



- (51) 국제특허분류:
C08G 61/10 (2006.01) D01F 9/155 (2006.01)
C07C 15/20 (2006.01) C08L 95/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001601
- (22) 국제출원일: 2011년 3월 8일 (08.03.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0127180 2010년 12월 13일 (13.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 전남
대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF
CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 광
주광역시 북구 용봉동 300번지, 500-757 Gwangju
(KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 양갑승 (YANG, Kap
Seung) [KR/KR]; 광주광역시 북구 용봉동 1465번지
용봉아이파크아파트 102동 603호, 500-890 Gwangju
(KR). 김보혜 (KIM, Bo Hye) [KR/KR]; 광주광역시 광
산구 우산동 1074-2, 506-050 Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAM PATENT FIRM); 서울
특별시 강남구 역삼동 652-3번지 혜전빌딩 502호,
135-080 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

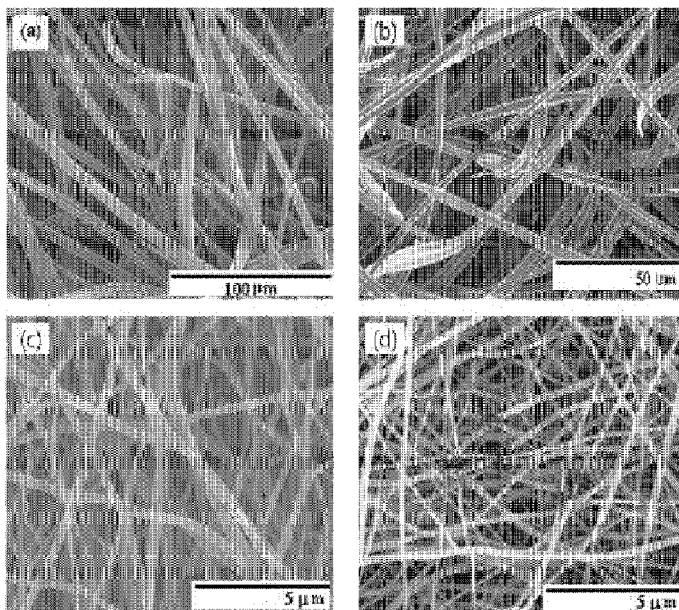
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL PITCH POLYMER USED FOR PREPARING CARBON NANOFIBERS, CARBON NANOFIBERS USING THE PITCH POLYMER, AND CARBON MATERIALS INCLUDING THE CARBON NANOFIBERS

(54) 발명의 명칭: 탄소나노섬유 제조에 사용되는 신규피치중합체, 상기 피치중합체를 이용한 탄소나노섬유 및 상기 탄소나노섬유를 포함하는 탄소재료

[Fig. 11]



(57) Abstract: The present invention relates to carbon nanofibers. More particularly, the present invention relates to a novel pitch polymer, which is formed by using the properties of carbon nanofibers which vary with the pitch properties, and has the physical properties suitable for use in the preparation of the carbon nanofibers having the desired characteristics; to carbon nanofibers having the desired physical properties by using the novel pitch polymer; and to carbon materials including the carbon nanofibers.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소나노섬유에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 피치의 물성에 따라 제조되는 탄소나노섬유의 특성이 달라지는데 착안하여 안출된 원하는 특성을 갖는 탄소나노섬유 제조시 사용하기에 적합한 물성을 갖는 신규피치중합체, 상기 신규피치중합체를 이용하여 원하는 물성을 갖도록 제어되어 형성된 탄소나노섬유 및 상기 탄소나노섬유를 포함하는 탄소재료에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 탄소나노섬유 제조에 사용되는 신규피치중합체, 상기 피치중합체를 이용한 탄소나노섬유 및 상기 탄소나노섬유를 포함하는 탄소재료

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소나노섬유에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 피치의 물성에 따라 제조되는 탄소나노섬유의 특성이 달라지는데 착안하여 원하는 특성을 갖는 탄소나노섬유 제조시 사용하기에 적합한 물성을 갖는 신규피치중합체, 상기 신규피치중합체를 이용하여 원하는 물성을 갖도록 제어되어 제조된 탄소나노섬유 및 상기 탄소나노섬유를 포함하는 탄소재료에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 탄소섬유(carbon fiber)나 활성탄소섬유(activated carbon fibers, ACFs)는 주로 출발물질에 따라 polyacrylonitrile(PAN)계, 피치(pitch)계, 페놀(phenol)계 레이온(Rayon)계 등으로 분류할 수 있으며 보통 피치(pitch)계 섬유는 용융방사(melt spinning)나 용융분사(melt-blown) 방법에 의해 피치전구체섬유를 제조한 다음 이를 산화성 가스 분위기하에서 안정화한 후 불활성 가스분위기하에서 탄소화하여 탄소섬유를 제조한다.
- [4] 피치는 석유 잔사유 및 콜타르로서 주로 방향족 구조로 구성되어 있고 올리고머 정도의 분자량을 가지고 있어 무장력 상태에서 열처리하여도 강도가 유지되며 다른 고분자 물질에 비하여 활성화특성이 우수하고[스팀활성화 후의 원료별 세공특성 (800 °C, 30 min)을 나타낸 하기 표 1 참고], 전기 방사하여 1000°C에서 탄화한 웹의 (a) 전자현미경 사진 및 (b) 원료별 전기 전도도 (1000 °C, 1 시간 탄화, PAN, Polyacrylonitrile; PI, Polyimide; PBI, Polybenzimidazol)를 도시한 도1로부터 알 수 있듯이 탄화 공정후 수율이 높고 전기전도성이 25 배 우수하게 나타난다.
- [5] 표 1

Sample	Burn-off (%)	BET SA (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	Micropore volume (cc/g)	Average pore dia. (Å)
PAN	77	1523	0.760	0.599	20.0
PAN/MWCT	65	1200	0.550	0.533	17.5
Pitch	46	2025	1.109	0.870	21.9
PI	68	1412	0.571	0.553	16.2
PBI	51	1220	0.565	0.470	18.0

- [6] 대한민국 특허출원번호 10-2003-0002759에서는 "석유계 등방성 피치용액을 프리커서로 이용하여 정전방사를 통하여 등방성 활성탄소섬유 나노웹을 제조하는 방법에 있어서, 상기 정전방사에 의해서 제조된 나노웹을 산화성 가스 분위기로 250~300°C의 범위에서 행하는 안정화 (stabilization) 과정, 아르곤 (Ar) 가스를 이용한 불활성 (Inert) 분위기 안에서 800~900°C의 범위에서 행하는 탄소화 (Carbonization) 과정, 수증기를 이용하여 700~800°C의 범위에서 행하는 활성화 (Activation) 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 등방성 활성탄소섬유 나노웹을 제조하는 방법" 즉 전기방사법에 의한 피치계 탄소나노섬유의 제조를 제안하고 있는데, 전기 방사를 이용하여 탄소섬유를 제조할 수 있는 소재는 우선 용해성이 뛰어나 섬유가 성형 될 수 있는 정도의 점도가 유지 되어야 하고 고온에서 열처리 했을 때 분해되기 보다는 방향족을 생성하면서 탄화되는 특성을 보여야 한다. 특히, 전기방사를 하기위해 분자량이 충분이 커서 표면장력에 의한 절단 현상이 없어야하며 점도가 방사하기에 적합할 정도로 낮아야 되는 특성에 부합해야 된다. 이러한 피치를 제조하는 것이 중요한 과제로 남아 있다.
- [7] 또한, 일반적으로 전기 방사한 나노 섬유의 경우는 섬유장이 짧아 긴장상태에서 열처리 할 수 없기 때문에 인장상태에서 열처리하는 필라멘트 탄소 섬유에 비해서 강도와 인장 탄성율이 비교가 되지 않을 정도로 낮은 편이다.
- [8] 이러한 문제를 해결하기 위해서 판상구조를 하고 있는 피치와 분자상태에서 복합체를 형성하면 판상의 피치 분자에 의해서 PAN 고분자의 수축을 방지할 수 있기 때문에 피치분자와 PAN분자가 분자 복합체를 이루도록 하여 탄소섬유를 제조하게 되면 고강도 및 고 인장탄성율의 복합탄소나노섬유가 가능 할 것으로 보인다.
- [9] 이와 같이 피치계 또는 피치/PAN계와 같은 복합계 탄소나노섬유가 전구체인 피치의 성장에 따라 결정되기 때문에 원하는 기능을 발현하는 나노 탄소나노섬유를 제조하기 위해서 용도에 적합한 피치중합체를 개발할 필요성이

대두되었다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과 원하는 탄소나노섬유의 특성에 따라 가장 적합한 기능을 발현하는 특성을 갖는 두 종류의 피치중합체를 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

[12] 따라서, 본 발명의 목적은 탄소나노섬유 제조시 탄소나노섬유의 원하는 특성에 가장 적합하게 사용할 수 있는 두 종류의 신규 피치중합체를 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 다른 목적은 저분자량이고 고용해도를 가진 피치중합체를 이용하여 향상된 강도와 인장 탄성율을 갖도록 제조된 탄소나노섬유 및 고강도용 탄소재료를 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 또 다른 목적은 고분자량이고 고용해도를 가진 피치중합체를 이용하여 형성되는 세공의 크기와 깊이의 제어가 가능하므로 다수의 울트라마이크로포어가 형성된 다공성탄소나노섬유 및 다공성 탄소나노섬유에 형성된 세공의 특성을 이용하여 높은 에너지 밀도, 높은 동력밀도, 높은 흡착성 등 우수한 특성을 나타내는 다공성 탄소재료를 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

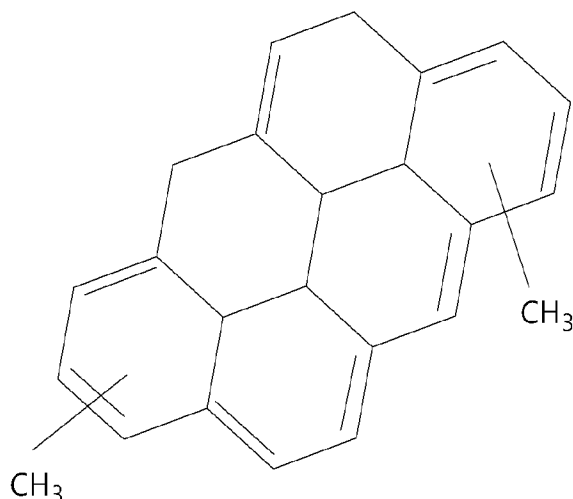
[16]

과제 해결 수단

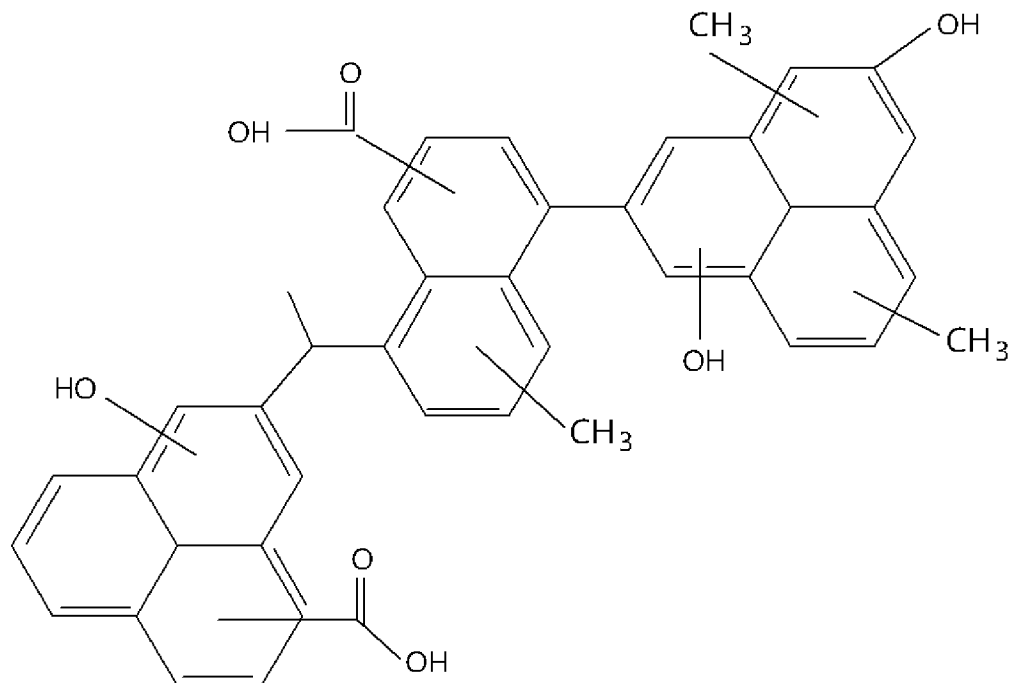
[17] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 구조식1을 갖는 반복단위체로 이루어지고, 분자량이 300 내지 1500인 것을 특징으로 하는 저분자량 피치중합체를 제공한다.

[18] [구조식1]

[19]



- [20] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 저분자량 피치중합체 용액은 고분자 용액과 혼합되어 단일 상의 용액을 형성한다.
- [21] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자 용액은 PAN, Polyimide, Poybenzimidazole, Cellulose, Kevlar로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함한다.
- [22] 또한, 본 발명은 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 저분자량 피치중합체가 단독으로 용해되거나 PAN과 블렌드되어 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 것을 특징으로 하는 고강도 탄소나노섬유를 제공한다.
- [23] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 저분자량 피치중합체와 PAN이 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 고강도 탄소나노섬유인 경우, 직경이 0.5~1.6nm 범위인 세공이 형성되는데, 1.2 nm의 세공이 전체세공의 60%이상이고, 1.4nm의 세공이 20%이하이며, 1.4nm이상의 세공이 20%이하이다.
- [24] 또한, 본 발명은 제 4 항의 고강도 탄소나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 고강도탄소재료를 제공한다.
- [25] 또한, 본 발명은 하기 구조식2를 갖는 반복단위체로 이루어지고, 분자량이 1000 내지 5000인 것을 특징으로 하는 고분자량 피치중합체를 제공한다.
- [26] [구조식2]
- [27]



- [28] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자량 피치중합체 용액은 고분자 용액과 혼합되어 분리된 이중상의 용액을 형성한다.
- [29] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자 용액은 PAN, Polyimide, Poybenzimidazole, Cellulose, Kevlar로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나

이상의 고분자를 포함한다.

[30] 또한, 본 발명은 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 고분자량 피치중합체가 단독으로 용해되거나 PAN과 블렌드되어 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노섬유를 제공한다.

[31] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자량 피치중합체와 PAN이 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 다공성탄소나노섬유인 경우, 직경이 0.5~1.4nm 범위인 세공이 형성되는데, 0.5nm의 세공이 전체세공의 80%이상이고, 1.2nm의 세공이 20%이하이다.

[32] 또한, 본 발명은 제 10 항의 다공성 탄소나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성탄소재료를 제공한다.

[33] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 다공성탄소재료는 전기이중층 캐패시터 전극, 연료전지 전극, 연료전지의 확산층, 진소수성 선택 필터 중 어느 하나 이상으로 사용된다.

[34]

발명의 효과

[35] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 갖는다.

[36] 먼저, 본 발명에 의하면 탄소나노섬유 제조시 탄소나노섬유의 원하는 특성에 가장 적합하게 사용할 수 있는 두 종류의 신규피치중합체를 제공할 수 있다.

[37] 또한, 본 발명에 의하면 저분자량이고 고용해도를 가진 피치중합체를 이용하여 향상된 강도와 인장 탄성을 특성을 갖는 탄소나노섬유 및 고강도용 탄소재료를 제조할 수 있다.

[38] 또한, 본 발명에 의하면 고분자량이고 고용해도를 가지면서 고분자 용액과 상분리가 되는 피치중합체를 혼합하여 스킨과 코어층으로 분리되게 하고 이 스킨층의 두께에 따라 세공의 크기와 깊이의 제어가 가능하므로 다수의 울트라마이크로포어(ultramicropore)가 형성된 다공성탄소나노섬유 및 다공성 탄소나노섬유에 형성된 세공의 특성을 이용하여 높은 에너지 밀도, 높은 동력밀도, 높은 분리 흡착성 등 우수한 특성을 나타내는 다공성 탄소재료를 제공할 수 있다.

[39]

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 피치용액을 전기 방사하여 1000°C에서 탄화한 웹의 (a) 전자현미경 사진 및 (b) 원료별 전기 전도도그래프(1000°C, 1 시간 탄화, PAN, Polyacrylonitrile; PI, Polyimide; PBI, Polybenzimidazol)

[41] 도 2는 본 발명의 신규피치중합체를 이용하여 제조된 탄소나노섬유 및 탄소재료의 용도를 전개한 개략도,

[42] 도 3a는 본 발명의 신규피치중합체 중 저분자량피치중합체의 ¹³C 핵자기 공명 분광법(NMR) 분석결과가 도시된 그래프,

- [43] 도 3b는 본 발명의 신규피치중합체 중 고분자량피치중합체의 ^{13}C 핵자기 공명 분광법(NMR) 분석결과가 도시된 그래프,
- [44] 도 4a는 본 발명의 신규피치중합체 중 저분자량피치중합체의 ^1H MAS 핵자기 공명 분광법 (NMR) 분석결과가 도시된 그래프,
- [45] 도 4b는 본 발명의 신규피치중합체 중 고분자량피치중합체의 ^1H MAS 핵자기 공명 분광법 (NMR) 분석결과가 도시된 그래프,
- [46] 도 5a는 본 발명의 신규피치중합체 중 저분자량피치중합체의 반복단위체인 단량체의 평균 분자구조도,
- [47] 도 5b는 본 발명의 신규피치중합체 중 고분자량피치중합체의 반복단위체인 단량체의 평균 분자구조도,
- [48] 도 6은 본 발명의 신규피치중합체들의 적외선 흡수 분광분포 그래프(FT-IR),
- [49] 도 7a는 본 발명의 신규피치중합체들 용액의 물리적 특성 중 용액 전기전도도 (16.5 $^{\circ}\text{C}$)가 도시된 그래프,
- [50] 도 7b는 본 발명의 신규피치중합체들 용액의 물리적 특성 중 용액 점도 (19.5 $^{\circ}\text{C}$)가 도시된 그래프.
- [51] 도 8은 본 발명의 신규피치중합체들을 이용하여 제조된 방사용액을 전기 방사하여 탄소나노섬유를 제조방법 및 이를 이용한 슈퍼캐퍼시터 전극 제조방법을 나타낸 개략적인 흐름도,
- [52] 도 9는 본 발명의 신규피치중합체들 용액과 PAN 용액이 혼합된 혼합용액의 상평형도 그래프,
- [53] 도 10은 본 발명의 신규피치중합체들 중 고분자량 신규피치중합체를 이용하여 제조된 탄소섬유의 공극도분포 그래프,
- [54] 도 11은 본 발명의 신규피치중합체들을 이용한 전기방사에 의해 제조된 탄소섬유의 전자현미경 사진,
- [55] 도 12는 본 발명의 신규피치중합체들/PAN 탄소나노섬유의 전자 투과전자 현미경(TEM) 사진,
- [56] 도 13은 본 발명의 신규피치중합체 중 저분자량 피치중합체를 이용한 탄소섬유 제조시 활성화온도에 따른 저분자량피치중합체/PAN 탄소나노섬유 전극의 Ragon plot 그래프,
- [57] 도 14는 본 발명의 신규피치중합체 중 고분자량 피치중합체를 이용한 탄소섬유 제조시 고분자량 피치중합체 농도(PC-pitch concentration in THF)에 따른 고분자량피치중합체/PAN 탄소나노섬유 전극의 Ragon plot 그래프.

[58]

발명의 실시를 위한 형태

- [59] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나

사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

[60] 이하, 첨부한 도면에 개시된 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

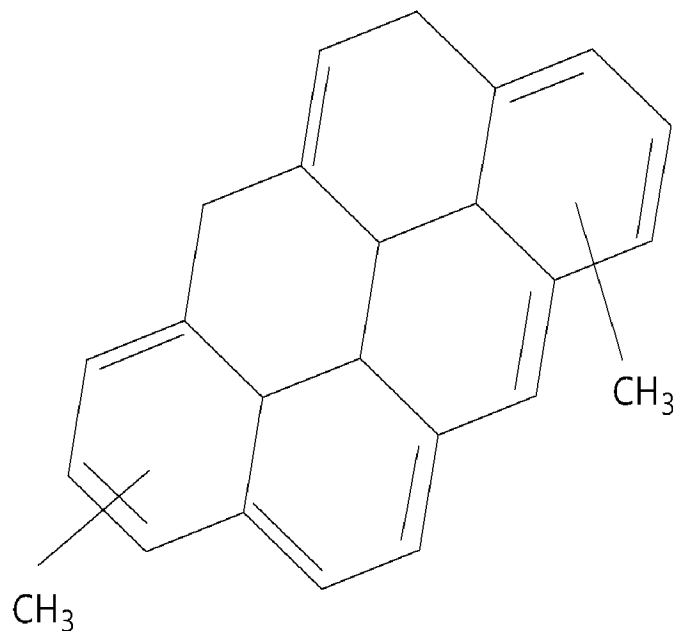
[61] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[62] 본 발명의 기술적 특징은 원하는 탄소나노섬유의 특성에 따라 사용하기에 가장 적합한 특성을 갖는 두 종류의 신규 피치중합체를 구분하여 제공하는 것인데, 분자량과 용해도 특성에 따라 저분자량 피치중합체와 고분자량 피치중합체로 하기와 같이 구분하였다.

[63] 먼저, 본 발명의 저분자량 피치중합체는 하기 구조식1을 갖는 반복단위체로 이루어지고, 분자량이 300 내지 1500인데, 저분자량 피치중합체 용액은 고분자 용액과 혼합되어 단일 상의 용액을 형성하므로 고용도를 갖는다.

[64] [구조식1]

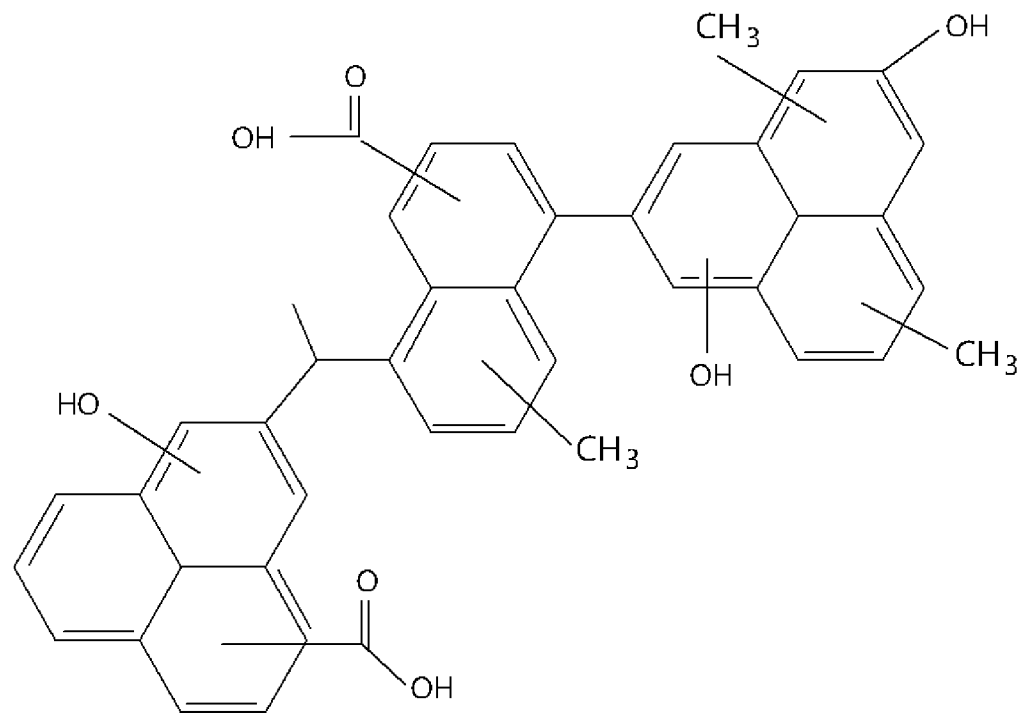
[65]



[66] 또한, 본 발명의 고분자량 피치중합체는 하기 구조식2를 갖는 반복단위체로 이루어지고, 분자량이 1000 내지 5000인데, 고분자량 피치중합체 용액은 고분자 용액과 혼합되어 분리된 이중상의 용액을 형성하는 특성을 나타낸다.

[67] [구조식2]

[68]



- [69] 여기서, 고분자 용액은 PAN, Polyimide, Poybenzimidazole, Cellulose, Kevlar로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [70] 두 종류의 석유계 피치인 저분자량 피치중합체(이하 "피치1")과 고분자량 피치중합체(이하 "피치2")를 용매 특히 THF에 용해시킨 용액만을 방사용액으로 사용하여 전기방사하거나, 피치중합체 용액과 PAN 용액을 혼합하여 제조한 방사용액을 전기방사하여 탄소섬유를 제조하고 각 탄소섬유의 특성을 하기의 실험예들과 같이 분석하였다.
- [71] 후술하는 바와 같이 피치1이 포함된 방사용액은 단일계(monophase)가 형성되므로, 전기방사에 의해 형성된 탄소섬유가 고강도 및 고인장성 특성을 가지므로 고강도 탄소재료로 사용되기에 적합하다. 특히 피치1과 PAN이 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 고강도 탄소나노섬유인 경우, 직경이 0.8~1.6nm 범위인 세공이 형성되는데, 1.2 nm의 세공이 전체세공의 60%이상이고, 1.4nm의 세공이 20%이하이며, 1.4nm이상의 세공이 20%이하이다.
- [72] 또한, 피치2가 포함된 방사용액은 분리된 이중상이 형성되므로, 전기방사에 의해 형성된 탄소섬유가 스킨층의 두께에 따라 세공의 깊이가 결정되어 깊이가 얇고 비표면적이 큰 울트라마이크로포어가 다수 형성되는 다공성 특성을 가지므로, 높은 에너지 밀도와 동력 밀도를 동시에 갖는 슈퍼캐패시터나 고성능 흡착 분리 재료로 사용되기에 적합한 다공성탄소재료를 형성한다.
- [73] 즉, 도 2에 도시된 바와 같이 피치2와 PAN이 분리된 상을 이용하여 피치2와

PAN이 각각 스킨과 코어로 구성되는 탄소 나노섬유를 제조하면 피치계의 전기 전도성이 우수하고 낮은 세공 및 큰 비표면적을 이용해서 동력밀도와 에너지 밀도를 동시에 향상시킬 수 있는 슈퍼캐패시터의 전극에 응용할 수 있다. 그리고 소수성 특성을 갖는 피치계 탄소섬유층이 극성을 갖는 PAN계 탄소섬유의 층을 둘러싸고 있을 때 친수성이나 소수성 용매나 가스를 선택적으로 분리 혹은 저장할 수 있게 된다.

- [74] 특히, 피치2와 PAN이 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 다공성탄소나노섬유인 경우, 직경이 0.5~1.4nm 범위인 세공이 형성되는데, 0.5nm의 세공이 전체세공의 80%이상이고, 1.2nm의 세공이 20%이하이다.
- [75]
- [76] 실험예1
- [77] 납사분해 공정 잔사유로부터 분리하여 수득한 본원 발명의 저분자량피치중합체(이하 "피치1")와 고분자량피치중합체(이하 "피치2")의 반복단위체를 이루는 단량체분자구조를 다음과 같이 결정하였다.
- [78] 즉, 본원발명의 피치 1과 2의 분자 안에 있는 탄소와 수소 원자에 대한 정보를 얻기 위해 핵자기 공명 분광법 (NMR)을 이용하여 각 피치들의 구조를 좀 더 정확하게 파악하고 그 결과를 도 3a, 3b, 4a 및 4b에 도시하였다.
- [79] 도 3a 및 도 3b에 도시된 ^{13}C 고체 NMR에서는 80~50과 100~150 ppm의 각각의 범위에서 지방족 (aliphatic)과 방향족(aromatic) 탄소의 광대역 피크(broad peak)를 보여준다. 방향족 탄소가 나타나는 $\delta 100\sim 150$ ppm에서 피치 1은 단일피크가 나타나는 반면 피치 2의 NMR에서는 피크의 갈라짐을 통해 피치 2가 방향족에 수소이외의 다른 작용기가 결합되어 있음을 예상할 수 있다. 또한 지방족 탄소의 피크인 80~50 범위에서 피치 2가 피치 1보다 상대적으로 더 큰 면적비를 갖게 되는데 이는 피치 2에 지방족 탄화수소가 더 많음을 예상할 수 있고, 이는 후술하는 IR 결과와 일치함을 알 수 있다.
- [80] 도 4a 및 4b의 ^1H 고체 NMR에서 피치 2는 $\delta 0\sim 5$ 과 $\delta 5\sim 10$ ppm 범위에서 지방족 methyl hydrogen과 방향족 (aromatic) 수소의 피크가 분리되는 대신, 피치 1은 $\delta 0\sim 10$ ppm에서 broad overlapping line을 관찰 할 수 있다. 또한 피치 1은 $\delta 5\sim 10$ ppm 쪽으로 피크가 치우치는데 이는 방향족 수소가 더 많이 존재함을 예측할 수 있다.
- [81] 이러한 FT-IR과 NMR 데이터를 기초로 하여 피치 1과 2의 반복단위체를 이루는 단량체의 평균 분자구조를 결정하여 각각 도 5a 및 도 5b에 나타내었다. 피치 1과 2 단량체 분자구조의 중요한 차이점은 피치 2는 분자내에 지방족 탄화수소와 수산기와 같은 작용기가 많이 포함되어 있으면서 분자량이 피치 1에 비해서 크다는 특성이 있는 점이다.
- [82] 즉 NMR에서 피크의 갈라짐을 스핀-스핀 갈라짐 (spin-spin splitting)이라 하며, 비동등한 이웃 양성자 또는 인접 양성자의 존재로 인하여 일어난다. 피치 2는 피치 1에 비해 관능기를 많이 포함하고 있기 때문에 낮은 방향성으로 인해

상대적으로 약한 π - π stacking interaction을 나타낸다. 이와 같은 결과로부터 피치 2는 낮은 비등방성 효과 (anisotropy effect)와 핵스핀들 간의 dipolar interaction이 적어 ^1H 고체 NMR에서 피크의 갈라짐을 확연하게 관찰할 수 있다.

[83]

[84] 실험예2

[85] 본원 발명의 피치1과 피치2의 분자량, 용해성 및 원소분석을 수행하여 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[86] 표 2

피치 ^a	M_w ^b	M_n ^c	PDI (M_w/M_n) ^d
피치 1	556	488	1.14
피치 2	2380(1000-5000)	1982	1.20

[87] a, THF에 용해된 부분; b, 무게평균분자량; c, 수평균분자량; d, PDI (polydispersity): 다분산지수, 분자량 분포

[88]

[89] 표 3

피치	연화점 ^a (°C)	용해도 (%) ^b	원소분석(%)
		HI BS BI-PS PI	C H N O
피치 1	256	97.2 54.4 44.9 0.72	93.82 5.22 0.13 0.73
피치 2	292	96.7 63.8 36.2 0	92.74 5.83 0.02 1.41

[90] a, Mettler 방법으로 측정; HI, Hexane 불용분; BS, Benzene 용해분; BI-PS, Benzene 불용분-Pyridine 용해분; PI, Pyridine 불용분

[91]

[92] 상기 표 2와 같이 THF에 용해된 부분의 무게평균분자량은 피치 2가 피치 1보다 더 4배 정도 큰 값을 나타냄을 겔침투크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC)를 통해 확인하였다.

[93] 이와 같이 피치1 및 피치2의 분자량을 분석한 결과인 표2 및 용해도를 분석한 결과인 표 3으로부터 피치 2가 피치 1보다 무게평균분자량은 더 높지만 피치2가 수소 및 산소의 함량이 높아 용매에 대한 용해도가 피치1보다 더 높음을 알 수 있다.

[94]

[95] 실험예3

[96] 본원발명의 피치 1과 2의 적외선 흡수 스펙트라 (FT-IR)를 분석하고 그 결과로도 6에 도시하였다.

[97] 도 6의 적외선 흡수 스펙트라 (FT-IR) 그래프에 도시된 바와 같이, 피치 1과 피치 2는 모두 비슷한 관능기 (functional group)가 있음을 알 수 있다. 특히

3000-2700 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족(Aliphatic) 탄화수소 C-H 결합의 신축진동은 피치 2가 피치 1 보다 더 강하게 나타남을 통해 피치 2에 지방족 탄화수소 구조가 더 많음을 예측할 수 있다.

[98]

[99] 실험예4

[100] 본원 발명의 피치1 및 피치2의 단독으로 또는 PAN과 함께 용해된 전기방사용 방사용액의 특성을 분석하여 그 결과를 용액의 물리적 특성 중 용액 전기전도도 (16.5 $^{\circ}\text{C}$)는 도 7a에, 용액 점도(19.5 $^{\circ}\text{C}$)는 도 7b에 나타내었다. 즉 피치1 및 2를 단독 방사하거나 또는 폴리 아크릴로 니트릴, (polyacrylonitrile, PAN)과 혼합하여 전기 방사 한 후, 열처리과정을 거쳐 탄소섬유를 제조하기 위하여 방사에 적합한 용액의 전도도와 점도를 조사하였다.

[101] 실험 결과 도 7a 및 7b에 도시된 바와 같이, 피치용액만을 단독 방사하는 경우 피치 1은 IR과 NMR을 통해 방향화도가 더 크기 때문에 피치 1의 분자가 더 쉽게 적층되어 피치 2 용액보다 용액 전도도가 더 크게 나타났고, 용액점도는 피치 2의 분자량이 더 높기 때문에 더 높은 점도를 보여주었다.

[102] 또한, PAN/pitch 혼합용액의 전도도나 점도 역시 피치용액과 같은 경향성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 한편 PAN과 피치 용액을 블렌드한 PAN/pitch 혼합용액을 전기 방사한 후, 산화안정화·탄화하여 탄소섬유를 제조하게 되면 PAN과 피치를 단독으로 전기방사하는 경우 발생하는 각각의 단점을 해결하고, 전기이중층 캐패시터의 고출력과 고 용량의 성능을 동시에 발현시킬 수 있다.

[103]

[104] 실험예 5

[105] 도 8에 도시된 바와 같이 피치1 및 피치2 방사용액 또는 PAN/피치1, PAN/피치2 방사용액을 전기 방사하여 탄소나노섬유를 제조하고 이를 이용하여 슈퍼캐퍼시터 전극을 제조할 수 있다. 본 실험예에서는 특히 40wt.% 피치/THF 용액과 피치(1, 2)/THF/DMF(8/2) 혼합용액을 전기방사 하거나, PAN과 피치 1, 2를 THF와 DMF의 혼합용액에 용해하여 50:50 wt%, 70:30 wt% 비율로 혼합하여 제조된 방사 용액인 PAN/피치 혼합용액의 상평형도를 분석하여 도 9에 나타내었다.

[106] 즉, THF와 DMF의 혼합용액에 불용해와 용해부분을 분리하고, 각각의 PAN, 피치, solvent의 양을 측정하여 상평형도를 작성하였다. 상 A는 균일계 용액(homogeneous solution), 상 B는 2상계용액(biphasic solution), 상 C는 mixture of solid solute and solvent, 상 B 안에 있는 회색조 부분은 방사성이 우수한 조성이다. 도 9에 도시된 바와 같이 피치 2는 피치 1에 비해서 상 B의 2상계 용액 부분과 회색으로 채워진 부분이 더 넓음을 통해 피치와 PAN 사이에 상분리가 쉽게 일어나며 상내에서의 피치와 PAN의 농도차가 큼을 보여줌과 동시에 방사 가능한 영역이 더 큼을 보여 준다.

[107]

[108] 실험예 6

[109] 실험예5에서 제조된 방사용액을 전기방사하여 얻은 피치 또는 PNA/피치 방사 섬유를 열풍순환로를 사용하여 압축공기를 분당 5~20 mL의 유속으로 공급하고, 분당 1 °C의 승온 속도로 200~300 °C에서 1시간 유지하여 안정화하여 단독 피치 또는 PAN/피치 내염화섬유를 얻었다.

[110] 그 후, 기공을 발달시키기 위하여 스팀을 운반기체 질소로 공급하여 700~950 °C의 온도에서 활성화과정을 거쳐 PAN/피치1 활성화 섬유를 제조하였다. 또한 안정화 과정을 거친 PAN/피치2 내염섬유를 비활성 기체 (N₂, Ar 기체) 분위기하의 600~1500 °C의 온도에서 탄화하여 PAN/피치 2 탄소섬유를 제조하였다. 제조된 섬유 각각의 비표면적과 평균 세공의 평균 직경을 분석하여 그 결과 값을 표 4와 5에 나타내었다.

[111] 여기서 표 4에 기재된 결과 값은 활성화 온도에 따른 PAN/피치1 활성화 섬유의 비표면적과 평균 세공의 평균 직경이고, 표 5에 기재된 결과 값은 방사용액 중의 피치의 함량에 따른 PAN/피치2의 활성화하기 전 비표면적과 평균 세공의 평균 직경이다.

[112] 표 4

Activation Temperature (°C)	BET surface area (m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)	Average pore size (Å)
700	722.9	0.3244	17.9
800	1220.2	0.7674	18.9
900	1724.8	1.1138	25.8

[113]

[114] 표 5

Sample ID	BET surface area (m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)	Average pore size (Å)
PANHP73-PC20-T2 93	963.28	0.3788	15.731
PANHP73-PC30-T2 93	887.23	0.3483	15.704
PANHP73-PC40-T2 93	820.30	0.3350	15.780
PANHP73-PC50-T2 93	692.93	0.2714	15.667
PANHP55-PC40-T2 93	555.15	0.2188	15.762
PAN-T293	708.46	0.2765	15.561

[115]

[116] 실험예 7

[117] PAN, 피치2, PAN/피치2-73-PC20 또는 50 (PC: pitch concentration in THF) 용액의 전기방사로 제조된 탄소섬유의 공극도분포를 분석하여 도 10에 나타내었다.

[118] 도 10에 도시된 그래프로부터 탄소섬유에 형성된 공극의 대부분이 1.6 nm 이하의 ultramicropore들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 특히 PAN/피치2-73-PC20계 탄소섬유는 전체 기공의 80%가 0.6 nm 근처에서 나타나는 반면, PAN계 탄소섬유는 1.4 nm에서 대부분의 기공의 분포도를 보여준다. 따라서 pitch 조성 성분에 따라 세공의 크기분포가 확연하게 변화되며 PAN/피치2-73-PC20계 탄소섬유는 0.6 nm 크기의 mono disperse한 세공을 형성하고 비표면적이 가장 크다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 0.7 nm 이하의 ultramicropore들은 분자체 효과 (molecular effect)와 같은 선택적 이온의 흡탈착이 가능하다. 따라서 ultramicropore들로 구성된 PAN/피치2계 탄소섬유는 슈퍼캐퍼시터 전극으로 사용할 때 수용액이나 유기 전해질의 용매화(solvation)된 이온이 0.8~1.0 nm의 크기를 갖고 있으므로 매우 큰 용량의 전극특성을 나타내리라 기대되어진다.

[119]

[120] 실험예 8

[121] 전기방사로 제조된 피치 1과 2 만의 탄소섬유 및 PAN/피치계 복합 탄소섬유를 전자현미경(SEM) 및 전자 투과전자 현미경(TEM)으로 관찰하고 그 결과 사진을 각각 도 11 및 도 12에 도시하였다. 도 11에서, (a)는 피치 1을 이용한

탄소나노섬유의 사진이고, (b)는 피치 2를 이용한 탄소나노섬유의 사진이며, (c)는 PAN/피치1-70/30을 이용한 탄소나노섬유의 사진이고, (d)는 PAN/피치2-70/30을 이용한 탄소나노섬유의 사진이다. 도 12에서 (a)는 PAN/피치1-70/30을 이용한 탄소나노섬유의 사진이고, (b)는 PAN/피치2-70/30을 이용한 탄소나노섬유의 사진이다.

[122] 도 11로부터 피치 1과 2 만의 탄소섬유 보다는 PAN/피치 복합 탄소섬유가 섬유의 직경이 작고, PAN/피치2가 PAN/피치1 보다 섬유직경이 작다는 것을 알 수 있다.

[123] 도 12에 도시된 PAN/피치 흑연화섬유의 전자 투과전자 현미경(TEM) 사진을 관찰하면, PAN/피치1-70/30에서는 상분리를 관찰할 수 없지만 PAN/피치2-70/30에서는 2개의 상으로 분리된 것을 관찰할 수 있다. 또한 성분 분석결과 내염화 섬유의 코어에서는 질소가 확인되었고 스킨에서는 탄소만이 확인되었다. 이 결과를 통해 코어부분에는 질소를 포함하는 PAN이 위치하고, 스킨부분에는 피치가 위치하는 스킨-코어 구조를 보이고, 시스에 결정층과 코어에 저 결정 층으로 상분리가 되어있는 것을 관찰 했으며 스킨의 두께는 피치의 농도가 증가할수록 증가하였음을 실험적으로 확인하였다. 이러한 경우 소수성 특성을 갖는 피치계 탄소섬유층이 극성을 갖는 PAN계 탄소섬유의 층을 둘러싸고 있을 때 친수성이나 소수성 용매나 가스를 선택적으로 분리 혹은 저장할 수 있게 된다.

[124]

[125] 실험예 9

[126] 표 4와 같이 제조된 PAN/피치1 탄소나노섬유 및 표5와 같이 제조된 PAN/피치2 탄소나노섬유의 전기이중층 커패시터를 측정하여 그 결과를 나타내는 Ragon 그래프를 각각 도 13 및 도 14에 나타내었다. 전해질은 수용액 전해질인 KOH를 이용하였고, 충방전 전압은 0~1V 범위였다. 수용액 전해질에서 PAN/피치 탄소섬유 커패시터의 에너지와 동력밀도를 측정하였다. 이 때 도 13에서 (a)는 700°C, (b)는 800°C, (c)는 900 °C에서 형성된 PAN/피치1 탄소나노섬유를 의미한다.

[127] 도 13 및 도 14로부터 PAN/피치2 탄소나노섬유는 기공을 증가시키는 활성화 과정을 거치지 않아도 PAN/피치1 활성화섬유보다 각각 높은 에너지 밀도 9.0 ~ 15 Wh/kg과 동력밀도 400~100,000 W/kg를 보이는 것을 알 수 있다.

[128] 이상의 실험결과들은 본 발명의 신규피치중합체들을 원하는 탄소나노섬유 특성에 따라 선택하고, 선택된 피치중합체를 이용하여 탄소나노섬유의 미세구조와 세공의 크기 및 비표면적을 제어하여 용도에 적합한 소재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

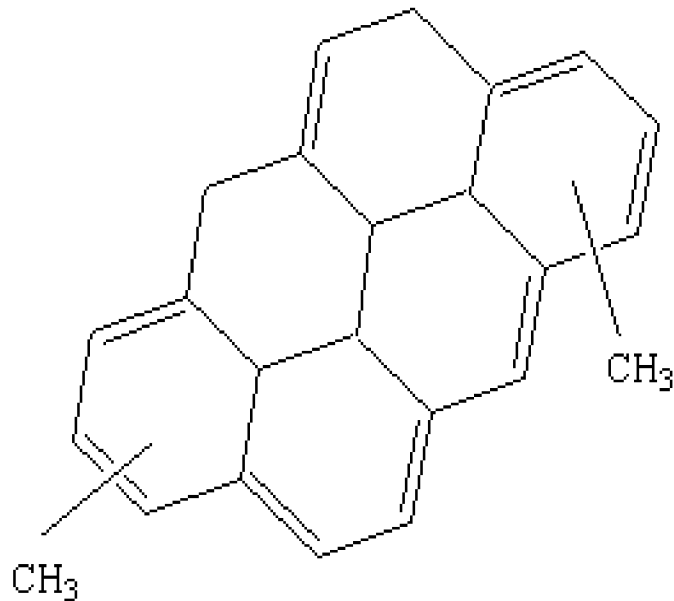
[129]

[130] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지

않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

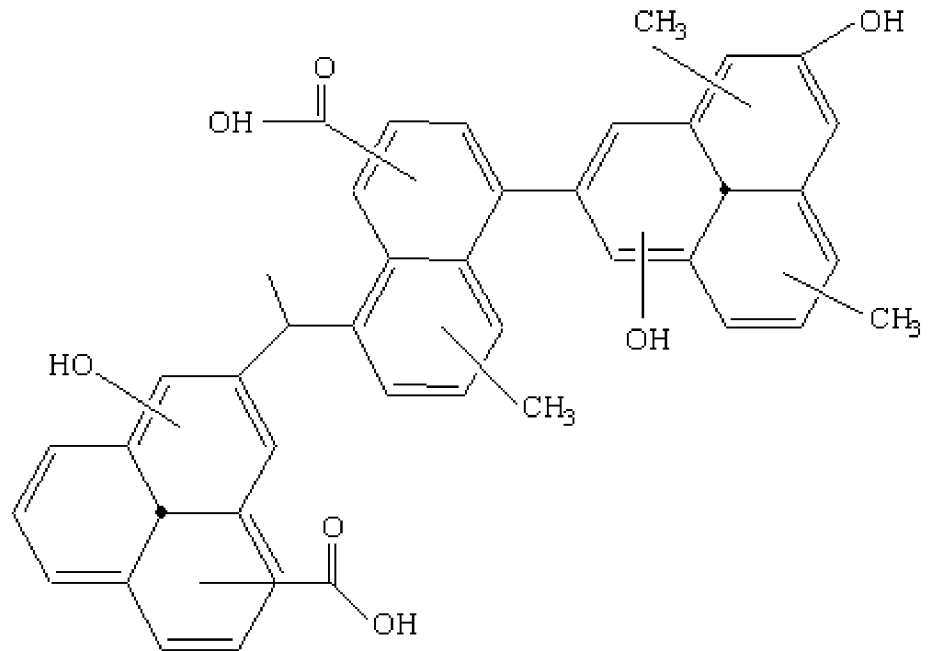
청구범위

- [청구항 1] 하기 구조식1을 갖는 반복단위체로 이루어지고, 분자량이 300 내지 1500인 것을 특징으로 하는 저분자량 피치중합체.
[구조식1]



- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 저분자량 피치중합체 용액은 고분자 용액과 혼합되어 단일상의 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 저분자량 피치중합체.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 고분자 용액은 PAN, Polyimide, Poybenzimidazole, Cellulose, Kevlar로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 저분자량 피치중합체.
- [청구항 4] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 저분자량 피치중합체가 단독으로 용해되거나 PAN과 블렌드되어 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 것을 특징으로 하는 고강도 탄소나노섬유.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 저분자량 피치중합체와 PAN이 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 고강도 탄소나노섬유인 경우, 직경이 0.5~1.6nm 범위인 세공이 형성되는데, 1.2 nm의 세공이 전체세공의 60%이상이고, 1.4nm의 세공이 20%이하이며, 1.4nm이상의 세공이 20%이하인 것을 특징으로 하는 고강도 탄소나노섬유.
- [청구항 6] 제 4 항의 고강도 탄소나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 고강도탄소재료.
- [청구항 7] 하기 구조식2를 갖는 반복단위체로 이루어지고, 분자량이 1000

내지 5000인 것을 특징으로 하는 고분자량 피치중합체.
[구조식2]



[청구항 8]

제 7 항에 있어서,
상기 고분자량 피치중합체 용액은 고분자 용액과 혼합되어 분리된 이중상의 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 고분자량 피치중합체.

[청구항 9]

제 8 항에 있어서,
상기 고분자 용액은 PAN, Polyimide, Poybenzimidazole, Cellulose, Kevlar로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량 피치중합체.

[청구항 10]

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 고분자량 피치중합체가 단독으로 용해되거나 PAN과 블렌드되어 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노섬유.

[청구항 11]

제 10 항에 있어서,
상기 고분자량 피치중합체와 PAN이 용해된 방사용액이 전기방사되어 형성된 다공성 탄소나노섬유인 경우, 직경이 0.5~1.4nm 범위인 세공이 형성되는데, 0.5nm의 세공이 전체세공의 80%이상이고, 1.2nm의 세공이 20%이하인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노섬유.

[청구항 12]

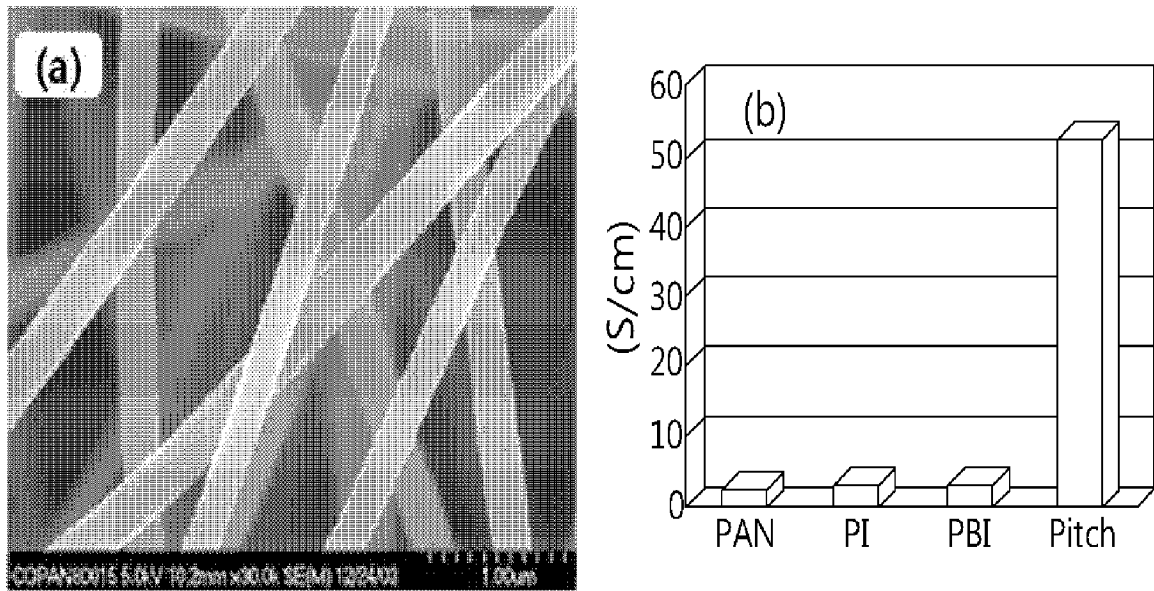
제 10 항의 다공성 탄소나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성탄소재료.

[청구항 13]

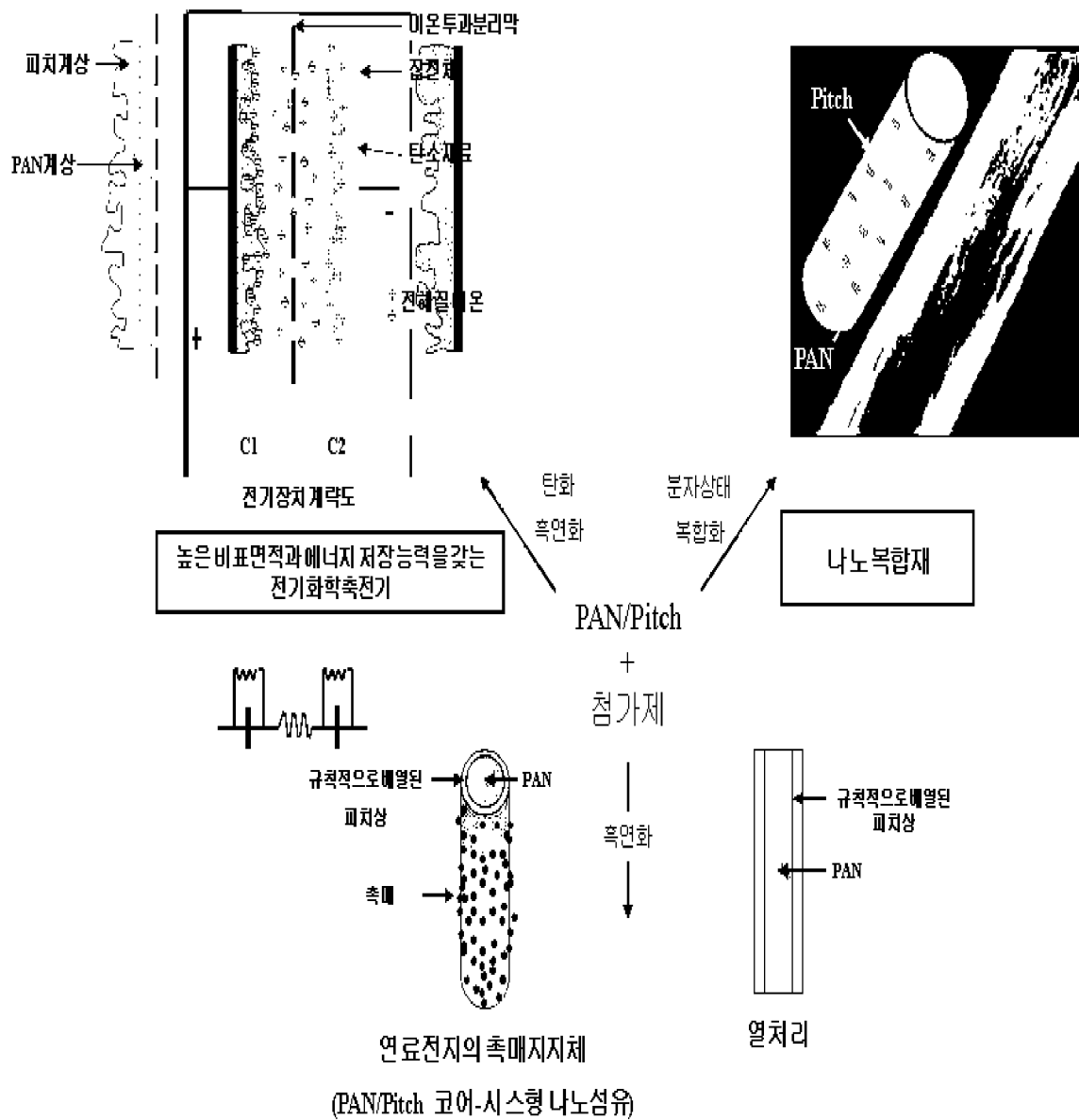
제 12 항에 있어서,
상기 다공성탄소재료는 전기이중층 캐패시터 전극, 연료전지 전극, 연료전지의 확산층, 친소수성 선택 필터 중 어느 하나

이상으로 사용되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소재료.

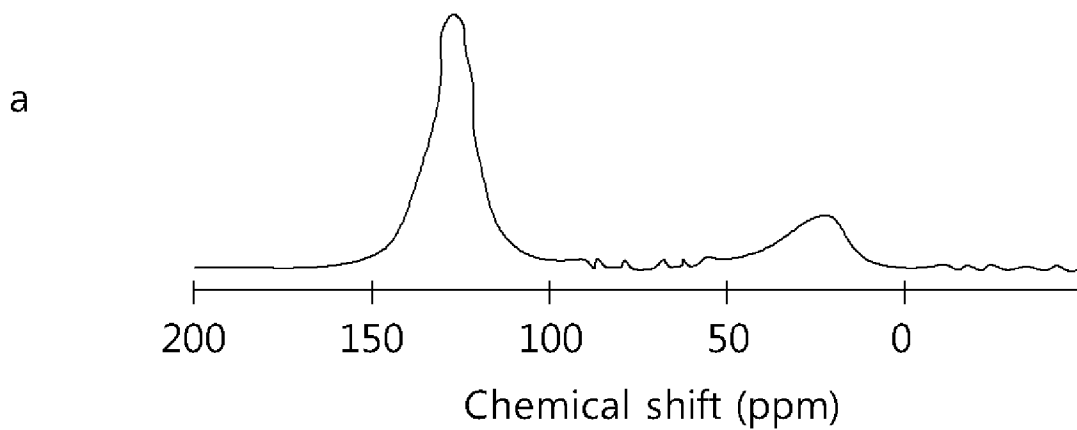
[Fig. 1]



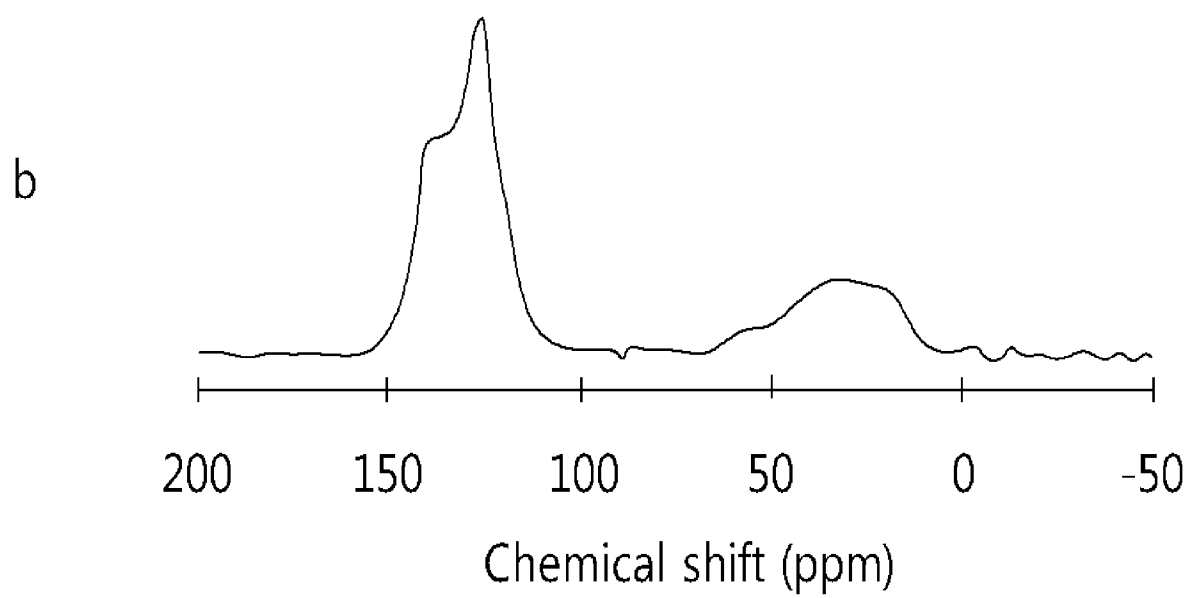
[Fig. 2]



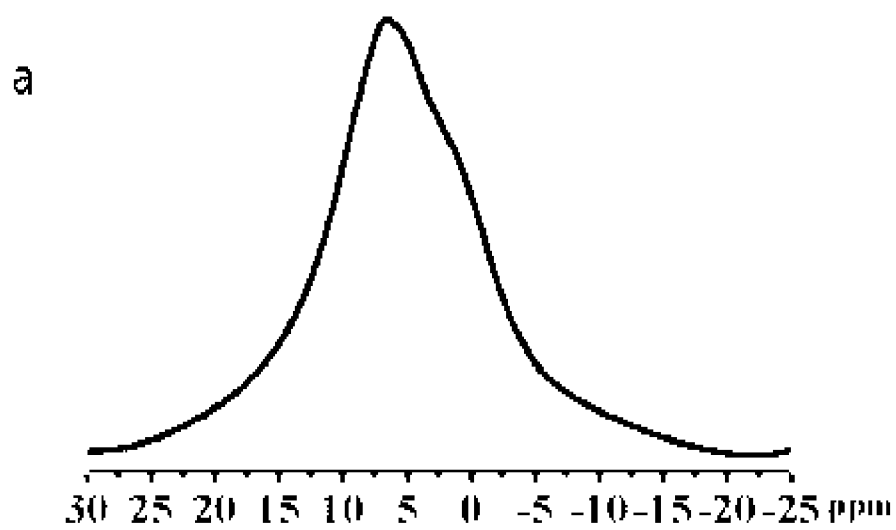
[Fig. 3a]



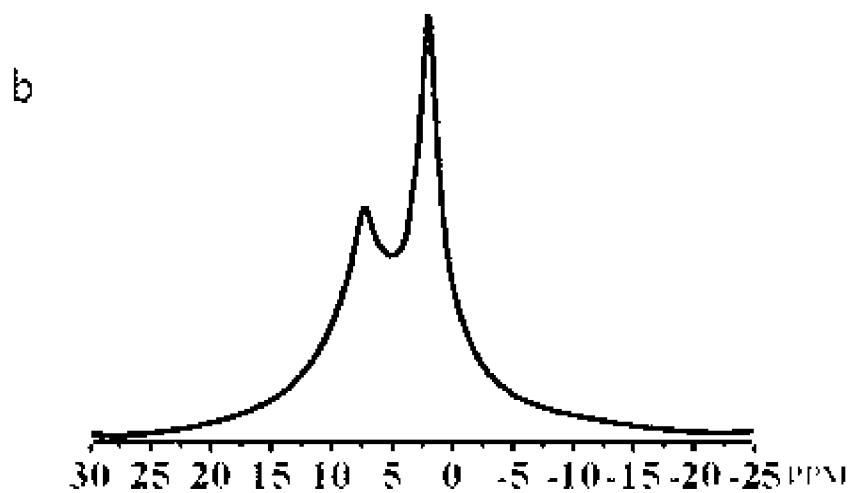
[Fig. 3b]



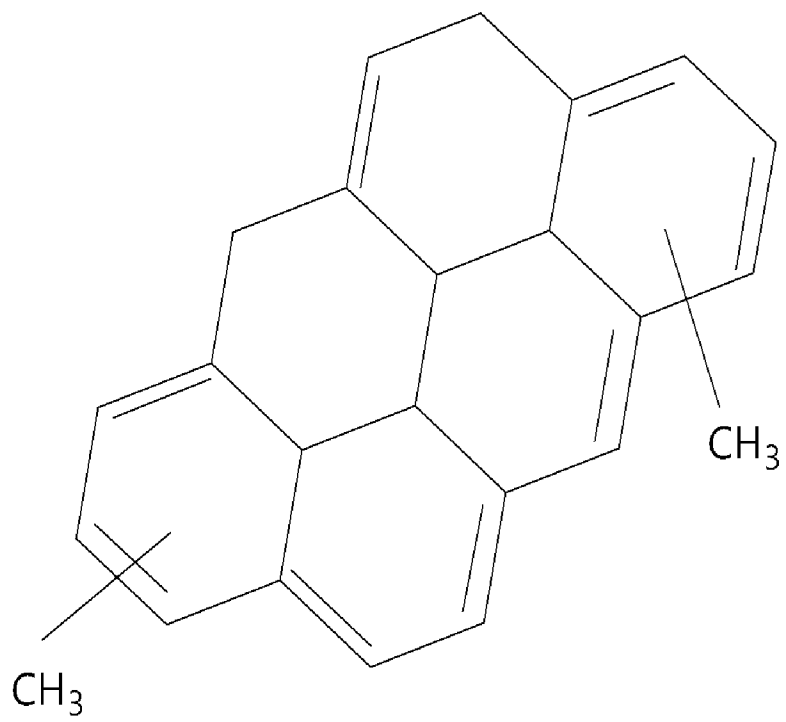
[Fig. 4a]



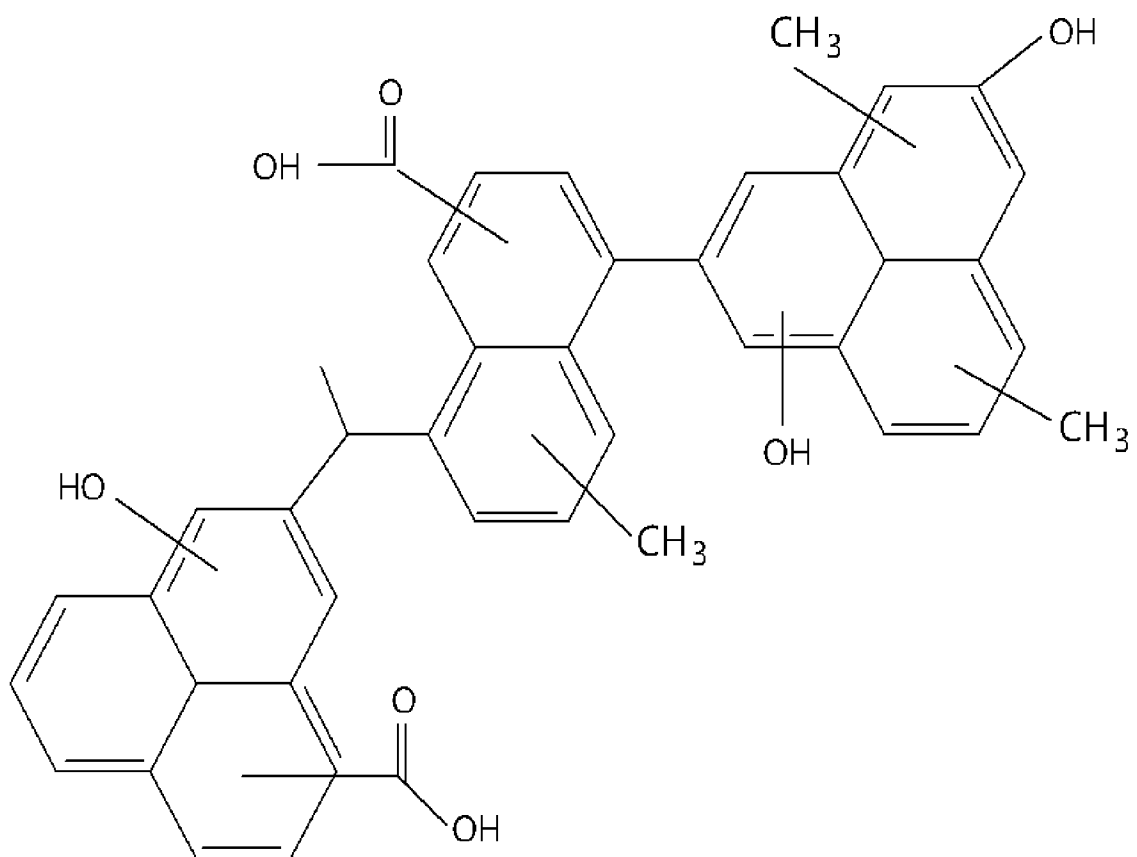
[Fig. 4b]



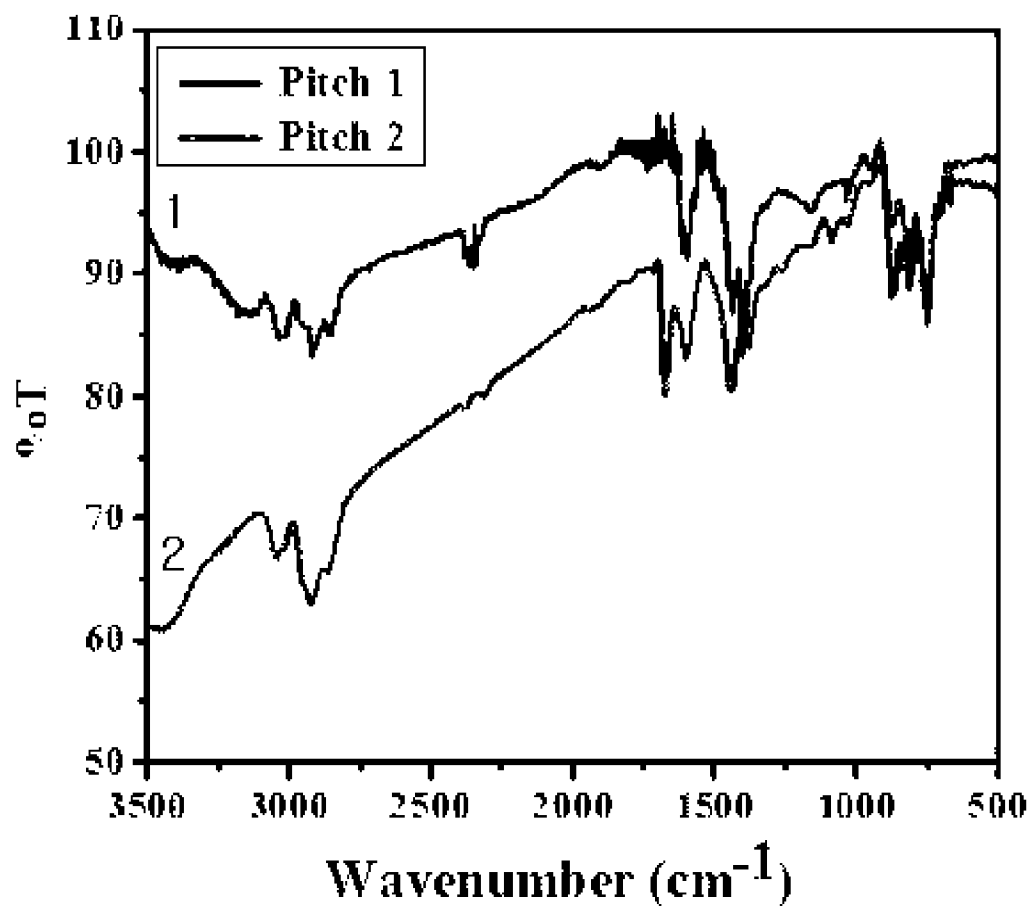
[Fig. 5a]



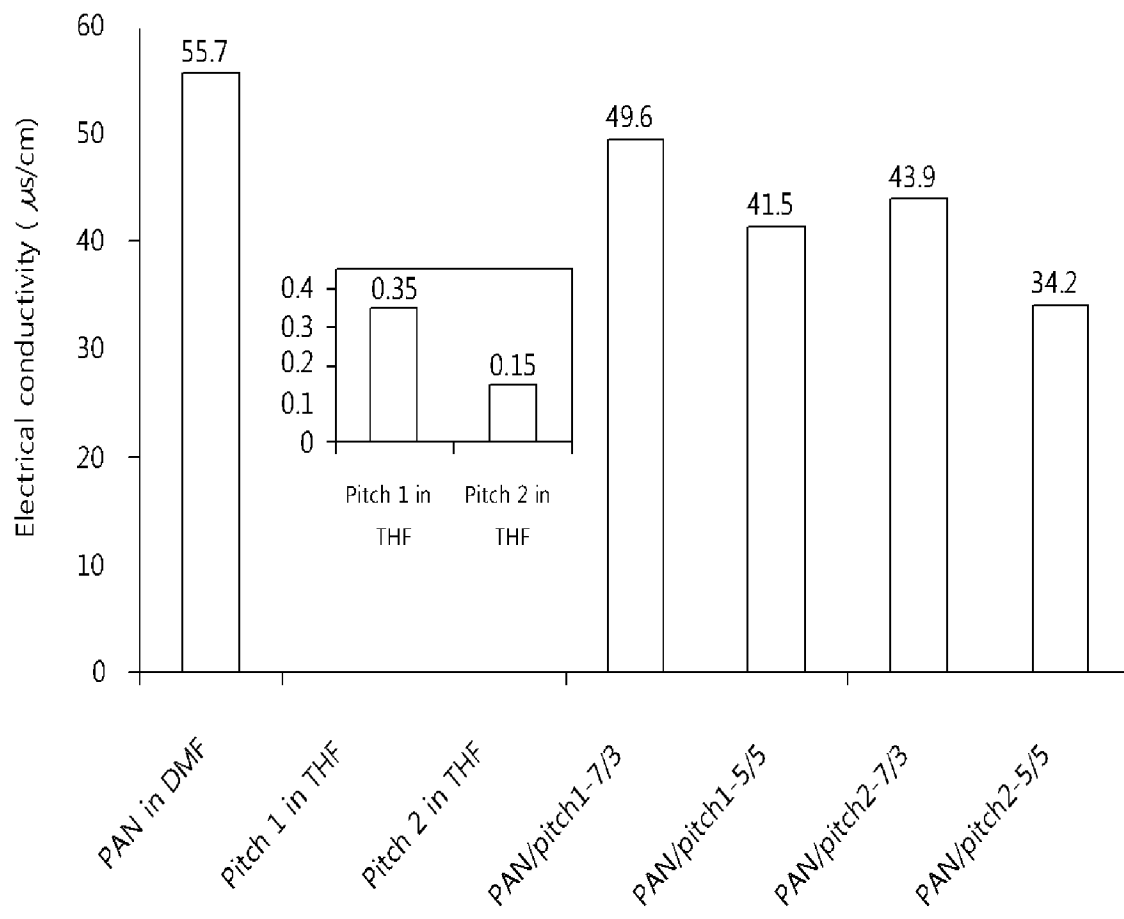
[Fig. 5b]



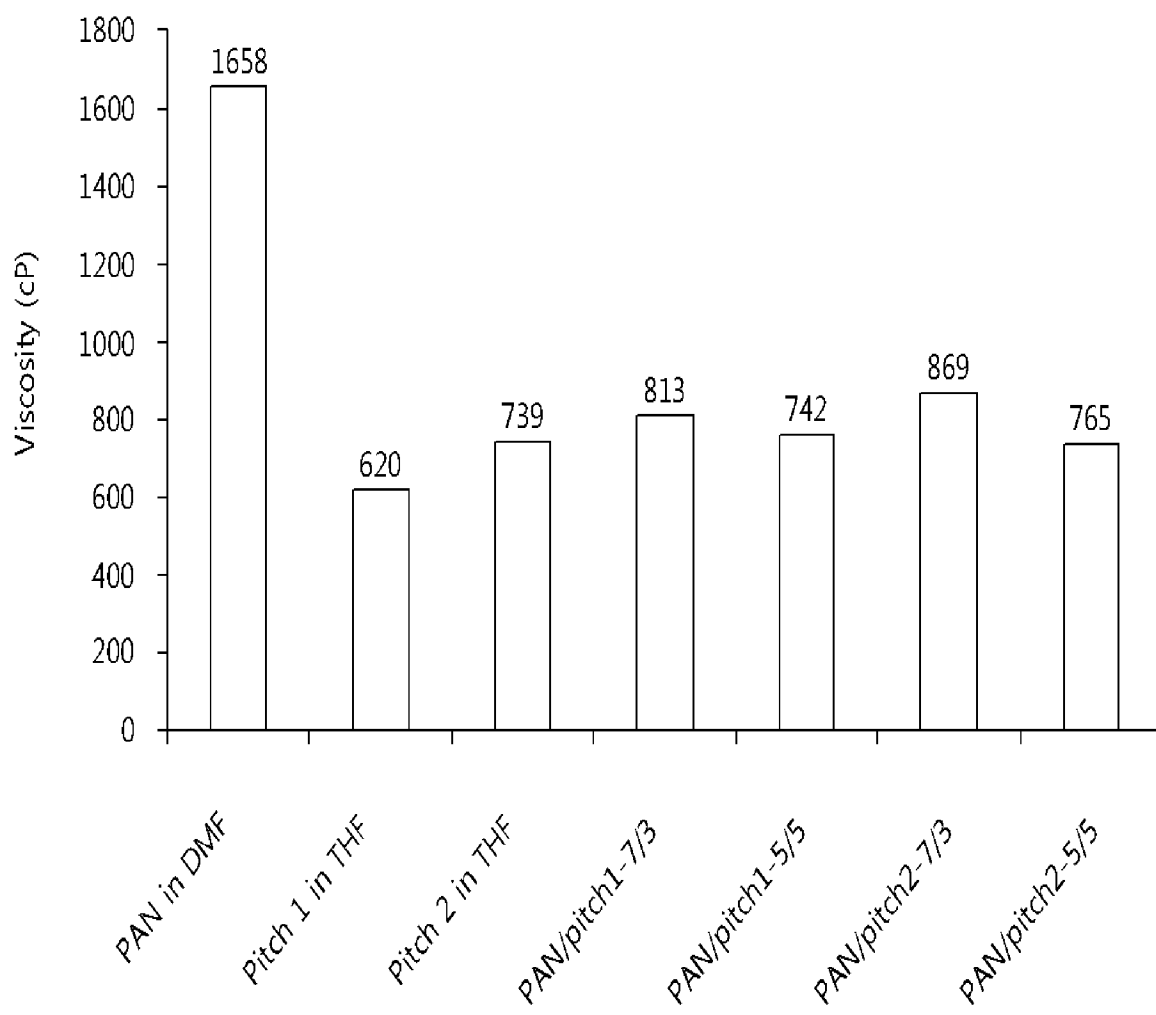
[Fig. 6]



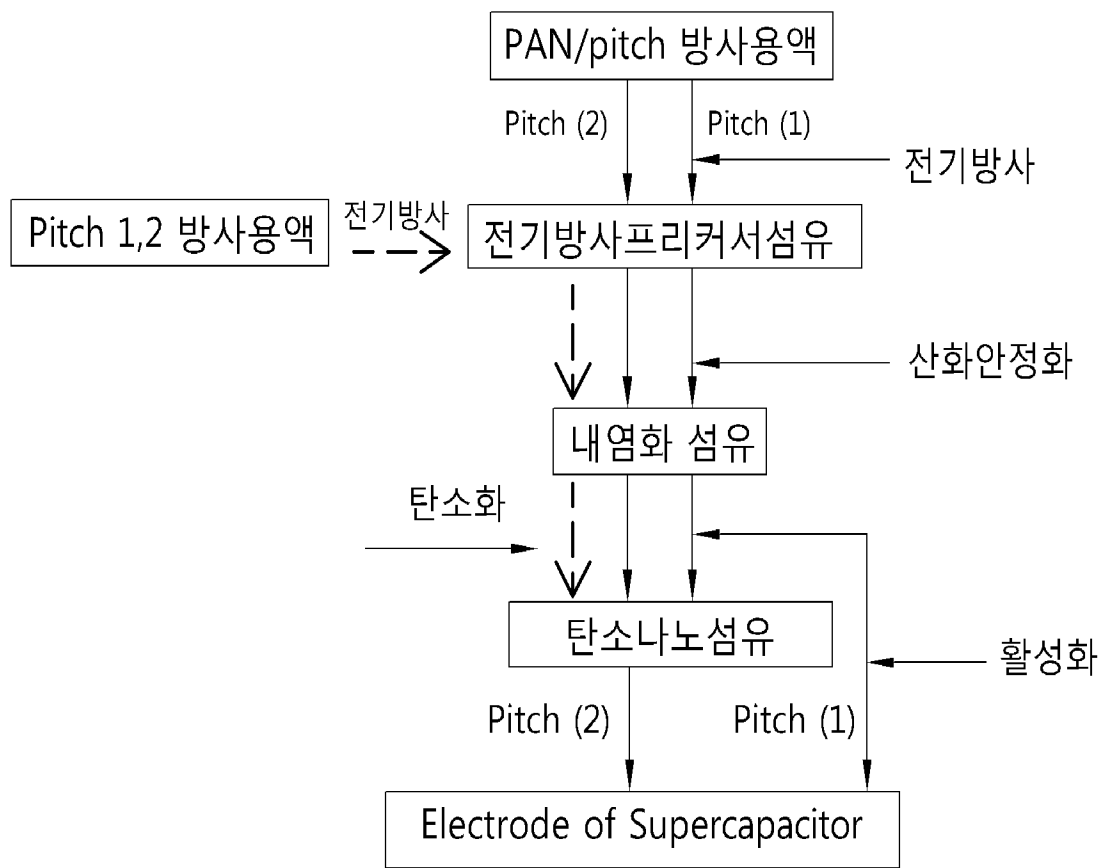
[Fig. 7a]



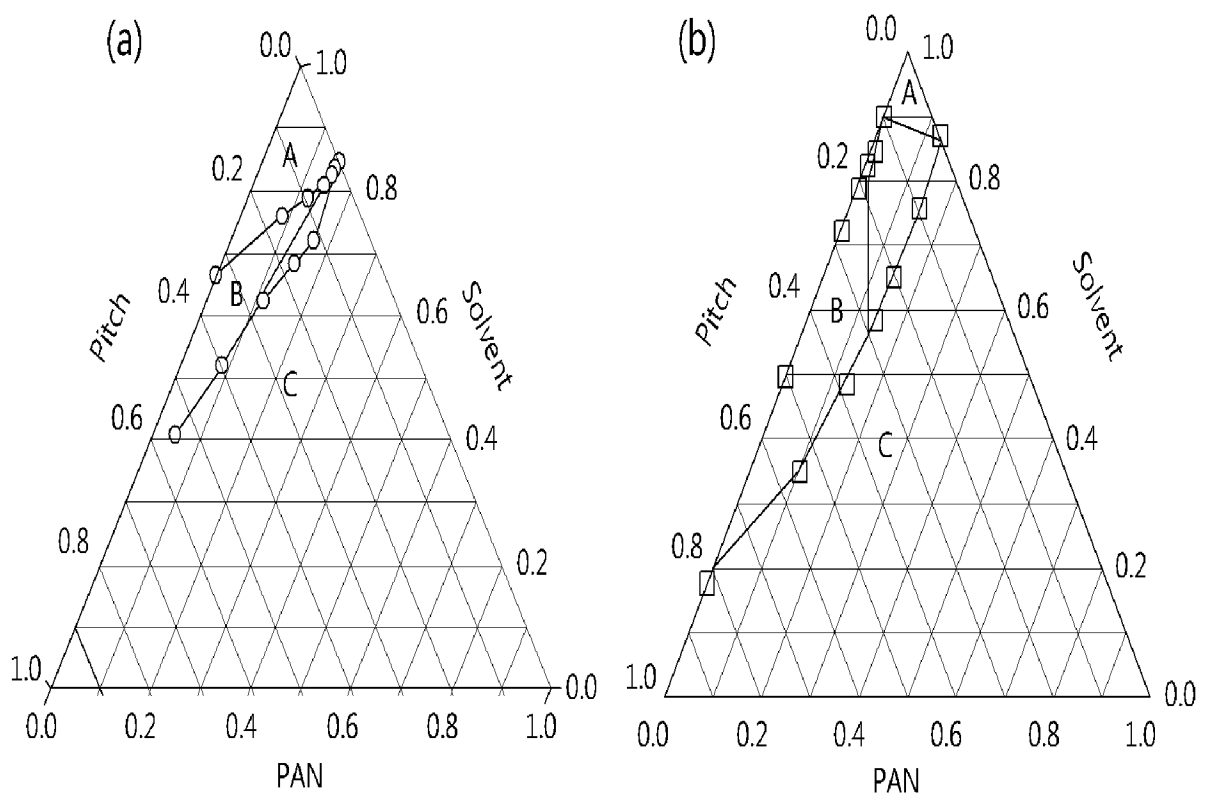
[Fig. 7b]



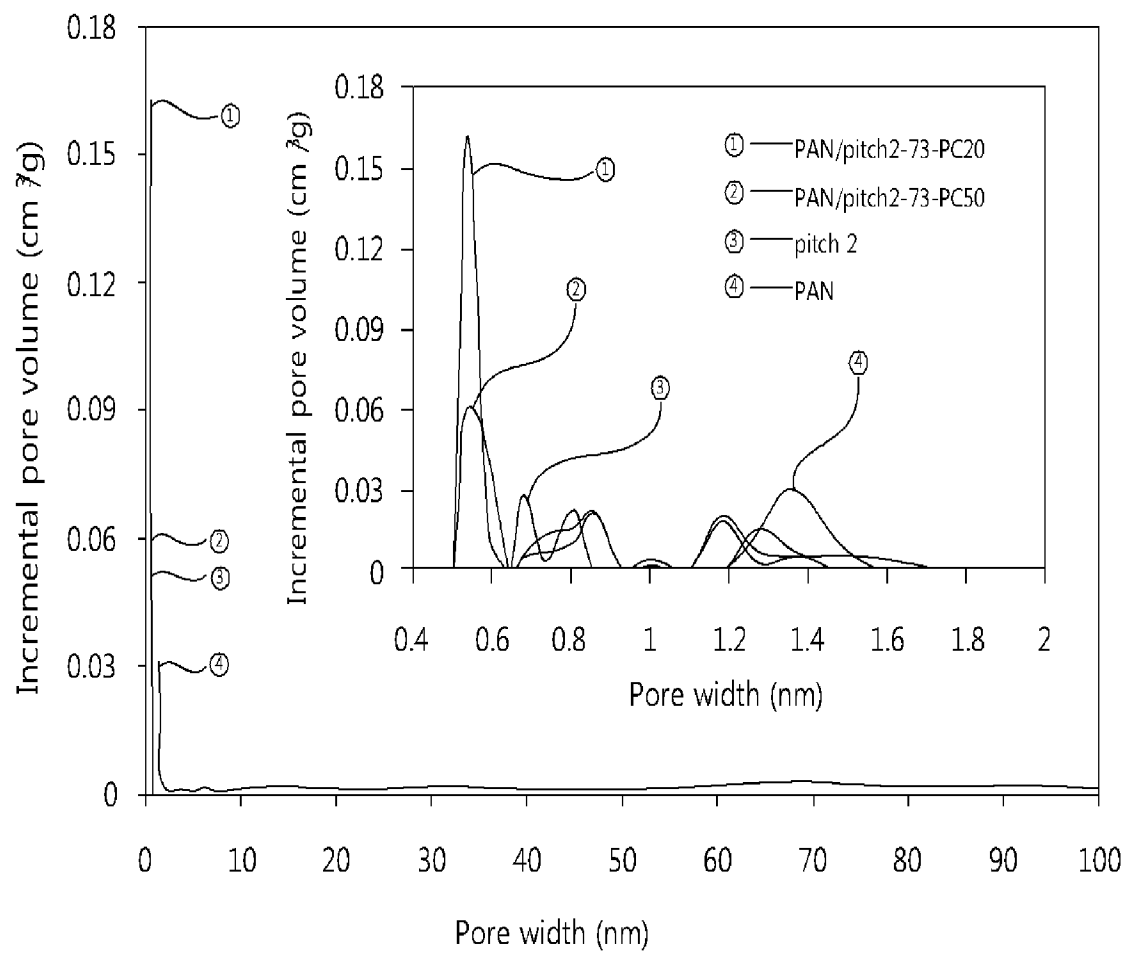
[Fig. 8]



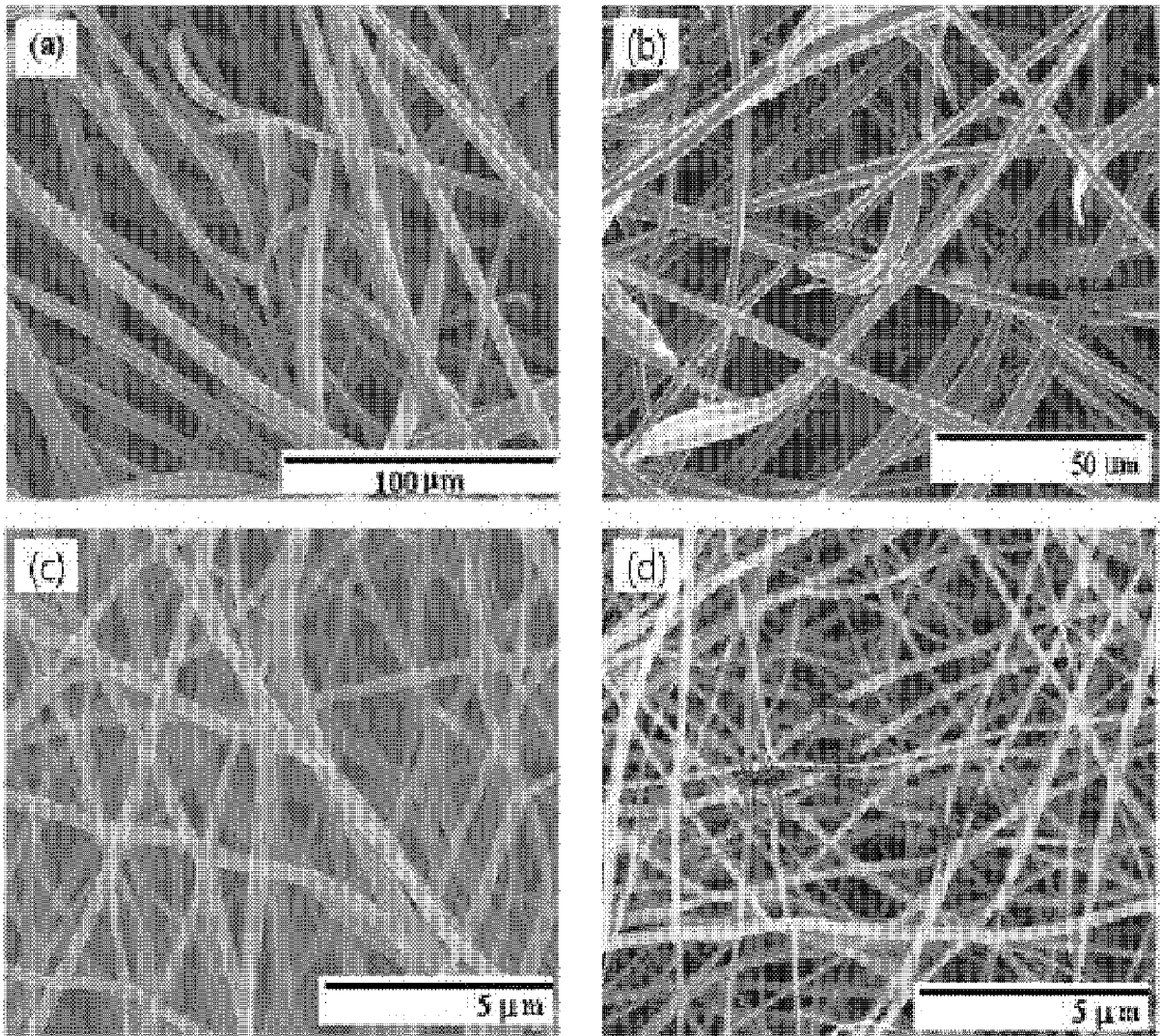
[Fig. 9]



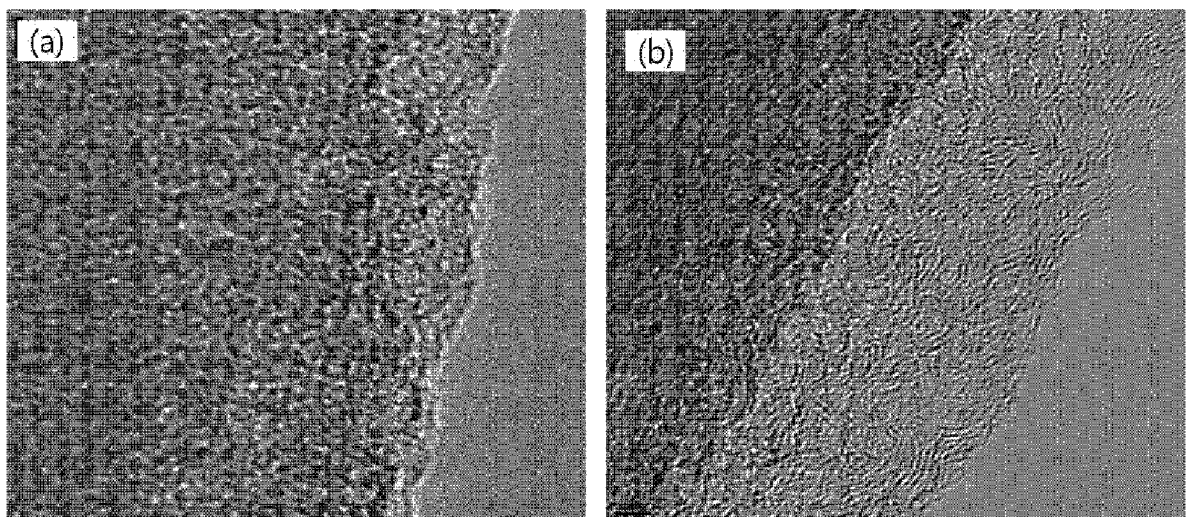
[Fig. 10]



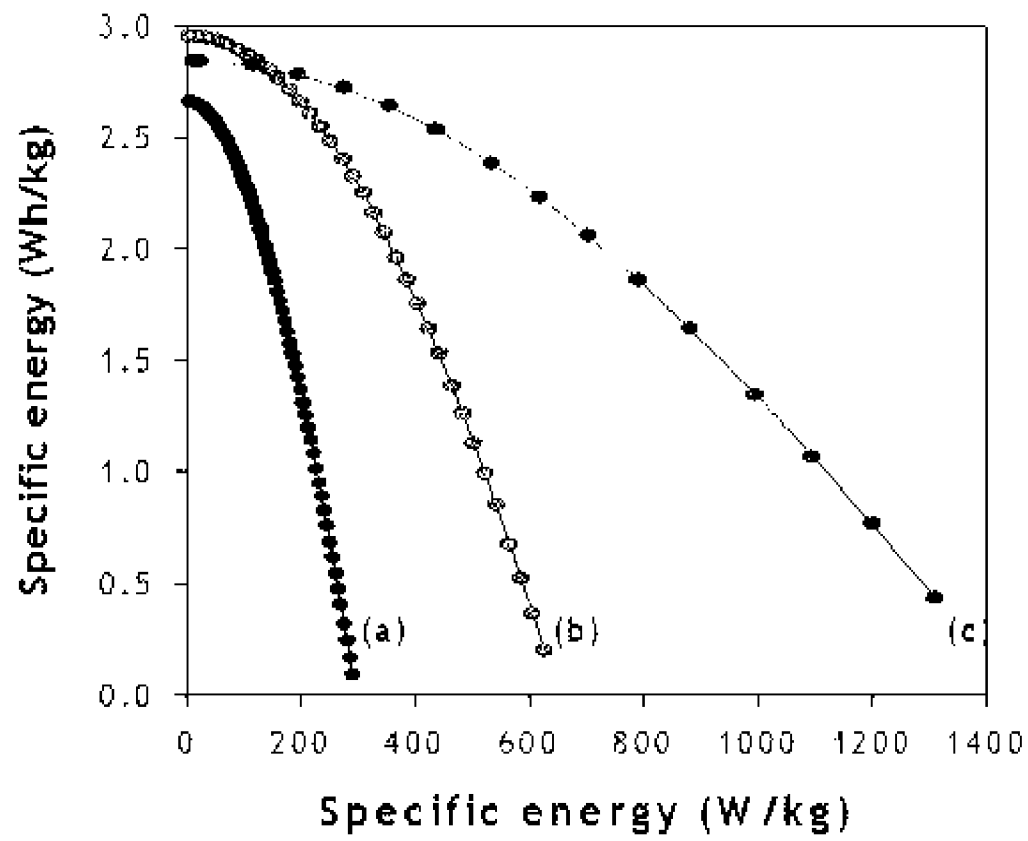
[Fig. 11]



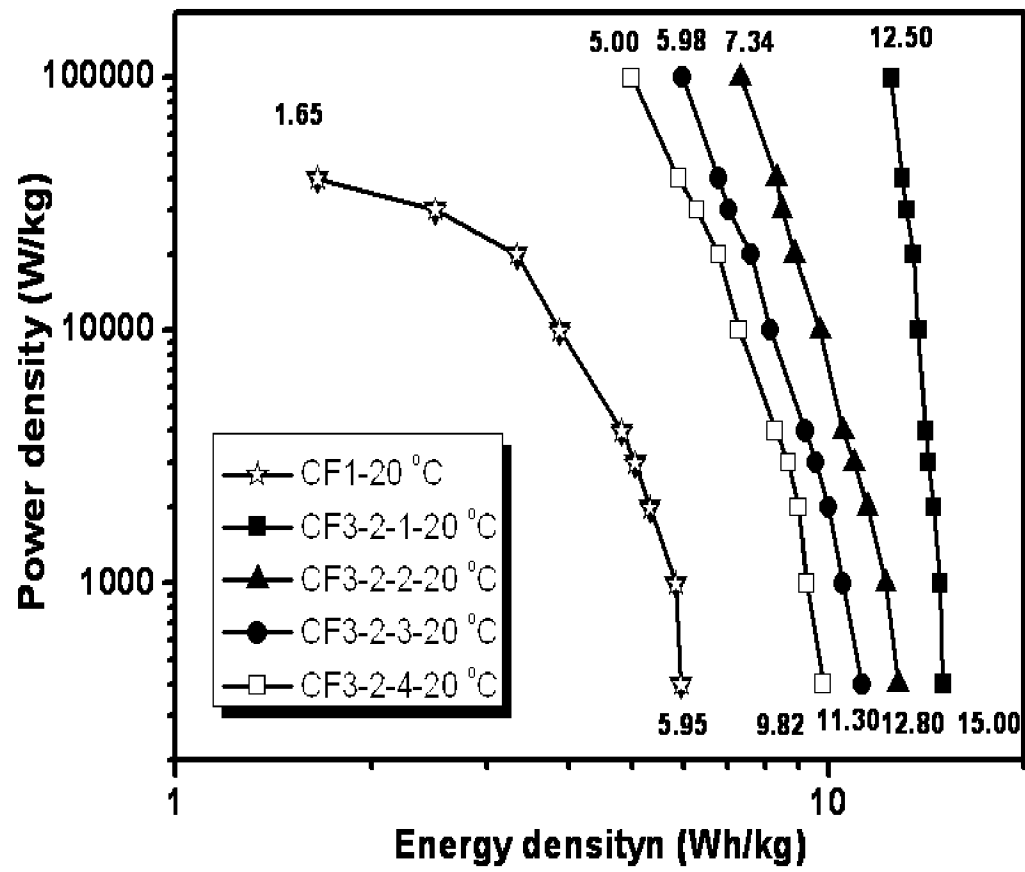
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/10(2006.01)i, C07C 15/20(2006.01)i, D01F 9/155(2006.01)i, C08L 95/00(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)

C08G 61/10; D01F 9/12; B29C 47/00; D01F 9/22; H01G 9/042; C01B 31/02; B01J 31/06; B01J 35/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon, fiber, pitch

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. Klett et al. Carbon. 2000, Vol.38, pp.953-973 See the entire document.	1-13
A	US 2010-0167177 A1 (YANG, KAP SEUNG et al.) 01 July 2010 See the entire document.	1-13
A	Jeong-Hyeon Yun et al. Bull. Korean Chem. Soc. 2009, Vol.30, No.10, pp.2253-2258 See the entire document.	1-13
A	KR 10-0995154 B1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 18 November 2010 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2009-0055299 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 02 June 2009 See the entire document.	1-13
A	S.M.Kang et al. Polymer Science and Technology. 2010. Vol.21, No.2, pp.130-140 See the entire document.	1-13



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

27 MARCH 2012 (27.03.2012)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2012 (28.03.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/001601

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.:
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:

3. ☐ Claims Nos.:
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:

The invention of group 1: claims 1-6 pertain to a low molecular weight pitch polymer which is formed of repeating units having structural formula 1 and has a molecular weight of 300-1500.

The invention of group 2: claims 7-13 pertain to a high molecular weight pitch polymer which is formed of repeating units having structural formula 2 and has a molecular weight of 1000-5000.

Since said structural formulas 1 and 2 as repeating units have different structures, it is considered that the pitch polymers formed therefrom are different from each other. Therefore, it is considered that there is no same or corresponding special technical feature under PCT Rule 13.2.

Accordingly, there is no unity of invention between the invention of group 1 and the invention of group 2.

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/KR2011/001601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0167177 A1	01.07.2010	CN 102239106 A KR 10-0988032 B1 KR 10-201-00051027 A WO 2010-053291 A2 WO 2010-053291 A3	09.11.2011 18.10.2010 14.05.2010 14.05.2010 29.07.2010
KR 10-0995154 B1	18.11.2010	WO 2011-099677 A1	18.08.2011
KR 10-2009-0055299 A	02.06.2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/10(2006.01)i, C07C 15/20(2006.01)i, D01F 9/155(2006.01)i, C08L 95/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/10; D01F 9/12; B29C 47/00; D01F 9/22; H01G 9/042; C01B 31/02; B01J 31/06; B01J 35/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: carbon, fiber, pitch

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	J. Klett et al. Carbon. 2000, Vol.38, pp.953-973 전체 문헌 기재 참조.	1-13
A	US 2010-0167177 A1 (YANG KAP SEUNG 외 3명) 2010.07.01 전체 문헌 기재 참조.	1-13
A	Jeong-Hyeon Yun et al. Bull. Korean Chem. Soc. 2009, Vol.30, No.10, pp.2253-2258 전체 문헌 기재 참조.	1-13
A	KR 10-0995154 B1 (전남대학교산학협력단) 2010.11.18 전체 문헌 기재 참조.	1-13
A	KR 10-2009-0055299 A (삼성에스디아이 주식회사) 2009.06.02 전체 문헌 기재 참조.	1-13
A	S.M.Kang et al. Polymer Science and Technology. 2010. Vol.21, No.2, pp.130-140 전체 문헌 기재 참조.	1-13

☐ 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

2012년 03월 27일 (27.03.2012)

국제조사보고서 발송일

2012년 03월 28일 (28.03.2012)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

김란

전화번호 82-42-481-5543



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:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
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.

제1군 발명: 청구항 제1-6은 구조식 1을 갖는 반복단위체로 이루어지고 분자량이 300-1500 인 저분자량 피치중합체에 관련된 것이고,

제2군 발명: 청구항 제7-13은 구조식 2를 갖는 반복단위체로 이루어지고 분자량이 1000-5000 인 고분자량 피치중합체에 관련된 것입니다.

상기 반복단위체인 구조식 1 및 2는 서로 그 구조가 달라 그로부터 형성된 피치중합체는 서로 다른 것으로 판단되므로 PCT 규칙 13.2에서 규정된 동일하거나 상응하는 특별한 기술적 특징이 없는 것으로 인정됩니다.

따라서, 제1군 발명과 제2군 발명 사이에는 단일성이 없습니다.

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
US 2010-0167177 A1	2010.07.01	CN 102239106 A KR 10-0988032 B1 KR 10-201-00051027 A WO 2010-053291 A2 WO 2010-053291 A3	2011.11.09 2010.10.18 2010.05.14 2010.05.14 2010.07.29
KR 10-0995154 B1	2010.11.18	WO 2011-099677 A1	2011.08.18
KR 10-2009-0055299 A	2009.06.02	없음	