

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

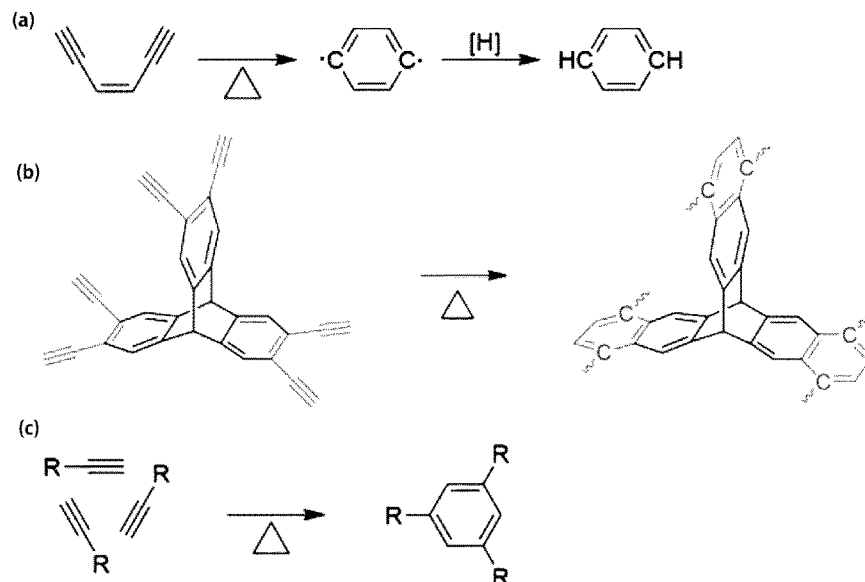
(43) 국제공개일
2017년 12월 21일 (21.12.2017) WIPO | PCT

WO 2017/217781 A1

- (51) 국제특허분류: *C08G 61/12* (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08J 3/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/006239
- (22) 국제출원일: 2017년 6월 15일 (15.06.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0074539 2016년 6월 15일 (15.06.2016) KR
- (71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 백종범 (BAEK, Jong Beom); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 배서윤 (BAE, Seo Yoon); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인세진 (SESHIN PATENT & LAW FIRM); 08505 서울시 금천구 가산디지털2로 123, 207호 (가산동, 월드메르디앙벤처센터2차), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING POROUS POLYMER THROUGH SOLID PHASE REACTION

(54) 발명의 명칭: 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for synthesizing a porous polymer through a solid phase reaction. Particularly, the present invention provides a method for synthesizing a porous polymer from a single crystal organic monomer, the method comprising the steps of: dissolving the single crystal organic monomer in a solvent; recrystallizing the organic monomer by removing the solvent from the mixed solution; and applying heat to the recrystallized organic monomer in a vacuum state, an inert gas atmosphere, or an active gas atmosphere.

[다음 쪽 계속]

WO 2017/217781 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법에 관한 것이다. 구체적으로는 단결정 유기 단위체를 용매에 용해시키는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시키는 단계; 및 상기 재결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [2] 유기 분자의 고체상 반응은 높은 순도의 생성물을 얻을 수 있고 정제를 위한 후처리가 쉽거나 필요하지 않고 환경적인 이점으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 이러한 이점으로 인해 특히 제조 산업에서 널리 사용되고 있지만 고체상 반응에 대한 연구는 용액상 반응에 비해 연구 결과가 미비한 실정이다.
- [3] 고체상 반응으로는 열에너지(Tanaka, K. & Toda, F. Solvent-Free Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 100, 1025-1074 (2000)), 운동에너지(James, S. L. *et al.* Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41, 413-447 (2012)), 방사선에너지(He, D., Susanto, H. & Ulbricht, M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Prog. Polym. Sci.* 34, 62-98 (2009))를 이용하여 합성된 결과가 보고되었다. 최근에는, 기계화학적 볼 밀링을 통한 그래핀 나노플레이트의 대량 생산을 위하여 고체상 반응을 이용한 연구가 보고되었다(Jeon, I.-Y., Bae, S.-Y., Seo, J.-M. & Baek, J.-B. Scalable Production of Edge-Functionalized Graphene Nanoplatelets via Mechanochemical Ball-Milling. *Adv. Funct. Mater.* 25, 6961-6975 (2015)). 유사하게, 금속 유기 체계(metal organic frameworks, MOFs)도 상이한 기계화학적 방법론들, 예를 들어 그라인딩(Braga, D. & Grepioni, F. Reactions Between or Within Molecular Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 4002-4011 (2004)), 니딩(Braga, D. *et al.* Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks. *Dalton Trans.*, 1249-1263 (2006)) 및 그라인딩-어닐링(Kuroda, R., Yoshida, J., Nakamura, A. & Nishikiori, S.-i. Annealing assisted mechanochemical syntheses of transition-metal coordination compounds and co-crystal formation. *CrystEngComm* 11, 427-432 (2009))을 통해 연구되고 있다.
- [4] 추가로 2차원 망상 고분자를 생산하기 위해서 상이한 합성 방법을 이용하는 연구가 다수 보고되고 있다(Li, A. *et al.* Lithium-Doped Conjugated Microporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 3330-3333 (2010); Jiang, J.-X. *et al.* Microporous Poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) Networks: Synthesis, Properties, and Atomistic Simulation. *Macromolecules* 42, 2658-2666 (2009); Yuan, S., Kirklin, S., Dorney, B., Liu, D.-J. & Yu, L. Nanoporous Polymers Containing Stereocontorted Cores for Hydrogen Storage. *Macromolecules* 42, 1554-1559 (2009); Yuan, S. *et al.* Microporous polyphenylenes with tunable pore size

for hydrogen storage. *Chem. Commun.* **46**, 4547-4549 (2010)). 이들 방법은 적절한 용매와 촉매가 존재하여야 하는 액상 반응이다. 최종 망상 고분자는 넓은 표면적을 갖고 있어 가스 포획이나 저장에 유용할 수 있다.

- [5] 하지만, 상기 문헌들에서는 고체상에서 망상 고분자를 합성하는 방법에 대해서는 전혀 기재하고 있지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 열에너지를 이용하면서도 유기단위체의 용융점보다 낮은 온도에서 폭발적인 고체상 반응을 통해 다공성 고분자를 합성하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 상기한 과제는, 유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계; 상기 단결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법에 의해 달성된다.
- [8] 바람직하게는, 상기 열은 단결정 유기단위체의 인화점보다 낮은 것을 특징으로 한다.
- [9] 또한 바람직하게는, 상기 단결정 유기단위체의 입자크기는 1 내지 3,000 마이크로미터일 수 있다.
- [10] 또한 바람직하게는, 상기 열은 0.1 내지 25°C/sec의 가열속도로 가해질 수 있다.
- [11] 또한 상기한 과제는, 유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계; 상기 재결정화된 단결정 유기단위체를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 유기단위체에 진공상태에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법에 의해 달성된다.
- [12] 바람직하게는, 상기 유기단위체는 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이다.
- [13] 또한 바람직하게는, 상기 다공성 고분자는 폴리 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이다.
- [14] 또한 바람직하게는, 상기 용매는 물, 헵탄, 아세톤 또는 이6들의 혼합물이고, 분쇄된 유기단위체의 입자크기는 1 내지 100 마이크로미터일 수 있다.
- [15] 또한 바람직하게는 분쇄된 유기단위체를 사용하는 경우 상기 열은 10 내지 25°C/sec의 가열속도로 가해질 수 있다.
- [16] 또한 바람직하게는, 상기 재결정화된 단결정 유기단위체내의 저분자 물질이 촉진제로서 작용하여 폭발적인 고체상 반응을 일으킬 수 있고, 상기 저분자

물질은 물 및 아세톤 중 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 제조방법에 따르면, 기존 열에 의한 고체상 반응과는 완전히 다른 메카니즘의 새로운 방식의 고체상 반응을 제공할 수 있다. 즉 용매와 촉매가 없는 상태에서 저분자가 포함된 단결정이 다공성의 고분자로 빠른 시간에 만들어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1(a)는 가장 간단한 구조인 엔다이인(enediyne)을 이용하여 버그만 반응(Bergman reaction)이 일어나는 과정과 구조의 변화를 나타내는 모식도이다.
- [19] 도 1(b)는 유기단위체인 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이 고체상 반응으로 추가 용매 없이 열에 의해 버그만 반응에 의해 다공성의 폴리 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이 합성되는 것을 나타낸 모식도이다.
- [20] 도 1(c)는 3개의 에틴일기(ethynyl group)로부터 사이클로방향족화(cycloaromatization)에 의한 한 개의 페닐 고리(phenyl ring)가 만들어지는 모식도이다. 이 모식도로부터 에틴일기와 엔다이인의 반응 차이를 확인할 수 있다.
- [21] 도 2는 본 발명에 따른 다공성 고분자의 합성 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.
- [22] 도 3은 본 발명에 따른 재결정 HEA의 온도 변화(10°C/min)에 따른 열량 흐름(heat flow, mV)을 나타낸 DSC 써모그램(thermogram)이다(실험예 1).
- [23] 도 4는 실시예 5 및 6에서 제조된 다공성 폴리 HEA의 사진 및 SEM 사진이다.
- [24] 도 5는 실시예 5 내지 8의 합성 과정의 변화상태를 도시한 사진이다.
- [25] 도 6은 반응시간과 고체상 반응간의 상관관계를 나타내는 DSC 써모그램이다.(실험예 1 및 3 관련)
- [26] 도 7은 실시예 4를 통해 만들어진 다공성 폴리 HEA의 표면 관찰 및 표면적 특성 측정결과이다.
- [27] 도 8 실시예 4의 반응 과정을 나타내는 사진이다.
- [28] 도 9는 실시예 9 및 10을 통해 만들어진 다공성 폴리 HEA의 표면 관찰 결과이다.
- [29] 도 10은 실시예 9 및 10의 다공성 폴리 HEA의 화학결합구조를 확인하는 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 본 발명은 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법에 관한 것으로서, 다음의 단계를 포함한다:
- [31] 유기단위체를 용매에 용해시키는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 천천히

제거하면서 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계; 및 상기 단결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하여 다공성 고분자를 합성하는 단계.

- [32] 추가로 상기 단결정 유기단위체를 분쇄하는 과정을 포함할 수 있다.
- [33] 상기 용매는 헵탄, 아세톤 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [34] 상기 재결정화된 단결정 유기단위체의 입자크기는 1 내지 3,000 마이크로미터일 수 있다. 상기 분쇄된 유기단위체의 입자크기는 1 내지 100 마이크로미터일 수 있다.
- [35] 상기 열은 0.1 내지 25°C/sec의 가열속도로 가해지는 것이 바람직하다. 단결정 유기단위체가 분쇄되지 않은 벌크형인 경우 가열속도는 0.1 내지 25°C/sec인 것이 바람직하다. 가열속도가 0.1°C/sec 미만인 경우에는 결정 내부에 있는 물과 아세톤이 천천히 배출되어 촉매 작용을 할 수 있는 물과 아세톤의 양이 부족하여 반응이 일어나지 않는다. 가열속도가 25°C/sec를 초과하는 경우에는 지나치게 많은 에너지가 소비되어 경제적이지 않다.
- [36] 단결정 유기단위체가 분쇄된 형태인 경우에는 가열속도는 10 내지 25°C/sec인 것이 바람직하다. 가열속도도 10°C/sec 미만인 경우에는 고체상 반응이 거의 일어나지 않는다.
- [37] 본 발명의 단결정 유기단위체는 상기 재결정화 단계에서 물과 아세톤과 같은 끓는점이 낮은 저분자 물질이 단결정 속에 규칙적으로 배열되게 된다(도 3c 참조). 상기 저분자는 상온에서는 안정적으로 결정 속에 존재하다가 온도를 올라가게 되면 결정 내부에서 불안정하게 진동하다가 약 140°C에 도달하면 모든 저분자가 폭발적으로 외부로 방출됨에 따라 반응이 촉진되어 폭발적인 고체상 반응을 일으키는 것을 특징으로 한다(아세톤 끓는점: 56.05°C, 물 끓는점: 100.02°C).
- [38] 상기 유기단위체는 바람직하게는 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HEA)이다. 상기 재결정화된 단결정 유기단위체는 9개의 HEA와 아세톤 2개, 물분자 1개로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [39] 상기에서 열을 가하는 단계는 진공상태, 불활성 기체 분위기 또는 활성 기체 분위기에서 이루어질 수 있다. 상기 불활성 기체 분위기는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기를 가리킨다. 또한, 상기 활성 기체 분위기는 이산화탄소, 이산화황 또는 산소 등 상온에서 기체로 존재하는 기체 분위기를 가리킨다.
- [40] 도 1(a) 및 (b)는 재결정화된 단결정 유기단위체가 고체상 반응으로 추가 용매 없이 열에 의한 버그만 반응에 의해 다공성의 폴리 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센으로 합성되는 것을 나타낸 모식도이다.
- [41]

- [42] 이하에서는 바람직한 실시형태로서, 유기단위체가 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센인 경우를 중심으로 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [43] 도 2는 본 발명에 따른 다공성 고분자의 합성 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.
- [44] 단계 1(stage 1) : 재결정화된 단결정 유기단위체(HEA crystal)에 열이 가해지면, 유기단위체의 결정 내부에 있는 저분자 물질인 물과 아세톤이 결정 속의 열에 의해 운동에너지가 발생되고, 동시에 결정 내의 HEA 단위체도 열을 흡수함에 따라 단위체의 진동에너지도 동시에 높아지게 된다.
- [45] 단계 2(stage 2): 결정의 온도가 약 140°C에 도달하면 내부에 운동에너지가 결정의 격자 에너지(lattice energy)를 넘어서게 되어 내부에 갇혀 있던 저분자인 물과 아세톤이 결정 밖으로 배출됨과 동시에 HEA 분자는 약간 불안정한 상태로 재배열하게 된다.
- [46] 단계 3(stage 3): 약간 불안정한 상태로 재배열된 HEA 분자의 엔다이인기는 버그만 반응(두 개의 엔다이인기가 파라 위치에 라디칼이 있는 한 개의 벤젠링을 형성하고, 이후 파라 위치에 라디칼이 반응하여 각각의 모노머가 연결되는 반응)이 일어나기 충분히 가까운 상태로 배열되기 때문에 버그만 반응이 일어나게 되고, 이때 엄청난 양의 에너지가 방출됨에 따라 연쇄적으로 버그만 반응이 일어나서, 결과적으로 모든 엔다이인기가 반응함으로써 한순간에 반응이 종료된다(도 1 (a) 및 (b) 참조). 이러한 버그만 반응은 도 1(c)의 사이클로방향족화(cycloaromatization) 반응과는 상이하다.
- [47] 폭발적인 반응이 일어날 때, 아세톤과 물이 배출됨에 따라 도 3(a) 화살표 부분에서 보이는 것처럼 151°C에서 143°C로 온도가 급격히 변하는 것을 확인할 수 있다.
- [48] 반면에 벌크 HEA 단결정에 비해 표면적이 큰 분쇄된 HEA 단결정은 열이 10 °C/sec의 일정한 속도로 가해지는 동안 내부에 갇혀있는 저분자인 아세톤과 물이 벌크 HEA 단결정에 비해 빠른 속도로 배출됨에 따라 결정적인 온도에 도달했을 때, 폭발적인 반응을 일으킬만한 촉진제의 역할을 할 아세톤과 물이 부족함에 따라 폭발적인 반응이 일어나지 않게 된다. 결과적으로 모든 HEA 분자의 에티닐기가 반응하지 않고 일부만 반응하게 된다.
- [49] 이러한 현상은 간단히 총알(도 2의 삽입도 참조)에 비유할 수 있는데, 총기의 화약(Gunpowder)은 HEA 분자이고, 촉진제(Primer)는 아세톤과 물로 비유할 수 있다. 결정적인 온도에 도달했을 때, 촉진제가 부족한 상태인 분쇄된 HEA 단결정은 화약이 모두 반응하지 못하는 상태이기 때문에 폭발적인 반응이 일어나지 못하지만 상대적으로 충분한 양의 촉진제가 들어있는 벌크 HEA 단결정은 폭발적인 반응이 일어나게 된다.
- [50] 이러한 결과로 벌크 HEA 단결정(도 3a, 2588 J/g)과 분쇄된 HEA 단결정(도 3b, 1104 J/g)의 발열에너지가 큰 차이를 보이게 된다.

[51]

[52] 이하에서는 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 이들 실시예에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[53]

[54] 실시예 1 :

2,3,6,7,14,15-헥사브로모-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HBA)의 합성

[55] 2,3,6,7,14,15-헥사브로모-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HBA)은 문헌[Hilton, C. L., Jamison, C. R., Zane, H. K. & King, B. T. A Triphenylene-Based Triptycene with Large Free Volume Synthesized by Zirconium-Mediated Biphenylation. *J. Org. Chem.* 74, 405-407 (2009)]에 기재된 방식으로 합성하였다.

[56]

[57] 실시예 2 :

2,3,6,7,14,15-헥사키스((트리메틸실릴)에틸닐)-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HMSA)의 합성

[58] 2,3,6,7,14,15-헥사브로모-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HBA)(2.0g, 2.748 mmol), CuI(0.0312 g, 0.164 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂(0.1732 g, 0.247 mmol) 및 PPh₃(0.1302 g, 0.496 mmol)을 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 무수 i-Pr₂NH (150 mL)와 트리메틸실릴아세틸렌(4 mL, 28.1 mmol)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 24 시간 동안 질소 분위기에서 환류시켰다. 반응이 종료된 후 실온까지 냉각시켰다. 혼합물을 셀라이트 패드로 여과하고 디에틸에테르로 세척하였다. 용매를 진공하에서 제거하고, CH₂Cl₂를 첨가하여 잔여물을 용해시키고, 실리카 겔 패드를 통과시켜 여과하였다. 용액을 진공 상태의 회전 증발기에서 농축시키고 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 겔 컬럼에 적재하였다. 헥산/에틸 아세테이트(100:5 v/v)를 용리제로 사용하였다. 용액을 농축시켜서 노란색 겔 형태의 생성물을 수득하였다(1.862 g, 81.7% 수율). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ = ppm): 0.229 (26.71, Si-CH₃), 5.204 (1.00, CH), 7.396 (2.90, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ = ppm): 0.146, 52.65, 98.38, 103.3, 123.6, 127.6, 143.4.

[59]

[60] 실시예 3 :

2,3,6,7,14,15-헥사에틸닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HEA)의 합성

[61] NaOH(0.7g, 17.50 mmol)을 20 mL 메탄올에 용해시키고 20 mL CH₂Cl₂ 중의 2,3,6,7,14,15-헥사키스((트리메틸실릴)에틸닐)-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HMSA)(1 g, 1.202 mmol) 용액에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 12 시간동안 교반하였다. 용매를 진공 하 회전 증발기에서 제거하였다. 30 mL CH₂Cl₂를 첨가하여 잔여물을 용해시키고 백색 불용성 고형물을 여과시켰다.

여과물을 식염수(20 mL)로 세척하였다. 분리칼대기를 이용하여 CH_2Cl_2 로 유기 용액을 추출하고, 무수 Na_2SO_4 로 건조시켰다. 용액을 진공 하 회전 증발기에서 농축시키고 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 겔 컬럼에 적재하였다. 헥산/에틸 아세테이트(10/1 v/v)를 용리제로 사용하였고, 용매를 제거한 후 오프-화이트(off-white) 고형 파우더를 수득하였다(0.349 g, 72.9 %). 실온에서 아세톤/헵탄 수용액에 상기 고형 파우더를 용해시킨 후 에티닐기가 열에 불안정하기 때문에 천천히 상기 용매를 증발시켜서 재결정화된 HEA 단결정을 수득하였다(0.32g). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 3.266 (2.39, C-H), 5.330 (1.00, C-H), 7.502 (2.69, Ar-H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 52.51, 82.37, 82.87, 123.6, 129.0, 145.41.

[62] 상기 재결정화된 HEA 결정을 볼밀을 이용하여 분쇄하여 1~5 μm 크기의 분말 형태로 HEA 분말 단결정을 추가로 제조하였다.

[63]

[64] **실시예 4 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (4 L 용기, 벌크상태, 23 °C/sec)**

[65] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정(0.32g)을 진공 조건 하에서 4L 용기에 넣고 수 초 동안 heat-gun으로 급격하게 가열하였다(가열속도 23 °C/sec). 반응 종료시에 아세톤을 플라스크에 첨가하였다. 최종 검은색 고분자를 석션 여과로 수집하고 미반응 HEA를 제거하기 위하여 2일간 아세톤으로 속슬렛 추출하고, 이어서 2일간 물로 추출하였다. 마지막으로 샘플을 2일 간 120°C, 감압 조건(0.5 mmHg) 하에서 동결건조하여 0.298g(96.2%)의 검은색 분말을 얻었다.

[66]

[67] **실시예 5 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 벌크상태, 23 °C/sec)**

[68] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정(0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 heat-gun으로 수 초 동안 빠른 속도로 가열하였다(가열속도 23 °C/sec). 가열 후 약 5초 정도 후에 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되는 것을 확인하였다.

[69]

[70] **실시예 6 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 벌크상태, 0.8 °C/sec)**

[71] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정(0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 oil-bath에 넣고 다소 느린 속도로 가열하였다(가열속도 0.8 °C/sec). 가열 후 약 140 초가 지난 후에 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되는 것을 확인하였다.

[72]

[73] **실시예 7 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 분쇄상태, 23 °C/sec)**

[74] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 heat-gun으로 수 초 동안 빠른 속도로 가열하였다(가열속도 23 °C/sec). 가열 후 약 5초 정도 후에 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되는 것을 확인하였다.

[75]

[76] 실시예 8 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 분쇄상태, 0.8 °C/sec)

[77] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 oil-bath에 넣고 다소 느린 속도로 가열하였다 (가열속도 0.8 °C/sec). 4분이 넘는 오랜 시간 동안 가열하였으나 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되지 않고, 반응이 종료되지 않는 것을 확인하였다.

[78]

[79] 실시예 9: 다공성 폴리 HEA 합성 (250 mL 용기, 가압상태)

[80] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.15 g)과 5 bar을 만들 수 있도록 99.8% CO₂ 가스를 250 mL 용기에 넣고 버너를 이용하여 가열하였다. 반응 내부가 보이지 않고, 반응하는 스테인레스통의 두께로 인해 샘플에 전달되는 가열 속도는 정확히 알 수 없다. 제조된 다공성 폴리 HEA의 표면 사진과 화학결합구조를 확인한 결과를 도 9 및 10에 나타내었다.

[81]

[82] 실시예 10: 다공성 폴리 HEA 합성 (250 mL 용기, 가압상태)

[83] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.15 g)과 5 bar을 만들 수 있도록 99.8% SO₂ 가스를 250 mL 용기에 넣고 버너를 이용하여 가열하였다. 반응 내부가 보이지 않고, 반응하는 스테인레스통의 두께로 인해 샘플에 전달되는 가열 속도는 정확히 알 수 없다. 제조된 다공성 폴리 HEA의 표면 사진과 화학결합구조를 확인한 결과를 도 9 및 10에 나타내었다.

[84]

[85] 실험예 1 : DSC 측정 (벌크상태, 0.17 °C/sec)

[86] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.0001 g)를 0.05 mL 가압용기안에 넣어 DSC 측정을 통해 열적인 특성을 확인하였다. 이때 10 °C/min(0.17 °C/sec)의 속도로 가열하였다. 가열결과 137°C에서 순간적인 발열과 함께 다공성 폴리 HEA가 합성되었다.

[87]

[88] 실험예 2 : DSC 측정(분쇄상태, 0.17 °C/sec)

[89] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.0001 g)을 0.05 mL 가압용기안에 넣어 DSC 측정을 통해 열적인 특성을 확인하였다. 이때 10 °C/min(0.17 °C/sec)의 속도로 가열하였다. 가열결과 다공성 폴리 HEA의 반응이 종료되지 않았고, 고체상 반응이 일어나지 않았다.

[90]

[91] 실험예 3: DSC 측정(벌크상태, 0.03 °C/sec)

[92] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.0001 g)를 0.05 mL 가압용기안에 넣어 DSC 측정을 통해 열적인 특성을 확인하였다. 이때 2 °C/min(0.03 °C/sec)의 속도로 가열하였다. 가열결과 다공성 폴리 HEA의 반응이 종료되지 않았고, 고체상 반응이 일어나지 않았다.

[93]

[94] 도 3은 본 발명에 따른 재결정 HEA의 온도 변화($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)에 따른 열량 흐름(heat flow, mV)을 나타낸 DSC 써모그램(thermogram)이다. (a)는 실시예 3의 벌크 형태의 재결정 HEA의 사진을 도시하고 있으며, 실험예 1의 방법으로 측정된 결과, HEA 단결정이 약 137°C 에서 폭발적으로 반응하는 발열 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (b)는 실시예 3의 재결정 HEA를 분쇄시킨 분말 사진을 도시하고 있으며, 실험예 2의 방법으로 측정된 결과, HEA 단결정이 녹는 뚜렷한 흡열 피크가 없이 약 142°C 에서 반응하는 발열 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (c)는 단일-결정 X-선 회절(XRD)을 통해 만든 결정 구조로서, 결정학적 비대칭 재결정화된 단결정 HEA 단위의 구조를 도시한 것이다. 회색은 HEA이고 빨간색은 아세톤, 초록색은 물이다. (d)는 실험적으로 얻어진 Powder XRD 결과와 시뮬레이션을 통해 얻어진 Powder XRD 결과를 비교한 것이다. 분쇄된 HEA의 단결정도가 분쇄 전 벌크 상태의 HEA 단결정과 같이 같은 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[95]

[96] 도 4는 실시예 5 및 6의 실험결과로 얻어진 다공성 폴리 HEA의 사진 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 실시예 6의 벌크 HEA 단결정을 oil bath로 서서히 가열하여 얻은 결과물이고, (c)와 (d)는 실시예 5의 벌크 HEA 단결정을 heat-gun으로 급속히 가열하여 얻은 결과물이다. 도 4를 보면, oil-bath에서 서서히 가열한 경우가 heat-gun을 이용하여 급속히 가열한 경우 보다 기공 크기가 더 작고 치밀한 것을 확인할 수 있다.

[97]

[98] 도 5는 실시예 5 내지 8의 합성 과정의 변화 상태를 찍은 사진이다.

[99] 도 5(a)는 실시예 5의 합성 과정이다. (a)를 보면, 벌크 HEA 단결정을 heat gun을 이용하여 약 $23^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 빠른 속도로 온도를 가했을 때, 4초까지 벌크 HEA 단결정의 색깔 변화가 없다가 한순간에 폭발적으로 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

[100] 도 5(b)는 실시예 6의 합성 과정이다. (b)를 보면, 벌크 HEA 단결정을 oil-bath에서 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 다소 느린 속도를 온도를 가했을 때, 시간이 지남에 따라 노란색이던 벌크 HEA 단결정의 색깔이 점점 검은 색으로 변화하다가 한순간에 반응이 일어난다. 이때 반응 순간, 순간적으로 발생하는 열에너지 및 운동에너지는 heat-gun을 이용한 (a)의 에너지에 비해 작지만 약한 폭발적인 고체상 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[101] 도 5(c)는 실시예 7의 합성 과정이다. (c)를 보면, 분쇄된 HEA 단결정을 heat-gun을 이용하여 약 $23^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 빠른 속도를 온도를 가했을 때: 갈린 HEA 단결정도 벌크 HEA 단결정에 비해 폭발력을 작지만 고체상 반응이 일어난다.

[102] 도 5(d)는 실시예 8의 합성 과정이다. (d)를 보면, 분쇄된 HEA 단결정은 oil-bath에서 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 다소 느린 속도를 온도를 가했을 때: 천천히 온도를 올린

갈린 HEA 단결정은 온도가 올라감에 따라 색깔이 점점 진한 오렌지색으로 변화하긴 하지만 고체상 반응이 일어나지 않고 반응 또한 종료되지 않은 것을 확인할 수 있다. 반응물의 색깔이 검은색이 아니고 짙은 오렌지색으로 머물고 있다는 것은 반응이 종료되지 않았다는 것을 나타내는 증거이다.

[103]

[104] 상기 결과를 통해 가열 속도에 따라서 폭발적인 고체상 반응이 일어나기도 하고 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, 분쇄된 HEA 단결정도 빠른 속도로 온도를 올릴 경우, 고체상 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 결정의 크기가 작은 HEA 단결정이라도 결정 속에 아세톤과 물이 결정 속에서 서서히 빠져나가기 전에 반응온도에 빠르게 도달하게 되면, 폭발적인 고체상 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 아세톤과 물이 서서히 빠져나갈 충분한 시간이 주어지면 고체상 반응을 일으킬 촉진제 역할을 할 아세톤과 물의 부족으로 폭발적인 고체상 반응은 일어나지 않는다.

[105] 도 6은 반응시간과 고체상 반응간의 상관관계를 나타내는 DSC 써모그램이다. 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정을 이용하여 10 °C/min (0.17 °C/sec)의 속도로 열을 가하여 DSC 써모그램을 측정한 도 3의 (a)와 다르게 도 6(a)는 2 °C/min (0.03 °C/sec)의 속도로 느린 속도로 가열을 하여(실험예 3과 같이) DSC 써모그램의 변화를 확인하였다. 그 결과 도 3의 (a)와 다르게 폭발적인 펄이 발견되지 않고 도 3(b)와 비슷한 경향을 나타냈다. 이 도 6은 실시예 3을 통해서 재결정화된 HEA 단결정도 충분한 시간을 주어 느린 속도로 가열한 경우에도 내부에 반응을 촉진시킬 아세톤과 물의 부족으로 고체상 반응이 일어나지 않는 것을 보여 준다. 도 6(b)는 가열속도 차이에 따른 DSC 써모그램의 차이를 비교한 그래프이다.

[106] 도 7은 실시예 4를 통해 얻어진 다공성 폴리 HEA를 나타내는 결과이다. SEM 및 TEM을 통해서 기공을 확인할 수 있고 BET결과를 통해서 표면적이 넓은 것을 확인할 수 있으며 더불어 이산화탄소 기체 흡착 능력도 확인할 수 있다.

[107] 도 8은 실시예 4의 반응과정을 나타낸 것으로 실시예 3를 통해 얻어진 재결정화된 HEA 단결정이 0.11초의 짧은 시간 동안 순식간의 반응하는 것을 보여주는 사진이다.

[108] 도 9는 실시예 9 및 10의 반응 후 얻은 다공성 폴리 HEA로 SEM을 통하여 표면을 관찰한 결과이다. 도 9(a-b)는 실시예 9에서 실행된 이산화탄소 기체 분위기 하에서 반응된 물질로 이산화탄소에 의해 탄소와 산소가 도핑된 다공성 폴리 HEA이다. 도 9(c-d)는 실시예 10에서 실행된 이산화황 기체 분위기 하에서 반응된 물질로 황과 산소에 의해 도핑된 물질이다.

[109]

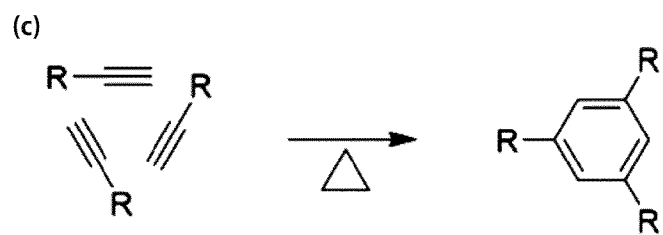
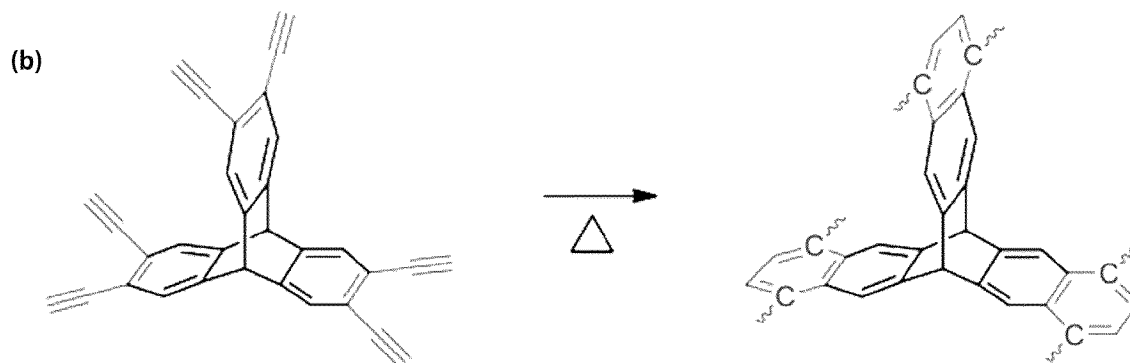
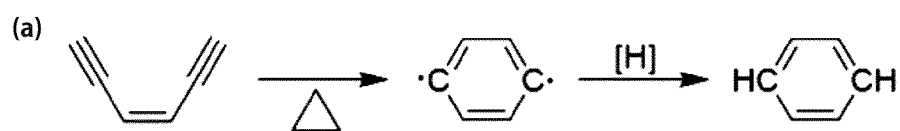
청구범위

- [청구항 1] 유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계;
상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜
단결정 유기단위체를 형성하는 단계;
상기 단결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는
활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정
유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 열은 단결정 유기단위체의 인화점보다 낮은 것을 특징으로 하는
방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 단결정 유기단위체의 입자크기는 1 내지 3,000
마이크로미터인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 열은 0.1 내지 25°C/sec의 가열속도로 가해지는 것을 특징으로 하는,
방법.
- [청구항 5] 유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계;
상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜
단결정 유기단위체를 형성하는 단계;
상기 재결정화된 단결정 유기단위체를 분쇄하는 단계; 및
상기 분쇄된 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는
활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정
유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.
- [청구항 6] 제1항 또는 제5항에 있어서,
상기 유기단위체는
2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센인,
방법.
- [청구항 7] 제1항 또는 제5항에 있어서,
상기 다공성 고분자는 폴리
2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센인,
방법.
- [청구항 8] 제1항 또는 제5항에 있어서,
상기 용매는 물, 헵탄, 아세톤 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는,
방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서, 분쇄된 유기단위체의 입자크기는 1 내지 100
마이크로미터인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 열은 10 내지 25°C/sec의 가열속도로 가해지는 것을 특징으로 하는,

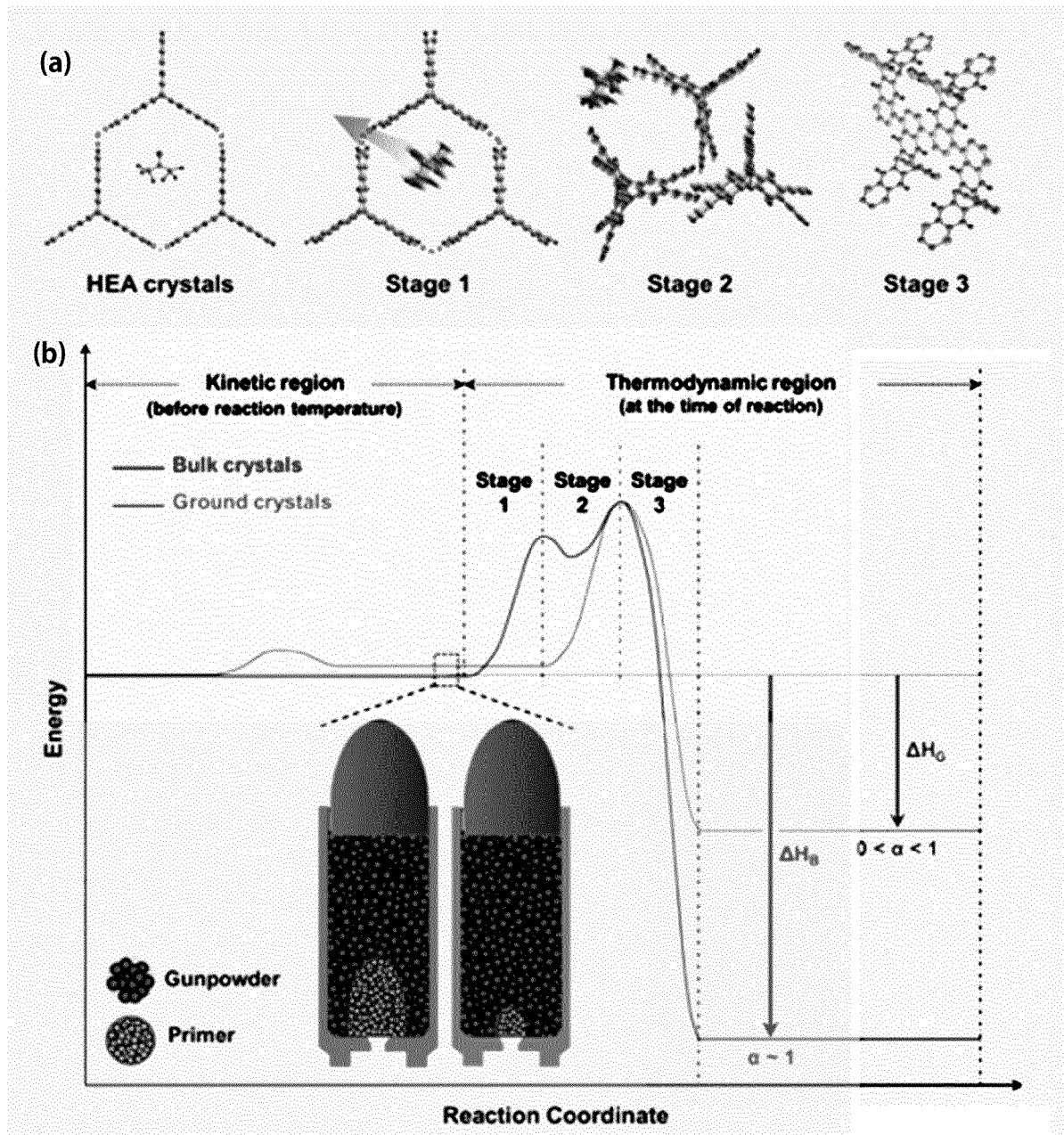
방법.

- [청구항 11] 제1항 또는 제5항에 있어서, 상기 재결정화된 단결정 유기단위체 내의 저분자 물질이 촉진제로서 작용하여 폭발적인 고체상 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 저분자 물질은 물 및 아세톤 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 방법.

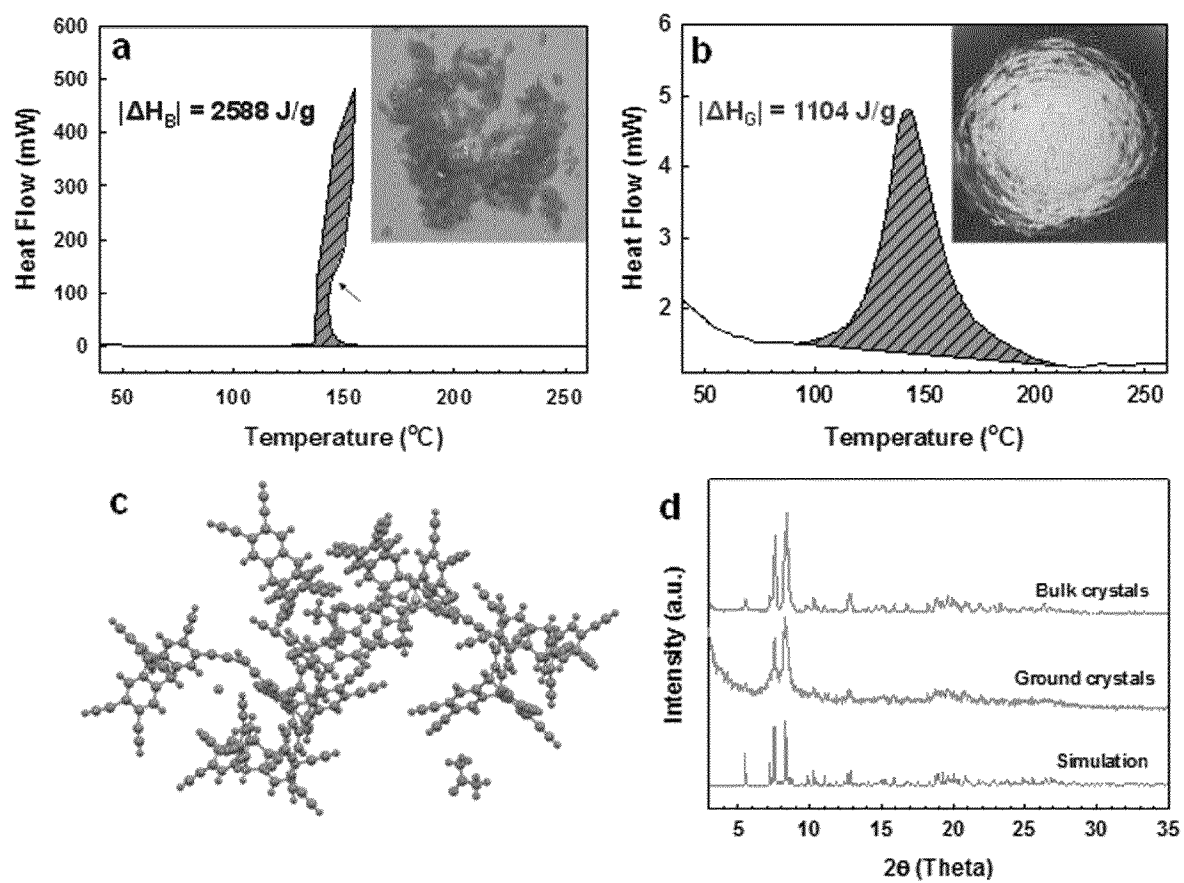
[도 1]



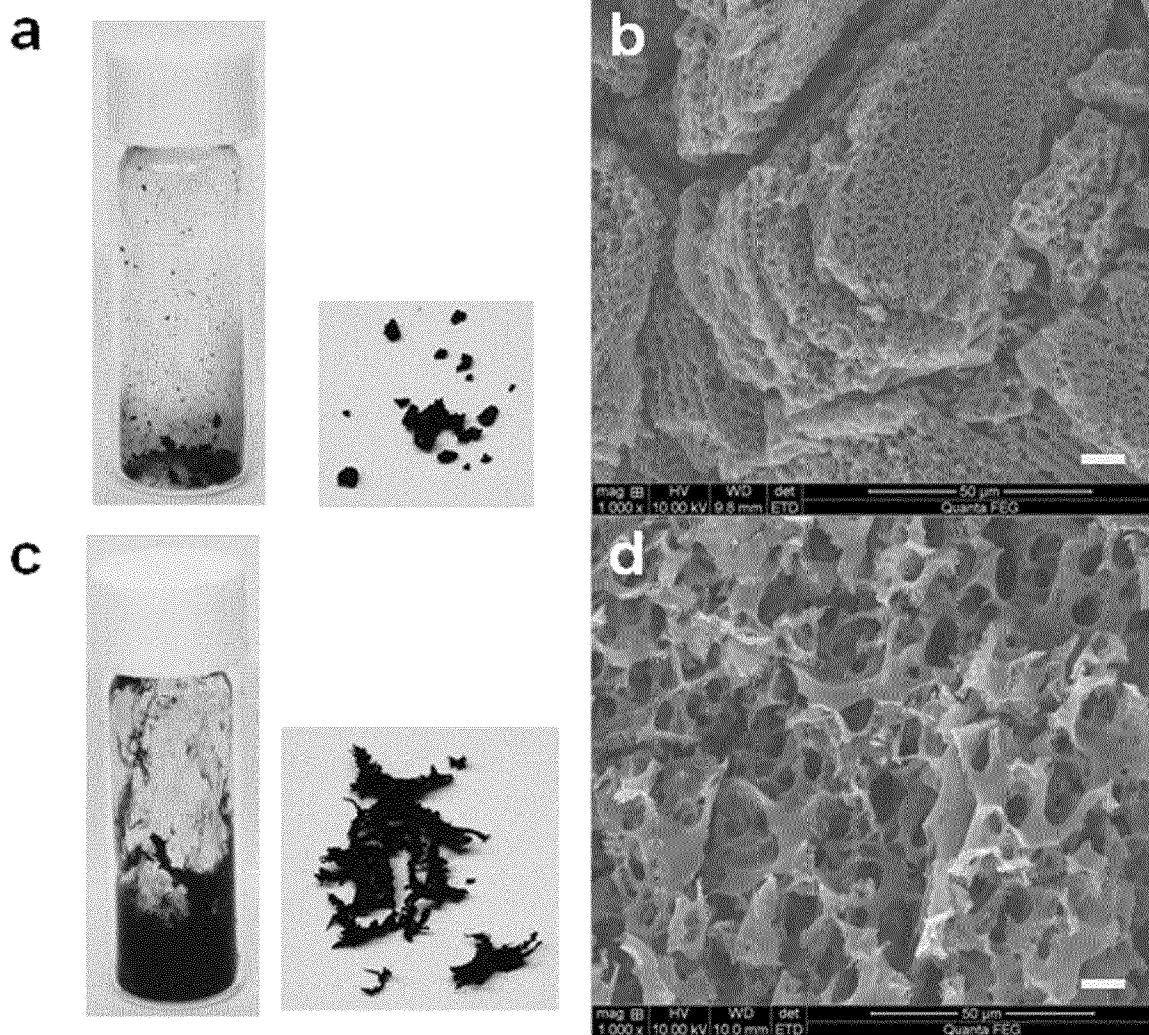
[도2]



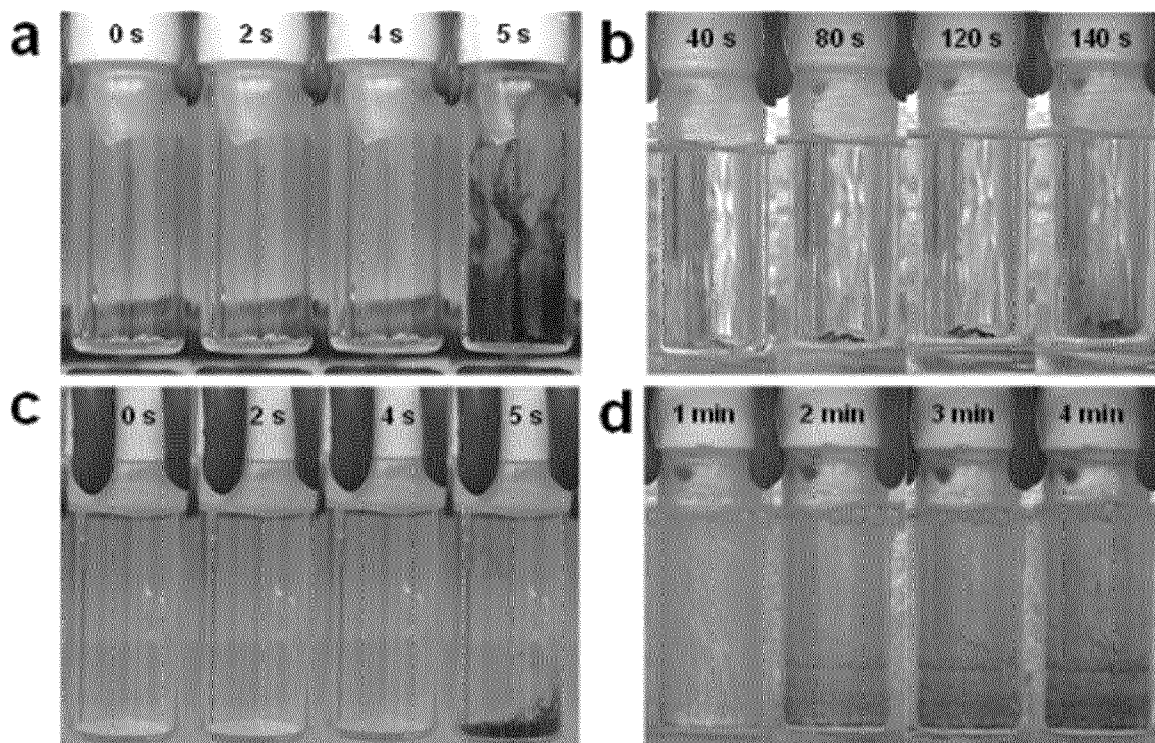
[도3]



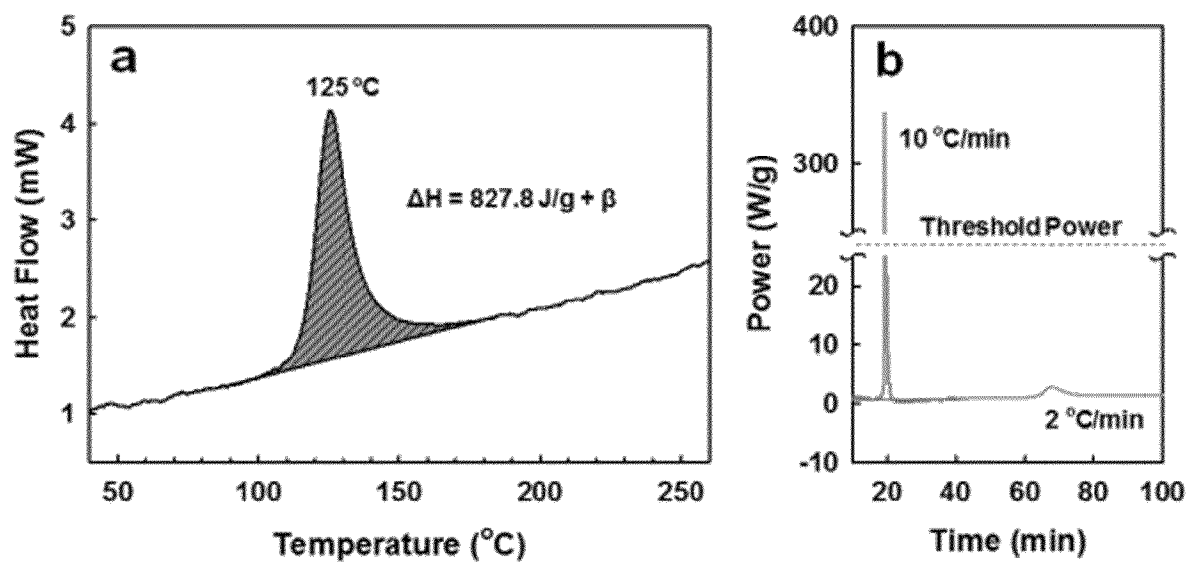
[도4]



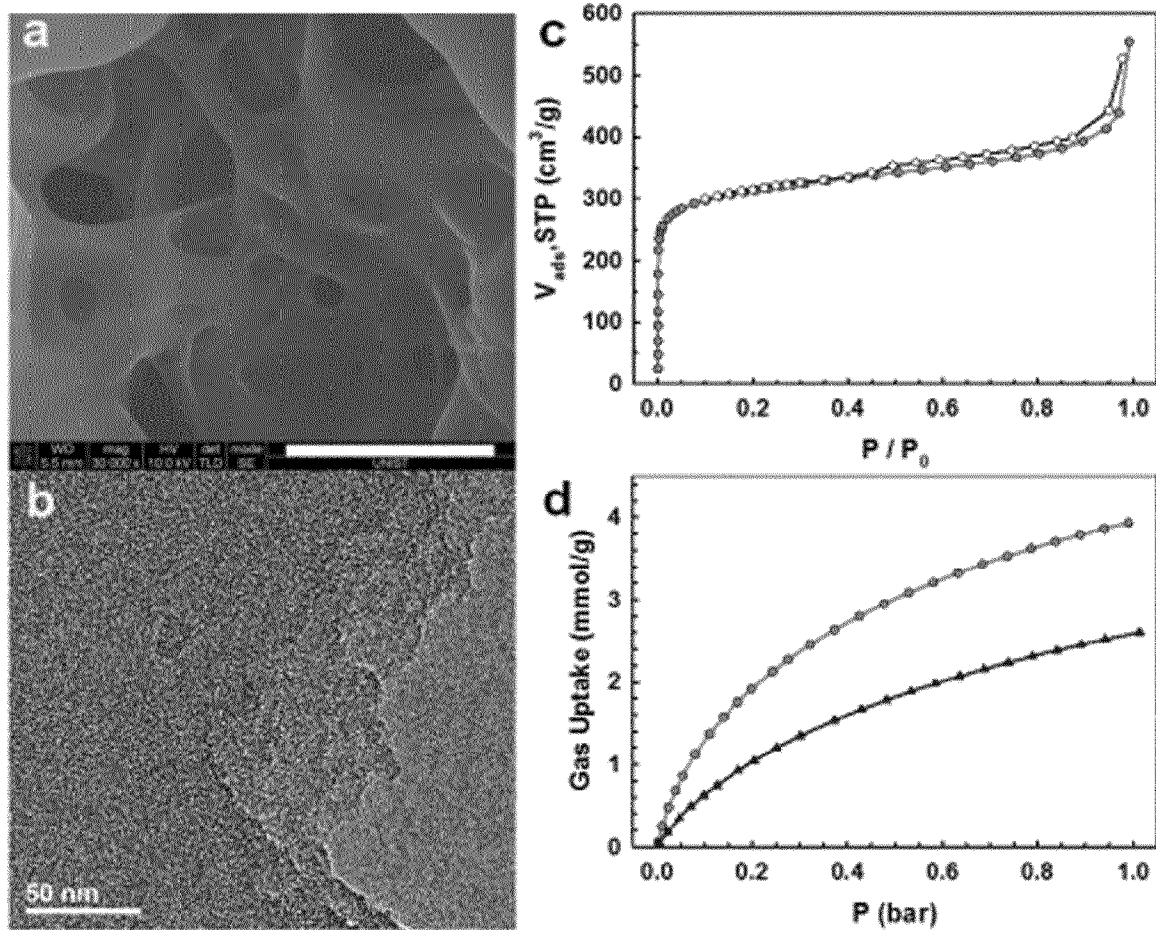
[도5]



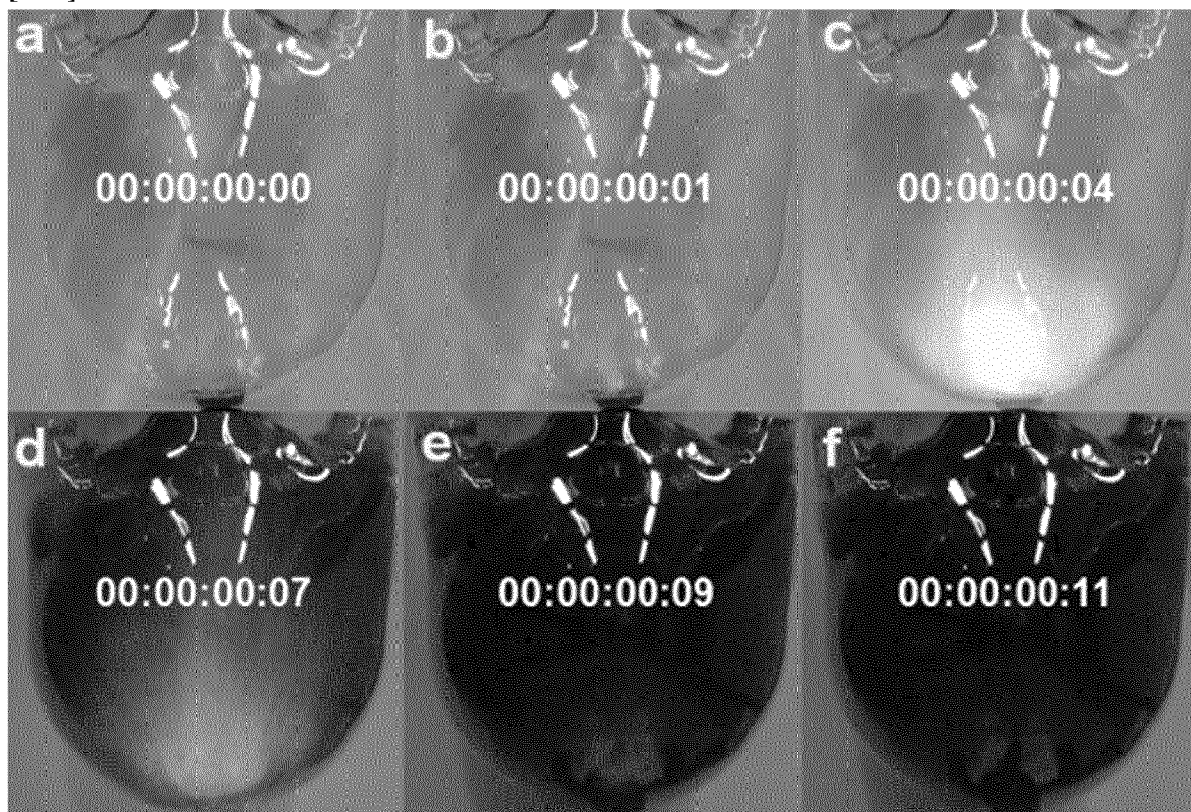
[도6]



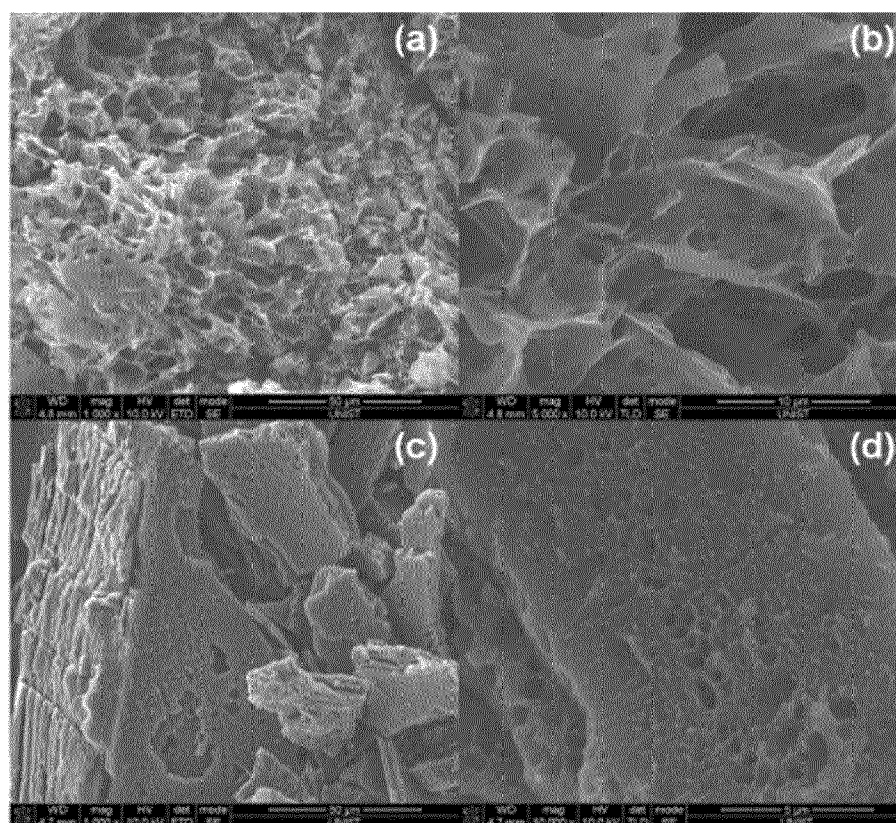
[도7]



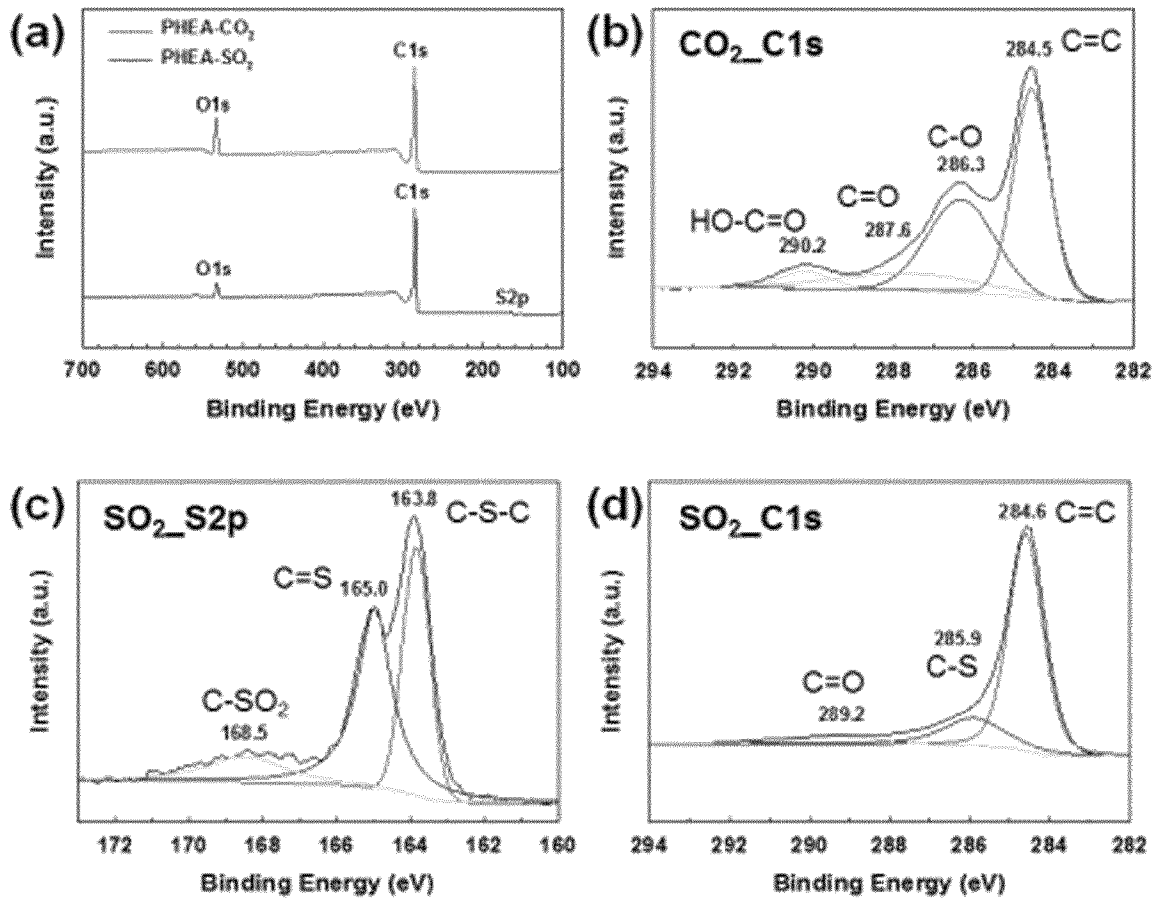
[도8]



[도9]

PHEA-CO₂PHEA-SO₂

[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/006239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12(2006.01)i, C08J 3/02(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)

C08G 61/12; C08K 13/02; C08F 8/00; C08F 20/50; C08F 20/56; C01B 33/12; C08K 5/20; B01J 20/10; C08J 3/02; 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: solid phase reaction, organic monomer, recrystallization, porous polymer, grinding, single crystal, solvent, 2,3,6,7,14,15-hexaethynyl-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzanthracen

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JUNG, Sun-Min et al., "Unusually Stable Triazine-based Organic Superstructures", <i>Angewandte Chemie</i> , 27 April 2016 (Online publish), vol. 128, no. 26, pages 7539-7543 and S1-S21 See abstract; pages 7539-7541; figures 1; and S1.	1-4,8
A		5-7,9-12
A	KR 10-2008-0082791 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 12 September 2008 See paragraphs [0068]-[0138]; and claims 1, 6.	1-12
A	JP 10-036109 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 10 February 1998 See paragraphs [0009], [0074]; and claim 1.	1-12
A	KR 10-2012-0046005 A (LG CHEM, LTD. et al.) 09 May 2012 See paragraphs [0001], [0066]-[0116]; and claim 8.	1-12
A	US 2013-0190435 A1 (MIROSLAV, Skoumal et al.) 25 July 2013 See paragraphs [0050]-[0057]; and claim 1.	1-12



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

18 SEPTEMBER 2017 (18.09.2017)

Date of mailing of the international search report

25 SEPTEMBER 2017 (25.09.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/006239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0082791 A	12/09/2008	KR 10-0868442 B1	11/11/2008
JP 10-036109 A	10/02/1998	JP 3530312 B2	24/05/2004
KR 10-2012-0046005 A	09/05/2012	CN 103237822 A	07/08/2013
		CN 103237822 B	09/09/2015
		KR 10-1163659 B1	06/07/2012
		US 2013-0245145 A1	19/09/2013
		US 2016-0039991 A1	11/02/2016
		US 9109063 B2	18/08/2015
		US 9353236 B2	31/05/2016
		WO 2012-057443 A2	03/05/2012
		WO 2012-057443 A3	14/06/2012
US 2013-0190435 A1	25/07/2013	CA 2813613 A1	12/04/2012
		EP 2625208 A1	14/08/2013
		RU 2013120100 A	20/11/2014
		US 9062184 B2	23/06/2015
		WO 2012-045288 A1	12/04/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/12(2006.01)i, C08J 3/02(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/12; C08K 13/02; C08F 8/00; C08F 20/50; C08F 20/56; C01B 33/12; C08K 5/20; B01J 20/10; C08J 3/02; 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: 고체상 반응, 유기단위체, 재결정화, 다공성 고분자, 분쇄, 단결정, 용매, 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JUNG, SUN-MIN 등, "Unusually stable triazine-based organic superstructures", Angewandte Chemie, 2016.04.27(온라인공개), 128권, 26호, 페이지 7539-7543 및 S1-S21 요약; 페이지 7539-7541; 도 1; 및 S1 참조.	1-4,8
A		5-7,9-12
A	KR 10-2008-0082791 A (광주과학기술원) 2008.09.12 단락 [0068]-[0138]; 및 청구항 1, 6 참조.	1-12
A	JP 10-036109 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 1998.02.10 단락 [0009], [0074]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0046005 A (주식회사 엘지화학 등) 2012.05.09 단락 [0001], [0066]-[0116]; 및 청구항 8 참조.	1-12
A	US 2013-0190435 A1 (SKOUMAL, MIROSLAV 등) 2013.07.25 단락 [0050]-[0057]; 및 청구항 1 참조.	1-12

☐ 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

2017년 09월 18일 (18.09.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 09월 25일 (25.09.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0082791 A	2008/09/12	KR 10-0868442 B1	2008/11/11
JP 10-036109 A	1998/02/10	JP 3530312 B2	2004/05/24
KR 10-2012-0046005 A	2012/05/09	CN 103237822 A	2013/08/07
		CN 103237822 B	2015/09/09
		KR 10-1163659 B1	2012/07/06
		US 2013-0245145 A1	2013/09/19
		US 2016-0039991 A1	2016/02/11
		US 9109063 B2	2015/08/18
		US 9353236 B2	2016/05/31
		WO 2012-057443 A2	2012/05/03
		WO 2012-057443 A3	2012/06/14
US 2013-0190435 A1	2013/07/25	CA 2813613 A1	2012/04/12
		EP 2625208 A1	2013/08/14
		RU 2013120100 A	2014/11/20
		US 9062184 B2	2015/06/23
		WO 2012-045288 A1	2012/04/12