

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104446 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 31/02 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011752
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 28일 (28.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0156329 2012년 12월 28일 (28.12.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 유혜진 (YOO, Hye-Jin); 545-711 전라남도 광양시 금호동 700번지 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김중규 (KIM, Joong-Kyu); 545-711 전라남도 광양시 금호동 700번지 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 정용균 (JUNG, Yong-Gyun); 545-711 전라남도 광양시 금호동 700번지 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김종상 (KIM, Jong-Sang); 545-711 전라남도 광양시 금호동 700번지 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 135-971 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

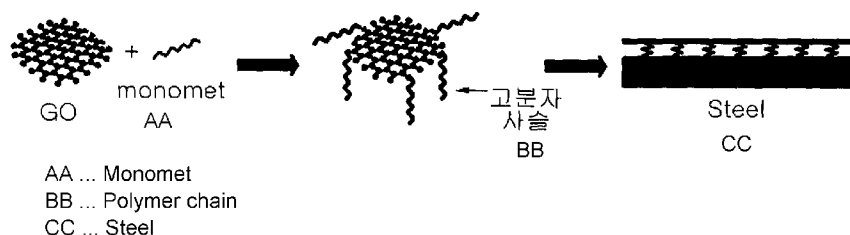
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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: GRAPHENE OXIDE, GRAPHENE-POLYMER COMPOSITE, COATING LIQUID CONTAINING SAID GRAPHENE-POLYMER COMPOSITE, STEEL SHEET COATED WITH GRAPHENE-POLYMER COMPOSITE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화그래핀, 그래핀-고분자 복합체, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판 및 이들의 제조방법



(57) Abstract: Provided are a graphene oxide, a graphene-polymer composite, a coating liquid containing said graphene-polymer composite, a steel sheet coated with said graphene-polymer composite, and a method for manufacturing same. According to the present invention, a steel sheet is provided, in which graphenes can be directly coated to a base steel sheet without using a separate binder and said graphenes can be located on a coating layer, thus properties of the graphenes can be efficiently exhibited.

(57) 요약서: 산화그래핀, 그래핀-고분자 복합체, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판 및 이들의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 별도의 바인더 없이 소지강판에 그래핀을 바로 코팅할 수 있으며, 그래핀을 코팅층의 상부에 위치시킴으로써 그래핀의 특성을 효율적으로 발현할 수 있는 강판을 제공할 수 있다.



WO 2014/104446 A1

【명세서】**【발명의 명칭】**

산화그래핀, 그래핀-고분자 복합체, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판 및 이들의 제조방법

【기술분야】

본 발명은 산화그래핀, 그래핀-고분자 복합체, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

그래핀은 탄소 원자층이 육각형의 격자점 평면에 꼭 들어찬 2차원 탄소 원자면 구조를 가지고 있다. 그래핀은 인장강도가 강철보다 311배 더 강하고, 전자 이동도는 실리콘보다 1,000배 더 빠르며, 열전도도는 구리보다 10배 이상 우수하고, 빛의 98%를 통과시킬 정도로 투명하며, 휘거나 늘려도 특성이 유지되는 성질을 가지고 있다. 이러한, 특성으로 인하여 나노소재, 잉크, 배리어 소재, 방열소재, 초경량 소재, 에너지 전극 소재, 차세대 반도체, 투명전극 등에 널리 활용되어질 수 있다.

그래핀을 강판에 코팅하게 되면 강판의 표면에 내식성, 방열성, 전도성, 밀착성, 강도, 가공성 등을 확보하여 다양한 분야로 강판을 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

그래핀을 손쉽게 대면적으로 기재에 코팅하기 위해서 용액공정이 널리 이용되고 있다. 특허문헌 1 및 특허문헌 2에서 개시하는 바와 같이, 용액공정의 경우 기재와의 밀착력 확보를 위하여 별도의 바인더가 필수적이다.

상기와 같이 바인더를 사용할 경우에는 통상은 그래핀, 분산제, 바인더 등을 단순 혼합하여 사용하는 경우가 일반적이다.

그런데, 이러한 종래의 방법을 이용할 경우에는 단순히 바인더와 그래핀을 혼합하는 경우에 지나지 않으므로 그래핀의 분산 안정성에 문제가 있을 수 있다. 따라서, 별도로 그래핀이 잘 분산되면서 충분한 결합력을 가지는 바인더를 선정하여야 한다는 문제가 있다. 또한, 충분한 분산효과를 얻기 위해서는 코팅 조성물의 물성에는 악영향을 끼치지 않는 분산제를 적절히 선택하여야 한다는 문제도 있을 수 있다. 또한, 그래핀이 바인더에 잘 분산되도록 하기 위하여 그래핀에 작용기를 붙여 산화그래핀을 만드는 경우도 있으나, 이는 분산 용액을 만들고 코팅한 이후에 다시 고온에서의 환원 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다.

뿐만 아니라, 그래핀과 바인더를 단순 혼합할 경우에는 바인더와 그래핀이 특별한 방향성 없이 배치되기 때문에 강판 표면에 코팅하고 난 이후에도 그래핀 층보다는 바인더 층이 외곽에 위치함으로써 표면에서 그래핀을 특성을 충분히 발휘하지 못하는 문제점 등이 있을 수 있다.

[특허문헌]

(특허문헌 1) 일본 특허공개번호 제2011-510905호

(특허문헌 1) 한국 특허공개번호 제2011-0016287호

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 일 측면은 별도의 바인더 수지 없이도 기재와 밀착력을 확보할 수 있고, 코팅층의 상부에서 그래핀이 효율적으로 특성을 발현할 수 있는 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판 및 그의 제조방법을 제시하고자 한다.

그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

【기술적 해결방법】

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, 입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500 m^2/g 인 그래핀의 가장자리에 그래핀 중량대비 0~5%(0% 제외)의 작용기가 치환되어 있는 산화그래핀을 제공한다.

본 발명의 다른 측면은, 입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500 m^2/g 인 그래핀의 가장자리에 고분자가 그래프팅되어 있으며,

상기 그래핀은 상기 고분자의 중량 대비 0.1~1%인 것인, 그래핀-고분자 복합체를 제공한다.

본 발명의 또 다른 측면은, 입자직경이 1~40 μ m, 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 고분자가 그래프팅되어 있고, 상기 그래핀은 상기 고분자의 중량 대비 0.1~1%인 그래핀-고분자 복합체를 포함하는, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액을 제공한다.

본 발명의 또 다른 측면은, 소지강판; 및 상기 소지강판 상에 형성된 그래핀-고분자 복합체의 도막을 포함하며, 상기 그래핀은 입자직경이 1~40 μ m, 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판을 제공한다.

본 발명의 또 다른 측면은, 흑연과 박리보조제를 혼합하여 박리된 흑연을 제조하는 단계; 상기 박리된 흑연을 열처리하는 단계; 상기 박리된 흑연에 작용기를 도입하는 단계; 및 마이크로웨이브 또는 초음파를 처리하여 재차 박리하는 단계를 포함하며, 상기 박리보조제는 알칼리 금속류, 산(acid)류, 및 극성용매류 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것인, 산화그래핀의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 또 다른 측면은, 그래핀의 가장자리에 작용기가 치환되어 있는

산화그래핀 및 용매를 혼합하는 단계; 모노머 및 고분자 중 1종 이상을 추가로 혼합하는 단계; 및 100~300℃에서 반응시켜 상기 작용기에 상기 모노머 및 고분자 중 1종 이상을 부착하는 단계를 포함하며, 상기 그래핀은 입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500 m^2/g 인, 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 방법을 제공한다.

【유리한 효과】

본 발명에 따르면, 별도의 바인더 없이 강판에 그래핀을 바로 코팅할 수 있으며, 그래핀을 코팅층의 상부에 위치시킴으로써 그래핀의 특성을 효율적으로 발현할 수 있는 강판을 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판의 제조공정도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 폴리에스터 체인이 그래프팅된 그래핀-고분자 복합체의 구조다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른, 내식성 평가 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른, 밀착성 평가 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른, 분산안정성 평가 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방열성 평가를 위한 장치 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 산화그래핀의 IR 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판의

도막 상부의 구조를 분석한 라만 스펙트럼이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 산화그래핀, 그래핀-고분자 복합체, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판 및 그의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다.

본 발명의 발명자들은 바인더 선정의 제약이 없을 뿐만 아니라, 그래핀을 강판 표면에 코팅할 때 그래핀이 외곽(즉, 강판의 상부)에 위치하도록 함으로써 그래핀이 가지는 고유특성을 보다 효과적으로 이용하기 위해서는 그래핀과 바인더를 단순히 혼합하는 것이 아니라, 그래핀을 고분자와 함께 복합체화시키는 것이 바람직하다는 것을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

즉, 본 발명의 일 측면은, 소지강판; 및 상기 소지강판 상에 형성된 그래핀-고분자 복합체의 도막을 포함하며, 상기 그래핀은 입자직경이 $1\sim 40\mu\text{m}$, 입자 두께는 30nm 이하(0nm 제외), 표면적은 $40\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 인, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판을 제공한다.

본 발명의 코팅 강판은 그래핀-고분자 복합체가 강판 위에 도막을 형성한 것으로서, 그래핀이 도막의 상부에 위치함으로써 그래핀의 특성인 방열성,

전기전도도를 확보할 수 있으며, 고분자로 인하여 소지강판과의 밀착성, 가교 및 경화효율 증대, 가공성을 함께 확보할 수 있도록 한다.

산화그래핀의 작용기를 이용하여 고분자를 그래프팅시켜 그래핀-고분자 복합체를 생성한다.

본 발명에서 그래핀-고분자 복합체라 함은 다음에서 보다 상세하게 설명하듯이 그래핀에 작용기를 부여한 후 작용기와 고분자를 결합시켜 얻은 것으로서 상기 고분자는 강판에 부착되기 유리한 바인더의 역할을 한다. 이와 같은 형태의 복합체를 이용할 경우 결합력을 가지는 고분자가 우선적으로 강판쪽으로 배열되어 결합하기 때문에 그래핀 부분은 자연적으로 강판의 상부(외곽)로 배치될 가능성이 높아지는 것이다. 이때, 그래핀에 붙어있는 작용기에 고분자가 직접 결합될 수도 있고, 단량체가 고분자로 성장하면서 그래핀의 에지에 붙어있는 작용기에 결합될 수도 있다.

사용 가능한 소지강판으로서, 냉연강판; 아연도금강판; 아연계 전기도금강판; 용융아연도금강판; 알루미늄도금강판; 도금층에 코발트, 몰리브덴, 텅스텐, 니켈, 티탄, 알루미늄, 망간, 철 마그네슘, 주석, 동 또는 이들의 혼합물인 불순물 또는 이종금속을 함유한 도금강판; 실리콘, 동 마그네슘, 철, 망간, 티탄, 아연 또는 이들의 혼합물을 첨가한 알루미늄 합금판; 인산염이 도포된 아연도금강판; 냉연강판; 또는 열연강판 등을 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.

상기 도막의 두께는 1~20 μ m인 것이 소재와의 밀착력 확보 및 가공성 확보 측면에서 바람직하다.

도 1을 참조하면서, 본 발명의 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판을 제조하는 방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액을 준비한다. 그래핀-고분자 복합 및 이를 함유하는 코팅액은 다음 과정을 통하여 준비될 수 있다.

우선, 작용기가 부착된 산화그래핀을 준비한다.

기존의 산화그래핀 제조방법은 산처리 방법을 적용하여 밀면(basal plane)과 에지(edge) 전체에 작용기를 생성하는 방법을 주로 사용하였다. 구체적으로 그래핀에 H_2SO_4 , $K_2S_2O_8$, PO_5 , $NaNO_3$, $KMnO_4$ 와 같은 산을 복합적으로 처리하여 그래핀을 산화시켜왔다.

그러나, 이러한 방법을 사용하게 되면 에지에 부착되는 작용기의 수를 제어할 수 없고, 추후 공정에서 작용기를 통해 그래프팅되는 고분자 사슬의 수가 너무 많아지게 되어 그래핀을 포함하는 코팅강판에 구조적 결함이 발생할 우려가 있다. 이에, 본 발명에서는 흑연에서 그래핀을 박리하는 공정에서 작용기를 도입하는 방법을 채용하기로 한다. 흑연의 에지면을 선택적으로 관능화시켜 박리성이 탁월하고 분산성이 개선되며, 구조적 결함을 억제하여 우수한 그래핀 물성을 발현코자 한다.

본 발명의 산화그래핀 제조방법을 구체적으로 살펴보기로 한다.

흑연과 박리보조제를 혼합하여 박리된 흑연을 제조한다. 이때, 상기 박리보조제는 알칼리 금속류, 산(acid)류, 및 극성용매류 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속류에는 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 등의 이온 또는 이들이 포함된 화합물을 의미할 수 있다. 상기 산(acid)류에는 황산, 염산, 질산, 과망간산칼륨 등이 사용될 수 있다. 상기 극성용매류에는 물, 알코올, 카르복시산, 아세톤, THF(tetrahydrofuran), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), HMPA(hexamethyl phosphoramide), NMP(n-Methyl Pyrrolidone), 아세토니트릴 등이 포함될 수 있다.

상기 박리된 흑연을 열처리하고 나서, 상기 박리된 흑연에 작용기를 도입한다. 이어서, 마이크로웨이브 또는 초음파를 처리하여 재차 박리하는 과정을 거친다. 그래핀 또는 박리된 흑연은 가장자리의 탄소원자가 공유결합을 통해 카르복시기(-COOH), 카르보닐기(-CO-)와 같은 작용기가 부여될 수 있다. 작용기를 도입한 후 마이크로웨이브를 조사하거나 초음파처리하여 2 차 박리과정을 거치는데, 2 단계의 박리를 통해 보다 얇은 그래핀을 제조할 수 있으며, 특히 에지 부분에 작용기가 부착된 산화그래핀을 얻을 수 있다.

상기 산화그래핀에는 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 카르보닐기(-CO-), 아미노기(-NH₂), 하이드로퍼옥시기(-OOH), 퍼옥시기(-OO-), 티올기(-SH), 이소시아네이트기(-NCO) 등의 작용기가 부착될 수 있다.

고분자 사슬을 그래프팅하기에 적절한 산화그래핀은 입자직경이 1~40 μ m, 입자

두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 그래핀 중량대비 0~5%(0% 제외)의 작용기가 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 조건을 만족하는 산화그래핀은 비표면적 증가에 따라 박리도가 증가하여 그래핀의 에지에 부착되는 작용기의 수를 최소로 제어할 수 있기 때문이다.

또한, 그래핀 에지에 부착되는 작용기의 함량은 그래핀 중량 대비 5%이하인 것이 바람직하다. 5%를 초과하면 그래프팅되는 고분자 사슬의 수가 너무 많아지고 고분자가 그래프팅되지 않은 부분에서 구조적 결함이 발생할 수 있기 때문이다.

이어서, 상기 산화그래핀에 고분자를 그래프팅시켜 그래핀-고분자 복합체를 형성한다.

산화그래핀에 부착된 작용기를 이용하여 고분자를 그래프팅하기 위해서는 산화그래핀, 모노머, 용매를 혼합하고 250~300℃에서 반응시켜 그래프팅한다. 추가적으로 반응을 촉진하기 위하여 촉매를 사용할 수도 있다. 이때 모노머는 산화그래핀 대비 0.1~1 중량%를 사용할 수 있으며, 모노머와 용매는 그래프팅하고자 하는 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있다. 사용가능한 용매로는 구체적으로 아세톤, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 에틸렌 글리콜, DMSO, DMF, NMP, THF 등이 있다.

상기 그래핀-고분자 복합체는 입자직경이 1~40μm, 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 고분자가 그래프팅되어 있는 형태로서, 상기 그래핀은 상기 고분자의 중량 대비 0.1~1%인 것이 바람직하다. 0.1% 미만이면, 고분자 사슬의 함량이 너무 많아 코팅층 상부에 그래핀을 띄우기 어렵고 고분자 사슬 전체에 그래핀이 분포하여 바인더를 혼합한 것과 유사한 상

태가 되며, 1% 초과이면 고분자 사슬의 함량이 너무 작아 그래핀이 강판과 접착력을 가질 수 없다.

이때, 촉매, 개시제 등을 첨가하여 질소 분위기 하에서 열처리하여 반응을 진행할 수 있다.

상기 고분자는 폴리에스테르계 수지, 불소계 수지, 염화비닐 수지, 에폭시계 수지 및 아크릴계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 고분자는 상기 산화그래핀에 부착된 작용기와 결합함으로써 그래프팅된다. 고분자가 그래프팅된 산화그래핀의 일례가 도 2에 도시되어 있다. 여기서는 폴리에스테르계 고분자가 그래프팅된 것으로 보이며 폴리에스테르 사슬과 말단에 -OH 작용기를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

이와 같은 고분자 사슬은 바인더 역할을 하므로 소지강판과 결합하여 밀착력을 확보할 수 있다. 소지강판과의 밀착력을 가질 수 있는 것은 말단에 -COOH, 혹은 -OH 작용기를 가지기 때문인데, 이러한 고분자의 예로는 폴리에스테르, 수분산성 우레탄, 에폭시, 에폭시-포스페이트, 아크릴계 또는 비닐계 단량체로 변성된 에폭시-포스페이트, 비닐계 및 아크릴계 또는 비닐계 단량체로 변성된 아크릴-우레탄 등이 있다. 따라서, 별도의 바인더가 필요하지 않지만, 경화방법에 따라서 다른 바인더를 첨가할 수도 있다.

바인딩 기능 이외에도 고분자 사슬 도입으로 특정한 물성을 확보할 수 있는데,

폴리우레탄 및 폴리에스테르의 경우는 가공성을, 에폭시의 경우는 경도를, 폴리비닐리덴플루오라이드는 기계적/전기적 특성 및 전도성을 향상시키는 기능을 한다.

코팅 강판의 물성에 영향을 미치는 인자로서 고분자의 종류뿐만 아니라, 분자량, 유리전이온도, 고분자 사슬의 중합도, 고분자 사슬의 구조, 고분자 사슬의 함량 등을 들 수 있다.

가령, 우수한 연신성 및 가공성을 나타내도록 고분자량의 폴리에스테르 수지를 사용할 수 있다. 폴리에스테르 수지는 지방족으로 이루어진 분자구조를 가지므로 저점도 및 고연신성을 나타낸다. 상기 폴리에스테르 수지로는 수평균 분자량이 5,000 내지 20,000, 바람직하게는 5,500 내지 15,000, 보다 바람직하게는 6,000 내지 12,000인 것이 좋다. 수평균 분자량이 5,000 미만이면 가공성이 저하되는 문제가 있으며, 수평균 분자량이 20,000을 초과하면 내약품성 및 광택저하의 문제가 있다.

또한, 에폭시의 수지로는 수평균 분자량이 900 내지 7,000인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 900미만이면 강판에 코팅시 경화속도가 느리고 내수성이 불량해지는 문제가 있고, 7,000 초과하면 변성 반응에 의한 수용화가 어려워 내식성이 열위되는 문제가 있다.

다만, 통상적으로 수지는 수평균 분자량이 클수록 분자들의 유연성이 증가하여

심가공시 수지 연신이 쉬우므로 내도막크랙성 측면에서 유리하다.

유리전이온도의 경우는 5°C 이상이어야 그래핀이 코팅되었을 때 우수한 경도 확보가 가능하고, 30°C 이하여야 가공성 저하를 방지할 수 있으므로, $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 인 것이 적당하다.

고분자 사슬의 중합도의 경우, 너무 낮으면 미반응 모노머가 잔류하여 고분자 사슬이 충분히 그래프팅될 수 없고, 고분자 사슬의 길이가 너무 짧아 그래핀을 충분히 코팅층 상부로 띄울 수 없어서 강판과의 밀착력이 저하된다. 또한, 너무 높으면, 고분자 사슬의 길이가 너무 길어 강판과 그래핀층 사이의 간격이 넓어져 전도성 및 방열성 등의 전기적/열적 특성이 열위하고, 고분자 사슬이 그래핀층 위에 일부 존재하여 코팅층 상부에 그래핀만 존재할 수 없어 효율적으로 그래핀 특성을 발휘할 수 없다.

따라서, 폴리에스테르 수지의 수산가는 $5 \sim 20 \text{ mgKOH/g}$, 폴리우레탄의 NCO/OH 당량비는 $1 \sim 3$, 에폭시의 당량은 $450 \sim 3,500$ 로 제어하는 것이 바람직하다.

고분자 사슬의 구조는 선형(linear) 구조가 가지형(branch) 구조보다 가공성이 우수하다.

따라서, 그래핀산화물에 부착되어 있는 다양한 작용기를 이용하여 원하는 물성의 고분자 사슬을 결합시킴으로써 구조적으로 안정한 그래핀-고분자 복합체 형성할 수 있다. 고분자 사슬은 소지강판과의 바인딩 성질이 있어서 아래쪽으로

위치하게 되어 소지강판과의 밀착성뿐만 아니라 고분자의 특성인 유연성을 최대한 발휘하게 되고, 그래핀은 반대로 코팅층 상부로 유도되어 강판의 표면에서 그래핀 특성을 최대한 발휘하게 한다.

이러한 고분자 사슬은 유기 용제에 쉽게 분산되므로 분산안정성이 또한 우수하다. 또한, 고분자 사슬 말단의 작용기는 가교반응 및 경화반응에 참여하여 밀착력 확보는 물론 경화효율을 증대시키기도 한다.

이렇게 준비된 그래핀-고분자 복합체에 고분자 수지, 경화제, 촉매, 용매를 혼합하여 코팅액을 제조한다.

경화제로는 기존 멜라민계 경화제를 사용하여도 무방하나, 대신 우레탄계 경화제를 사용함으로써 밀착력을 향상시킬 수 있다. 상기 우레탄계 경화제로는 MEKO-HDI((methylethyl ketoxime blocked hexamethylene diisocyanate) 트라이머 (trimer), MEKO-IPDI(methylethyl ketoxime blocked isophorone diisocyanate) 트라이머, DMP-HDI(3,5-Dimethyl Pyrazole blocked hexamethylene diisocyanate) 트라이머, DMP-IPDI(3,5-Dimethyl Pyrazole blocked isophorone diisocyanate) 트라이머로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이 바람직하나, 이에 한정되지 않으며, 구체적으로 Bayer사의 Desmodur BL3175, Desmodur BL4265, Desmodur PL350 및 Bexenden사의 Trixene BI7984, Trixene BI7982, Trixene BI7951 등이 사용될 수 있다.

상기 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액을 소지강판에 도포하여 건조하면, 그래핀-고분자 복합체의 도막이 형성된 강판을 얻을 수 있다.

건조 방식으로는 열풍가열 방식, 유도가열 방식 등을 사용할 수 있다. 열풍가열 방식인 경우 80~340℃에서 3~50초 동안 건조하고, 유도가열 방식인 경우, 주파수 범위 5~50MHz, 전력 3~15KW으로 2~30초 동안 건조한다. 이때, 바람직한 건조 온도는 PMT(Peak metal temperature): 100~300℃이다.

상기 그래핀-고분자 복합체의 도막은 도막 전체 중량 대비 0~5중량%(0중량% 제외)의 그래핀을 포함하며, 상기 그래핀-고분자 복합체의 도막에 함유된 그래핀의 90중량%이상이 도막의 두께방향으로 상부 50% 이내에 위치하는 것이 바람직하다. 이를 통해 강판의 표면층에서 그래핀의 특성을 발휘할 수 있게 된다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이며 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

1. 산화그래핀의 준비

흑연과 황산을 혼합한 후 교반하였다. 얻어진 박리된 흑연을 열처리한 후 작용기를 도입하였다. 마이크로웨이브를 조사하여 그래핀의 에지에 작용기가 부착된 산화그래핀을 얻었다. 도 7을 통해 확인할 수 있는 바와 같이 그래핀의

에지 부분에 작용기가 부착되어 있음을 보여주는 IR 스펙트럼을 얻었다.

상기 산화그래핀의 입자직경, 입자 두께, 표면적을 측정한 결과, 입자직경이 $10\mu\text{m}$, 입자 두께는 7nm , 표면적은 $600\text{m}^2/\text{g}$ 로 측정되었다.

2. 그래핀-고분자 복합체 제조

네오펜틸글리콜(NPG):에틸렌글리콜(EG):프탈릭안하이드라이드(PhAn):아디프산(AA)=1.5:1.5:1:1의 몰비로 배합하여 모노머를 준비하고, 산화그래핀은 모노머 대비 0.5중량%, 에스테르화 촉매로서 부틸클로로틴 디하이드록사이드는 모노머 대비 0.05중량%, 용매로서 부틸 아세테이트를 혼합하고 280°C 에서 그래프팅을 통하여 그래핀-폴리에스테르 복합체를 제조하였다.

3. 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액의 제조

합성된 그래핀-폴리에스테르 복합체, 경화제로서 블록화된 이소시아네이트(Blocked isocyanate, Trixene BI 7982, Baxenden Chemicals Ltd), 촉매(DBTDL; Dibutyl Tin Dulaurate), 용매로서 프로필렌 글리콜 에테르 아세테이트(propylene glycol ether acetate)를 각각 표 1의 조성으로 혼합하여 그래핀-폴리에스테르 복합체 함유 코팅액(G005, G010, G015)을 제조하였다. 이때 그래핀-폴리에스테르 복합체 내에 포함된 그래핀의 함량은 세 경우에 각각 5중량%, 10중량%, 15중량%이다. 또한, 합성된 그래핀-폴리에스테르 복합체의 첨가량은 G005, G010, G015 각각에 대하여 30g씩 넣었다.

비교를 위하여 그래핀-폴리에스테르 복합체가 함유되지 않은 'G000' 용액도 준비하였다. 'G000' 용액에서는 상업용 폴리에스테르 수지(CRF00167, KCC) 25g,

그래핀 5g, 경화제로서 블록화된 이소시아네이트(Blocked isocyanate, Trixene BI 7982, Baxenden Chemicals Ltd), 촉매(DBTDL; Dibutyl Tin Dulaurate), 용매로서 프로필렌 글리콜 에테르 아세테이트(propylene glycol ether acetate)를 각각 표 1의 조성으로 혼합하여 그래핀-폴리에스테르 분산용액(G000)을 제조하였다.

【표 1】

구분	폴리에스테르 수지 (g)	그래핀-폴리에스테르 복합체 내에 포함된 그래핀의 함량 (중량%)	경화제 (g)	촉매 (g)	용매 (g)
G000	25	-	4.7	0.01	10
G005	0	5	4.7	0.01	10
G010	0	10	4.7	0.01	10
G015	0	15	4.7	0.01	10

4. 코팅 강판의 제조

상기 제조된 그래핀-폴리에스테르 복합체 함유 코팅액 및 그래핀-고분자 분산용액을 아연도금(G.I)강판 표면에 #3 바 코터(Bar coater)로 각각 코팅한 뒤 PMT으로 250℃에서 40초 동안 건조하여 10 μ m의 도막을 형성하였다.

5. 코팅강판의 물성 분석

각각의 코팅강판에 대하여 내식성, 밀착성, 분산안정성, 경화효율, 방열성, 전기전도도를 측정하였다. 또한, 라만스펙트럼을 통하여 본 발명에 따른 코팅강판의 도막 상부에 구조적 결함이 없이 그래핀 성분이 잘 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

(1) 내식성

코팅된 시편을 35℃, 95%의 습도에서 5%의 식염수를 연속분무하여 72 시간 후 발청정도를 평가하였다.

그래핀-고분자 분산용액(G000)으로 코팅한 강판(도 3(b))의 경우 적청발생이 심하나, 본 발명의 그래핀-폴리에스테르 복합체 함유 코팅액(G010)으로 코팅한 강판(도 3(a))은 표면이 깨끗함을 알 수 있다.

(2) 밀착성

코팅된 시편을 가로 및 세로 길이가 1mm가 되도록 커터로 커팅하여 100개를 만들고, 3M 테이프를 붙인 뒤 떼어내어 도막의 부착 정도를 평가하였다.

본 발명의 그래핀-폴리에스테르 복합체 함유 코팅액(G010)으로 코팅한 강판(도 4(a))의 밀착성이 그래핀-고분자 분산용액(G000)으로 코팅한 강판(도 4(b))에 비해 양호하게 나타난다.

(3) 분산안정성

본 발명의 농도별 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액(G010)과 그래핀-고분자 분산용액(G000)을 제조 후 유리용기에 1개월 방치한 후의 상태를 비교한 결과로도 5에 나타내었다. 그래핀과 고분자를 단순 블렌딩한 경우(도 5(b)) 그래핀이 유기용제와 분리된 것을 확인할 수 있었으며, 본 발명의 코팅액의 경우(도 5(a))는 물로 희석배율을 달리하면서 분산성을 측정하였으나, 모든 경우에 용제와의 분리됨이 없이 분산성이 우수함을 확인할 수 있었다.

(4) 경화효율

경화효율은 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액(G010)과 그래핀-고분자 분산용액(G000)을 각각 최고강판온도 (Peak Metal Temperature: PMT)를 각각 달리하여 코팅한 뒤 코팅층과 소재와의 밀착성을 테스트하여 경화효율을 평가하였다.

밀착성은 가공부와 평판 두 가지에 대해 모두 평가하였다. 표면처리된 강판의 표면에 크로스컷 가이드(Cross cut guide)를 이용하여, 날카로운 칼로 가로 세로의 격자 형태로 100개의 칸을 1mm 간격으로 긋고, 격자로 그어진 부분을 Erichsen tester를 이용하여 6mm 높이로 밀어 올리고, 밀어 올린 부위에 스카치테이프(Ichiban사 NB-1)를 부착한 후 떼어내어 떨어진 면의 상태를 관찰하여 평가하였다.

또한, 평판은 가로 세로의 격자 형태로 100개의 칸을 1mm 간격으로 긋고 바로 스카치테이프(Ichiban사 NB-1)를 부착한 후 떼어내어 떨어진 면의 상태를 관찰하여 평가하였다.

가공부와 평판 두 가지에 대해 평가결과는 “붙어있는 개수/100” 으로 표시하였다. 즉, 표면에서 떨어진 부분이 없는 경우 “100/100” 으로, 10개의 박리가 발생한 경우 “90/100” 로, 20개의 박리가 발생한 경우 “80/100” 로 표시하였다.

벤딩(bending)은 코팅된 시편의 표면을 180° 구부린 다음, 바이스에 넣어서 평면이 될 때까지 조였다. (0, 1, 2, 3T-Bending 실시). 구부러진 부분에서 도막의 박리 및 크랙의 발생 상태를 평가하였다.

【표 2】

PMT	L/S	그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액			그래핀-고분자 분산용액		
		C.E.T 6mm (가공부)	Cross-cut (평판)	벤딩	C.E.T 6mm (가공부)	Cross-cut (평판)	벤딩
220℃ 이하	2mpm	100/100	100/100	크랙 없음	80/100	80/100	코팅층 밀림
230℃	2mpm	100/100	100/100	크랙 없음	90/100	100/100	코팅층 밀림
240℃	2mpm	100/100	100/100	크랙 없음	100/100	100/100	크랙 없음
260℃	2mpm	100/100	100/100	크랙 없음	100/100	100/100	크랙 없음
270℃	2mpm	100/100	100/100	크랙 없음	90/100	90/100	크랙 있음
290℃	2mpm	90/100	100/100	크랙 없음	80/100	80/100	크랙 있음

(L/S: line speed, C.E.T : cross-cut & erichsen test & tapping test)

그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액으로 코팅한 시편은 PMT 변화에 따라서 밀착성 (평판 및 가공부) 및 벤딩이 모두 양호하였다. 밀착력의 경우 태핑(tapping) 후에도 코팅 층이 박리되지 않았다. 또한, 벤딩 부위에서는 코팅층이 벗겨지거나 크랙이 발생하지 않았다. PMT 변화에 따라서 경화가 충분히 이루어졌음을 알 수 있다.

반면, 단순 블렌딩으로 제조된 그래핀-고분자 분산용액으로 코팅된 시편은 PMT 변화에 따라 코팅층이 박리되는 현상이 발생하였다. PMT가 230℃이하에서는 코팅층이 밀리는 현상이 나타났고, PMT가 270℃이상에서는 크랙이 발생하였으며, 밀착성 (평판 및 가공부)도 240~250℃ 범위에서만 양호하였다. 이는, 낮은 PMT에서는 코팅용액이 충분히 경화되지 못하여 밀려 벗겨지고, 반대로 높은 PMT에서는 과경화되어 코팅층에 크랙이 발생하는 것이다. 이로써, 그래핀-고분자 복합체로 코팅하는 경우가 보다 넓은 범위의 PMT에서 경화효율이 좋고, 동일한 PMT에서도 경화 효율이 훨씬 더 좋음을 확인하였다.

(5) 방열성 및 전기전도도

EG(전기도금강판)의 양면에 내지문 수지, 방열 수지, 그래핀 산화물(GO; Graphene Oxide) 분산 수지, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액(본 발명)을 코팅하여 시험편을 준비하였다.

상기 내지문 수지는 수분산 우레탄 수지, 3~6중량부의 인산, 3~6중량부의 지르코늄 불화티타늄, 20~50중량부의 무기 바인더 수지 및 0.5~1.50중량부의 실란 화합물을 함유하는 코팅액이고, 상기 방열 수지는 수분산 유기 수지 및 열전도성 분산체를 포함하고, 상기 열전도성 분산체의 고형분 100 중량부에 대하여, 35~65 중량부의 규소 함유 화합물 및 35~65중량부의 알루미늄 함유 화합물을 포함하는 코팅액이고, 상기 그래핀 산화물 분산 수지는 상기 표 1의 코팅 용액 중 G000이다. 상기 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액은 상기 표 1의 코팅 용액 중 G010 이다.

방열성 평가를 위하여, 도 6에 도시된 방열온도 평가장치를 이용하여 LED 모듈과 준비된 시험편의 온도를 측정하여 각각의 시험편에 대하여 LED 모듈의 온도 대비 (-)로의 온도차를 계산하였다.

또한, Mitsubishi Chemical사의 Loresta GP (ESP Probe)를 이용하여 전기전도성을 측정하였으며, 표면저항을 측정하였다. 통전율은 코팅되지 않은 시편 대비 전류의 흐름을 비교하여 백분율로 나타낸 것이다.

【표 3】

구분	내지문 수지	방열수지	GO 분산수지	본발명
온도(℃)	71.95	70.05	69.95	67.0

방열효과(℃)	기준	-1.9	-2.0	-6.05
전기전도도(mΩ)	0.036	0.039	0.039	0.035
통전율(%)	100	100	80	100

상기 표 3의 결과를 보면, 방열 효과의 경우 본 발명의 코팅 용액으로 준비된 코팅 시편이 LED 모듈 대비 온도 차이가 가장 크게 나는 것을 볼 수 있었으며, 이로써 방열 효과가 가장 크다는 것을 확인하였다.

전기전도도는 각각의 저항을 측정한 결과이며, 전기전도도 값이 작을수록 전기저항이 작다. 따라서, 본 발명의 코팅 용액으로 준비된 코팅 시편의 전기저항이 가장 적음을 알 수 있었으며, 이로써, 강판에 코팅을 하여도 그래핀으로 인하여 통전율이 100%임을 확인하였다. 일반적으로 고분자 수지가 강판에 코팅되면 전기가 흐르지 않아 통전율이 떨어지게 되나, 본 발명에서는 그래핀-고분자 복합체가 강판에 균일하게 코팅됨으로써 통전율이 떨어지지 않음을 알 수 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 그래핀 중량대비 0~5%(0% 제외)의 작용기가 치환되어 있는 산화그래핀.

【청구항 2】

입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 고분자가 그래프팅되어 있으며, 상기 그래핀은 상기 고분자의 중량 대비 0.1~1%인 것인, 그래핀-고분자 복합체.

【청구항 3】

입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 고분자가 그래프팅되어 있고, 상기 그래핀은 상기 고분자의 중량 대비 0.1~1%인 그래핀-고분자 복합체를 포함하는, 그래핀-고분자 복합체 함유 코팅액.

【청구항 4】

소지강판; 및

상기 소지강판 상에 형성된 그래핀-고분자 복합체의 도막을 포함하며,

상기 그래핀은 입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판.

【청구항 5】

제 4항에 있어서,

상기 그래핀-고분자 복합체의 도막은 도막 전체 중량 대비 0~5중량%(0중량% 제외)의 그래핀을 포함하며, 상기 그래핀-고분자 복합체의 도막에 함유된 그래핀의 90중량%이상이 도막의 두께방향으로 상부 50% 이내에 위치하는, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판.

【청구항 6】

제 4항에 있어서,

상기 도막의 두께는 1~20 μ m인, 그래핀-고분자 복합체가 코팅된 강판.

【청구항 7】

흑연과 박리보조제를 혼합하여 박리된 흑연을 제조하는 단계;

상기 박리된 흑연을 열처리하는 단계;

상기 박리된 흑연에 작용기를 도입하는 단계; 및

마이크로웨이브 또는 초음파를 처리하여 제차 박리하는 단계를 포함하며,

상기 박리보조제는 알칼리 금속류, 산(acid)류, 및 극성용매류 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것인, 산화그래핀의 제조방법.

【청구항 8】

그래핀의 가장자리에 작용기가 치환되어 있는 산화그래핀 및 용매를 혼합하는 단계;

모노머 및 고분자 중 1종 이상을 추가로 혼합하는 단계; 및

100~300℃에서 반응시켜 상기 작용기에 상기 모노머 및 고분자 중 1종 이상을 부착하는 단계를 포함하며,

상기 그래핀은 입자직경이 1~40 μ m, 입자 두께는 30nm이하(0nm 제외), 표면적은

40~1500m²/g인, 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 방법.

【청구항 9】

제 8항에 있어서,

상기 작용기는 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 카르보닐기(-CO-), 아미노기(-NH₂), 하이드로퍼옥시기(-OOH), 퍼옥시기(-OO-), 티올기(-SH), 및 이소시아네이트기(-NCO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인 것인, 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 방법.

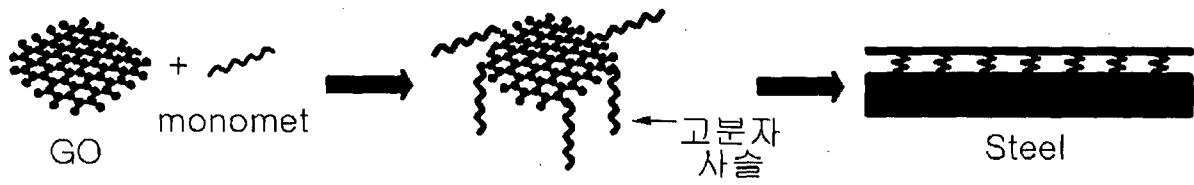
【청구항 10】

제 8항에 있어서,

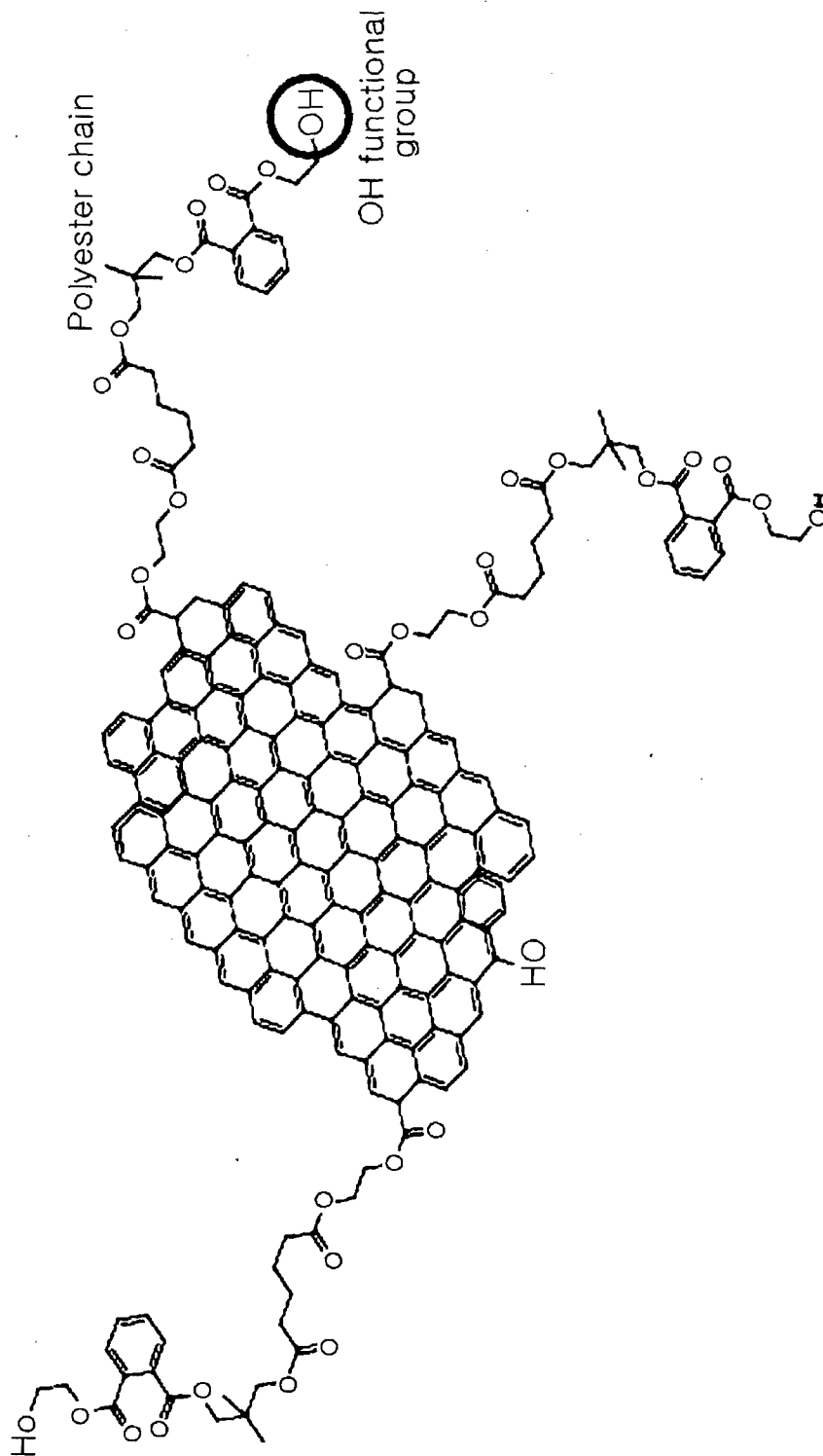
상기 고분자는 폴리에스테르계 수지, 불소계 수지, 염화비닐 수지, 에폭시계 수지 및 아크릴계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인 것인, 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 방법.

【도면】

【도 1】

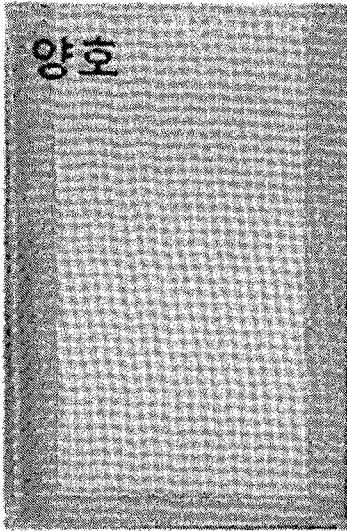


【도 2】



【도 3】

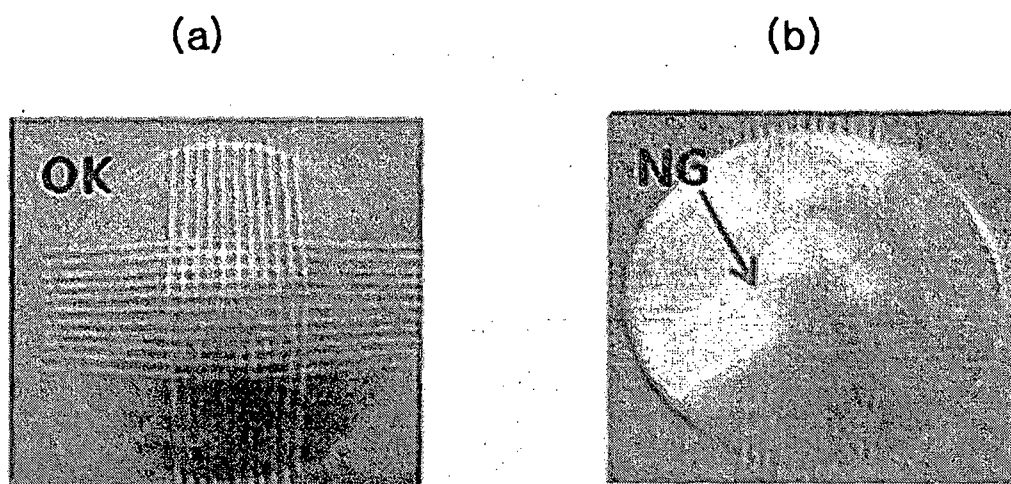
(a)



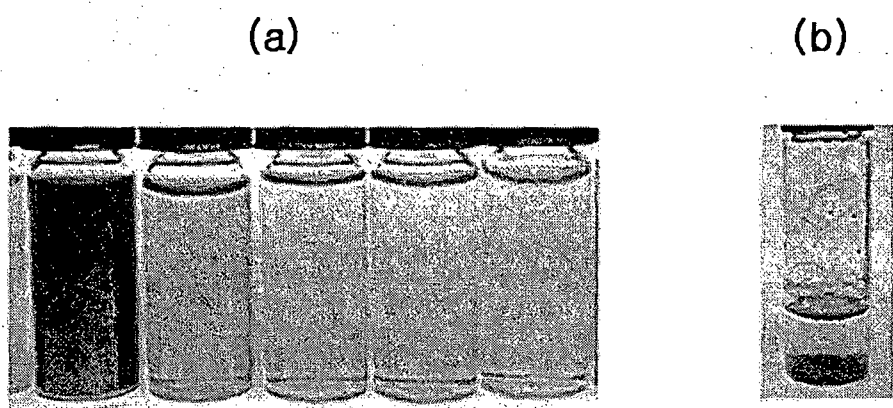
(b)



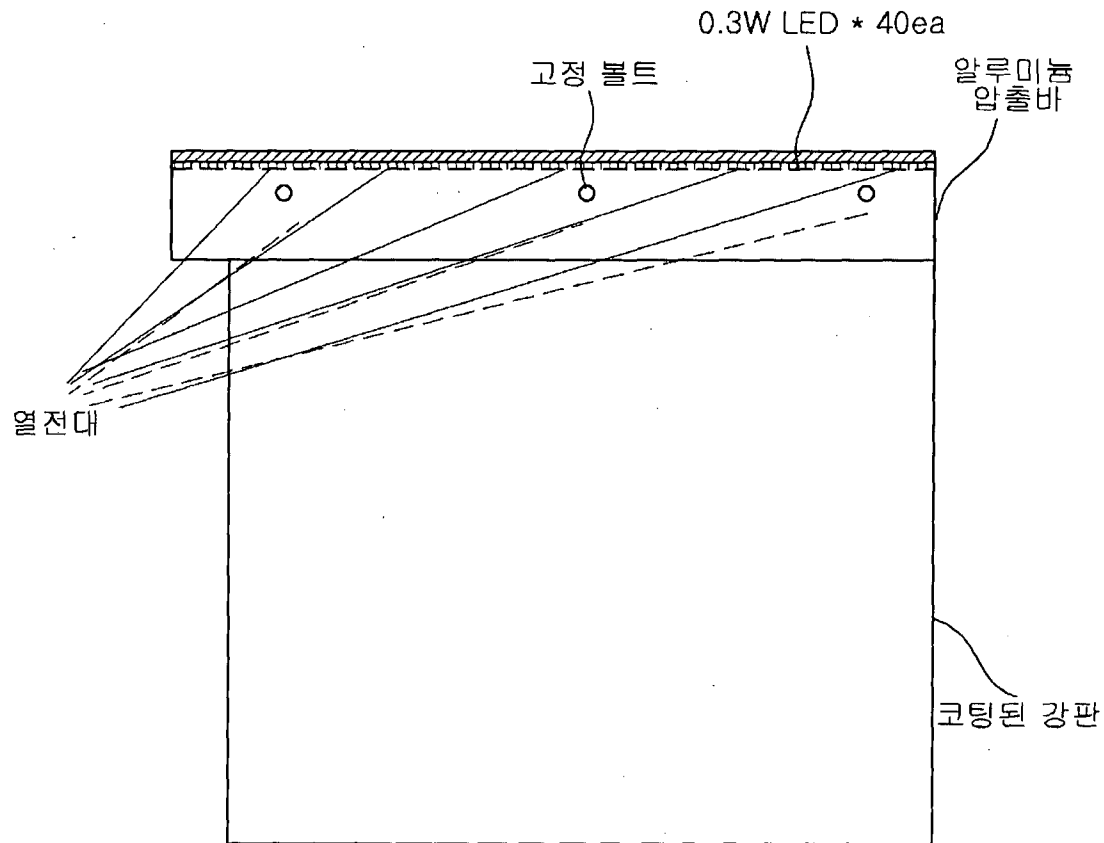
【도 4】



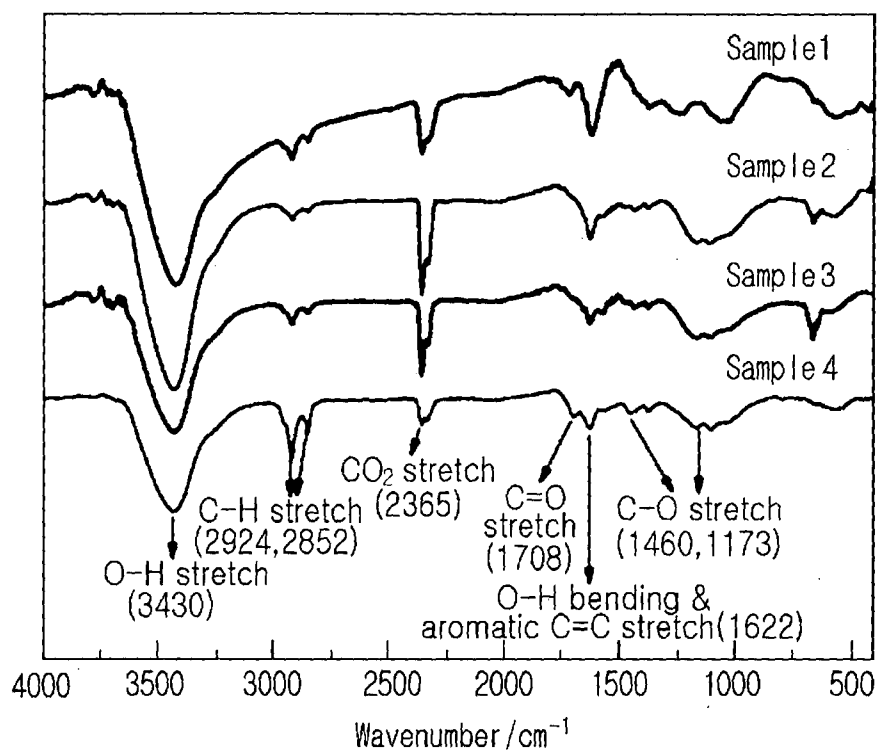
【도 5】



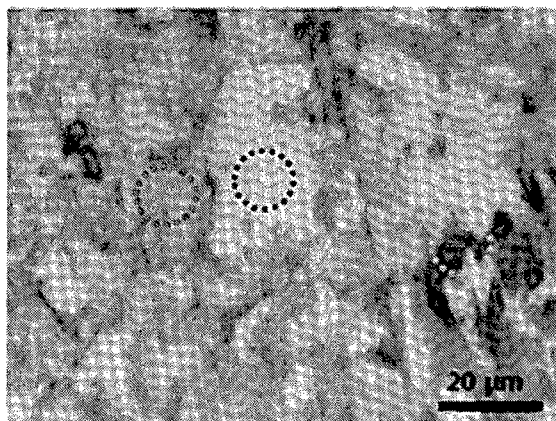
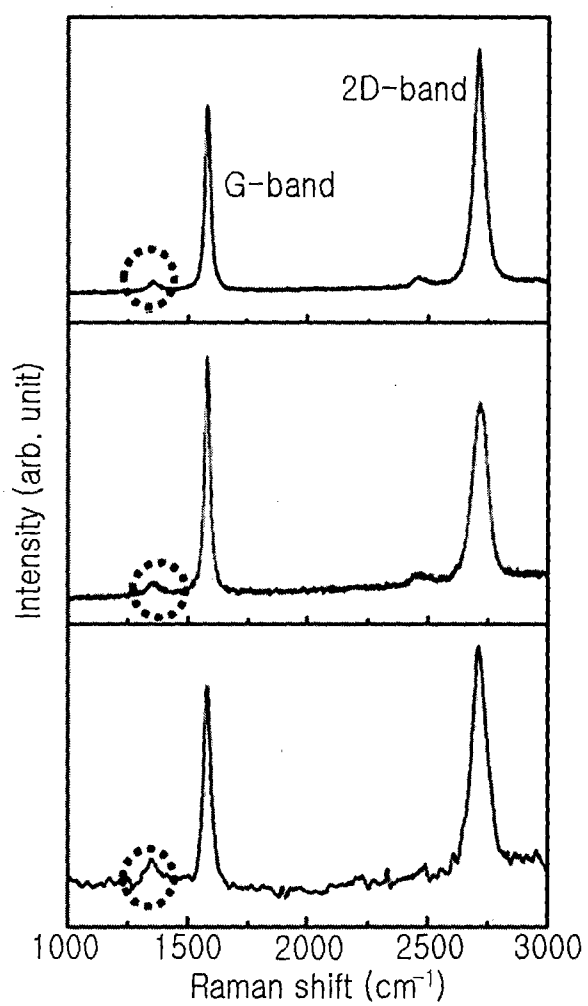
【도 6】



【도 7】



【도 8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011752**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/02(2006.01)i, B01J 19/12(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)

C01B 31/02; B01J 21/18; D01F 9/12; C23C 8/02; B82B 3/00; C23C 8/22; C08L 101/00; C08G 18/83; C08K 3/04; B01J 19/12

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: graphene oxide, graphene-polymer composite, steel plate surface treatment, functional group, specific surface area, nano graphene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1190304 B1 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 12 October 2012 See abstract; claims 1-3; paragraphs [0039]-[0042], [0045]-[0046].	1
A		2-10
X	KR 10-1150974 B1 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 30 May 2012 See claims 1, 5; paragraphs [0080]-[0082]; figure 1.	2
Y		3-4,6
A		1,5,7-10
Y	KR 10-2012-0049820 A (POSCO et al.) 17 May 2012 See abstract; claims 1-5; figure 2.	3-4,6
A		1-2,5,7-10
A	KR 2010-0031981 A (N-BARO TECH CO., LTD et al.) 25 March 2010 See abstract; claims 1-3, 10, 11; paragraphs [0004]-[0005], [0013]-[0015], [0020]-[0027].	1-10
A	KR 10-2012-0119393 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 October 2012 See claims 1-4, 6; paragraphs [0019]-[0022], [0026]-[0028], [0046]-[0048], [0054]-[0056].	1-10



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

09 AUGUST 2013 (09.08.2013)

Date of mailing of the international search report

12 AUGUST 2013 (12.08.2013)

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

International application No.

PCT/KR2012/011752

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: claim 1 pertains to a graphene oxide of which the particle diameter is 1-40 μ m, the particle thickness is 30 nm or less (except 0nm), and the surface area is 40-1500m²/g, wherein 0-5% (except 0%) of a functional group with respect to the total weight of the graphene is substituted on an edge of the graphene,

The invention of group 2: claims 2 to 6 and 8 to 10 pertain to a graphene-polymer composite which is grafted on an edge of a graphene of which the particle diameter is 1-40 μ m, the particle thickness is 30 nm or less (except 0nm), and the surface area is 40-1500m²/g, and a coating solution which applies the graphene-polymer composite on a steel plate, and the steel plate coated with the coating solution,

The invention of group 3: claim 7 pertains to a method for manufacturing graphene oxide comprising the steps of: preparing separated graphite by mixing graphite and a separation assisting agent; injecting a functional group to the separated graphite; and reseparatoring the graphite by irradiating microwave or ultrasonic waves, wherein the separation assisting agent is a mixture of at least one from among alkali metals, acids, and polar solvents.

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

International application No.

PCT/KR2012/011752

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PARK, Ok Gyeong et al., "A Review of Graphene-based Polymer Nanocomposites", Polymer science and technology, October 2011, vol. 22, no. 5, pages 467-473. See the entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1190304 B1	12/10/2012	KR 10-2012-0046468 A	10/05/2012
KR 10-1150974 B1	30/05/2012	NONE	
KR 10-2012-0049820 A	17/05/2012	NONE	
KR 10-2010-0031981 A	25/03/2010	NONE	
KR 10-2012-0119393 A	31/10/2012	KR 10-1259788 B1	02/05/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 31/02(2006.01)i, B01J 19/12(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 31/02; B01J 21/18; D01F 9/12; C23C 8/02; B82B 3/00; C23C 8/22; C08L 101/00; C08G 18/83; C08K 3/04; B01J 19/12 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: 산화그래핀, 그래핀-고분자 복합체, 강판 표면처리, 작용기, 비표면적, 나노 그래핀		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1190304 B1 (부산대학교 산학협력단) 2012.10.12 요약; 청구항 1-3; 문단번호 [0039]-[0042], [0045]-[0046] 참조.	1
A		2-10
X	KR 10-1150974 B1 (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2012.05.30 청구항 1, 5; 문단번호 [0080]-[0082]; 도면 1 참조.	2
Y		3-4, 6
A		1, 5, 7-10
Y	KR 10-2012-0049820 A (주식회사 포스코 외 1명) 2012.05.17 요약; 청구항 1-5; 도면 2 참조.	3-4, 6
A		1-2, 5, 7-10
A	KR 10-2010-0031981 A (엔바로테크 주식회사 외 1명) 2010.03.25 요약; 청구항 1-3, 10, 11; 문단번호 [0004]-[0005], [0013]-[0015], [0020]-[0027] 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0119393 A (광주과학기술원) 2012.10.31 청구항1-4, 6; 문단번호 [0019]-[0022], [0026]-[0028], [0046]-[0048], [0054]-[0056] 참조.	1-10
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 08월 09일 (09.08.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 08월 12일 (12.08.2013)
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 +82-42-481-8647 

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	박옥경 외 3명, "그래핀 기반 고분자 나노복합재료의 제조 및 응용기술 동향", 고분자 과학과 기술, 2011년 10월, 제22권, 제5호, 제467-473페이지. 문서 전체 참조.	1-10

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 중속청구항이나 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.

제1발명군: 청구항 1은 입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하 (0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 그래핀 중량대비 0~5% (0% 제외)의 작용기가 치환되어 있는 산화 그래핀에 관한 것이고,

제2발명군: 청구항 2-6 및 8-10은 입자직경이 1~40 μm , 입자 두께는 30nm이하 (0nm 제외), 표면적은 40~1500m²/g인 그래핀의 가장자리에 고분자가 그래프팅되어 있는 그래핀-고분자 복합체와 상기 그래핀-고분자 복합체를 강판에 적용하기 위한 코팅액과 상기 코팅액이 코팅된 강판에 관한 것이고,

제3발명군: 청구항 7은 흑연과 박리보조제를 혼합하여 박리된 흑연을 제조하는 단계; 상기 박리된 흑연을 열처리하는 단계; 상기 박리된 흑연에 작용기를 도입하는 단계; 및 마이크로웨이브 또는 초음파를 처리하여 재차 박리하는 단계를 포함하며, 상기 박리보조제는 알칼리 금속류, 산(acid)류, 및 극성용매류 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것인, 산화그래핀의 제조방법에 관한 것입니다.

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
KR 10-1190304 B1	2012/10/12	KR 10-2012-0046468 A	2012/05/10
KR 10-1150974 B1	2012/05/30	없음	
KR 10-2012-0049820 A	2012/05/17	없음	
KR 10-2010-0031981 A	2010/03/25	없음	
KR 10-2012-0119393 A	2012/10/31	KR 10-1259788 B1	2013/05/02