分析

1) 分散剤によるグラフェンの形状の観察

前記実験例 5 ~ 8 で製造したグラフェン分散液を silicon wafer に落として乾燥したサンプルを SEM イメージで観察し、その結果を図 10 および図 11 に示した。図 10 (a) および (b) は実験例 5 の、図 10 (c) および 10 (d) は実験例 6 の、図 11 (a) および (b) は実験例 7 の、図 11 (c) および (d) は実験例 8 のグラフェン分散液の SEM イメージを示すものである。

【0103】

図 10 および図 11 に示されているように、比較的厚さの薄いグラフェンが作られたので、表面粗さ (roughness) が小さいことを確認することができた。厚さが厚

50

ければランダムにグラフェンが重なるため、表面粗さが大きいものの厚さの薄いグラフェンの場合、紙 1 枚が表面にくっつくように粗さが非常に小さい。

【 0 1 0 4 】

また、実験例 5 で製造したグラフェン分散液中のグラフェンを TEM イメージで観察し、その結果を図 1 2 に示した。図 1 2 に示されているように、図 1 0 および図 1 1 と同様に、薄いグラフェンが製造されていることを確認することができた。

【 0 1 0 5 】

2) ラマンスペクトル分析

実験例 5 で製造したグラフェン分散液をラマンスペクトルで分析し、その結果を図 1 3 に示した。

【 0 1 0 6 】

ラマンスペクトルに応じた I_D / I_G の比率は、低結晶質炭素 (disordered carbon) の測定結果であって、 sp^3 / sp^2 の炭素比を意味する。したがって、 I_D / I_G の値が大きいほど、純粋グラフェンの sp^2 炭素が sp^3 炭素に変化した程度が高いことを意味し、これは、純粋なグラフェン固有の特性が弱くなったことを意味する。

【 0 1 0 7 】

従来知られた Hummer ' s 製造法によって製造される酸化グラファイトは、ラマンスペクトルの I_D / I_G の比率が約 1 . 0 に近いほど多くの defect が発生するが、図 1 2 に示されているように、実験例 5 で製造したグラフェン分散液の I_D / I_G の値は 0 . 1 0 8 で、純粋なグラファイト (BNB 9 0) の値とほぼ類似しており、欠陥が顕著に少ないことを確認することができた。

【 0 1 0 8 】

3) グラフェン粒子の大きさの分析

実験例 5 で製造したグラフェン分散液の高圧均質化処理回数に応じてグラフェン粒子の大きさ (lateral size) を分析し、その結果を図 1 4 および下記表 1 に示した。

【 0 1 0 9 】

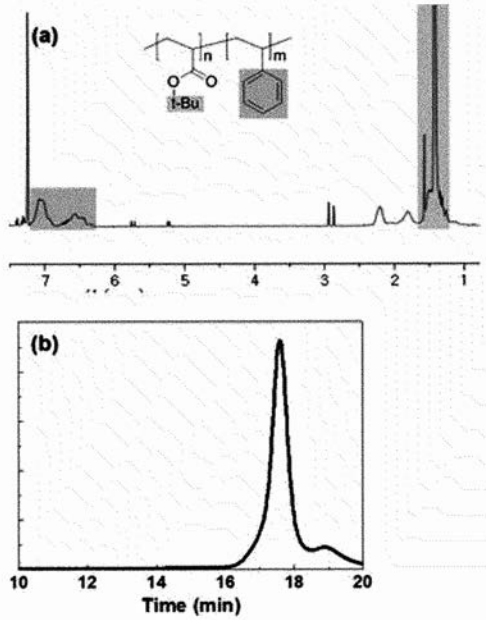
【 表 1 】

	Distribution base	高圧均質化回数	平均グラフェン粒子の 大きさ
図 14(a)	Area	1 回	12.88±8.52 μm
図 14(b)	Area	5 回	5.27±0.88 μm
図 14(c)	Area	10 回	3.61±0.49 μm
図 14(d)	Volume	1 回	19.91±17.48 μm
図 14(e)	Volume	5 回	5.56±4.46 μm
図 14(f)	Volume	10 回	3.68±0.49 μm

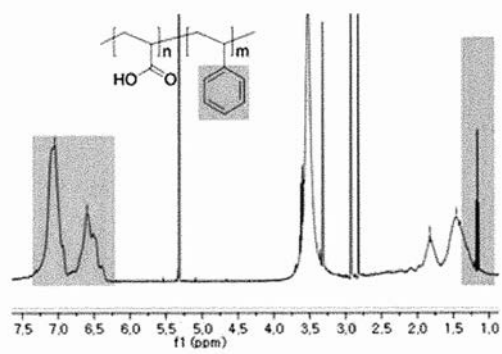
【 0 1 1 0 】

図 1 4 および前記表 1 に示されているように、高圧均質化処理回数が増加するに伴ってグラフェンの大きさが小さくなり、また、偏差が少なくなり、よって、均一なグラフェンが製造されることを確認することができた。

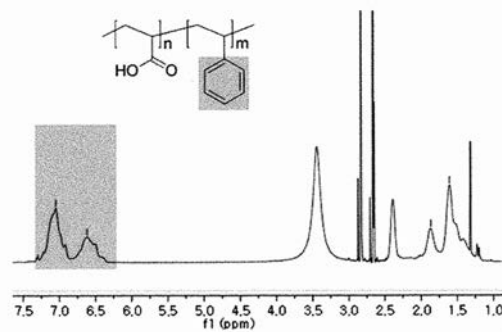
【 図 1 】



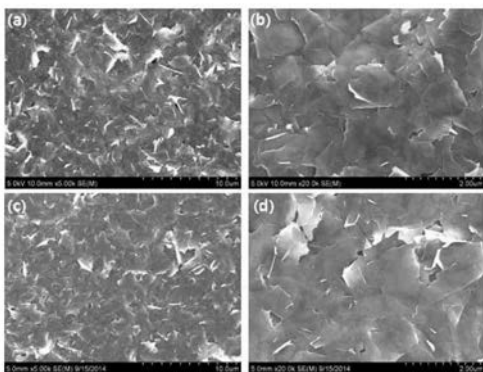
【 図 2 】



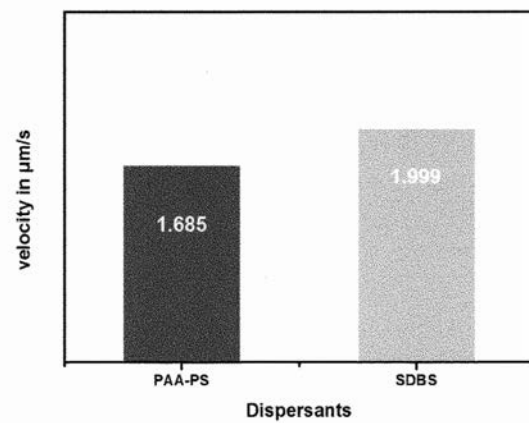
【 図 3 】



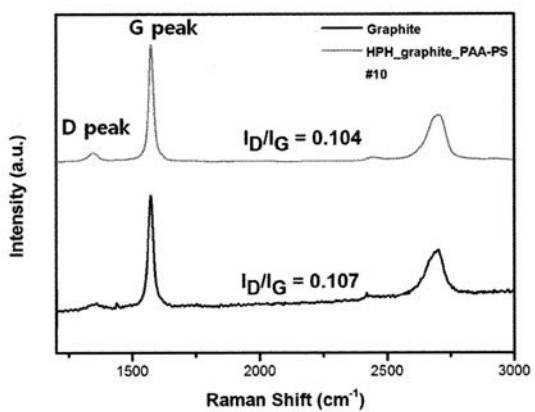
【 図 4 】



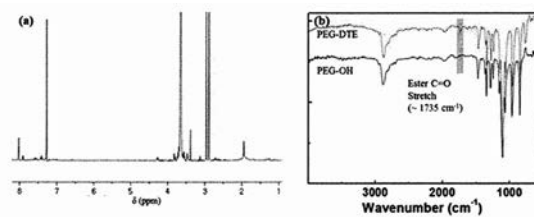
【 図 6 】



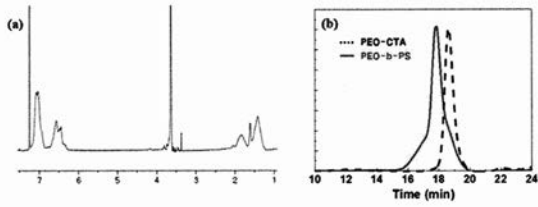
【 図 5 】



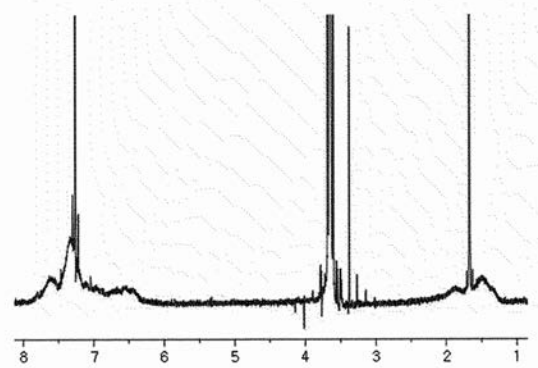
【 図 7 】



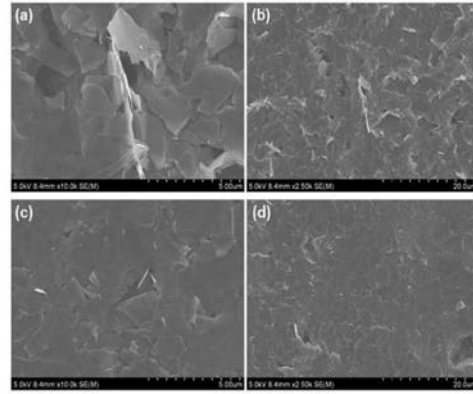
【 図 8 】



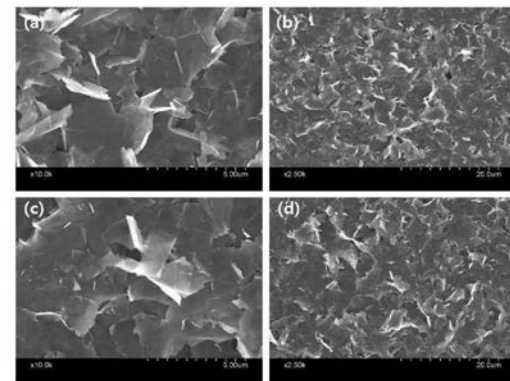
【 図 9 】



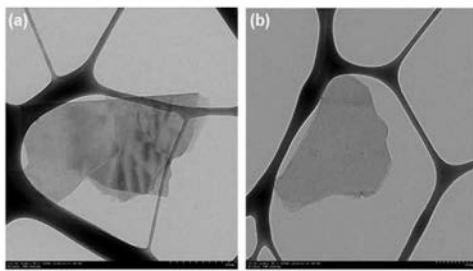
【 図 1 0 】



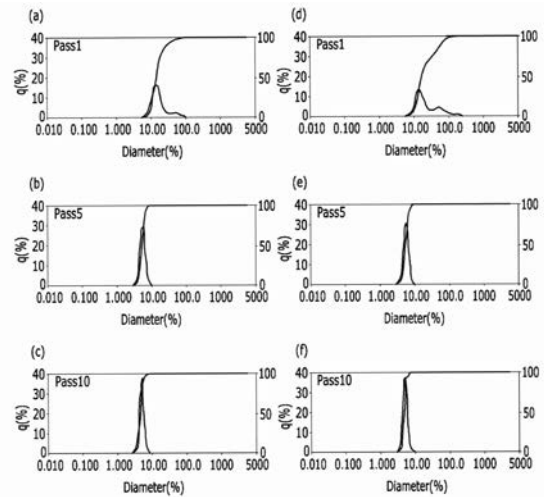
【 図 1 1 】



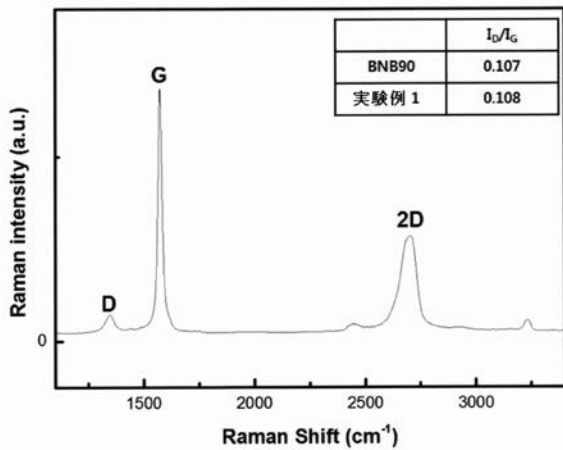
【 図 1 2 】




【 図 1 4 】



【 図 1 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2015/013607
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 293/00(2006.01)i, C08F 212/08(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i</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) C08F 293/00; B01J 19/10; C01B 31/02; C08F 285/00; C08K 9/10; C08K 3/04; B01J 3/00; C08J 3/09; C08F 212/08; C01B 31/04 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: graphite, graphene, block copolymer, polyacrylic acid, polystyrene, polyethylene oxide, hydrophobicity, hydrophobic, high pressure homogenizer, shearing force, microchannel		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014-038851 A1 (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 13 March 2014 See paragraphs [0004], [0005], [0036], [0037], [0067]-[0069].	1-10
A		11-17
A	KR 10-2013-0091073 A (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC)) 16 August 2013 See paragraphs [0036]-[0040], [0055]-[0057]; claims 1-5, 10.	1-17
A	KR 10-2011-0139259 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG.) 28 December 2011 See paragraphs [0011]-[0017], [0035], [0046], [0079]; claims 1-8, 13.	1-17
A	KR 10-1274441 B1 (WORLD TUBE CO., LTD.) 18 June 2013 See paragraphs [0010]-[0018], [0037]-[0040]; claims 1, 2.	1-17
A	HRSIC, E. et al., "Amphiphilic Block Copolymers with Pendant Thiol Groups in Side Chains by RAFT Polymerization", Polymer, 2013, vol. 54, no. 2, pages 495-504 See page 498, scheme 3; page 500, scheme 4.	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
03 JUNE 2016 (03.06.2016)		03 JUNE 2016 (03.06.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013607

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2014-038651 A1	13/03/2014	KR 10-1241750 B1	25/03/2013
KR 10-2013-0091073 A	16/08/2013	KR 10-1438400 B1	12/09/2014
KR 10-2011-0139259 A	28/12/2011	CN 102348731 A	08/02/2012
		EP 2406297 A1	18/01/2012
		JP 2012-520224 A	06/09/2012
		US 2012-0104329 A1	03/05/2012
		WO 2010-102759 A1	16/09/2010
KR 10-1274441 B1	18/06/2013	KR 10-2013-0004638 A	14/01/2013

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/013607

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 293/00(2006.01)i, C08F 212/08(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류틀 기재) C08F 293/00; B01J 19/10; C01B 31/02; C08F 285/00; C08K 9/10; C08K 3/04; B01J 3/00; C08J 3/09; C08F 212/08; C01B 31/04 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: 그래파이트, 그래핀, 블록 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리스티렌, 폴리메틸렌옥사이드, 친수성, 소수성, 고압 균질기, 전단력, 미세유로		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2014-038851 A1 (한밭대학교 산학협력단) 2014.03.13 단락 [0004], [0005], [0036], [0037], [0067]-[0069] 참조.	1-10
A		11-17
A	KR 10-2013-0091073 A (충남대학교산학협력단) 2013.08.16 단락 [0036]-[0040], [0055]-[0057]; 청구항 1-5, 10 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0139259 A (바이엘 머티리얼사이언스 아게) 2011.12.28 단락 [0011]-[0017], [0035], [0046], [0079]; 청구항 1-8, 13 참조.	1-17
A	KR 10-1274441 B1 ((주)월드투브) 2013.06.18 단락 [0010]-[0018], [0037]-[0040]; 청구항 1, 2 참조.	1-17
A	HRSIC, E. 등, 'Amphiphilic block copolymers with pendant thiol groups in side chains by RAFT polymerization', Polymer, 2013, 54권, 2호, 페이지 495-504 페이지 498, scheme 3; 페이지 500, scheme 4 참조.	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2016년 06월 03일 (03.06.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 06월 03일 (03.06.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조기윤 전화번호 +82-42-481-5655	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/013607

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2014-038851 A1	2014/03/13	KR 10-1241750 B1	2013/03/25
KR 10-2013-0091073 A	2013/08/16	KR 10-1438400 B1	2014/09/12
KR 10-2011-0139259 A	2011/12/28	CN 102348731 A	2012/02/08
		EP 2406297 A1	2012/01/18
		JP 2012-520224 A	2012/09/06
		US 2012-0104329 A1	2012/05/03
		WO 2010-102759 A1	2010/09/16
KR 10-1274441 B1	2013/06/18	KR 10-2013-0004638 A	2013/01/14

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 イ、ミ - チン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソン、ピョン - ヒョク

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チェ、スン - ヨン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 クォン、ウォン - チョン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソン、クォン - ナム

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AB07 AC02B AC16B CB10 CB35 DA07 DA47

4J026 HA05 HA06 HA11 HA22 HA32 HA38 HA45 HB06 HB22 HB32

HB38 HB45 HB47 HB50 HE01