

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 10월 1일 (01.10.2015)



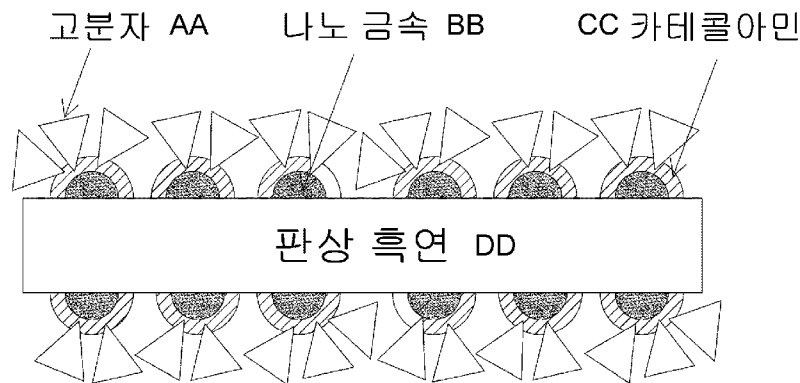
(10) 국제공개번호
WO 2015/147501 A1

- (51) 국제특허분류:
C08K 9/04 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/002812
- (22) 국제출원일: 2015년 3월 23일 (23.03.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0033854 2014년 3월 24일 (24.03.2014) KR
- (71) 출원인: 재단법인 철원플라즈마 산업기술연구원
(CHEORWON PLASMA RESEARCH INSTITUTE)
[KR/KR]; 269-802 강원도 철원군 갈말읍 호국로 4620,
Gangwon-do (KR).
- (72) 발명자: 김성인 (KIM, Seong-In); 269-802 강원도 철원
군 갈말읍 호국로 4620, Gangwon-do (KR). 최원석
(CHOI, Won Seok); 448-160 경기도 용인시 수지구 죽
전로 123 현대아이파크 105-1401, Gyeonggi-do (KR). 이
원영 (LEE, Won Young); 142-871 서울시 강북구 삼양
로 173 가길 21-3 우이도선빌라 102호, Seoul (KR). 정
용주 (JUNG, Young Ju); 480-867 경기도 의정부시 백
석로 52 번길 31-11, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아이피에스 (IPS PATENT FIRM);
137-952 서울시 서초구 반포대로 23길 14, 5층 (서초
동), 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, 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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATECHOLAMINE-FLAKY GRAPHITE BASED POLYMER COMPLEX FOR PREPARATION OF COMPOSITE

(54) 발명의 명칭 : 복합재료 제조용 카테콜아민-판상흑연 기반 고분자 복합체



AA ... Polymer
BB ... Nanometal

CC ... Catecholamine
DD ... Flaky graphite

(57) Abstract: The present invention relates to a flaky graphite based polymer nanocomplex for preparation of a polymer complex and, more specifically, to a complex to which a polymer is stably bonded by surface-modifying, with catecholamine, a flaky graphite having a structure with nanoparticles crystallized at a high density on the surface. If the complex is dispersed in a target polymeric resin, preferably in a homogeneous polymeric resin which is bonded to the complex, the complex is dispersed in the polymeric resin homogeneously and evenly, thereby being capable of obtaining a composite having excellent function in conductivity, thermal conductivity, etc.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2015/147501 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 고분자 복합체 제조용 판상흑연 기반의 고분자 나노복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 표면에 나노 입자가 고밀도로 결정화되어 있는 구조의 판상흑연을 카테콜아민 (Catecholamine)으로 표면개질하여 고분자를 안정적으로 결합시킨 복합체(complex)로서, 이를 목적하는 고분자 수지, 바람직하게는 복합체에 결합되어 있는 동종의 고분자 수지 내에 분산시키면 상기 복합체가 고분자 수지 내에 매우 균질하고 고르게 분산되어 도전성, 열전도율 등의 기능이 매우 우수한 복합재료(composite)를 획득할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 복합재료 제조용 카테콜아민-판상흑연 기반 고분자 복합체

기술분야

- [1] 본 발명은 고분자 복합재료 제조용 판상흑연 기반의 고분자 나노복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 표면에 나노입자가 고밀도로 결정화되어 있는 구조의 판상흑연을 카테콜아민(Catecholamine)으로 표면개질하여 고분자를 안정적으로 결합시킨 복합체(complex) 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 이를 목적하는 고분자 수지 내에 고르게 분산시켜 도전성, 열전도율 등의 기능이 매우 우수한 복합재료(composite)를 획득하기 위한 이용을 포함한다.

[2]

배경기술

- [3] 나노복합재료는 단일 소재나 이종 소재를 단순조합한 재료가 갖는 물성상의 한계를 극복하고 다기능, 고성능의 시너지 효과를 도출하기 위해서 서로 다른 이종소재를 물리적 또는 화학적 방법으로 나노 수준에서 혼성화한 소재이다. 나노복합재료는 기지재(matrix)와 충전제(filler)의 종류에 의해 구분되며 기지재가 고분자인 나노복합재료는 고분자 수지에 나노크기의 충전제를 균일하게 분산시켜 제조한 복합재료로서 기계적 강도가 우수하고, 기체 차단성이 우수하며, 내마모성, 내열성이 크게 향상된 복합재료이다. 나노크기의 충전제를 고분자 수지에 충전시켜 복합재료를 제조할 경우 마이크로 크기의 충전제를 충전한 고분자 복합재료보다 적은 함량의 충전제만으로도 크게 향상된 물성의 향상을 나타낸다
- [4] 이러한 우수한 물성을 바탕으로 한 고분자 나노복합재료는 자동차 산업분야, 전자산업분야, 에너지 산업분야 등 고기능성 복합재료를 요하는 분야에서 응용이 기대되는 신소재로서 주목받고 있다. 현재, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소섬유(carbon fiber), 그래핀 등의 탄소계 충전제를 고분자 수지에 충전시켜 고기능성 고분자 나노복합 재료를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이며, 이중 현재 가장 주목받고 있는 충전제가 판상흑연이다
- [5] 판상흑연 등의 탄소나노구조체는 종래의 다른 나노 첨가제(Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG 등)와 비교하여 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가진다는 장점을 가진다. 따라서 현재 판상흑연을 고분자 수지에 충전시켜 전도성 및 기계적 강도가 우수한 고성능의 기능성 고분자 복합재료를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다
- [6] 하지만 판상흑연 등의 탄소나노구조체는 서로 간의 반데르발스힘(vander Walls

force)과 그 자체가 매우 안정된 화학적 구조를 가지기 때문에 고분자 수지 및 유기용매 안에서 균일한 분산이 어려워 균일한 특성을 나타내는 고분자 복합체료를 제조하기가 어렵기 때문에, 탄소나노구조체 그 자체가 우수한 물성을 가짐에도 불구하고 실제 적용 가능한 기술에 대한 연구가 매우 제한적이었다.

- [7] 이러한 문제점을 해결하고자 유기용매 안에서 탄소나노구조체가 균일한 분산상을 형성시키도록 표면을 개질하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다
- [8] 탄소나노구조체를 균일하게 분산시키고 고분자와의 상호친화력을 높이기 위해서는 탄소나노구조체 표면 위에 별도의 전처리 공정이 필수적인데, 기존 복합체 제조 방법에서는 고분자 내에서의 분산성을 향상시키기 위해 습식산 처리 방법을 이용하여 탄소나노구조체에 관능기를 도입하였으나, 이러한 습식산처리 방법은 처리된 탄소나노구조체의 수율이 낮고, 친환경적이지 못한 단점이 있었다.
- [9] 또한, 플라즈마 증착을 이용하여 진공 아래에서 가스에 노출시킨 후 표면에 관능기를 도입하는 방법이 있으나, 이 방법의 경우 탄소나노구조체의 저장 방법에 어려움이 있다. 이는 이미 화학적으로 에칭(etching)이 된 상태이기 때문에 처리된 탄소나노구조체의 에이징(ageing)을 가속시켜 탄소나노구조체의 자체 물성을 저하 시킬 수 있기 때문이다
- [10]
- [11] 이에, 본 발명자들은 표면에 나노금속이 결정화되어 있는 판상흑연을 폴리도파민 등의 카테콜아민(Catecholamine)으로 코팅시킴, 즉 표면을 개질시킴으로써, 판상흑연의 자체의 고유한 물성 특성의 저하 없이 고분자와의 결합성을 높여 판상흑연-카테콜아민-고분자층로 구성된 복합체를 우선적으로 제조함으로써, 목적하는 고분자 수지 내에서의 분산성을 현저히 향상시킨 복합체료를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 고분자 복합체료(polumer composite) 제조에 유용하게 이용될 수 있는, 고분자 수지 내에 고르게 분산가능한 복합체에 관한 것으로,
- [14] 본 발명의 목적은 나노입자-판상흑연 융합체-카테콜아민 코팅층 및 고분자층으로 구성된 판상흑연 기반의 복합체 및 이의 복합체료 제조를 위한 용도를 제공하는 데 있다.
- [15] 본 발명의 다른 목적은 고분자 수지 내 분산성이 우수한 판상흑연 기반의 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

[16]

과제 해결 수단

- [17] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은
- [18] 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 판상흑연, 카테콜아민층 및 고분자층을 포함하는, 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 제공한다.
- [19] 특히, 본 발명에서는 카테콜아민으로 판상흑연 표면을 개질함으로써 판상흑연의 고유한 물성 특성의 저하 없이 고분자와의 결합력을 높여 고분자층을 형성시켜, 고분자 복합재료(composite) 제조시에 이를 고분자 수지 내에 고르게 잘 분산시킬 수 있도록 한 것을 특징으로 한다. 이 때, 카테콜아민은 두께가 10~100nm로 코팅되어 있는 것이 바람직하다.
- [20] 본 발명에서 사용되는 판상흑연은, 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 나노입자-판상흑연 융합체로서, 이 때, 상기 결정화된 나노입자는 평균 입자 직경 10~500nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm를 가지고, 판상흑연 전체에 대하여 5~50wt%, 바람직하게는 20~50 wt%로 함유되어 있으며, 표면적 범위(coverage)가 10~70%, 바람직하게는 30~70%를 이루고 있는데, 사용할 수 있는 나노입자는 Ni, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sn, In, Pt, Au, Mg 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 입자인 것이 바람직하다. 본 발명의 일시예에서는 Ni 및 Si를 사용하였다.
- [21] 또한, 상기 카테콜아민(Catecholamine)은 도파민 (dopamine), 도파민퀴논 (dopamine-quinone), 알파-메틸도파민 (alpha-methyldopamine), 노르에피네프린 (norepinephrine), 에피네프린(epinephrine), 알파-메틸도파 (alphamethyldopa), 드록시도파 (droxidopa), 인돌아민, 세로토닌 및 5-하이드록시도파민 (5-Hydroxydopamine)으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 도파민(dopamine)을 사용한다.
- [22] 고분자로는, 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 고무(rubber)로 구성된 군에서 선택하여 사용할 수 있는데, 상기 열경화성 수지는 에폭시계, 우레탄계, 멜라민계, 폴리이미드계 수지 등, 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트계, 폴리스티렌계, 폴리술폰계, 폴리염화비닐계, 폴리에테르계, 폴리아크릴레이트계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계, 폴리프로필렌계, 폴리케톤계, 폴리페닐계, 액정고분자계 수지 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [23]
- [24] 한편, 본 발명은 다른 관점에서, 하기의 공정을 포함하는, 판상흑연 기반의 복합체(Composite)를 제조하는 방법을 제공한다:
- [25] (i) 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 나노입자-판상흑연 융합체를 제조하는 단계,

- [26] (ii) 상기 나노입자-판상흑연 융합체를 카테콜아민으로 코팅하는 단계, 및
- [27] (iii) 고분자 수지 용액에 상기 카테콜아민-코팅된 나노입자-판상흑연 융합체를 첨가하여 카테콜아민과 고분자를 결합시키는 단계.
- [28] 나노입자-판상흑연 융합체, 카테콜아민, 고분자 수지에 대한 구체적인 설명은 상기 기재한 바와 같다.
- [29] 이 때, (ii)단계에서 상기 코팅은 액상 제조법 (dip-coating) 또는 건식 플라즈마 중합법(plasma polymerization)으로 수행될 수 있다. 그리고 (iii)단계는 in-situ 중합법(in-situ polymerization), 용액 배합법(solution mixing), 용융 혼합법(Melt Mixing) 등을 적절히 선택하여 수행할 수 있다.
- [30] 이러한 방법으로 제조된 본 발명의 판상흑연 기반의 복합체(Composite)는 고분자 복합재료의 제조에 사용되어, 판상흑연의 고유한 특성(높은 열전도도, 전기전도도 등)의 저하 없이 표면 기능화를 통하여 고분자 수지와 화학적 반응 유도를 통한 분산성 향상, 계면접착력향상을 통한 열전도도 특성을 극대화하고, 나노입자 융합에 의해 복합체 상의 판상흑연 자체의 유효함량을 줄여(약 20% 감소) 유동특성을 향상시키는 바, 판상흑연-기반의 복합재료로서의 우수한 기계적, 전기적 효능을 보유할 수 있게 한다. 그러므로, 여러가지 전자 장치 등에 다양하게 사용될 수 있을 것이다.
- [31] 본 발명은 판상흑연 기반의 복합체(Composite)의 고분자 복합재료(composite) 제조에 이용되는 용도 또한 포함한다.
- [32]
- [33] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 고분자 수지 내에 분산시키는 것을 포함하는, 고분자 복합재료(Composite) 제조방법 및 이에 따른 복합재료를 제공한다.
- [34] 특히, 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 구성하는 고분자와 복합재료 제조시 분산에 사용하는 고분자 수지가 동일한 종류인 것이 바람직하다.
- [35] 본 발명은 상기 판상흑연 기반의 복합재료의 다양한 용도 또한 포함한다.
- [36]

발명의 효과

- [37] 이와 같이, 본 발명은 표면에 나노입자가 고밀도로 결정화되어 있는 구조의 판상흑연 융합체를 카테콜아민(Catecholamine)으로 표면개질하여 고분자층을 결합시킨 복합체에 관한 것으로, 특히, 상기 복합체는 고분자 수지 내에 매우 고르고 균질하게 분산될 수 있으므로, 우수한 전도성, 열전도도 등의 물성을 가지는 판상 흑연 기반의 고분자 복합재료(composite)의 제조에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.
- [38]

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1는 폴리도파민으로 코팅한 Si-판상흑연 융합체에 대한 FT-IR 스펙트럼(A)

및 XPS 스펙트럼(B) 결과와 폴리도파민으로 코팅한 Ni-판상흑연 복합체의 사진(C)이다.

[40] 도 2는 판상흑연, Ni-판상흑연 융합체 및 이를 폴리도파민으로 코팅한 복합체에 대한 Raman shift 결과이다.

[41] 도 3은 판상흑연 종류에 따른 폴리프로필렌과의 복합체 제조에 있어서 판상흑연 간격을 분석하기 위한 XRD 결과이다.

[42] 도 4는 도파민 처리된 판상흑연의 열전도도 특성을 나타낸 것이다.

[43] 도 5는 폴리프로필렌-판상흑연 복합체의 사용한 복합재료 상의 분산 정도를 보기 위한 SEM 이미지이다

[44] 도 6은 본 발명의 도파민이 코팅된 판상흑연과 폴리프로필렌(PP-g-MAH) 화학적 결합을 보여주는 FT-IR 결과이다.

[45] 도 7은 본 발명의 카테콜아민-판상흑연 기반의 복합체 구성에 대한 모식도이다.

[46]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[47] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[48]

[49] 우수한 물성을 가지는 고분자 복합체를 제조하기 위해서는 고분자 수지 안에서 판상흑연이 균일한 분산상을 형성하고, 고분자와 강한 계면결합을 형성하여야 한다. 하지만 순수한 판상흑연은 극성 유기용매에 잘 분산되지 않고, 또한 고분자 수지와 상용성(compatibility)이 부족하기 때문에 제조한 복합체가 상 분리된 상태를 나타낸다.

[50] 즉, 고분자 수지에 판상흑연을 분산시킬 경우 판상흑연이 고분자 수지 내에서 균일한 분산을 이루기 어렵고, 혼합(mixing) 과정에서 고분자 수지의 점도가 급격히 상승함으로 인해 균일한 분산이 어렵게 되어 제조한 복합체에서 우수한 기계적 물성을 얻기 위한 충분한 양의 판상흑연을 첨가하기가 매우 어렵다. 고분자 수지 안에서 판상흑연이 균일한 분산상을 형성하지 못하고 계면에서 결합을 형성하지 못하면 판상흑연이 뭉치는 현상이 발생하고 결과적으로 복합체에 크랙(crack), 기공, 핀홀(pin hole)등을 형성하여 복합체의 전기 전도성 및 기계적 강도를 크게 감소시키는 주요 원인이 된다.

[51] 따라서 판상흑연의 표면개질은 판상흑연이 고분자 수지 안에서 판상흑연으로 사용되기 위해 필수적으로 요구되는 사항이다. 현재 이와 같은 문제를 해결하기 위해 공유결합 또는 비공유 결합으로 판상흑연의 표면을 개질하고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다

[52] 본 발명은 이러한 판상흑연 기반의 고분자 복합재료(composite) 제조에 사용될 수 있는 관한 판상흑연 기반의 복합체(complex)에 관한 것으로, 특히, 판상흑연을 카테콜아민으로 표면 개질시킴으로써 고분자를 안정적으로 결합시킨

복합체(complex)를 우선적으로 제조한 후, 이를 목적하는 고분자 수지, 바람직하게는 복합체에 결합되어 있는 동종의 고분자 수지 내에 분산시키면 상기 복합체가 고분자 수지 내에 매우 균질하고 고르게 분산되어 도전성, 열전도율 등의 기능이 매우 우수한 복합재료(composite)를 수득할 수 있다.

[53]

[54] 따라서, 본 발명은 일 관점에서

[55] 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 판상흑연, 카테콜아민층 및 고분자층을 포함하는, 판상흑연 기반의 복합체(Complex)에 관한 것이다.

[56]

[57] 판상흑연

[58] 본 발명에서 사용하는 판상흑연은, 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 '나노물질-판상흑연 융합체'로 이루어져 있는 것을 특징으로 한다.

[59] 흑연(그래파이트, graphite)은 탄소 원자의 6원자 고리가 평면적으로 무한히 연결된 평면형 거대분자가 층을 이루어 포개어진 광물로서, 그래핀(graphene)이라는 기본 요소로 이루어져 있다. 그래핀은 벌집 결정 격자형으로 뻗뻗히 충진된 sp²-결합 탄소 원자의 한 겹의 원자 평면 시트로, 그래핀 내 탄소-탄소 결합 길이는 대략 0.142 nm이고, 흑연, 탄소 나노튜브, 탄소섬유, 풀러렌을 포함하는 일부 탄소 동소체의 기본 구조적인 요소이다. 흑연은 토상흑연 또는 인상흑연 또는 인상흑연을 팽창시킨 팽창흑연 또는 인상흑연을 구상화한 구상흑연 중 하나일 수 있다.

[60] 본 발명의 "판상 흑연" 또는 "흑연시트"은 이러한 단일층 탄소 시트 및 이를 적층시킨 판 모양의 층상 구조물을 포함하고, 내부 층들 사이의 약한 상호작용은, 박리(exfoliate)된 흑연 나노시트(graphite nanosheets)를 형성한다. 상기 판상흑연은 탄소층, 및 탄소 시트를 포함할 수 있는 물질의 일부로 존재하는 물질도 포함한다. 흑연은 이격된 층들(inter-spaced layers) 사이의 면방향 금속결합(in-plane metallic bonding)과 약한 반데르 발스 상호작용(van der Waals interaction)으로 인해 전기적 및 열적 이방성(anisotropy)을 나타낸다.

[61] 본 발명에서 사용될 수 있는 판상흑연은 당업계에 공지된 다양한 방법을 통해 수득할 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드와 같은 열경화성 수지를 두께 25 μ m 이하의 필름형태로 만들고, 2500°C 이상의 고온에서 흑연화하여 단결정 상태의 판상흑연을 제조하거나, 메탄과 같은 탄화수소를 고온에서 열분해하여 화학증기증착법(CVD)으로 고배향의 흑연을 얻는 방법이 있다

[62] 본 발명의 "나노물질-판상흑연"은 상기 판상흑연 표면에 나노물질, 바람직하게는 나노금속입자가 균질하게 고밀도로 결정화되어 있는 융합체를 의미한다. 특히, 상기 결정화된 나노입자는 평균 입자 입경 10~500nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm를 가지고, 판상흑연 플레이크 전체에 대하여

5~50wt%, 바람직하게는 20~50 wt%로 함유되어 있고, 표면적 범위(coverage)가 10~70%, 바람직하게는 30~70%를 이루고 있는 것을 특징으로 한다.

- [63] 본 발명에서 사용되는 상기 나노물질(나노입자)는 상온에서 고체로 존재하는 금속 또는 비금속 물질일 수 있는데, 예를 들어, 원소주기율표상의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타늄족, 악티늄족, 전이금속, 전이후금속, 준금속류 등으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 금속 물질로서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타늄족, 악티늄족 또는 전이금속이다. 구체적인 일례로서는 상기 나노입자는 Ni, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sn, In, Pt, Au, Mg 및 이들의 조합 등에서 선택될 수 있으며, Cu, Ni 또는 Si인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는 Si 및 Ni를 사용하였다. 나노물질(나노입자)-판상흑연 융합체의 제조는 한국특허 10-1330227를 참조할 수 있다.

[64]

- [65] 지금까지, 흑연의 응용과 관련하여 표면(basal plane)에서 화학 반응성의 감소는 큰 문제점으로 여겨지고 있었다. 판상흑연의 표면에서는 화학반응을 할 수 있는 결합부분이 존재하지 않고, 판상흑연의 가장자리와 판상흑연 면의 결합부분에 존재하는데, 이러한 화학반응을 할 수 있는 결합부분 때문에 판상흑연의 가장자리와 결합부분보다 판상흑연 면의 화학반응성이 더 떨어진다. 이러한 이유로 인해 일반적으로 순수한 판상흑연을 고분자 수지에 분산시키려는 경우, 고분자 수지와 강한 계면결합을 형성하기 어려워 잘 분산되지 않는 문제점이 있었다.

- [66] 이를 해결하기 위해 본 발명은 판상 흑연의 고유한 물성 특성의 저하를 가져오지 않으면서도, 고분자 수지와 강한 계면결합을 형성하여 매질과의 접합성을 매우 높일 수 있는 카테콜아민을 이용하여 판상흑연 표면을 개질한다.

- [67] 다만, 카테콜아민을 사용하는 경우에도 순수한 판상흑연이 상기 카테콜아민과의 결합력이 낮은 문제점이 있는데, 판상흑연 표면을 산화된 작용기 등을 통해 개질하여도 이들 간의 결합력 향상은 여전히 한계가 있다.

- [68] 그러나, 본 발명은 판상흑연의 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 상기 나노입자-판상흑연 융합체를 이용함으로써 이러한 문제를 해결한다. 즉, 상기 결정화된 나노입자에 카테콜아민이 결합되어 판상흑연 표면에 카테콜아민 코팅층을 형성시켜 이에 고분자를 결합시킴으로써 추후 고분자 수지 내에서 고르고 균질하게 분산될 수 있게 된다. 즉, 본 발명은 고분자 수지 내 분산성을 현저히 향상시킬 수 있는, 복합재료 제조용 나노입자-판상흑연 융합체-카테콜아민층-고분자층으로 구성된 복합체를 제공한다.

- [69] 뿐만 아니라, 이렇게 나노입자가 융합된 판상흑연을 사용함으로써, 복합체(pomplex) 및 복합재료(composite) 상에서의 판상흑연 자체의 유효함량도 줄일 수 있으므로 복합체의 유동특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 판상흑연의 함유량을 약 20% 정도 감소시킬 수 있는데, 이러한 20% 감소분은 함유된

나노물질 및 이하 설명하는 카테콜아민의 함량에 상응하는 것이다.

[70]

[71] 카테콜아민(Catecholamine)으로 표면개질

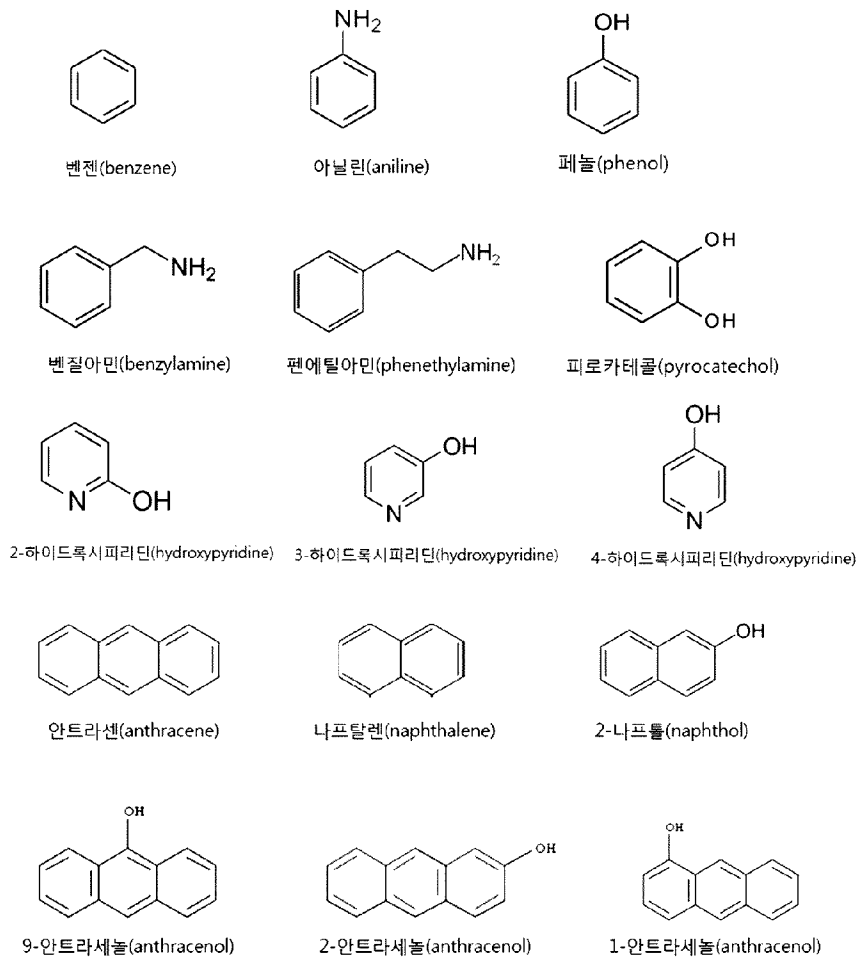
[72] 즉, 본 발명의 나노물질(나노입자)-판상흑연 융합체는 카테콜아민으로 코팅하여 표면개질시키는 것을 특징으로 한다.

[73] 이는 카테콜아민의 강한 점착 특성을 이용하여 고분자와 강한 계면결합을 형성하기 위한 것으로, 고분자층을 안정적으로 결합된 복합체를 수득할 수 있다.

[74] 그리고, 나아가, 추후 목적하는 바에 따라 선택되는 고분자 수지 내에 판상흑연 기반 복합체를 분산시켰을 때, 판상 흑연의 고유한 물성 특성의 저하 없이 분산성을 현저히 향상시킨다.

[75] "카테콜아민(Catecholamine)"이란 벤젠 고리의 오쏘(ortho)-그룹으로 하이드록시 그룹 (-OH)을 가지고 파라(para)-그룹으로 다양한 알킬아민을 가지는 단분자를 의미하는 용어로, 이러한 구조체의 다양한 파생물들로서 도파민(dopamine), 도파민퀴논(dopamine-quinone), 알파-메틸도파민(alpha-methyldopamine), 노르에피네프린(norepinephrine), 에피네프린(epinephrine), 알파-메틸도파(alphamethyldopa), 드록시도파(droxidopa), 인돌아민(indolamine), 세로토닌(serotonin) 또는 5-하이드록시도파민(5-Hydroxydopamine) 등이 카테콜아민에 포함된다. 가장 바람직하게는 도파민(dopamine)을 사용한다.

[76]

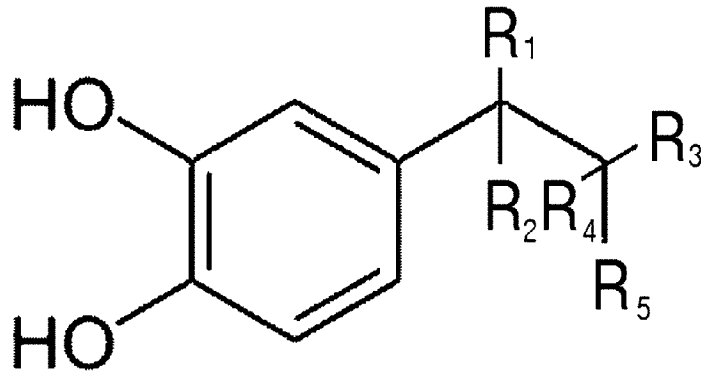


[77]

[78] "도파민(dopamine)"은 신경 말단에서 분비되는 신경전달물질 중 하나로 인간의 뇌에서 만들어지는 신경호르몬의 절반 정도가 도파민과 관련될 정도로 매우 중요한 물질인데, 홍합의 접착 단백질에서 접착력을 나타내는 중요한 화학적 작용기인 카테콜로 구성된 단분자 물질인 도파민을 이용한 기능성 표면개질 기법이 2007년 발표되었다. 도파민은 카테콜과 아민 작용기를 가지는 분자량 153(Da)의 단분자 물질인데, 바다 속 환경과 동일한 염기성 pH 조건(약 pH 8.5)의 도파민 수용액에 표면 개질하고자 하는 물질을 넣었다가 일정 시간 뒤에 꺼내면 카테콜의 산화에 의해 물질의 표면에서 폴리도파민(polydopamine, pDA)(화학식 1) 코팅층이 형성되는 것으로 알려져 있다.

[79] [화학식 1]

[80]



[81] (상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 중 적어도 어느 하나는 각각 티올, 제1 아민(primary amine), 제2 아민(secondary amine), 니트릴(nitrile), 알데하이드(aldehyde), 이미다졸(imidazole), 아자이드(azide), 할로젠화물(halide), 폴리헥사메틸렌 디티오카보네이트(polyhexamethylene dithiocarbonate), 하이드록실(hydroxyl), 카르복실산(carboxylic acid), 카르복실에스터(carboxylic ester) 또는 카로복사미드(carboxamide)로 구성된 군에서 선택된 1종이며, 나머지 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 수소임)

[82]

[83] 앞서 설명한 바와 같이, 순수한 판상흑연의 면에는 카테콜아민층이 코팅되기 어려우나, 본 발명의 판상흑연 융합체는 표면에 결정화된 나노 입자가 고밀도로 결합을 이루고 있어 상기 결정화된 나노 입자에 폴리로파민 등의 카테콜아민 화합물이 결합됨으로써 카테콜아민 코팅층이 안정적으로 형성될 수 있다.

[84]

[85] 상기 카테콜아민은 액상 제조법(dip-coating) 또는 플라즈마 중합법(plasma polymerization)을 이용하여 판상흑연 표면에 코팅시킬 수 있다. 특히, 후자의 경우 건식 플라즈마 중합법을 이용하는 것이 바람직하다.

[86]

액상 제조법을 사용하는 경우에는, 예를 들어 하기와 같은 방법으로 카테콜아민으로 코팅시킬 수 있다.

[87]

즉, 일 예로서, (a) 약염기성 도파민 수용액 및 나노입자-판상흑연 융합체를 각각 제조하는 단계, (b) 상기 약염기성 도파민 수용액에 나노입자-판상흑연 융합체를 디핑(dipping)하는 단계, 및 (c) 상기 나노입자-판상흑연 융합체의 표면에 폴리로파민 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 이용할 수 있다. 이 때, 약염기성 도파민 수용액은 pH 8 ~ 14 염기성의 트리스 완충용액(100mM, tris buffer solution)을 사용하고, 나노입자-판상흑연 융합체를 제조하는 방법은 한국특허 10-1330227을 참조할 수 있다. 디핑(dipping)하는 단계는 딥 코팅(dip coating)법을 이용할 수 있는데, 일반적으로 피코팅재를 코팅용액에 담그어 상기 피코팅재 표면에 전구체층을 형성한 후 적당한 온도로 소성하여 코팅한다.

[88]

또한, 건식 플라즈마 중합법을 사용하는 경우에는 0 ~ 200W 고주파 범위의

RF(Radio Frequency) 파워의 조건, $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ Torr의 압력 조건 하에서 공정을 수행할 수 있다. 이 때, 운반가스로서 아르곤가스 및; 활성가스로서 수소, 질소, 산소, 수증기, 암모니아 및 이들의 혼합공기로 구성된 군에서 선택된 1이상의 기체를 이용하는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 산소 또는 암모니아를 이용할 수 있다.

[89] 이러한 방법들에 의해 나노입자-판상흑연 융합체 표면에 존재하는 결정화된 나노입자와 폴리도파민 등의 카테콜아민 화합물이 결합함으로써 카테콜아민 코팅층이 형성될 수 있다. 형성된 카테콜아민 코팅층은 약 10~100nm의 두께를 형성한다.

[90] 본 발명의 나노입자-판상흑연 융합체는 카테콜아민 코팅층으로 인해, 다양한 물질과 접착하여 우수한 유동성, 코팅성 및 분산성을 확보할 수 있다. 즉, 폴리도파민 등의 카테콜아민 코팅은 그 자체로 환원력을 가짐과 동시에 표면의 카테콜 작용기에 아민 작용기가 Michael 첨가 반응에 의한 공유결합을 형성함으로써, 카테콜아민 코팅층을 접착제로 사용하는 2차 표면개질이 가능하다.

[91] 이러한 화학적 반응성을 이용하여 표면에 다양한 고분자(폴리머), 생체 고분자, 다당류 등의 다양한 물질을 고정화시킬 수 있다.

[92]

[93] 복합체(Complex) 형성-고분자층 결합

[94] 상기 설명한 카테콜아민으로 코팅된 나노입자-판상흑연 융합체를, 고분자 수지 용액에 첨가시켜 카테콜아민층 상에 고분자가 결합된 고분자층을 형성시킴으로써 본 발명의 복합체(complex)를 제조한다.

[95]

[96] 그러므로, 본 발명은 다른 관점에서, 하기와 같은 방법을 포함하는 판상흑연-카테콜아민 기반의 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다:

[97] (i) 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 나노입자-판상흑연 융합체를 제조하는 단계,

[98] (ii) 상기 나노입자-판상흑연 융합체를 카테콜아민으로 코팅하는 단계, 및

[99] (iii) 고분자 수지 용액에 상기 카테콜아민-코팅된 나노입자-판상흑연 융합체를 첨가하여 카테콜아민과 고분자를 결합시키는 단계.

[100] 이 때, 상기 나노입자-판상흑연 융합체 및 카테콜아민에 대한 설명은 앞서 기재한 바를 참고할 수 있다. 나노입자-판상흑연 융합체의 제조는 한국특허 10-1330227를 참조할 수 있다. 상기 복합체 전체 중량부에 대하여, 상기 판상흑연은 10 내지 30중량부가 포함되는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는 15중량부를 사용하였다.

[101] 본 발명의 판상흑연 기반의 나노복합체를 제조하기 위한 방법은 적절한 공지의 기술을 이용할 수 있는데, 예를 들어, in-situ 중합법(in-situ polymerization)과 용액 배합법(solution mixing), 용융 혼합법(Melt Mixing) 등을 이용할 수 있다.

- [102] In-situ 중합 방법은 고분자를 합성하는 중간 단계, 즉 단량체(monomer)와 단량체 간의 합성이 이루어지는 상태에 판상흑연 또는 기능화된 판상흑연을 첨가함으로써 좀 더 고분자 수지와의 안정적 결합을 피하기 위한 방법 중 하나이다. In-situ 중합법은 고분자와 판상흑연을 나중에 혼합하는 방법과 비교하여 고분자 수지 안에서 판상흑연의 결합성 및 분산성을 크게 향상시킨다는 장점을 가진다. 또한 고함량의 판상흑연을 충전시킬 수 있고 고분자와 판상흑연 간의 강한 상호작용을 만들어 낼 수 있다는 이점을 가진다.
- [103] 또한, 고분자 수지를 용매에 용해시켜 용액을 만들고, 그 용액에 판상흑연을 직접 또는 희석하여 넣어 혼합한 후 용매를 제거하여 복합체를 제조하는 방법을 용액 혼합법(solution mixing)이라 한다. 용액 혼합법은 직접 혼합법과 비교하여 고분자 수지 안에서 판상흑연의 반응성을 향상시킬 수 있지만, 다량의 용매가 사용되어 용매의 제거가 수반되기 때문에 친환경적이지 않다는 문제점을 가진다.
- [104] 용융 혼합법(Melt Mixing)은 고분자 복합체를 제조하기 위하여 어떠한 용매도 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있다. 이 방법은 미리 판상흑연 또는 기능화 판상흑연과 고분자를 열로써 용융시킨 후 이를 기계적으로 혼합하여 복합체를 제조하는 방법이다. 즉 고분자의 용융점 이상에서 고분자를 1차적으로 용융시킨 후 여기에 분말 형태의 판상흑연을 첨가하여 기계적으로 섞는 과정을 반복함으로써 복합체를 만드는 것이다
- [105] 상기 고분자는 그 종류에 있어서 특별히 한정된 것은 아니나, 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 고무(rubber)로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으며, 상기 열경화성 수지는 그 종류에 있어 특별히 한정된 것은 아니나, 에폭시계, 우레탄계, 에스테르계, 폴리이미드계 수지 등, 및 이들의 혼합물일 수 있으며, 상기 열가소성 수지 역시 그 종류에 있어 특별히 한정된 것은 아니나, 폴리카보네이트계, 폴리스티렌계, 폴리술폰계, 폴리염화비닐계, 폴리에테르계, 폴리아크릴레이트계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계, 폴리프로필렌계, 폴리케톤계, 폴리페닐계, 액정고분자계 수지 및 이들의 혼합물일 수 있다. 고무(rubber)는 천연고무를 포함하는 고무탄성체 및 이의 유사물질을 모두 포함한다.
- [106] 상기와 같은 방법으로 고분자층이 형성된 본 발명의 복합체의 모식도를 도 7에 도시하였다.
- [107]
- [108] 복합체(Complex)의 용도
- [109] 이처럼, 고분자 복합체료를 제조에 있어서, 본 발명의 복합체를 1차적으로 형성한 후, 이를 목적하는 고분자 수지 내에 분산 시키면 상기 복합체가 고분자 수지 내에 매우 균질하고 고르게 분산된다.
- [110] 즉, 본 발명의 복합체는 표면이 고분자층을 형성하고 있기 때문에, 판상흑연 자체의 저분산성 및 뭉침 현상뿐만 아니라 카테콜아민층 자체의 고점착능에

의한 뭉침현상도 일어나지 않으므로 고분자 수지 내에서 균일한 분산을 이루므로, 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성을 가지는 복합재료(composite)를 만드는데 유용하게 사용될 수 있다.

[111] 그러므로, 본 발명은 다른 관점에서, 상기 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 고분자 수지 내에 분산시키는 것을 포함하는, 고분자 복합재료(Composite) 제조방법 및 이에 따른 고분자 복합재료를 포함한다.

[112] 이 때, 복합재료(composite)에 사용되는 고분자와 본 발명의 복합체 표면을 형성하고 있는 고분자는 서로 간 반응성 및 조화성이 있다면 그 종류에는 큰 제한이 없지만, 바람직하게는 복합재료(composite)에 사용되는 고분자 수지의 종류와 본 발명의 복합체 표면을 형성하고 있는 고분자의 종류가 동일 유사한 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 동일한 종류의 고분자를 사용한다. 고분자에 대한 구체적인 설명은 앞서 기재한 내용을 참조할 수 있다.

[113]

[114] 복합재료 용도

[115] 본 발명의 복합체를 이용하여 제조된 복합재료(composite)는 판상흑연 기반의 복합체가 매우 균질하게 분산되어 있는 바, 판상흑연의 우수한 특성을 그대로 활용할 수 있다.

[116] 판상흑연은 상온에서 $\sim 200,000 \text{ cm}^2/\text{V}$ 의 전하이동도를 가지기 때문에 고분자 수지 안에서 균일하게 분산된 판상흑연은 고분자 수지와 결합하여 고전류 밀도를 가지게 하여 높은 전기전도도를 나타낸다. 또한 전도성의 고분자 수지 이외에 절연성의 고분자 수지 안에 판상흑연을 분산시켜 복합재료를 제조할 경우 분산된 판상흑연은 전자가 이동할 수 있는 전도성 채널을 형성시켜 절연체의 고분자 복합재료가 전기전도성을 띠게 한다. 또한, 판상흑연은 우수한 기계적 물성을 나타내므로, 판상흑연이 고분자 수지에 첨가될 경우 원하는 기계적 물성값을 가지기 위해 복합재료 성형품의 두께를 증가시킬 필요가 없기 때문에 부품, 소재의 두께를 줄여 경량화를 가능하게 할 수 있어 초경량/고강도 소재용도로 활용될 수 있다. 또한, 판상흑연은 안정된 탄소원자 간의 이중결합으로 열적으로 매우 안정된 구조를 가지며, 고분자 수지에 첨가시 적은 함량만으로도 고분자 복합재료의 유리전이온도(Tg) 및 분해온도를 향상시킬 수 있다. 그리고, 판상흑연의 높은 열전도도($5000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 특성 때문에 판상흑연 기반의 복합체를 고분자 수지에 충전시켜 복합재료를 제조하면 제조된 복합체의 열전도도도 크게 향상된다

[117] 흑연은 상온에서 적층면 방향으로 $-1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수 값을 가지며, 축 방향으로 $2.7 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수 값을 가진다. 이와 같은 열팽창계수 값은 순수한 고분자와 비교하여 매우 낮은 값이기 때문에 고분자 수지에 판상흑연복합체를 분산시켜 복합재료하면 고분자 수지가 급격하게 팽창하는 현상을 완화시켜 제조된 복합재료가 치수안정성을 가질 수 있게 한다. 이는 고분자 성형품 제조시 매우 중요한 고려 사항으로써 고분자 성형품 제조시

고분자가 용융되어 몰드에 주입되고 차후에 성형품을 냉각하여 고분자 성형품을 제조하는데 있어 열팽창 계수 값이 낮으면 냉각시 급격하게 수축하는 현상을 방지하여 균일한 치수의 고분자 성형품을 제작할 수 있다는 이점을 제공한다. 일반적으로 열팽창계수를 낮추기 위해서 탄소계 판상흑연을 첨가시켜 복합재료를 제조하는데, 이중 판상흑연을 충전시켜 제조한 복합체가 여타의 탄소계 충전제를 첨가시켜 제조한 복합재료보다 우수한 치수안정성을 나타낸다는 연구결과들이 보고되었다.

- [118] 또한, 판상흑연을 고분자 수지 안에서 단방향으로 배향시키면 분산된 판상흑연이 기체가 지나가는데 장벽(barrier)과 같은 역할을 함으로써 가스가 투과하는 길이를 증가시켜 결과적으로 복합체의 가스차단성을 향상시킨다.
- [119] 이러한 특성 때문에 판상흑연/고분자 복합재료는 다양한 분야에서 그 응용성이 주목되며, 또한 판상흑연 양산 기술의 출현으로 다양한 응용 가능성이 열리고 있다.
- [120] -전자기기 부품 및 에너지 저장 매체
- [121] 판상흑연의 전기전도성을 활용하여 대전방지특성부여 용도(antistatic, 1 k Ω /sq)로 반도체 칩 트레이, 웨이퍼용기, 정전기분사영역(static dissipative, 0.1~1 k Ω /sq) 등으로 이용할 수 있고, 슈퍼캐패시터 등의 에너지 저장 매체분야에도 응용할 수 있다.
- [122] -유기태양전지
- [123] 판상흑연 소재는 투명도가 매우 높으며(단층의 경우 97.7%), 기계적인 강도가 우수할 뿐만 아니라(25%의 변형률), 매우 높은 전도도(6,000 S/cm)를 가지기때문에 유기태양전지로의 응용이 유용하다.
- [124] -방열 소재
- [125] 디지털 기기의 소형화 및 슬림화가 급속하게 진행되면서 전자 부품으로부터 발생하는 열 방출이 큰 문제가 되고 있다. 특히, 발광 다이오드(light emitting diode, LED) 조명 분야에서는 경량화된 방열소재의 개발이 크게 요구되고 있다. 현재 방열소재로 금속이 주로 사용되고 있으나 경량화 및 원가절감에서 한계성이 있다. 흑연으로부터 제조된 조각형태 판상흑연은 뛰어난 방열특성과 함께 경제성까지 확보 가능한 소재로서 기존의 금속방열 소재를 대체할 수 있는 방열소재로 이용할 수 있다.
- [126] -필름 포장재
- [127] 판상흑연은 2차원의 판상구조를 가지기 때문에 고분자에 분산시켜 복합체를 제조할 경우 분산된 판상흑연이 가스가 투과하는 것을 막는 장벽역할을 함으로써 가스투과도를 급격하게 감소시킨다. 또한 판상흑연을 분산시킬 경우 매우 적은 양을 분산시켜도 우수한 가스차단 특성을 나타내기 때문에 식품포장재 또는 산화반응이 일어나는 것을 막기 위한 전자제품 필름 포장재 등 가스차단성을 요하는 분야의 필름 포장재로 활용할 수도 있다.
- [128] -생체모방 응용소재

[129] 판상흑연의 전기적, 기계적, 열적 특성을 이용해 제작한 마이크로 액추에이터는 저전력에서도 큰 변위, 빠른 응답속도를 가지며 온도의 증가에 따라 변위도 상승하는 우수한 특성을 나타내고, 제조가 용이하므로 근육이나, 또는 여러 가지 생체모방 응용소자로서의 활용이 가능하다.

[130]

[131] 이처럼, 본 발명의 판상흑연 기반 고분자 복합체 및 이를 이용한 복합재료는 전자산업분야, 에너지 분야, 자동차/우주항공 산업분야 등의 영역에서 다양하게 이용될 수 있을 것이다.

[132]

발명의 실시를 위한 형태

[133] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[134]

[135] 실시예 1: 흑연(판상흑연)-실리콘(Si) 나노 융합체의 제조

[136] 한국특허 10-1330227에서 개시한 방법과 유사한 방법으로 나노규소-판상흑연 플레이크를 제조하였다.

[137] 흑연에 실리콘(Si)을 혼합기를 이용하여 10min 동안 혼합하여 원료 분말을 준비하고, 본 발명에 따른 제조공정이 처리되기 위한 고주파 열플라즈마 장치에는 센트럴 가스와 시스 가스로서 각각 30 lpm 및 50 lpm의 아르곤 가스를 주입하였다. 이후에 플라즈마 토치 전원으로 17 kW를 인가하여 고온의 열 플라즈마를 생성시킨 후 원료 분말을 주입하기 전 장비의 진공도를 500 torr로 유지하고, 플라즈마 발생 전극부의 분사노즐을 통해 흑연과 혼합된 원료분말을 고주파 열플라즈마 반응부 내부로 주입하였고, 그 내부에서는 흑연은 플라즈마에 의한 열적 손상 없이 지나고 실리콘(Si) 분말만이 선택적인 기화과정을 거쳐 나노분말로 결정화되어 흑연과 결합하였다.

[138] 이렇게 결합된 흑연과 실리콘(Si) 나노 융합체 분말은 사이클론부에서 분리되어 이송배관)을 통해 컬렉터의 필터에 흡착되었고, 필터에 흡착된 분말을 블로우 백 공정을 거쳐 수거부에서 포집되었다.

[139]

[140] 실시예 2: 도파민이 코팅된 판상흑연 및 폴리머 복합체

[141] **2-1. 판상 흑연에 도파민 코팅**

[142] TBS(Tris buffer solution, 100mM)에 10mM 농도의 도파민을 용해시키고, 상기 용액 1L에 Si이 융합된 판상 흑연 5g을 섞어 상온, 대기 상태에서 2시간 교반하였다. 도파민이 판상 흑연상의 Si과의 반응속도를 높이기 위하여 촉매(산화제)를 도파민 량의 10% 첨가하여 교반시켰다.

[143] 2시간 교반 후 여과(Filtering)를 통하여 미반응 물질을 제거하고, Di-water로 2회 세척 후 상온에서 건조하여 폴리도파민이 코팅된 판상흑연 융합제를 제조하였다. 이를 FT-IR 및 KPS 스펙트럼을 통해 확인하였다(도 1).

[144] Ni를 사용한 경우도 유사한 공정을 수행하여 도파민이 성공적으로 판상흑연 표면에 코팅되었음을 확인하였다(도 1 C).

[145]

[146] **2-2. 복합체 제조**

[147] 도파민이 코팅된 판상흑연(XG Science사 M50)과 폴리프로필렌을 이용한 나노복합체 제조를 위해, Internal Mixer(Free volume 125CC, Counter-rotation)를 이용하여 230°C에서 10분간 혼련을 하였다. 이 때 판상흑연은 복합체 전체에서 15wt%를 첨가하였으며, 분산향상을 위하여 PP-g-MAH를 첨가하여 판상흑연상의 도파민과 화학적 반응을 유도하였다.

[148]

[149] **실시예 3 : 다양한 특성 확인**

[150] 실시예 2에서처럼, 본 발명의 복합체를 제조하기 위해, 폴리프로필렌은 대한유화 1156 그라이드를 (MI:60 g/10min) 사용하였으며, 다양하게 기능화된 판상흑연과의 용융혼합법으로 판상 흑연 기반의 복합체를 제조하고, 이를 폴리프로필렌 수지 내에 분산시켜 판상 흑연 기반 복합재료(composite)를 제조하였다.

[151] 우선, 복합체의 다양한 특성들을 평가하였다.

[152]

[153] **3-1. Raman shift**

[154] 판상흑연, 판상흑연에 Ni 입자를 융합한 융합체, 이에 도파민을 처리한 경우에 대하여 각각 폴리프로필렌과 복합화 하였을때의 Raman shift 결과를 도 2에 도시하였다.

[155] 그 결과, 도 2에서 나타난 바와 같이 흑연의 특성 피크(G band peak)인 1578에서 M50의 G band peak가 나타났으며, Ni 융합화에 따른 융합체는 순수한 판상흑연의 피크보다 좀더 넓어지고, 오른쪽으로 시프트된 것을 볼 수 있었다.

[156] 이 때, 피크의 폭이 넓어진 것은 판상흑연에 니켈이 융합됨에 따라 판상흑 입자들의 분산도가 향상된 것을 의미하며, 피크가 오른쪽으로 시프트된 것은 판상흑연상의 니켈과 판상흑연간 상호작용(interaction)이 증가함을 의미한다.

[157] 본 실험에서, 특히 판상흑연에 니켈을 융합하고 여기에 도파민을 코팅한 경우는 판상 흑연의 특성 피크의 폭이 3배 이상 넓어지고, 피크의 위치가 5 이상 오른쪽으로 시프트(shift) 된 것을 볼 수 있었다.

[158] 이를 통해 도파민과 폴리프로필렌과 판상 흑연상의 화학적 결합에 의한 상호작용이 크게 향상되었고, 도파민 코팅에 따른 폴리프로필렌 복합체가 폴리프로필렌 내에서의 분산성이 극대화된 것을 알 수 있었다.

[159]

[160] **3-2. XRD 분석**

[161] 판상흑연 종류에 따른 폴리프로필렌과의 복합체에 대하여 판상흑연 간격을 분석하기 위한 XRD 결과를 도 3에 나타내었다.

[162] 그 결과, 판상흑연에 도파민을 코팅한 복합소재의 경우 폴리프로필렌과의 복합화에서 층간 간격이 현격하게 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 이는 판상 흑연 사이에 도파민이 코팅이 됨에 따라 판상흑연과 폴리프로필렌과의 접합계면에서의 공극이 최소화되어 나타난 결과로 판단된다.

[163]

[164] **3-3. 열전도도 특성**

[165] 도 4는 도파민 처리에 따른 판상 흑연 복합체로 제조한 복합재료의 열전도도 특성을 나타낸 것이다.

[166] 도 4에서 나타난 바와 같이, 순수한 판상흑연을 15% 첨가한 경우에는 수직 열전도도가 0.7 W/mK에 불과하였지만, 본 발명의 복합체를 사용한 경우는 도파민 처리에 의해 분산성이 향상되고, 판상흑연과 폴리프로필렌간 접합계면에서의 공극이 최소화됨에 따라 약 60% 정도 향상된 1.107 W/mK의 수직 열전도도를 나타내었다.

[167] 열전도도에 주된 영향을 주는 인자인 판상 흑연의 유효함량이 작았음에도 열전도도가 60% 가까이 향상된 것은, 판상흑연 상의 니켈(18%)과 도파민(0.5%)의 영향으로 판단되며, 이러한 효과 향상은 현저하다고 할 것이다.

[168] 또한, 열전도도 향상과 더불어 도파민이 처리된 판상흑연 복합체의 경우의 용융 흐름성이, 판상흑연만 첨가한 경우에 비해 50% 이상 향상된 결과를 나타내었다. 이는 향후 본 발명의 복합체를 이용한 복합소재를 이용하여 사출성형을 할 경우 제품의 생산성 향상과 물성향상을 동시에 가져올 수 있을 것이라고 예측되는, 매우 의미 있는 결과이다.

[169]

[170] **3-4. 분산도**

[171] 다양한 판상흑연 및 폴리프로필렌간 복합화를 통한 분산 정도를 보기 위한 SEM 이미지를 도 5에 도시하였다.

[172] 순수한 판상흑연의 경우는 흑연입자가 매우 큰 응집체 형태로 존재하지만 도파민을 처리한 판상흑연 복합체의 경우는 폴리프로필렌 매트릭스 내에 고른 분산상을 유지함을 볼 수 있었다. 이를 통해, 분산성 향상에 따라 열전도도 역시 향상될 것임을 예측할 수 있다.

[173]

[174] **3-5. 화학적결합 (FT-IR)**

[175] 판상흑연(M50)-Ni 융합체에 폴리도파민을 화학적 결합으로 코팅시킨 후, Ni에 결합된 폴리도파민과 고분자 폴리프로필렌간의 화학적 결합을 보여주는 FT-IR 결과를 도 6에 도시하였다.

[176] 그 결과, M50-Ni 융합체에 폴리도파민이 화학적 결합(1500 cm^{-1})으로 코팅되어

있었고, 상기 폴리도파민과 폴리프로필렌 사이에도 역시 화학적결합(1115, 667 cm^{-1})이 형성되어 있음을 확인되었다.

[177] 이러한 결과를 통해, 판상흑연-Ni 용합체 상의 폴리도파민이 폴리프로필렌과 화학적으로 결합함으로써, 추후 폴리프로필렌 매트릭스 내에 판상흑연이 고르게 분산될 수 있음을 알 수 있고, 나아가 열전도도도 크게 향상될 수 있음을 예측할 수 있었다.

[178]

[179] **3-6. 복합체의 용융지수 (MI, Capillary Rheometers)**

[180] 본 발명의 복합체에 대하여 용융지수를 평가하였다.

[181] 표 1

[Table 1]

시료	M50/PP	M50-Ni/PP	M50-Ni-DOPA/PP
MI(g/10min)	3.53	5.31	7.68

[182]

[183] 상기 표 1에 기재한 바와 같이, 본 발명의 판상흑연-Ni 용합체에 도파민을 처리한 경우(M50-Ni-DOPA/PP)가 순수한 판상흑연 및 PP의 복합체인 대조군의 경우(M50/PP)에 비해 두배 이상의 높은 용융 지수를 나타내었다.

[184] 또한, 도파민을 처리한 경우의 판상 흑연의 함유량이 대조군에 비해 20 wt% 감소하였고, 도파민과 PP간 화학적 결합에 의해 폴리프로필렌 체인의 배향방향으로 판상흑연이 배향됨에 따라 유동특성이 크게 향상 되었음을 확인하였다.

[185] 이러한 결과를 통해, 본 발명이 기존의 방열용 컴파운드가 가지고 있는 낮은 유동특성으로 사출성형이 불가능 했던 부분을 해결할 수 있을 것을 예측할 수 있었다. 그러므로, 이러한 높은 용융지수를 나타내는 본 발명의 복합체는 사출성형시 제품 생산량 및 제품 품질향상에 크게 기여할 것으로 시사된다.

[186]

[187] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명의 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

[188] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 원소, 또는 단계 또는 원소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 원소, 또는 단계 또는 원소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[189]

산업상 이용가능성

[190] 이와 같이, 본 발명은 표면에 나노입자가 고밀도로 결정화되어 있는 구조의 판상흑연 융합체를 카테콜아민(Catecholamine)으로 표면개질하여 고분자층을 결합시킨 복합체에 관한 것으로, 특히, 상기 복합체는 고분자 수지 내에 매우 고르고 균질하게 분산될 수 있으므로, 우수한 전도성, 열전도도 등의 물성을 가지는 판상 흑연 기반의 고분자 복합재료(composite)의 제조에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

[191]

[192]

청구범위

- [청구항 1] 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 판상흑연, 카테콜아민층 및 고분자층을 포함하는, 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 카테콜아민(Catecholamine)은 두께가 10~100nm로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 카테콜아민(Catecholamine)은 도파민 (dopamine), 도파민퀴논 (dopamine-quinone), 알파-메틸도파민 (alpha-methyldopamine), 노르에피네프린 (norepinephrine), 에피네프린(epinephrine), 알파-메틸도파 (alphamethyldopa), 드록시도파 (droxidopa), 인돌아민, 세로토닌 및 5-하이드록시도파민 (5-Hydroxydopamine)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 카테콜아민(Catecholamine)은 도파민(dopamine)인 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 결정화된 나노입자는 평균 입자 직경이 10 내지 500 nm이고, 판상흑연 전체에 대하여 5~50 wt%로 함유되어 있고, 10~70%인 표면적 범위(coverage)를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 나노입자는 Ni, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sn, In, Pt, Au, Mg 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 입자인 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 고분자는 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 고무(rubber)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 열경화성 수지는 에폭시계, 우레탄계, 멜라민계, 폴리이미드계 수지 등, 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트계, 폴리스티렌계, 폴리술폰계, 폴리염화비닐계, 폴리에테르계, 폴리아크릴레이트계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계,

셀룰로오스계, 폴리올레핀계, 폴리프로필렌계, 폴리카톤계, 폴리페닐계, 액정고분자계 수지 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 판상흑연 기반의 복합체(complex).

[청구항 10]

하기의 공정을 포함하는, 제1항의 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 제조하는 방법:

(i) 표면에 결정화된 나노입자가 고밀도로 화학결합을 이루고 있는 나노입자-판상흑연 융합체를 제조하는 단계,

(ii) 상기 나노입자-판상흑연 융합체를 카테콜아민으로 코팅하는 단계, 및

(iii) 고분자 수지 용액에 상기 카테콜아민-코팅된

나노입자-판상흑연 융합체를 첨가하여 카테콜아민과 고분자를 결합시키는 단계.

[청구항 11]

제10항에 있어서, (i)단계에서

상기 결정화된 나노입자는 평균 입자 직경이 10 내지 500 nm이고, 판상흑연 전체에 대하여 5~50 wt%로 함유되어 있고, 10~70%인 표면적 범위(coverage)를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

상기 나노입자는 Ni, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sn, In, Pt, Au, Mg 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 입자인 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 13]

제10항에 있어서, 상기 카테콜아민은 도파민(dopamine)인 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 14]

제10항에 있어서, (ii)단계에서

상기 코팅은 액상 제조법 (dip-coating) 또는 건식 플라즈마 중합법(plasma polymerization)으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 15]

제10항에 있어서, (iii)단계에서

상기 고분자 수지는 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 고무(rubber)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 16]

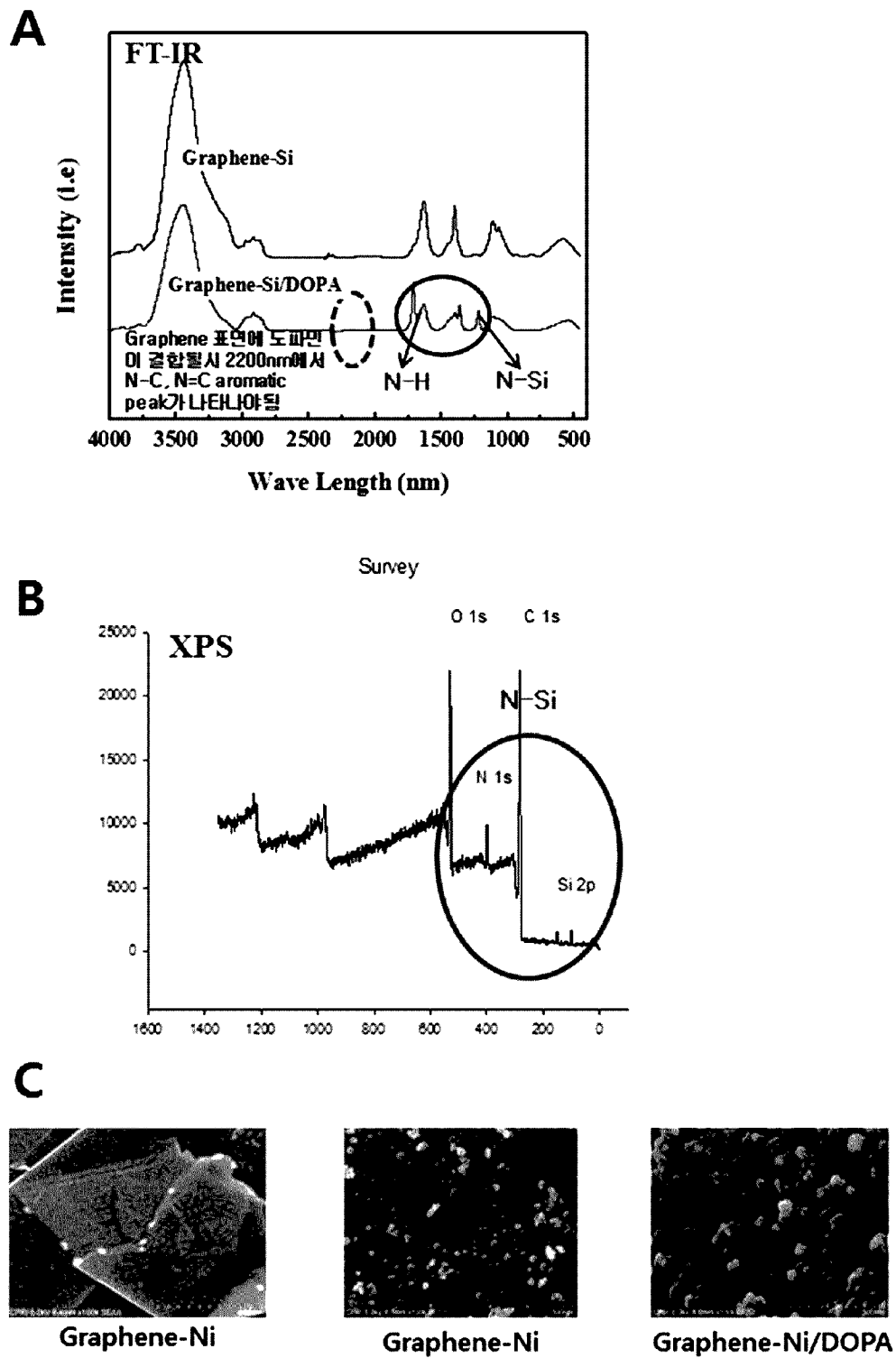
제15항에 있어서, 상기 열경화성 수지는 에폭시계, 우레탄계, 멜라민계, 폴리이미드계 수지 등, 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 17]

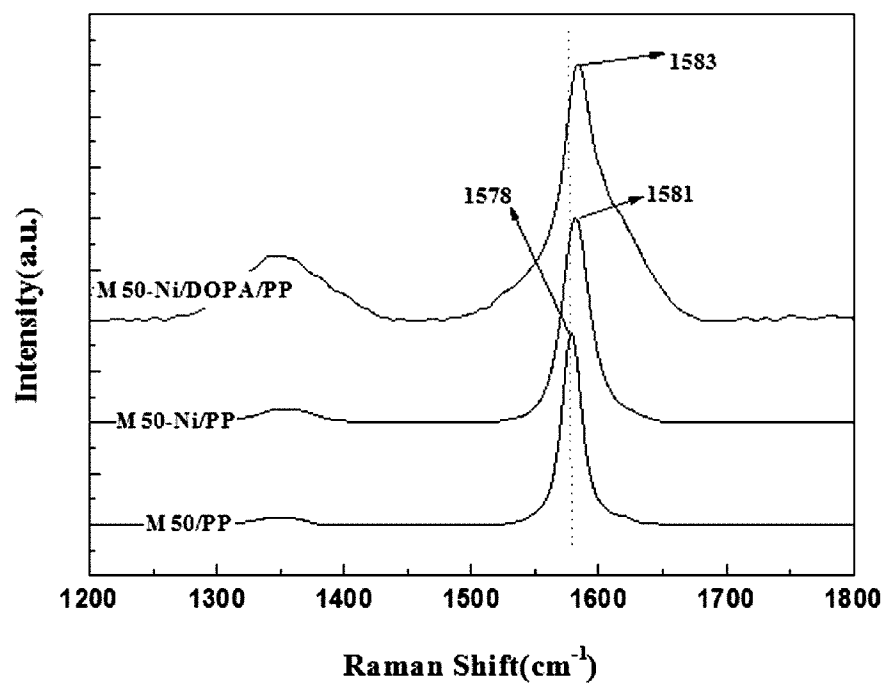
제15항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트계, 폴리스티렌계, 폴리술폰계, 폴리염화비닐계, 폴리에테르계, 폴리아크릴레이트계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계, 폴리프로필렌계, 폴리카톤계, 폴리페닐계, 액정고분자계 수지 및 이들의 혼합물로 구성된

- 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 18] 제10항에 있어서, (iii)단계는 in-situ 중합법(in-situ polymerization)과 용액 배합법(solution mixing) 및 용융 혼합법(Melt Mixing)으로 구성된 군에서 선택되는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 19] 제1항의 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 고분자 수지 내에 분산시키는 것을 포함하는, 고분자 복합재료(Composite) 제조방법.
- [청구항 20] 제19항에 있어서, 판상흑연 기반의 복합체(complex)를 구성하는 고분자와 분산에 사용하는 고분자 수지가 동일한 종류인 것을 특징으로 하는 고분자 복합재료(Composite) 제조방법.
- [청구항 21] 제20항에 있어서, 상기 고분자는 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 고무(rubber)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 22] 제19항의 방법으로 제조된 판상흑연 기반의 고분자 복합재료(Composite).

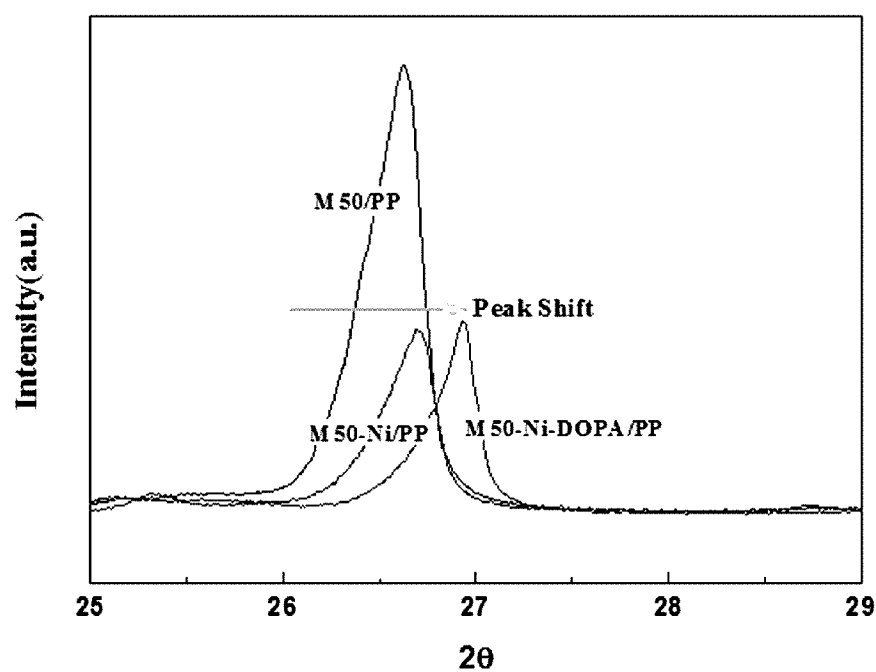
[Fig. 1]



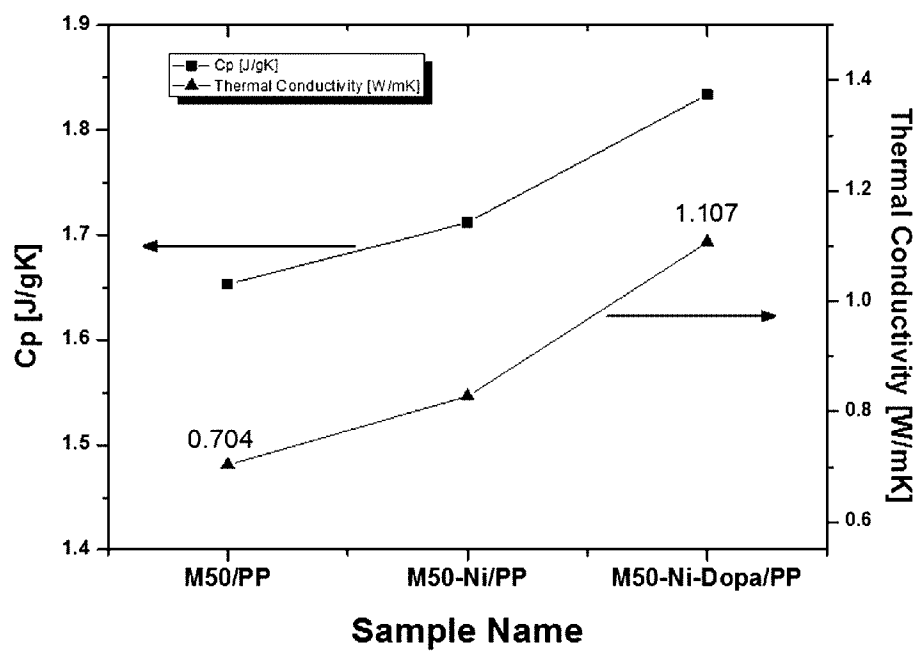
[Fig. 2]



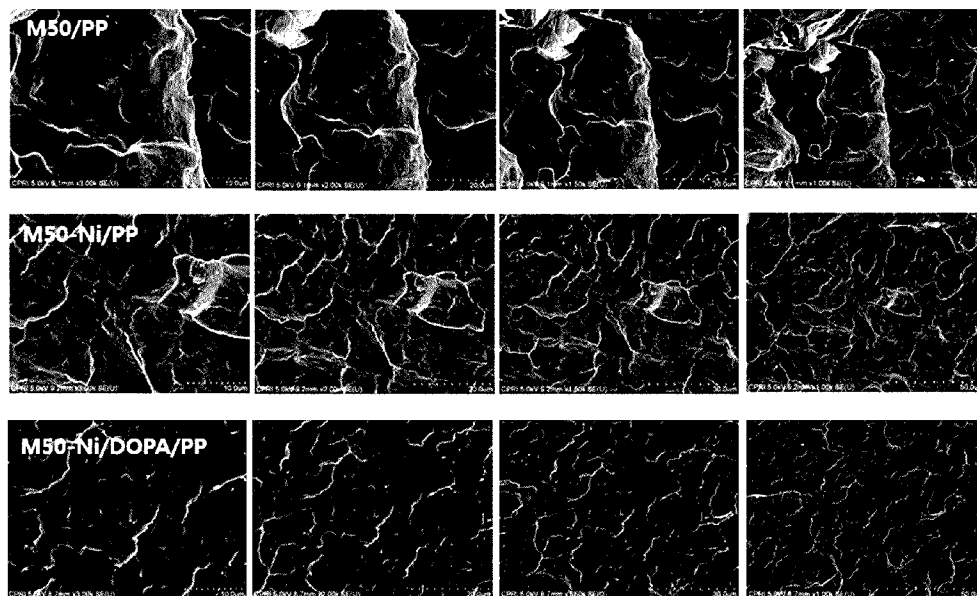
[Fig. 3]



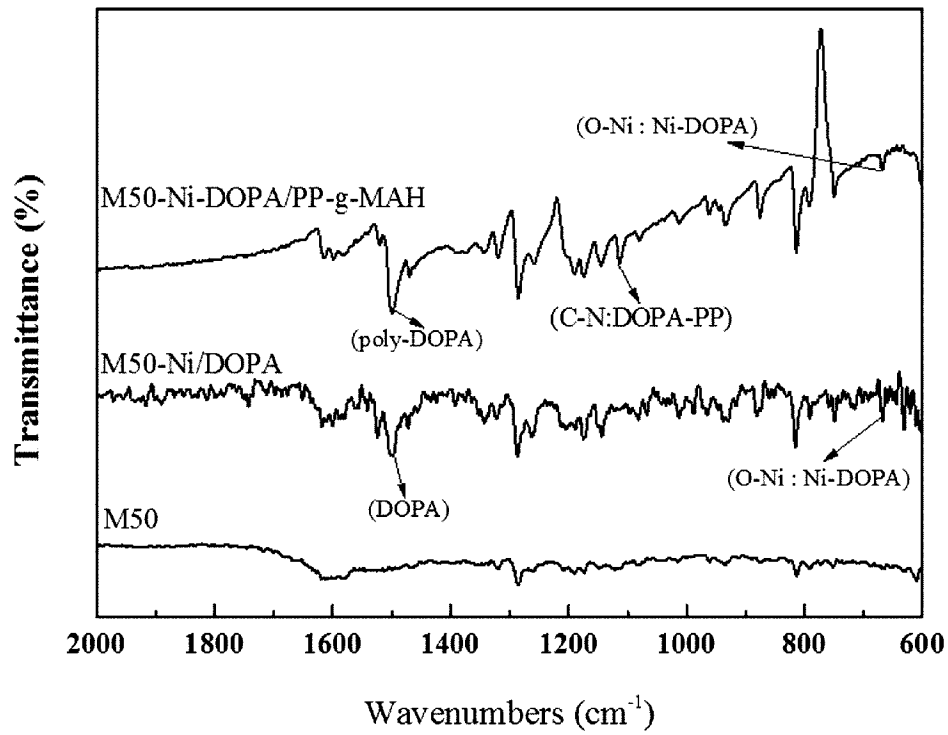
[Fig. 4]



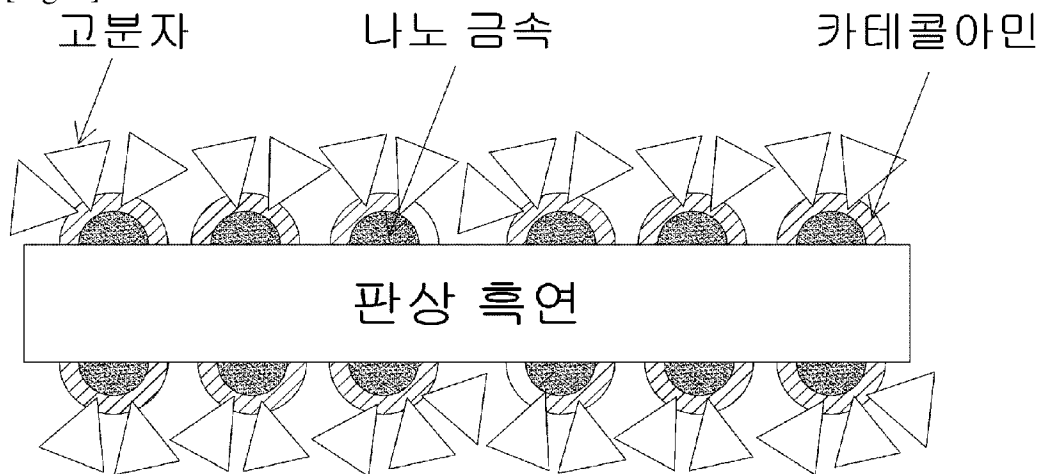
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/002812**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08K 9/04(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 5/16(2006.01)i, C08J 3/12(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 9/04; C01G 23/04; C09C 1/44; B82Y 40/00; H01B 1/24; H01B 1/04; C01B 31/02; C01B 31/04; C08K 3/04; A61K 33/24; C08K 5/16; C08J 3/12

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: flat graphite, graphene, catecholamine, dopamine, polymer, thermoplastic resin, thermosetting resin, complex, dispersibility

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0019232 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 26 February 2013 See claims 1-3 and 6; paragraphs [0034], [0045], [0062]-[0067].	1-22
Y	US 2011-0284805 A1 (SAMULSKI, E. T. et al.) 24 November 2011 See claims 11, 15 and 18; paragraphs [0079], [0080], [0087], [0088].	1-22
A	KR 10-2013-0031294 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 28 March 2013 See claim 1; paragraphs [0010], [0035]-[0039].	1-22
A	JP 2009-073784 A (TOTO LTD.) 09 April 2009 See claim 1 and paragraph [0041].	1-22
A	KR 10-1330227 B1 (CHEORWON PLASMA RESEARCH INSTITUTE) 18 November 2013 See claim 1.	1-22
A	KR 10-2013-0134446 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 10 December 2013 See claims 10 and 13.	1-22



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

15 JULY 2015 (15.07.2015)

Date of mailing of the international search report

16 JULY 2015 (16.07.2015)

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/KR2015/002812

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0019232 A	26/02/2013	NONE	
US 2011-0284805 A1	24/11/2011	NONE	
KR 10-2013-0031294 A	28/03/2013	CN 102933492 A	13/02/2013
		CN 103038163 A	10/04/2013
		EP 2578534 A1	10/04/2013
		EP 2578534 A8	05/06/2013
		JP 05637600 B2	10/12/2014
		JP 05700294 B2	15/04/2015
		JP 2012-162587 A	30/08/2012
		JP 2012-236753 A	06/12/2012
		JP 2012-236960 A	06/12/2012
		US 2013-0200311 A1	08/08/2013
		WO 2011-155486 A1	15/12/2011
		WO 2011-155487 A1	15/12/2011
JP 2009-073784 A	09/04/2009	NONE	
KR 10-1330227 B1	18/11/2013	NONE	
KR 10-2013-0134446 A	10/12/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 9/04(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 5/16(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류 기재)

C08K 9/04; C01G 23/04; C09C 1/44; B82Y 40/00; H01B 1/24; H01B 1/04; C01B 31/02; C01B 31/04; C08K 3/04; A61K 33/24; C08K 5/16; C08J 3/12

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: 판상흑연, 그래핀, 카테콜아민, 도파민, 고분자, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 복합체, 분산성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0019232 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2013.02.26 청구항 1-3 및 6; 단락 [0034], [0045], [0062]-[0067] 참조.	1-22
Y	US 2011-0284805 A1 (SAMULSKI, E. T. et al.) 2011.11.24 청구항 11, 15 및 18; 단락 [0079], [0080], [0087], [0088] 참조.	1-22
A	KR 10-2013-0031294 A (도요타 지도샤(주)) 2013.03.28 청구항 1; 단락 [0010], [0035]-[0039] 참조.	1-22
A	JP 2009-073784 A (TOTO LTD) 2009.04.09 청구항 1 및 단락 [0041] 참조.	1-22
A	KR 10-1330227 B1 (재단법인 철원플라즈마 산업기술연구원) 2013.11.18 청구항 1 참조.	1-22
A	KR 10-2013-0134446 A (한국생산기술연구원) 2013.12.10 청구항 10 및 13 참조.	1-22

☐ 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

2015년 07월 15일 (15.07.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 07월 16일 (16.07.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/002812

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0019232 A	2013/02/26	없음	
US 2011-0284805 A1	2011/11/24	없음	
KR 10-2013-0031294 A	2013/03/28	CN 102933492 A CN 103038163 A EP 2578534 A1 EP 2578534 A8 JP 05637600 B2 JP 05700294 B2 JP 2012-162587 A JP 2012-236753 A JP 2012-236960 A US 2013-0200311 A1 WO 2011-155486 A1 WO 2011-155487 A1	2013/02/13 2013/04/10 2013/04/10 2013/06/05 2014/12/10 2015/04/15 2012/08/30 2012/12/06 2012/12/06 2013/08/08 2011/12/15 2011/12/15
JP 2009-073784 A	2009/04/09	없음	
KR 10-1330227 B1	2013/11/18	없음	
KR 10-2013-0134446 A	2013/12/10	없음	