

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 1월 4일 (04.01.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/005304 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 14/22 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/004004

(22) 국제출원일:

2023년 3월 27일 (27.03.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0078571 2022년 6월 28일 (28.06.2022) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 손은호 (SOHN, Eun Ho); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김주현 (KIM, Ju Hyeon); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 허현준 (HEO, Hyeon Jun); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 맹연주 (MAENG, Yeon Ju); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 소원욱 (SO, Won Wook); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박인준 (PARK, In Joon); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 장봉준 (CHANG, Bong Jun); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 백지훈 (BAIK, Ji Hoon); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 오명석 (OH, Myung Seok); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이명숙 (LEE, Myoung Sook); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이상구 (LEE, Sang Goo); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 육신흥 (YOOK, Shin Hong); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 06132 서울특별시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYVINYLIDENE FLUORIDE-BASED POLYMER PARTICLES OF UNIFORM PARTICLE SIZE

(54) 발명의 명칭: 균일한 입자 크기를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing polyvinylidene fluoride-based polymer particles of a uniform particle size, and specifically, to a method for producing polyvinylidene fluoride-based polymer particles of a uniform particle size, the method comprising the steps of: obtaining a mixture containing vinylidene fluoride (VDF), a dispersion medium, and a polymerization initiator; stirring the mixture at a first stirring speed of 350 rpm to 800 rpm and raising the temperature to a first temperature; and stirring the mixture at a second stirring speed equal to or less than the first stirring speed and equal to or greater than 200 rpm and raising the temperature from the first temperature to a second temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 균일한 입자 크기를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 분산매, 중합개시제를 포함하는 혼합물을 얻는 단계; 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및 상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm 이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2024/005304 A1

명세서

발명의 명칭: 균일한 입자 크기를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 균일한 입자 크기를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 불소계 고분자는 열가소성, 엘라스토머 및 플라스틱머에서 열가소성 엘라스토머에 이르기까지 다양하며 반결정질이거나 완전 무정형일 수 있기 때문에 다양한 용도로 사용될 수 있는 매력적인 고분자이다. 또한, 높은 불소 함량을 가진 불소계 플라스틱은 높은 열, 화학적, 노화 및 내후성, 용매, 탄화수소, 산 및 알칼리에 대한 우수한 비활성, 낮은 표면 에너지(오일 및 발수성), 낮은 유전 상수, 낮은 난연성을 나타낸다. 낮은 굴절률 및 수분 흡수. 더욱이 강한 C-F 결합의 존재는 산화에 대한 높은 저항성과 가수 분해 안정성에 결정적인 영향을 미친다. 또, 강한 C-F 결합의 존재는 산화에 대한 높은 저항성과 가수분해 안정성에 결정적인 영향을 미친다.
- [3] 따라서, 이러한 특수한 고분자를 통해 많은 응용 분야를 발견할 수 있다. 건축 산업(UV 및 그래피티에 내성이있는 페인트 및 코팅), 석유 화학 및 자동차 산업, 항공 우주 및 항공(우주 항공선 부스터의 액체 수소 또는 히드라진 탱크의 극한 온도에서 사용하기 위한 씰, 개스킷 및 O-링으로 엘라스토머 사용), 화학 공학(고성능 멤브레인), 광학(광섬유 코어 및 클래딩), 섬유 처리, 석재(특히 오래된 기념물용 코팅) 및 마이크로อิเล็กทรอนิกส์ 등, 높은 가격에도 불구하고 이러한 고분자는 현대 기술에서 주요한 분야에 사용되며 많은 응용 분야에서의 발전을 이룩하였다.
- [4] 한편, 불소계 고분자 중 비닐리덴 플루오라이드 유래의 반복 단위를 주로 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)계 고분자는 리튬 이온 이차 전지 등의 전지의 바인더 물질로서도 많이 사용되고 있으며 일례로, 대한민국 공개특허 제10-2019-0067810호에서는 전지의 바인더로서 사용되는 비닐리덴 플루오라이드 공중합체를 개시한 바 있다.
- [5] 하지만 바인더 물질은 전극 활물질을 집전체에 접착시키기 위해 주로 이용되는데 이러한 공정에서 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 녹여 사용할 때 분자량 및 입자의 크기에 따라 공정효율이 달라지므로 원하는 크기 및 분자량을 제어할 수 있는 기술을 확보하는 것이 매우 중요하다.
- [6] 한편, 고분자를 중합하는 방법으로, 유화중합 및 현탁 중합이 널리 알려져 있으며, 유화 중합의 경우 입자 크기의 분포도가 균일한 입자를 제조하는데 유용한 방법으로 널리 사용되고 있으나 이 방법으로 제조되는 고분자입자의 직경이

1 μ m미만의 나노입자가 제조되며, 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용되는 계면활성제가 입자의 표면에 흡착되어 이로 인해 거품이 일어나거나 고분자의 물성 저하 등을 유발하는 단점을 갖는다.

- [7] 반면, 현탁 중합의 경우 단량체를 기계적 교반에 의하여 분산시킨 후, 중합개시제를 사용하여 중합하는 것으로, 평균직경이 100 마이크로미터 이상인 고분자 입자가 제조되는 반면 제조되는 고분자 입자 크기가 불균일하여 균일한 입자 크기를 얻기위해 고분자 입자 제조 후 분급장치를 이용하여 입자를 크기에 따라 분리하는 방법을 사용하지만, 이러한 분리방법을 사용할 경우, 공정이 복잡하고 분급장치에 대한 비용이 과다 소요될 뿐 아니라 생산성도 낮아지는 단점을 갖는다.
- [8] 이에 본 발명자들은, 현탁중합으로 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자를 제조함에 있어, 중합 반응의 공정 조건을 단계별로 조절한 결과, 입자 크기의 균일도를 현저히 높일 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 일 측면에서의 목적은
- [10] 균일한 입자 크기를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [12] 일 측면에서는,
- [13] 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및
- [14] 상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법이 제공된다.
- [15] 상기 제1 교반 속도는 350rpm 내지 750rpm일 수 있다.
- [16] 상기 제2 교반 속도는 250rpm 내지 650rpm일 수 있다.
- [17] 상기 제1 온도는 25°C 내지 40°C일 수 있다.
- [18] 상기 제2 온도는 40°C 내지 60°C일 수 있다.
- [19] 상기 혼합물은 안정제를 더 포함할 수 있다.
- [20] 상기 혼합물은 상기 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 함께 공중합체를 형성하는 공단량체를 더 포함할 수 있다.
- [21] 다른 일 측면에서는,
- [22] 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및

- [23] 상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 제2 교반 속도로 교반 하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 입자 크기 균일도 향상방법이 제공된다.
- [24] 또 다른 일 측면에서는,
- [25] 상기 제조방법으로 제조되고, 입자 크기의 표준편차가 10 내지 60인, 폴리비닐 리덴 플루오라이드계 고분자 입자가 제공된다.
- [26] 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 중량 평균 분자량은 600,000 내지 2,000,000일 수 있다.
- [27] 또 다른 일 측면에서는
- [28] 상기 제조방법으로 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 포함 하는, 바인더 소재가 제공된다.
- [29] 또 다른 일 측면에서는
- [30] 상기 바인더 소재를 포함하는, 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [31] 본 발명의 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 중합 반응 의 공정 조건을 단계별로 조절함으로써, 물성 변화없이 균일한 크기의 폴리비닐 리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조할 수 있다.
- [32] 이에 본 발명의 제조방법은 다양한 분야에서 요구되는 물성에 맞도록 폴리비닐 리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있으며, 이에 상 기 제조방법으로 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자, 특히 균일 한 입자 크기를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자가 요구하는 전 지 바인더로 사용하여 바인더의 물성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [33] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않 은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평 균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위 해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이 다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구 성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [35] 일 측면에서는,

- [36] 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 분산매, 중합개시제를 포함하는 혼합물을 얻는 단계;
- [37] 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및
- [38] 상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법이 제공된다.
- [39] 본 발명의 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 중합 반응의 공정 조건을 단계별로 조절함으로써, 입자 크기의 균일도가 제어된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조하는 것을 특징으로 하며, 특히 분자량, 분자량의 균일도, 녹는점, 분해온도 등의 물성 변화없이 입자 크기의 균일도를 현저히 높인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조할 수 있는 장점을 갖는다.
- [40] 여기서 상기 입자 크기의 표준편차는 평균 입자 크기에 대하여 입자 크기의 편차제곱의 합의 제곱근 비로 정의되며, 입자 크기의 분포도를 의미하며, 상기 입자 크기의 표준편차가 낮을수록 입자 크기의 균일도가 높음을 의미한다.
- [41] 이하, 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [42] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 분산매, 중합개시제를 포함하는 혼합물을 얻는 단계를 포함한다.
- [43] 상기 혼합물은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조하기 위해 필요한 물질을 포함할 수 있다.
- [44] 상기 혼합물은 분산매를 포함하며, 상기 분산매는 상기 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 분산시키는 매질로서, 일례로 증류수가 사용될 수 있다.
- [45] 상기 혼합물은 중합개시제를 포함하며, 상기 중합개시제는 디아이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디노르말프로필퍼옥시디카보네이트, 디노르말헵타플루오로프로필퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 이소부티릴퍼옥사이드, 디(클로로플루오로아실)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로아실)퍼옥사이드 등이 사용될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 그외 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자를 중합하는 공지된 중합개시제가 사용될 수 있다.
- [46] 한편, 상기 중합개시제는 바람직하게는 개시 온도가 40°C 내지 60°C인 중합개시제를 사용하는 것이 바람직할 수 있으며, 일례로, 디아이소프로필 퍼옥시디카르보네이트(DIPPDC)가 사용될 수 있다.
- [47] 만약, 상기 중합개시제의 개시 온도가 60°C를 초과하는 고온인 경우, 가스 압력이 과도하게 높아져 위험할 뿐 아니라 반응 속도 제어가 어려울 수 있고, 상기 중합개시제의 개시 온도가 40°C 미만의 저온인 경우, 보관안정성이 떨어져 관리가 어려울 수 있다.

- [48] 상기 중합개시제는 상기 혼합물에 0.01 중량% 내지 5 중량% 포함될 수 있다.
- [49] 만약, 중합개시제가 0.01 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 중합반응이 충분히 진행되지 않을 수 있고, 5 중량%를 초과하는 경우에는 분자량이 균일하지 않은 고분자가 제조되는 문제가 발생될 수 있다.
- [50] 상기 혼합물은 반응물을 포함하며, 상기 반응물은 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 포함하고, 또한 공중합체를 제조할 경우, 공단량체를 더 포함할 수 있다. 이때 사용가능한 공단량체는 아크릴산(Acrylic acid), 말레산(Maleic acid), 말레산 무수화물(Maleic anhydride), 메타크릴산(Methacrylic acid), 3-술포프로필 메타크릴레이트(3-sulfopropyl methacrylate), 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-Cyanoethyl acrylate), 비닐술포산(Vinylsulfonic acid), 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl Methacrylate), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethylmethacrylate) 등이 사용될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 함께 공중합체를 형성할 수 있는 다른 단량체가 사용될 수 있다.
- [51] 상기 혼합물은 안정제를 더 포함할 수 있으며, 상기 안정제는 메틸셀룰로오스, 메톡시화메틸셀룰로오스, 프로폭시화메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 젤라틴등이 사용될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 그외 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자를 현탁중합하는데 사용가능한 공지된 다른 현탁안정제가 사용될 수 있다.
- [52] 상기 안정화제는 상기 혼합물에 0.01 중량% 내지 5 중량% 포함될 수 있다.
- [53] 일 실시 예로서 상기 혼합물을 얻는 단계는 안정제, 분산매체 및 개시제를 투입하고 교반하여 균일 혼합하고, 반응물을 투입하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [54] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계를 포함한다.
- [55] 상기 단계는 고분자 입자가 생성되기 시작하는 입자 형성 단계일 수 있다.
- [56] 종래의 경우, 중합반응시 교반 속도의 변화없이 중합이 개시되는 온도에서 종료되는 온도까지 승온하여 중합하되, 동일한 속도로 교반하며 중합시키는 반면, 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 고분자 입자가 형성하는 단계 및 고분자 입자가 성장하는 단계에서의 온도 및 교반 속도를 달리함으로써, 입자 크기의 균일도를 현저히 높인 고분자 입자를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [57] 이때 상기 제1 온도는 중합이 개시될 수 있는 온도로서, 바람직하게는 25°C 내지 40°C일 수 있고 보다 바람직하게는 25°C 내지 35°C일 수 있다.
- [58] 상기 입자 형성 단계에서는 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 방법으로 수행된다.
- [59] 입자 크기의 표준편차가 낮은 고분자 입자를 형성하기 위해 상기 입자 형성 단계에서는 350rpm 이상의 속도로 교반하는 것이 바람직하며, 바람직하게는

350rpm 내지 800rpm, 보다 바람직하게는 350rpm 내지 750rpm, 보다 바람직하게는 450rpm 내지 700rpm, 보다 바람직하게는 550rpm 내지 650rpm의 속도로 교반하는 것이 바람직하다.

- [60] 만약, 상기 입자 형성 단계에서 제1 교반 속도를 350rpm 미만으로 낮출 경우, 입자 크기의 표준편차가 큰, 불균일한 입자 크기를 갖는 고분자 입자가 제조될 수 있다.
- [61] 상기 입자 형성 단계는 5분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.
- [62] 상기 입자 형성 단계는 10 bar 내지 40bar의 압력에서 수행될 수 있다.
- [63] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm 이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계를 포함한다.
- [64] 상기 단계는 생성된 고분자 입자가 성장하는 입자 성장 단계일 수 있다.
- [65] 상기 단계는 중합이 개시되는 상기 제1 온도에서 입자의 성장이 일어나는 제2 온도로 승온하며, 상기 제2 온도는 바람직하게는 40°C 내지 60°C일 수 있고 보다 바람직하게는 45 내지 55°C일 수 있다.
- [66] 상기 입자 성장 단계에서는 상기 혼합물을 상기 입자 형성 단계에서의 교반 속도(제1 교반 속도)이하 및 200rpm 이상의 제2 교반 속도로 교반하며 제2 온도까지 승온하는 방법으로 수행된다.
- [67] 입자 크기의 표준편차가 낮은 고분자 입자를 형성하기 위해 상기 입자 성장 단계에서는 제1 교반 속도 이하, 바람직하게는 제1 교반 속도 미만의 속도로 교반하는 것이 바람직하며, 또한, 200rpm이상인 것이 바람직하다.
- [68] 이에 상기 제2 교반 속도는 200rpm 내지 800rpm, 바람직하게는 250rpm 내지 650rpm, 보다 바람직하게는 250rpm 내지 550rpm, 보다 바람직하게는 250rpm 내지 350rpm의 속도로 교반하는 것이 바람직하다.
- [69] 만약, 상기 입자 성장 단계에서 제2 교반 속도를 제1 교반 속도보다 크게 하거나 또는 200rpm 미만으로 낮출 경우, 입자 크기의 표준편차가 상대적으로 큰, 불균일한 입자 크기를 갖는 고분자 입자가 제조될 수 있다.
- [70] 또한, 균일한 크기를 갖는 고분자 입자를 형성하기 위해 상기 제1 교반 속도 및 제2 교반 속도의 차이가 0 내지 400일 수 있고, 바람직하게는 50 내지 350일 수 있고, 150 내지 350일 수 있고, 250 내지 350일 수 있다.
- [71] 상기 입자 성장 단계는 상기 제2 온도 및 제2 교반 속도 조건에서 상기 혼합물에 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [72] 상기 입자 성장 단계는 1시간 내지 24시간동안 수행될 수 있다.
- [73] 상기 입자 성장 단계는 30bar 내지 70bar의 압력에서 수행될 수 있고 바람직하게는 상기 입자 형성 단계보다 상대적으로 높은 온도 및 압력에서 수행될 수 있다.
- [74] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 상기 입자 성장 단계 이후, 상기 제2 온도 및 30bar 내지 70bar의 일정 압력에서 유지

하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이때, 일정 온도 및 압력을 유지하기 위해 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 추가 공급할 수 있다.

- [75] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 전술한 바와 같이, 중합 반응 시 입자 형성 단계 및 입자 성장 단계에서 교반 속도를 단계별로 조절함으로써, 분자량, 분자량의 균일도, 녹는점, 분해온도 등의 물성 변화없이 입자 크기의 표준편차가 낮은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조할 수 있다.
- [76] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법은 입자 크기의 표준편차가 10 내지 60인, 15 내지 40, 15 내지 35, 15 내지 25인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조할 수 있다.
- [77] 이때 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 중량 평균 분자량은 600,000 내지 2,000,000일 수 있고, 상기 고분자 입자는 10 μ m 내지 500 μ m의 크기를 가질 수 있다.
- [78] 다른 일 측면에서는
- [79] 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 분산매, 중합개시제를 포함하는 혼합물을 얻는 단계;
- [80] 상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및
- [81] 상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 입자 크기 균일도 향상방법이 제공된다.
- [82] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 입자 크기 균일도 향상방법은 전술한 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법의 일부 또는 전부를 포함할 수 있다.
- [83] 일 실시 예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 입자 크기 균일도 향상방법은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자 제조 시 중합 반응에서의 교반 속도를 단계별로 조절함으로써, 분자량, 분자량의 균일도, 녹는점, 분해온도 등의 물성 변화없이 입자 크기의 표준편차가 10 내지 60인, 15 내지 40, 15 내지 35, 15 내지 25인 입자 크기의 균일도가 향상된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조할 수 있다.
- [84] 또 다른 일 측면에서는
- [85] 상기 제조방법으로 제조되고, 입자 크기의 표준편차가 10 내지 60인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자가 제공된다.
- [86] 이때 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 중량 평균 분자량은 600,000 내지 2,000,000일 수 있다.
- [87] 또 다른 일 측면에서는
- [88] 상기 제조방법으로 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 포함하는, 바인더 소재가 제공된다.

- [89] 또 다른 일 측면에서는
- [90] 상기 바인더 소재를 포함하는, 이차 전지가 제공된다.
- [91] 일 실시 예에 따른 제조방법으로 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자는 균일한 분자량 및 입자 크기를 가질 수 있어 바인더 특성을 보다 향상시킬 수 있으며, 아울러, 상기 바인더를 포함하는 이차 전지 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [92] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [93] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [94] <실시 예 1>
- [95] 단계 1: 용량 1 리터인 오토클레이브 반응기에 현탁안정제로서 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스, HPMC) 1g이 포함되어 있는 증류수 520g 및 개시제로서 디아이소프로필 퍼옥시디카르 보네이트(DIPPDC) 1g을 투입하였다. 이후, 진공 펌프 및 질소를 이용하여 내부 공기를 제거하고 질소로 치환하는 과정을 통해 질소 분위기를 형성하였다. 이후, 반응물로서, VDF 200g 및 공량체로서 아크릴산 1 mol %를 투입하였다.
- [96] 단계 2: 반응물이 투입된 반응기 내 물질을 400rpm(제1 교반 속도)으로 교반하며 VDF가 과임계 상태(Supercritical state)에 도달하는 온도인 30°C까지 0.4°C/min의 승온속도로 승온시키면서 반응시켰다.
- [97] 단계 3: 이후 반응기 내 물질을 300rpm(제2 교반 속도)으로 교반하며 0.4°C/min의 승온속도 50°C까지 승온시켰다. 이후 VDF를 추가 공급하여 상기 반응기 내 온도 및 압력을 50°C 및 60bar로 일정하게 유지시켰다.
- [98] 단계 4: 반응 개시 24시간 후 반응을 종료하고, 증류수로 여과하고 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [99] <실시 예 2>
- [100] 상기 실시 예 1의 단계 2에서 제1 교반 속도를 500rpm으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [101] <실시 예 3>
- [102] 상기 실시 예 1의 단계 2에서 제1 교반 속도를 600rpm으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [103] <실시 예 4>
- [104] 상기 실시 예 1의 단계 2에서 제1 교반 속도를 600rpm으로 달리하고, 상기 단계 3에서 제2 교반 속도를 400rpm으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [105] <실시 예 5>

- [106] 상기 실시 예 1의 단계 2에서 제1 교반 속도를 600rpm으로 달리하고, 상기 단계 3에서 제2 교반 속도를 600rpm으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [107] <비교 예 1>
- [108] 단계 1: 용량 1 리터인 오토클레이브 반응기에 현탁안정제로서 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스, HPMC) 1g이 포함되어 있는 증류수 520g 및 개시제로서 디아이소프로필 퍼옥시디카르 보네이트(DIPPDC) 1g을 투입하였다. 이후, 진공 펌프 및 질소를 이용하여 내부 공기를 제거하고 질소로 치환하는 과정을 통해 질소 분위기를 형성하였다. 이후, 반응물로서, VDF 200g 및 공량체로서 아크릴산 1 mol %를 투입하였다.
- [109] 단계 2: 반응물이 투입된 반응기 내 물질을 300rpm으로 교반하며 0.4°C/min의 승온속도로 50°C까지 승온시켰다. 이후 VDF를 추가 공급하여 상기 반응기 내 온도 및 압력을 일정하게 유지시켰다.
- [110] 단계 3: 반응 개시 24시간 후 반응을 종료하고, 증류수로 여과하고 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [111] <비교 예 2>
- [112] 상기 실시 예 1의 단계 2에서 제1 교반 속도를 600rpm으로 달리하고, 상기 단계 3에서 제2 교반 속도를 150rpm으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [113] <비교 예 3>
- [114] 상기 실시 예 1의 단계 2에서 제1 교반 속도를 300rpm으로 달리하고, 상기 단계 3에서 제2 교반 속도를 600rpm으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 고분자 입자를 수득하였다.
- [115] 상기 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1 내지 3의 공정 조건을 아래의 표 1 및 2에 나타내었다.
- [116] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
DI Water (g)	520	520	520	520	520
DIPPDC (g)	1	1	1	1	1
HPMC (g)	1	1	1	1	1
VDF (g)	200	200	200	200	200
Acrylic acid (g)	1	1	1	1	1
교반 속도 A (rpm, RT ~30°C)	400	500	600	600	600
교반 속도 B (rpm, 30°C ~ 50°C)	300	300	300	400	600

반응 시간 (h)	24	24	24	24	24
-----------	----	----	----	----	----

[117] [표2]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
DI Water (g)	520	520	520
DIPPDC (g)	1	1	1
HPMC (g)	1	1	1
VDF (g)	200	200	200
Acrylic acid (g)	1	1	1
교반 속도 A (rpm, RT ~30°C)	300	600	300
교반 속도 B (rpm, 30°C ~ 50°C)	300	150	600
반응 시간 (h)	24	24	24

[118] <실험 예 1>

[119] 상기 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1 내지 3에서 제조된 고분자 입자의 분자량, 입자 크기, 분자량의 다분산성지수(PDI), 입자 크기의 표준편차, 녹는점(T_m) 및 무게 5%가 손실되는 분해온도(T_d)를 측정하고 그 결과를 아래의 표 3 및 4에 나타내었다.

[120] 이때, 고분자 입자의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatograph, GPC)를 이용하여 평가하고, 입자 크기는 입도분석기(Particle size analyzer, PSA)를 이용하여 평가하고, 분자량의 다분산성지수(PDI), 입자 크기의 표준편차는 아래의 식으로 산출하였으며, 녹는점(T_m)는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)로 측정하고 분해온도(T_d)는 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)로 측정하였다.

[121] 분자량의 다분산성지수(PDI)=무게 평균 분자량/수 평균 분자량

[122] 입자 크기의 표준편차= 입자 크기 편차 제곱의 합의 제곱근/평균 입자 크기

[123] [표3]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
분자량(Mw) / PDI	1292k / 2.0	1241k / 2.0	1267k / 2.0	1227k / 2.0	1149k / 2.0
입자 크기 (μm) / 표준편차	205.6 / 49.0	215.3 / 36.4	208.8 / 20.1	155.5 / 38.4	129.9 / 30.2
녹는점 ($^{\circ}\text{C}$)	169.7	170.4	170.5	170.2	169.9
5% 분해온도(T_d)	488.1	490.6	487.0	496.4	445.4

[124] (분자량에서 k는 1000을 의미함)

[125] [표4]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
분자량(Mw) / PDI	1246k / 2.3	1036k / 2.8	1044k / 2.5
입자 크기 (μm) / 표준편차	192.4 / 107.9	322.8 / 97.8	168.4 / 75.8
녹는점 ($^{\circ}\text{C}$)	169.9	171.8	169.9
5% 분해온도(T_d)	449.3	435.7	467.5

[126] (분자량에서 k는 1000을 의미함)

[127] 상기 표 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1 내지 3은 1000k 내지 1300k의 분자량, 169 $^{\circ}\text{C}$ 내지 172 $^{\circ}\text{C}$ 의 녹는점 및 440 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 분해온도를 갖고, 2 내지 3의 낮은 다분산성 지수를 갖는 분자량을 갖는 점에서 물성이 유사하나, 입자 크기의 표준편차에 있어, 비교 예 1 내지 3은 97 내지 108로서 높은 값을 갖는 불균일한 크기의 고분자 입자를 제조한 반면 실시 예 1 내지 5는 20 내지 50의 현저히 낮은 값을 갖는 균일한 크기의 고분자 입자를 제조함을 확인할 수 있다.

[128] 상기 결과를 통해 중합 반응 중, 혼합물이 과임계 상태가 되어 고분자 입자가 형성되는 입자 형성단계에서는, 350rpm 내지 800rpm의 상대적으로 빠른 속도로 교반하며 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고 이후 입자 성장을 위해 상기 입자 형성 단계에서의 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 교반 속도에서 교반하여 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온함으로써, 현저히 낮은 입자 크기의 표준편차를 갖는 고분자 입자를 제조할 수 있는 반면, 비교 예 1과 같이 입자 형성단계에서의 교반 속도가 300rpm으로 낮은 경우, 비교 예 2와 같이 입자 형성 단계에서 350rpm 내지 800rpm의 상대적으로 빠른 속도로 교반하더라도 입자 성장 단계에서 200rpm 미만으로 너무 낮은 경우 및 비교 예 3와 같이 입자 형성 단계보다 입장 단계에서 교반 속도를 높일 경우에는 입자 크기의 표준편차가 75이상으로 불균일한 크기의 입자가 형성됨을 확인할 수 있다.

[129] 또한, 상기 결과를 통해 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 제조하기 위한 중합 반응의 공정 조건을 상기 실시예 1 내지 5와 같이 단계별로 조절함으로써, 균일한 크기의 고분자 입자를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 분산매, 중합개시제를 포함하는 혼합물을 얻는 단계;
상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및
상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 교반 속도는 350rpm 내지 750rpm인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제2 교반 속도는 250rpm 내지 650rpm인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 제1 온도는 25°C 내지 40°C인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 제2 온도는 40°C 내지 60°C인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 혼합물은 안정제를 더 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 혼합물은 상기 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 함께 공중합체를 형성하는 공단량체를 더 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 제조방법.
- [청구항 8] 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 분산매, 중합개시제를 포함하는 혼합물을 얻는 단계;
상기 혼합물을 350rpm 내지 800rpm의 제1 교반 속도로 교반하며 제1 온도까지 승온하는 단계; 및
상기 혼합물을 상기 제1 교반 속도 이하 및 200rpm이상의 제2 교반 속도로 교반하며 상기 제1 온도에서 제2 온도까지 승온하는 단계;를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 입자 크기 균일도 향상방법.
- [청구항 9] 제1항의 제조방법으로 제조되고, 입자 크기의 표준편차가 10 내지 60인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자의 중량 평균 분자량은 600,000 내지 2,000,000인, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자.

[청구항 11] 제1항의 제조방법으로 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 입자를 포함하는, 바인더 소재.

[청구항 12] 제11항의 바인더 소재를 포함하는, 이차 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/004004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 14/22(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; H01M 4/62(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)

C08F 14/22(2006.01); C08F 114/22(2006.01); C08F 2/20(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 212/08(2006.01);
C08F 214/22(2006.01); H01M 4/62(2006.01)

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: 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드
(polyvinylidene fluoride), 교반(stirring), 중합(polymerization), 입자 분포(particle distribution), 바인더(binder), 리튬 전지
(lithium battery)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 110183562 A (ZHEJIANG FLUORINE CHEMICAL NEW MATERIAL CO., LTD.) 30 August 2019 (2019-08-30) See abstract and claims 1-10.	11,12 1-10
X A	CN 114031704 A (SHANDONG DEYI NEW MATERIALS CO., LTD.) 11 February 2022 (2022-02-11) See claims 1-9.	11,12 1-10
X A	CN 108666578 A (SHANGHAI LUOFA CHEMICAL CO., LTD.) 16 October 2018 (2018-10-16) See claims 1-5.	11,12 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

28 June 2023

Date of mailing of the international search report

28 June 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro,
Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/004004**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ECOSCIA, A. C. M. et al. Emulsion polymerization of vinylidene fluoride: Effects of mixing and reaction conditions on the initial rate of polymerization. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2022, vol. 100, pp. 654-665 (online publication date: 23 April 2021). See abstract, pages 658-660, and Figures 3-5.	1-12
A	CN 104710550 A (ZHEJIANG LANTIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION HI-TECH CO., LTD. et al.) 17 June 2015 (2015-06-17) See claims 1-8.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/004004

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110183562	A	30 August 2019	CN	110183562	B	30 June 2020
				WO	2020-238246	A1	03 December 2020
CN	114031704	A	11 February 2022	CN	114031704	B	31 January 2023
CN	108666578	A	16 October 2018	CN	108666578	B	30 July 2021
CN	104710550	A	17 June 2015	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 14/22(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 14/22(2006.01); C08F 114/22(2006.01); C08F 2/20(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 212/08(2006.01); C08F 214/22(2006.01); H01M 4/62(2006.01) 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: 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 교반(stirring), 중합(polymerization), 입자 분포(particle distribution), 바인더(binder), 리튬 전지(lithium battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	CN 110183562 A (ZHEJIANG FLUORINE CHEMICAL NEW MATERIAL CO., LTD.) 2019.08.30 요약 및 청구항 1-10	11,12 1-10
X A	CN 114031704 A (SHANDONG DEYI NEW MATERIALS CO., LTD.) 2022.02.11 청구항 1-9	11,12 1-10
X A	CN 108666578 A (SHANGHAI LUOFA CHEMICAL CO., LTD.) 2018.10.16 청구항 1-5	11,12 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2023년06월28일(28.06.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년06월28일(28.06.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	ECOSCIA, A. C. M. 등, Emulsion polymerization of vinylidene fluoride: Effects of mixing and reaction conditions on the initial rate of polymerization, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2022년, 100권, 페이지 654-665 (온라인 공개일: 2021.04.23.) 요약, 페이지 658-660, Figure 3-5	1-12
A	CN 104710550 A (ZHEJIANG LANTIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION HI-TECH CO., LTD. 등) 2015.06.17 청구항 1-8	1-12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 110183562 A	2019/08/30	CN 110183562 B	2020/06/30
		WO 2020-238246 A1	2020/12/03
CN 114031704 A	2022/02/11	CN 114031704 B	2023/01/31
CN 108666578 A	2018/10/16	CN 108666578 B	2021/07/30
CN 104710550 A	2015/06/17	없음	