(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 1 월 28 일 (28.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/013887 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 220/22 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01) *C08F 14/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/007680

(22) 국제출원일: 2015 년 7 월 23 일 (23.07.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0094489 2014 년 7 월 25 일 (25.07.2014) KR

(71) 출원인: **한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **하종옥 (HA, Jong-Wook)**; 302-773 대전시 서구 둔산북로 160, 7-1403, Daejeon (KR). **이수복 (LEE, Soo Bok)**; 305-756 대전시 유성구 구즉로 16, 105-502, Daejeon (KR). **박인준 (PARK, In Joon)**; 305-707 대전시 유성구 신성로 68 번길 31, 301 호, Daejeon (KR). **손은호 (SOHN, Eun-Ho)**; 305-804 대전시 유성구 신성남로 95 번길 16, 연구빌라 205 호, Daejeon (KR). **이광원 (LEE, Kwang Won)**; 306-830 대전시 대덕구 남경마을로 1 번길 22, Daejeon (KR). **육신홍 (YOOK, Shin Hong)**; 305-707 대전시 유성구 가정로 43, 105-1801, Daejeon (KR). **이상구 (LEE, Sang Goo)**; 565-913 전라북도 완주군 운주면 장선로 115-117, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM)**; 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

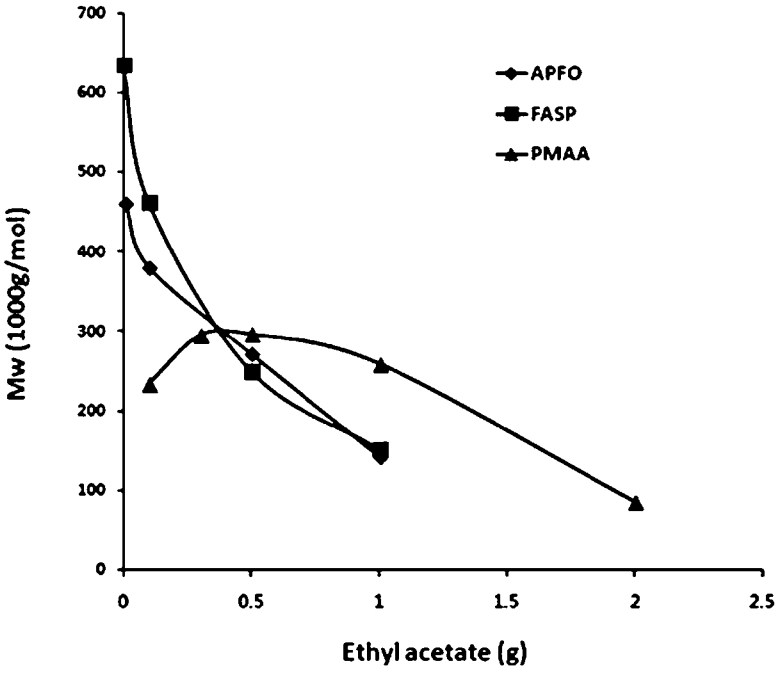
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD FOR POLYMERIZING FLUORINE-BASED MONOMERS COMPRISING FLUORINE-BASED EMULSIFIERS, AND FLUORINE-BASED POLYMERS PREPARED THEREBY

(54) **발명의 명칭** : 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자



(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for polymerizing fluorine-based monomers comprising fluorine-based emulsifiers and fluorine-based polymers prepared thereby. More specifically, the present invention relates to a method for preparing fluorine-based polymers by polymerizing fluorine-based monomers, and in particular, to a water-dispersible emulsion polymerization method using fluorine-based emulsifiers represented by chemical formula 1.

(57) **요약서**: 본 발명은 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 불소계 단량체를 중합하여 불소계 고분자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 특히, 화학식 1 로 표시되는 불소계 유화제를 사용하는 수분산 유화중합방법에 관한 것이다.

WO 2016/013887 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자

기술분야

[1] 본 발명은 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 과불소알킬기 포함하는 불소계 유화제를 사용하여 불소계 고분자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 불소계 고분자는 열안정성, 화학적 내성, 내후성, UV 안정성 등과 같은 양호한 물성을 갖기 때문에 산업적으로 여러 가지 용도로 사용되어 왔다.

[3] 불소계 고분자를 제조하는 방법으로는 현탁 중합, 수분산 유화중합, 용액중합, 초임계 CO_2 사용중합, 기상중합 등과 같은 여러 가지 방법이 있다. 이중, 현재 가장 보편적으로 채택하고 있는 중합방법은 현탁중합과 수분산 유화중합이다.

[4] 상기 수분산 유화중합은 형성된 고분자 입자를 안정화시키는 목적으로 사용되는 불소계 계면활성제 존재 하에 중합이 이루어지며, 종래에는 이러한 계면활성제로서 퍼플루오로알칸산 또는 이의 염(Perfluoroalkanoic acids or Salts Thereof : PFOA)을 사용하여 수행하였다. 이러한 불소계 계면활성제를 사용함으로써 불소계 고분자 제조 시 높은 중합 속도, 불소계 올레핀의 공단량체와의 양호한 공중합 물성, 분산액의 작은 입자크기, 높은 중합 수율, 양호한 분산 안정성 등을 얻을 수 있었다.

[5] 그러나 종래에 사용하던 퍼플루오로알칸산 또는 이의 염의 불소계 계면활성제는 인체에 누적되어 환경문제를 야기하며, 가격이 높은 문제가 있었다. 따라서 종래의 퍼플루오로알칸산 또는 이의 염 등의 불소계 계면활성제를 대체할 수 있는 계면활성제를 개발하는 것이 시급한 문제이다. 특히, 저 독성을 가지며 인체축적이 없는 새로운 친환경적 계면활성제가 요구되고 있다.

[6] 대체 계면활성제는 넓은 범위의 온도와 압력 조건에서 양호한 화학적 및 열적 안정성을 가져야 하며, 고중합속도, 양호한 분산 안정성, 양호한 수율과 공중합체물성 등을 제공해야 한다.

[7] 이러한 목적을 달성하기 위하여, PFOA 불소계 계면활성제를 대체하기 위한 유화중합 기술에 대한 연구가 매우 활발히 이루어지고 있다.

[8] 그 예로 US 5,804,650에는 이중 결합을 갖는 불소계 계면활성제를 반응성 계면활성제로 사용하며 단량체가 계면활성제역할을 하는 기술이 개시되어 있지만, 입자의 응집이 발생하는 문제점이 있다.

[9] 또한, US 6,878,772에는 카복실릭 산 치환기와 카복실릭 염 치환기의 2개의

치환기를 양 말단에 동시에 갖는 퍼플루오로폴리에테르(Bifunctional)를 계면활성제로 사용하는 것을 개시하고 있지만, 여전히 응집현상이 발생하여 중합단계의 안정성이 부족하며, 환경 친화적이지 못한 문제점이 있다.

[10] 따라서 불소계 단량체의 유화중합에 있어서, 중합안정성과 환경친화적인 새로운 유화제를 이용한 새로운 중합 시스템에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명의 목적은 우수한 화학적, 열적 안정성을 가지며, 유화중합 시 고중합속도, 우수한 분산 안정성 및 수율을 갖는 것과 동시에 불소계 고분자의 분자량 및 입자크기 조절이 용이한 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자를 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 다른 목적은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로 불소계 고분자의 제조에 있어서 저 독성을 가지며 인체 축적이 없는 새로운 친환경 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자를 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 다른 목적은 불소계 단량체의 중합반응 후 반응 매질인 수용액 상으로부터 본 발명의 불소계 유화제를 용이하게 회수하는 것이 가능하여 폐수 처리에 소요되는 비용과 노력을 감소시킬 수 있는 친환경적 불소계 단량체의 중합공정을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법 및 이에 따라 제조되는 불소계 고분자에 관한 것이다.

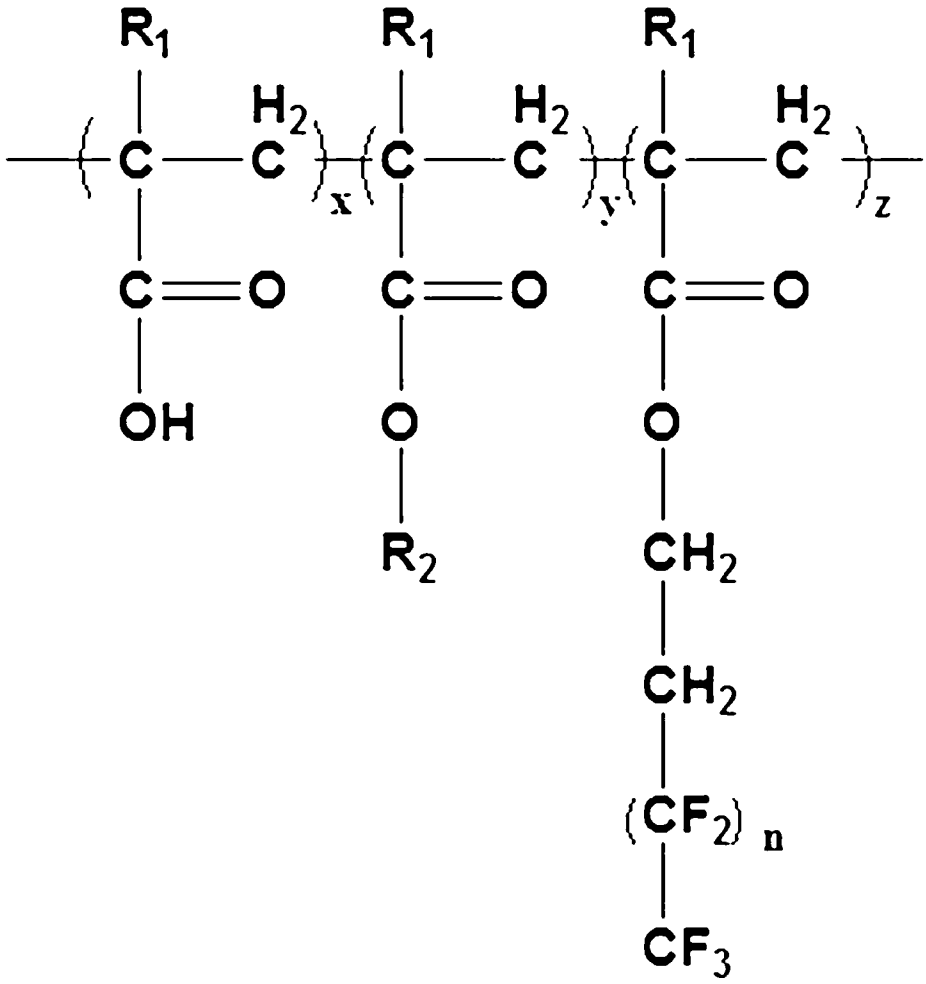
[15]

[16] 이하는 본 발명의 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법에 관해 보다 구체적으로 설명한다.

[17] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법에 관한 것이다.

[18] [화학식 1]

[19]



[20] [상기 화학식 1에서,

[21] R_1은 수소 또는 메틸이고,

[22] R_2는 직쇄 또는 분쇄의 알킬(C_1-C_{12})이며, 알킬은 헤테로시클로알킬 또는 아미노기로 더 치환될 수 있고,

[23] n은 1 내지 5의 정수이며,

[24] x는 몰분율로 $0.05 \leq \frac{x}{x+y+z} \leq 0.99$이고,

[25] y는 몰분율로 $0.01 \leq \frac{y}{x+y+z} \leq 0.60$이고,

[26] z는 몰분율로 $0.01 \leq \frac{z}{x+y+z} \leq 0.50$이다.]

[27] 보다 구체적으로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제를 1종 이상 사용하여, 1종 이상의 불소계 단량체들을 수분산 유화중합 시키는 단계를 포함하는 불소계 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[28] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 과불소기가 포함된 단량체를 주성분으로 하는 불소계 유화제를 사용하여 불소계 고분자를 제조함으로써, 중합속도가

빠르며, 우수한 화학적, 열적 안정성, 분산 안정성을 갖으며, 불소계 고분자의 분자량 및 입자크기 조절을 용이하게 할 수 있는 것에 특징이 있다.

[29] 또한, 저 독성을 가지고, 인체 축적이 없으며, 친환경적인 불소계 고분자를 제공할 수 있는 것에 특징이 있다.

[30]

[31] 또한, 본 발명에서 제공하는 불소계 유화제는 수용액의 산도(pH)에 따라 용해도가 용이하게 조절되기 때문에 불소계 단량체의 중합반응 후 불소계 고분자 중합체를 분리한 수용액으로부터 불소계 유화제를 용이하게 회수할 수 있는 것에 특징이 있다.

[32]

[33] 본 발명에 따른 불소계 고분자의 제조방법에 있어서, 불소계 단량체의 수분산 유화중합은 본 발명에 따른 불소계 유화제의 존재 하에서 개시된다. 이때, 상기 불소계 유화제는 시판되는 것을 사용하거나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법으로 합성하여 사용할 수 있다.

[34] 본 발명에 따른 불소계 유화제는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체인 것을 사용할 수 있으며, 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 또는 용액중합법 중 어느 하나의 방법에 의해 중합할 수 있으나, 유화중합 방법을 통해 불소계 고분자를 제조하는 것이 물에 분산되어 있는 중합물 자체를 고분자 유화제로 사용할 수 있으며, 건조 및 수세 등을 통하여 첨가제 제거가 용이한 이유로 바람직하다.

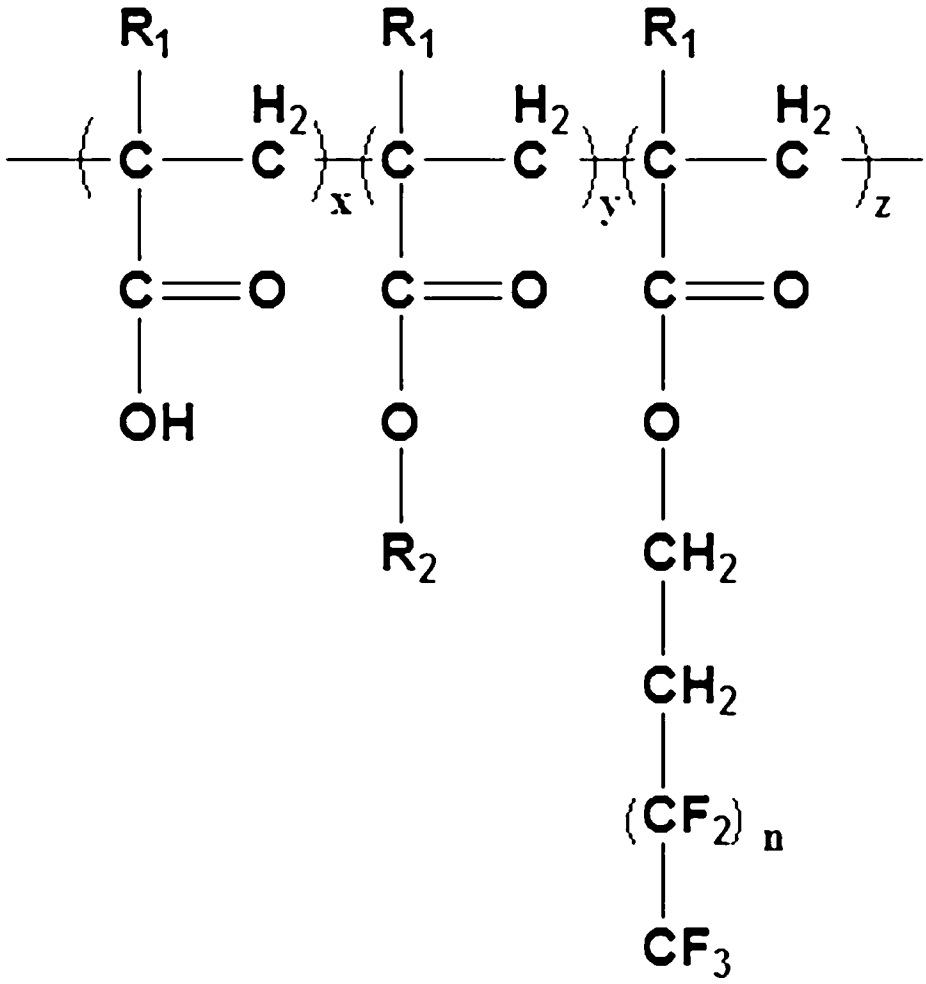
[35] 본 발명의 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법은, 불소계 단량체, 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제, 사슬이동제 및 개시제를 포함하여 불소계 고분자를 제조할 수 있다.

[36] 본 발명에 따른 불소계 유화제를 사용하여 중합 가능한 상기 불소계 단량체는 비닐리덴 플루오라이드를 비롯하여, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(TFP), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르(PPVE), 퍼플루오로에틸비닐에테르(PEVE), 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 불소계 단량체 중 하나와 에틸렌의 공중합도 가능하다.

[37] 상기 불소계 유화제는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[38] [화학식 1]

[39]



[40] [상기 화학식 1에서,

[41] R_1은 수소 또는 메틸이고,

[42] R_2는 직쇄 또는 분쇄의 알킬(C_1-C_{12})이며, 알킬은 헤테로시클로알킬 또는 아미노기로 더 치환될 수 있고,

[43] n은 1 내지 5의 정수이며,

[44] x는 몰분율로 $0.05 \leq \frac{x}{x+y+z} \leq 0.99$이고,

[45] y는 몰분율로 $0.01 \leq \frac{y}{x+y+z} \leq 0.60$이고,

[46] z는 몰분율로 $0.01 \leq \frac{z}{x+y+z} \leq 0.50$이다.]

[47] 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제는 친수성 단량체, 소수성 단량체 및 과불소알킬기가 포함된 단량체의 중합체이다.

[48] 상기 친수성 단량체는 구체적으로 예를 들면, 아크릴산 또는 메타아크릴산을 사용할 수 있으며, 그 함량은 전체 고분자 유화제에 대해 몰분율로 0.05 ~ 0.99, 보다 바람직하게는 0.20 ~ 0.80 포함될 수 있다.

[49] 상기 소수성 단량체는 구체적으로 예를 들면, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, 옥타데실메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 터셔리부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 1-데실아크릴레이트, 1-데실메타아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 또는 라우릴 메타아크릴레이트와 같은 직쇄형 또는 분쇄형의 탄화수소 알킬기를 포함하는 (메타)아크릴레이트 단량체 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, 또한 트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트와 같은 직쇄형 부분불소화 알킬기를 포함하는 (메타)아크릴레이트 단량체 중에서 선택하여 사용할 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다. 그 함량은 선체 고분자 유화제에 대해 몰분율로 0.01 ~ 0.60, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.30 포함될 수 있다.

[50] 상기 과불소알킬기는 구체적으로 예를 들면, $CF_3(CF_2)_n$ (n = 1 내지 5의 정수)기를 포함하는 (메타)아크릴레이트 단량체를 사용할 수 있으며, 그 함량은 전체 고분자 유화제에 대해 몰분율로 0.01 ~ 0.80, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.50 포함될 수 있다.

[51] 상기 불소계 유화제는 입자의 안정성과 불소계 고분자의 수율을 향상시키며, 반응매질로부터 회수가 용이하게 하기 위하여 중량평균분자량이 5,000 ~ 500,000 g/㏖인 것이 바람직하다. 또한, 분자량이 너무 큰 불소계 유화제를 사용하는 경우, 추가적인 이점이 없기 때문에 경제적이지 못할 수 있으므로, 상기 범위의 불소계 유화제를 사용하는 것이 바람직하다.

[52] 상기 불소계 유화제의 함량은 제조된 불소계 고분자의 고체 함량과 입자 크기 등과 같은 요구 물성에 따라 달라지나, 우수한 중합속도, 분산 안정성과 본 발명의 목적달성을 위한 고분자 중합체의 분자량, 최종 반응수율 및 입자크기의 조절을 위하여 불소계 단량체 100 중량부에 대하여, 0.001 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.01 ~ 5 중량부 사용하는 것이 좋다. 또한, 불소계 유화제가 과량 첨가되는 경우, 생성되는 불소계 고분자 입자의 크기가 미세하게 되고 반응 매질의 점도가 높아져 분리 및 회수가 용이하지 않고 추가적인 이점이 없어 경제적이지 못할 수 있으므로 상기 범위를 사용하는 것이 바람직하다.

[53] 상기 불소계 유화제는 중합하는 과정에서 반응 매질에 대한 용해도가 pH에 의존적일 수 있으며, 예를 들면, 상기 불소계 유화제는 불소계 단량체를 중합하는 과정에서 반응 매질로 사용되는 물에 대한 용해도가 pH에 의존적일 수 있다. 유화중합 시 반응 매질의 pH는 5 ~ 10인 것이 불소계 유화제가 용해되기 쉬우며, 반응 종료 후 반응매질로부터 용이하게 회수할 수 있는 장점이 있어 pH가 상기 범위인 것이 바람직하다. 상기 반응 매질의 pH는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수 등을 이용하여 조절할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[54] 본 발명의 사슬이동제는 본 발명에서 수분산 유화중합에서 생성되는 중합체의 분자량 조절을 위해 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 디에틸말로네이트와 같은 에스테르, 디메틸에테르, 메틸 t-부틸 에테르와 같은 에테르, 에탄, 프로판과 같은 n-펜판과 같은 알칸, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄과 같은 할로겐화 탄화수소, 테트라플루오르에탄과 같은 탄소불화화합물, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다. 그 함량은 분자량 조절을 위하여 불소계 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 3 중량부 사용하는 것이 바람직하다.

[55] 본 발명의 개시제는 상기 불소계 단량체의 자유 라디칼 중합을 개시하기 위하여 사용할 수 있다. 적합한 개시제로는 과산화물, 아조계 화합물 및 리독스 기반 개시제를 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 과산화물 개시제의 예로는 과산화수소, 나트륨 또는 바륨 퍼옥사이드, 디아세틸퍼옥사이드, 디석시닐퍼옥사이드, 디프로피오닐퍼옥사이드, 디부티릴퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 벤조일아세틸퍼옥사이드, 디글루타릭 산 퍼옥사이드 및 디라우릴퍼옥사이드와 같은 디아실퍼옥사이드 등을 사용할 수 있다. 또한, 무기물로는 암모니움 퍼설페이트, 알칼리염 퍼설페이트를 사용할 수 있다. 상기 암모니움 퍼설페이트와 같은 퍼설페이트 개시제는 단독으로 사용하거나 다른 환원제와 조합하여 사용할 수 있다. 적합한 환원제는 암모니움 바이설파이트 또는 소디움 메타바이설파이트, 암모니움, 포타시움, 소디움 등의 터오설페이트, 히드라진 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다. 그 함량은 자유 라디칼 중합을 개시하기 위하여 불소계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 ~ 1 중량부 사용하는 것이 바람직하다.

[56] 본 발명에 따른 불소계 고분자의 제조방법에 있어서, 상기 수분산 유화중합은 20 ~ 110℃의 온도 및 5 ~ 80 bar의 압력의 범위에서 수행되는 것이 본 발명에서 중량평균분자량과 입자크기를 용이하게 조절하기에 바람직하나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[57] 본 발명에 따른 불소계 고분자의 제조방법으로 제조된 불소계 고분자는 고체 함량이 10 ~ 35 %, 평균직경이 50 ~ 500 ㎚ 및 중량평균분자량이 50,000 ~ 800,000 g/㏖인 물성을 갖을 수 있다.

[58] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제를 회수하는 공정도 본 발명의 범위에 포함된다.

[59] 본 발명의 불소계 유화제를 사용한 유화중합에 의해 제조된 불소계 단량체의 중합체는 필요에 따라 반응매질인 수용액상으로부터 분리되어 건조 후 분말 등의 형태로 사용될 수 있다. 상기 불소계 단량체의 중합체가 제거된 수용액상으로부터 불소계 유화제를 회수하기 위해 수용액상의 pH를 4 이하, 바람직하게는 pH 1 내지 4로 조절할 수 있으며, 상기 수용액상의 pH를 상기의 범위로 조절하기 위해 염산, 황산 등의 각종 무기산을 사용할 수 있지만, 반드시

이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[60] 본 발명의 불소계 유화제는 기존 퍼플루오로알칸산(PFOA) 또는 이의 염(APFO)을 대체할 수 있는 불소계 유화제로서의 요구사항을 모두 만족시켜주며, 불소계 단량체는 물론 불소계 단량체 혼합물의 수분산 유화중합에 유용하게 사용될 수 있다.

[61] 또한, 본 발명에서 불소계 유화제를 사용하여 유화중합 시 우수한 중합속도와 분산 안정성 및 수율을 갖는 것과 동시에 고분자 중합체의 분자량 및 입자크기 조절이 용이함을 갖는다.

[62] 또한, 본 발명에서 제조된 불소계 고분자는 저 독성을 가지며, 인체 축적이 없고, 친환경적인 장점이 있다.

[63] 또한, 본 발명에서 사용된 불소계 유화제는 수용액상의 pH를 4 이하로 조절함으로써 간단하게 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[64] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 중합체에 따른 분자량을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[65] 이하는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여, 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[66] 하기에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[67]

[68] 이하 물성은 하기의 방법으로 측정하였다.

[69] 1) 분자량

[70] 고분자 유화제 및 유화중합에 의해 제조된 불소계 고분자의 중량평균분자량 및 분자량 분포 지수(Polydispersity Index : PDI)는 겔침투크로마토그래피(GPC, Waters 2690)로 측정하였다. 상온에서 Dimethylacetoamide(DMAc)를 이동상으로 하였으며, RI 검출기를 사용하여 측정하였다. 분자량 표준 곡선은 단분산 폴리스티렌을 사용하여 작성하였다.

[71] 2) 입자크기

[72] 유화중합에 의해 제조된 불소계 고분자의 입자 크기는 건조된 입자를 주사전자현미경(Tescan VEGA II LSU)으로 관찰하여 측정하였다.

[73] 3) 고형분

[74] 중합 후 일정 질량의 반응물을 채취하여 120℃ 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 건조 전후의 질량을 측정하여 고형분을 측정하였다.

[75] 4) ^{1}H-NMR

[76] 고분자 유화제의 화학적 조성은 DMSO-d6를 용매로 하여 ^{1}H-NMR(Bruker DRX-300 FT-NMR) 법을 이용하여 측정하였다.

[77] 5) 융점

[78] 건조된 시료의 열적 물성은 시차주사열량계(TA Instruments. DSC2910)를 사용하여 융점과 결정화도를 측정하였다.

[79]

[80] [실시예 1]

[81] 교반기와 응축기가 부착된 1L 반응조에 증류수 390g, 탄산수소나트륨 0.1g, 라우릴 설페이트 나트륨염 0.5g을 투입하고 순환 항온조를 사용하여 반응물의 온도를 75℃로 승온하였다. 여기에 메타아크릴산 40g, 트리플루오로에틸 메타아크릴레이트 40g, 트리데카플루오로에틸 메타아크릴레이트 20g 및 1-옥탄티올 0.3g으로 구성된 단량체 혼합물 중 20g을 투입하고 250 rpm의 교반속도로 20분 동안 교반하였다. 10g의 증류수에 용해된 과황산나트륨 0.5g을 반응기 내에 투입하여 단량체의 중합 반응을 개시하였다. 반응 개시 30분 후 시간당 30 ㎖의 유량으로 남은 단량체 혼합물을 연속적으로 투입하였으며 단량체 투입이 종료된 후 2시간 동안 반응을 지속하여 불소계 유화제의 합성을 종료하였다.

[82] 반응물의 온도를 상온까지 냉각한 후 15g의 수산화나트륨이 용해되어 있는 증류수 용액 1L와 반응물을 혼합하여 생성된 불소계 유화제 입자를 완전히 용해시킨 후 이를 다시 20g의 염산이 포함되어 있는 증류수 용액 1.5L에 천천히 첨가하여 불소계 유화제의 침전물을 형성하였다. 형성된 침전물은 여과에 의해 분리한 후 증류수를 사용하여 수차례 세척하고 60℃의 온도 및 감압하에서 건조하여 최종의 불소계 유화제를 회수하였다. 불소계 유화제의 최종 수율은 반응에 사용한 단량체 대비 98.7%였으며, GPC에 의해 측정된 중량평균분자량은 55,000 g/㏖이었다. 불소계 유화제(FASP)의 화학적 조성은 ^{1}H-NMR을 사용하여 측정한 결과 메타아크릴산 0.653 몰분율, 트리플루오로에틸 메타아크릴레이트 0.306 몰분율, 트리데카플루오로에틸 메타아크릴레이트 0.041 몰분율로 확인하였다.

[83] 이후, 불소계 단량체의 유화중합을 위해 마그네틱 드라이브가 부착된 스테인리스 스틸재질의 고압 반응기를 사용하였다. 반응기 외부에 순환 항온조를 사용하여 반응기 자켓에 열매체를 공급하여 반응기 내의 온도를 조절하였다. 반응기내에 분산매질인 증류수 300g, 불소계 유화제(FASP) 0.5g, 에틸 아세테이트(EA) 1g을 투입한 후 수차례 질소를 퍼지하여 산소를 제거한 후 50g의 비닐리덴플루오라이드(VDF)를 투입한 후 반응물의 온도가 82 ℃에 이르도록 승온하였다. 소량의 증류수에 녹인 과황산 나트륨 1g을 투입하여

반응을 개시하였으며, 반응기 내의 압력을 20 기압 이상 유지할 수 있도록 비닐리덴플루오라이드 60g을 연속적으로 투입하였다. 정해진 양의 단량체가 투입된 이후 30분 동안 추가로 반응하고 미반응 단량체를 배출하여 반응을 종료하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[84] 일정량의 비닐리덴플루오라이드 중합체의 수분산액에 염화나트륨을 첨가하여 고분자 입자의 응집을 유도한 후 여과장치를 사용하여 중합체를 분리하였다. 이때 발생한 투명한 여과액에 염산 수용액을 첨가하여 pH가 3이 되도록 유지하여 불소계 유화제의 흰색 침전을 얻었으며 이를 여과하여 건조 후 질량을 측정하여 불소계 유화제의 회수율을 측정하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[85]

[86] [실시예 2 내지 12]

[87] 상기 실시예 1에서 단량체, 불소계 유화제, 에틸 아세테이트의 양을 변화한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[88]

[89] [비교예 1]

[90] 불소계 단량체의 유화중합을 위해 마그네틱 드라이브가 부착된 스테인리스 스틸재질의 고압 반응기를 사용하였다. 반응기 외부에 순환 항온조를 사용하여 반응기 자켓에 열매체를 공급하여 반응기 내의 온도를 조절하였다. 반응기내에 분산매질인 증류수 300g, 유화제(퍼플루오로알칸산의 암모늄 염_암모늄 펜타데카플루오로옥타노에이트 : APFO) 0.7g, 에틸 아세테이트 0.01g을 투입한 후 수차례 질소를 퍼지하여 산소를 제거한 후 50g의 비닐리덴플루오라이드를 투입한 후 반응물의 온도가 82 ℃에 이르도록 승온하였다. 소량의 증류수에 녹인 과황산 나트륨 0.56g을 투입하여 반응을 개시하였으며, 반응기 내의 압력을 20 기압 이상 유지할 수 있도록 비닐리덴플루오라이드 75g을 연속적으로 투입하였다. 정해진 양의 단량체가 투입된 이후 30분 동안 추가로 반응하고 미반응 단량체를 배출하여 반응을 종료하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[91] 일정량의 비닐리덴플루오라이드 중합체의 수분산액에 염화나트륨을 첨가하여 고분자 입자의 응집을 유도한 후 여과장치를 사용하여 중합체를 분리하였다. 이때 발생한 투명한 여과액에 염산 수용액을 첨가하여 pH가 3이 되도록 유지하였으나 유화제의 침전을 얻는 것이 불가능하였다.

[92]

[93] [비교예 2 내지 4]

[94] 상기 비교예 1에서 중합체의 분자량 조절을 위해 에틸 아세테이트의 양을 변화한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[95]

[96] [비교예 5]

[97] 마그네틱 드라이브가 부착된 스테인리스 스틸재질의 고압 반응기를 사용하고, 반응기 외부에 순환 항온조를 사용하여 반응기 자켓에 열매체를 공급하여 반응기 내의 온도를 조절하였다. 반응기내에 분산매질인 증류수 300g, 유화제(폴리메틸메타아크릴산의 나트륨염 : PMAA) 0.5g, 에틸 아세테이트 0.1g을 투입한 후 수차례 질소를 퍼지하여 산소를 제거한 후 50g의 비닐리덴플루오라이드를 투입한 후 반응물의 온도가 82 ℃에 이르도록 승온하였다. 소량의 증류수에 녹인 과황산 나트륨 1g을 투입하여 반응을 개시하였으며, 반응기 내의 압력을 20 기압 이상 유지할 수 있도록 비닐리덴플루오라이드 50g을 연속적으로 투입하였다. 정해진 양의 단량체가 투입된 이후 30분 동안 추가로 반응하고 미반응 단량체를 배출하여 반응을 종료하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[98] 일정량의 비닐리덴플루오라이드 중합체의 수분산액에 염화나트륨을 첨가하여 고분자 입자의 응집을 유도한 후 여과장치를 사용하여 중합체를 분리하였다. 이때 발생한 투명한 여과액에 염산 수용액을 첨가하여 pH가 3이 되도록 유지하였으나 유화제의 침전을 얻는 것이 불가능하였다. PMAA의 경우 칼슘 수용액을 첨가하여 유화제의 침전물을 얻을 수 있으나 침전이 불완전하고 2차적인 수질오염이 발생하기 때문에 바람직하지 못하다.

[99]

[100] [비교예 6 내지 9]

[101] 상기 비교예 5에서 중합체의 분자량 조절을 위해 에틸 아세테이트의 양을 변화한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[102]

[103] [비교예 10]

[104] 교반기와 응축기가 부착된 1L 반응조에 증류수 390g, 탄산수소나트륨 0.1g, 라우릴 설페이트 나트륨염 0.5g을 투입하고 순환항온조를 사용하여 반응물의 온도를 75℃로 승온하였다. 여기에 메타아크릴산 40g, 메틸 메타아크릴레이트 40g, 부틸 메타아크릴레이트 20g 및 1-옥탄티올 0.3g으로 구성된 단량체 혼합물 중 20g을 투입하고 250 rpm의 교반속도로 20분 동안 교반하였다. 10g의 증류수에 용해된 과황산나트륨 0.5g을 반응기 내에 투입하여 단량체의 중합 반응을 개시하였다. 반응 개시 30분 후 시간당 30 ㎖의 유량으로 남은 단량체 혼합물을 연속적으로 투입하였으며 단량체 투입이 종료된 후 2시간 동안 반응을 지속하여 탄화수소계 고분자 유화제의 합성을 종료하였다.

[105] 반응물의 온도를 상온까지 냉각한 후 15g의 수산화나트륨이 용해되어 있는 증류수 용액 1L와 반응물을 혼합하여 생성된 탄화수소계 유화제 입자를 완전히 용해시킨 후 이를 다시 20g의 염산이 포함되어 있는 증류수 용액 1.5L에 천천히 첨가하여 유화제의 침전물을 형성하였다. 형성된 침전물은 여과에 의해 분리한

후 증류수를 사용하여 수차례 세척하고 60℃의 온도 및 감압하에서 건조하여 최종의 탄화수소계 유화제를 회수하였다. 탄화수소계 유화제의 최종 수율은 반응에 사용한 단량체 대비 99.1%였으며, GPC에 의해 측정된 중량평균분자량은 27,000 g/㏖이었다. 탄화수소계 유화제(ASP)의 화학적 조성은 ^{1}H-NMR을 사용하여 측정한 결과 메타아크릴산 0.284 몰분율, 메틸 메타아크릴레이트 0.529 몰분율, 부틸 메타아크릴레이트 0.187 몰분율로 확인하였다.

[106] 이후, 마그네틱 드라이브가 부착된 스테인리스 스틸재질의 고압 반응기를 사용하고, 반응기 외부에 순환 항온조를 사용하여 반응기 자켓에 열매체를 공급하여 반응기 내의 온도를 조절하였다. 반응기 내에 분산매질인 증류수 300g, 상기 제조된 탄화수소계 유화제 (ASP) 0.5g, 에틸 아세테이트 0.1g을 투입한 후 수차례 질소를 퍼지하여 산소를 제거한 후 50g의 비닐리덴플루오라이드를 투입한 후 반응물의 온도가 82 ℃에 이르도록 승온하였다. 소량의 증류수에 녹인 과황산 나트륨 1g을 투입하여 반응을 개시하였으며, 반응기 내의 압력을 20 기압 이상 유지할 수 있도록 비닐리덴플루오라이드 50g을 연속적으로 투입하였다. 정해진 양의 단량체가 투입된 이후 30분 동안 추가로 반응하고 미반응 단량체를 배출하여 반응을 종료하였다. 일정량의 비닐리덴플루오라이드 중합체의 수분산액에 염화나트륨을 첨가하여 고분자 입자의 응집을 유도한 후 여과장치를 사용하여 중합체를 분리하였다. 이때 발생한 투명한 여과액에 염산 수용액을 첨가하여 pH가 3이 되도록 유지하여 유화제의 흰색 침전을 얻었으며 이를 여과하여 건조 후 질량을 측정하여 유화제의 회수율을 측정하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[107]

[108] [비교예 11 내지 13]

[109] 상기 비교예 10에서 중합체의 분자량 조절을 위해 에틸 아세테이트의 양을 변화한 것을 제외하고 비교예 10과 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[110]

[111] [표 1]

[112]

실시예	VDF (g)	FASP (g)	EA (g)	고형분 (%)	융점 (℃)	결정화도 (%)	중량평균 분자량 (g/mol)	PDI	입자 크기 (nm)	유화제 회수율 (%)
1	110	0.5	1.0	17.0	169.6	70.9	152,000	2.08	95	99.1
2	110	0.5	0.5	17.1	168.9	69.8	250,000	2.37	170	98.9
3	110	0.5	0.1	17.0	166.4	65.1	462,000	3.90	210	99.8
4	110	0.5	0.0	17.1	165.3	63.1	635,000	3.88	240	99.5
5	130	1.0	0.0	21.1	166.8	65.6	601,000	3.57	230	97.9
6	106	1.0	0.0	15.7	167.4	65.1	584,000	3.44	230	99.5
7	109	0.5	0.0	16.4	165.2	64.1	627,000	3.82	250	99.8
8	130	0.5	0.1	22.1	166.5	63.4	617,000	4.19	200	99.1
9	150	0.5	0.5	25.4	169.3	67.9	350,000	3.47	190	99.1
10	150	0.5	1.0	25.1	169.4	70.8	199,000	2.20	170	99.2
11	80	0.5	0.5	10.1	168.4	68.4	197,000	2.29	150	97.4
12	130	0.5	0.5	21.1	168.8	68.9	273,000	2.75	180	99.3

[113] [표 2]

[114]

비교예	VDF (g)	APFO (g)	EA (g)	고형분 (%)	융점 (℃)	결정화도 (%)	중량평균 분자량 (g/mol)	PDI	입자 크기 (nm)	유화제 회수율 (%)
1	125	0.7	0.01	23.6	168.2	67.5	461,000	2.98	240	-
2	125	0.7	0.1	23.0	167.5	67.0	371,000	2.85	240	-
3	125	0.7	0.5	22.5	167.8	68.8	272,000	2.39	240	-
4	125	0.7	1.0	22.7	169.6	72.4	143,000	1.77	240	-

[115] [표 3]

[116]

비교예	VDF (g)	PMAA (g)	EA (g)	고형분 (%)	융점 (℃)	결정화도 (%)	중량평균 분자량 (g/mol)	PDI	입자 크기 (nm)	유화제 회수율 (%)
5	100	0.5	0.1	20.6	166.0	65.4	234,000	2.69	175	-
6	100	0.5	0.3	20.6	167.1	69.1	295,000	3.78	180	-
7	100	0.5	0.5	20.5	168.6	72.0	296,000	3.64	170	-
8	100	0.5	1.0	20.3	168.7	74.4	259,000	3.89	180	-
9	100	0.5	2.0	20.0	169.7	80.0	86,000	1.95	175	-

[117] [표 4]

[118]

비교예	VDF (g)	ASP (g)	EA (g)	고형분 (%)	융점 (℃)	결정화도 (%)	중량평균 분자량 (g/mol)	PDI	입자 크기 (nm)	유화제 회수율 (%)
10	110	0.5	0.1	17.0	165.1	68.5	214,000	2.69	210	99.9
11	110	0.5	0.3	17.1	166.4	67.9	193,000	2.91	190	99.6
12	110	0.5	0.5	17.1	168.1	70.0	166,000	2.44	220	99.7
13	110	0.5	1.0	17.0	167.6	71.1	129,000	1.89	215	99.2

[119] 상기 표 1 내지 4에서 보이는바와 같이, 과불소알킬기가 포함된 불소계 유화제인 FASP를 사용한 비닐레덴 플루오라이드(VDF)의 유화중합 결과는 대체하고자 하는 종래의 유화제인 APFO를 사용한 결과와 중합특성은 유사하나, 과불소알킬기가 포함된 불소계 유화제인 FASP는 수용액상의 pH를 조절하는 방법에 의해 용이하게 회수할 수 있어 APFO에 비해 반응 후처리 공정이 간단한 장점이 있다.

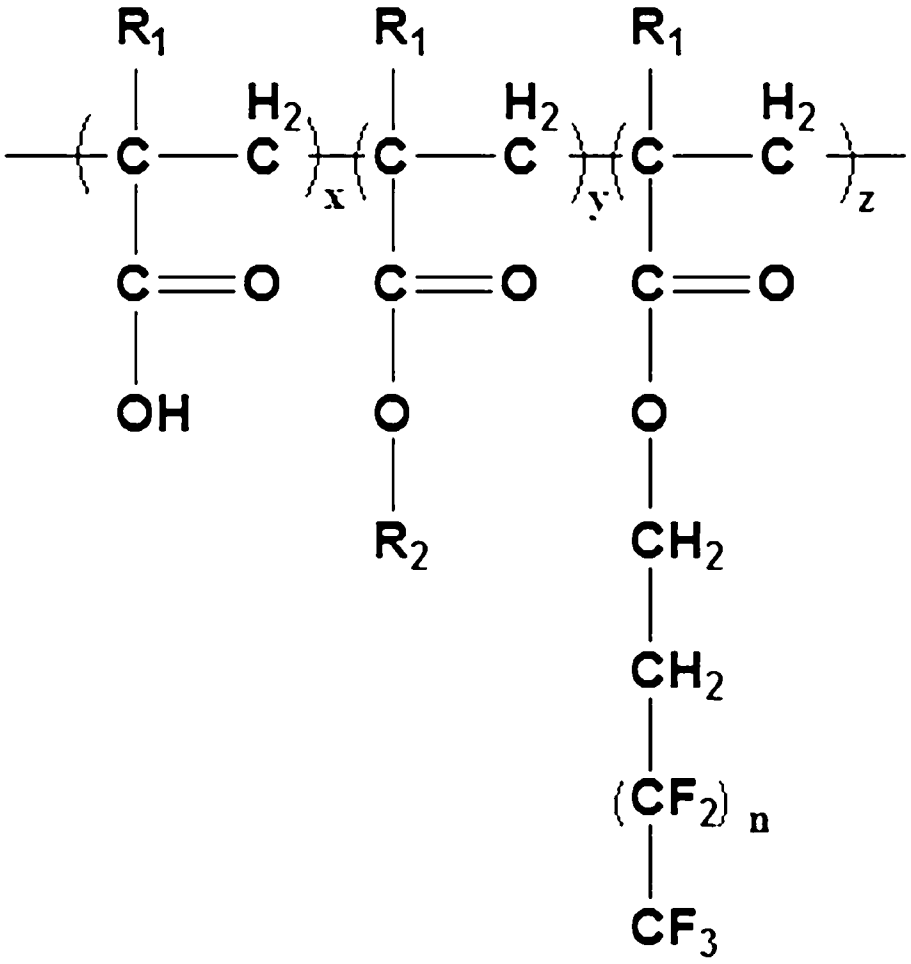
[120] 특히, 에틸 아세테이트(EA)를 사슬 이동제롤 사용하여 VDF 중합체의 분자량을 조절하고자 하는데 있어서 FASP는 APFO와 거의 같은 경향을 나타내는데 비해 과불소알킬기가 포함되어 있지 않은 고분자 유화제를 사용한 비교예에서는 중량평균분자량이 300,000 g/㏖이상의 고분자량 VDF 중합체를 얻지 못함을 알 수 있다.

[121] 따라서 APFO를 실질적으로 대체할 수 있다는 것은 분자 구조 내에 과불소알킬기를 포함하고 있는 불소계 유화제라는 것을 분명하게 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1은 수소 또는 메틸이고,

R_2는 직쇄 또는 분쇄의 알킬(C_1-C_{12})이며, 알킬은 헤테로시클로알킬 또는 아미노기로 더 치환될 수 있고,

n은 1 내지 5의 정수이며,

x는 몰분율로 $0.05 \leq \frac{x}{x+y+z} \leq 0.99$이고,

y는 몰분율로 $0.01 \leq \frac{y}{x+y+z} \leq 0.60$이고,

z는 몰분율로 $0.01 \leq \frac{z}{x+y+z} \leq 0.50$이다.]

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제, 사슬이동제, 불소계 단량체 및 개시제를 포함하는 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 불소계 유화제의 중량평균 분자량은 5,000 ~ 500,000 g/㏖인 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 4] 제 2항에 있어서,
상기 불소계 단량체 100 중량부에 대하여, 불소계 유화제 0.001 ~ 10 중량부 포함되는 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 5] 제 2항에 있어서,
상기 사슬이동제는 에스테르, 에테르, 알칸, 할로겐화 탄화수소 및 탄소불화화합물의 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것인 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 6] 제 2항에 있어서,
상기 불소계 단량체는 비닐리덴 플루오라이드,
테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌,
클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드,
트리플루오로에틸렌, 헥사플로오로이소부틸렌,
퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르,
퍼플루오로에틸비닐에테르, 퍼플루오로메틸비닐에테르,
퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 및
퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란의 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것인 불소계 단량체의 중합방법.

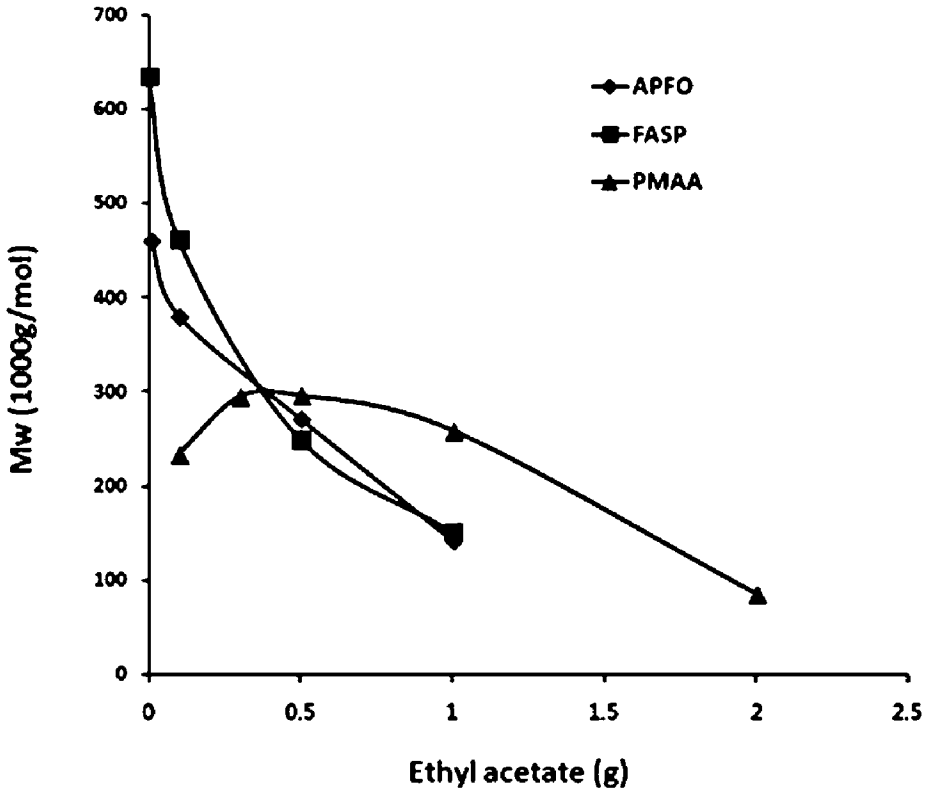
[청구항 7] 제 2항에 있어서,
상기 개시제는 리독스 개시제, 과산화물 및 아조계 화합물의 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용하는 것인 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 불소계 유화제를 회수하는 공정을 더 포함하는 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 공정은 중합된 불소계 고분자가 제거된 수용액상의 pH를 4 이하로 조절하여 진행하는 것인 불소계 단량체의 중합방법.

[청구항 10] 제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항의 중합방법으로 중합되는 고체 함량이 10 ~ 35 %, 평균직경이 50 ~ 500 ㎚ 및 중량평균 분자량이 50,000 ~ 800,000 g/㏖인 불소계 고분자.

[Fig. 1]


700
600
500
400
300
200
100
0
Mw (1000g/mol)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Ethyl acetate (g)
APFO
FASP
PMAA

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/007680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/22(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 14/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 220/22; B05D 3/00; C08F 14/18; C08F 14/22; C08F 214/18; C08F 2/26; C08F 14/26; B32B 5/02; C08F 2/24; C08F 2/38; C08F 14/00

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: fluorine-based emulsifier, chain transfer agent, fluorine-based monomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0053462 A1 (GUO, Ji et al.) 26 February 2009 See abstract, [0028]-[0043].	1,3,8,9
Y		2,4-7,10
Y	WO 2010-113950 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al.) 07 October 2010 See [0093], example 7, claims 1-3, 11, 13-16.	2,4-7,10
Y	KR 10-2001-0083176 A (AUSIMONT S.P.A.) 31 August 2001 See claim 1.	10
A	KR 10-2011-0027718 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 16 March 2011 See abstract, the claims.	1-10
A	KR 10-2004-0024528 A (DUPONT PERFORMANCE ELASTOMERS L.L.C.) 20 March 2004 See abstract, the claims.	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	Date of mailing of the international search report
30 SEPTEMBER 2015 (30.09.2015)	**05 OCTOBER 2015 (05.10.2015)**

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 application No.
PCT/KR2015/007680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2009-0053462 A1	26/02/2009	WO 2006-116222 A2	02/11/2006
		WO 2006-116222 A3	12/07/2007
WO 2010-113950 A1	07/10/2010	CN 102356095 A	15/02/2012
		EP 2409996 A1	25/01/2012
		EP 2409996 A4	28/11/2012
		EP 2409996 B1	03/12/2014
		JP 2014-240502 A	25/12/2014
		US 2012-0028046 A1	02/02/2012
		WO 2010-113950 A1	07/10/2010
KR 10-2001-0083176 A	31/08/2001	EP 1127896 A1	29/08/2001
		EP 1127896 B1	01/06/2005
		JP 2001-233908 A	28/08/2001
		US 2001-0020063 A1	06/09/2001
		US 6576703 B2	10/06/2003
KR 10-2011-0027718 A	16/03/2011	CN 102105500 A	22/06/2011
		EP 2133370 A1	16/12/2009
		EP 2285846 A1	23/02/2011
		JP 05551157 B2	16/07/2014
		JP 2011-522096 A	28/07/2011
		US 2011-0082271 A1	07/04/2011
		US 8575286 B2	05/11/2013
		WO 2009-147030 A1	10/12/2009
KR 10-2004-0024528 A	20/03/2004	CN 1464885 A	31/12/2003
		CN 1464885 C	08/03/2006
		EP 1319030 A1	18/06/2003
		EP 1319030 B1	24/11/2004
		JP 05042440 B2	03/10/2012
		JP 2004-509993 A	02/04/2004
		US 2002-0037985 A1	28/03/2002
		US 6774164 B2	10/08/2004
		WO 02-24770 A1	28/03/2002

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2015/007680

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 220/22(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 14/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 220/22; B05D 3/00; C08F 14/18; C08F 14/22; C08F 214/18; C08F 2/26; C08F 14/26; B32B 5/02; C08F 2/24; C08F 2/38; C08F 14/00

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: 불소계 유화제, 사슬이동제, 불소계 단량체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2009-0053462 A1 (GUO JI 등) 2009.02.26 요약, [0028]-[0043] 참조.	1,3,8,9
Y		2,4-7,10
Y	WO 2010-113950 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD. 등) 2010.10.07 [0093], 실시예 7, 청구항 제1항-제3항, 제11항, 제13항-제16항 참조.	2,4-7,10
Y	KR 10-2001-0083176 A (AUSIMONT S.P.A.) 2001.08.31 제1항 참조.	10
A	KR 10-2011-0027718 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 2011.03.16 요약, 특허청구범위 참조.	1-10
A	KR 10-2004-0024528 A (DUPONT PERFORMANCE ELASTOMERS L.L.C.) 2004.03.20 요약, 특허청구범위 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	국제조사보고서 발송일
2015년 09월 30일 (30.09.2015)	2015년 10월 05일 (05.10.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
박범용
전화번호 +82-42-481-5598

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/007680

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2009-0053462 A1	2009/02/26	WO 2006-116222 A2	2006/11/02
		WO 2006-116222 A3	2007/07/12
WO 2010-113950 A1	2010/10/07	CN 102356095 A	2012/02/15
		EP 2409996 A1	2012/01/25
		EP 2409996 A4	2012/11/28
		EP 2409996 B1	2014/12/03
		JP 2014-240502 A	2014/12/25
		US 2012-0028046 A1	2012/02/02
		WO 2010-113950 A1	2010/10/07
KR 10-2001-0083176 A	2001/08/31	EP 1127896 A1	2001/08/29
		EP 1127896 B1	2005/06/01
		JP 2001-233908 A	2001/08/28
		US 2001-0020063 A1	2001/09/06
		US 6576703 B2	2003/06/10
KR 10-2011-0027718 A	2011/03/16	CN 102105500 A	2011/06/22
		EP 2133370 A1	2009/12/16
		EP 2285846 A1	2011/02/23
		JP 05551157 B2	2014/07/16
		JP 2011-522096 A	2011/07/28
		US 2011-0082271 A1	2011/04/07
		US 8575286 B2	2013/11/05
		WO 2009-147030 A1	2009/12/10
KR 10-2004-0024528 A	2004/03/20	CN 1464885 A	2003/12/31
		CN 1464885 C	2006/03/08
		EP 1319030 A1	2003/06/18
		EP 1319030 B1	2004/11/24
		JP 05042440 B2	2012/10/03
		JP 2004-509993 A	2004/04/02
		US 2002-0037985 A1	2002/03/28
		US 6774164 B2	2004/08/10
		WO 02-24770 A1	2002/03/28