

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104470 A1

- (51) 국제특허분류:
C08B 15/00 (2006.01) C08L 1/08 (2006.01)
C08G 75/23 (2006.01) C08L 81/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/001592
- (22) 국제출원일: 2013년 2월 27일 (27.02.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0155610 2012년 12월 27일 (27.12.2012) KR
- (71) 출원인: **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **문성일 (MOON, Sung Il)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **최진우 (CHOI, Jin Woo)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **진영섭 (JIN, Young Sub)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE)**; 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이얀 빌딩 12-13층, 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: CELLULOSE-BASED RESIN AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법

(57) Abstract: A cellulose-based resin of the present invention is a cellulose-based graft copolymer wherein a polyethersulfone-based compound is ether linked to a unit glucose ring of cellulose or a derivative thereof. The cellulose-based resin has excellent mechanical strength, heat resistance, water resistance, chemical resistance and thermoplasticity.

(57) 요약서: 본 발명의 셀룰로오스계 수지는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링에 폴리에테르술폰계 화합물이 에테르 결합한 셀룰로오스계 그래프트 공중합체인 것을 특징으로 한다. 상기 셀룰로오스계 수지는 기계적 강도, 내열성, 내수성, 내약품성 및 열가소성이 우수하다.



WO 2014/104470 A1

명세서

발명의 명칭: 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기에 폴리에테르술폰(PES)계 화합물을 화학적으로 결합시킨, 기계적 강도, 내열성, 내수성, 내약품성 및 열가소성이 우수한 신규 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 식물을 원료로 하는 바이오 플라스틱은 석유 고갈 대책 및 지구 온난화 대책에 기여할 수 있기 때문에, 포장, 용기, 섬유 등 일반 제품 용도뿐만 아니라, 전자제품, 자동차 등의 내구 제품 용도로도 적용되고 있다. 그러나, 폴리락틱산(poly lactic acid: PLA), 전분 변성품 등의 바이오 플라스틱은 전분계 원료를 사용하므로, 향후 식량 자원과 경합할 수 있다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 비식량 원료를 이용한 바이오 플라스틱이 개발되고 있다. 비식량 원료를 사용하는 바이오 플라스틱으로는 목재나 초본류의 주성분인 셀룰로오스(cellulose)를 이용한 바이오 플라스틱이 대표적이며, 일부 제품화되어 있다.
- [4] 셀룰로오스는 β -글루코오스의 중합에 의해 형성된 고분자량 화합물이다. 셀룰로오스는 결정성이 높기 때문에, 딱딱하고, 부서지기 쉽고, 열가소성이 없다. 또한, 셀룰로오스는 많은 수산기들을 함유하기 때문에, 흡수성이 높고 내수성이 낮다. 따라서, 종래의 셀룰로오스계 바이오 플라스틱은 셀룰로오스 자체가 갖는 특성에 의하여 기계적 강도, 내열성, 내수성, 열가소성 등이 불충분하며, 특히, 전기 및 전자기기 등 내구성을 요구하는 제품에 적용하기 위해서는 기계적 강도, 내열성, 내수성, 열가소성 등의 특성 개선이 필요하다.
- [5] 예를 들어, 셀룰로오스계 바이오 플라스틱의 열가소성을 개선시키기 위하여 외부 가소제를 첨가한 수지 조성물의 형태로 사용할 수도 있으나, 이러한 수지 조성물의 경우, 오히려 내열성 및 기계적 강도가 저하되거나 균일성의 저하 및 가소제의 블리드 아웃(bleed out) 등의 문제가 발생할 수 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은 기계적 강도, 내열성, 내수성, 내약품성 및 열가소성이 우수한 신규 셀룰로오스계 수지를 제공하기 위한 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 상기 셀룰로오스계 수지의 제조방법을 제공하기 위한

것이다.

- [9] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

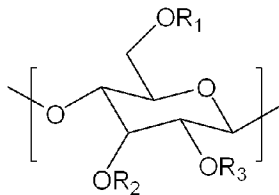
[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 하나의 관점은 셀룰로오스계 수지에 관한 것이다. 상기 셀룰로오스계 수지는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링에 폴리에테르술폰계 화합물이 에테르 결합한 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [12] 구체예에서, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 상기 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링에 약 0.1 내지 약 3개 에테르 결합될 수 있다.
- [13] 구체예에서, 상기 셀룰로오스계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[14] [화학식 1]

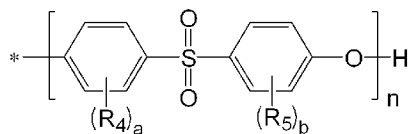
[15]



- [16] (상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 36의 아실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 알킬기, 또는 하기 화학식 2로 표시되며, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중, 적어도 하나는 상기 화학식 2임);

[17] [화학식 2]

[18]



- [19] (상기 화학식 2에서, R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n 은 1 이상의 정수이며, *는 결합부위를 나타냄).

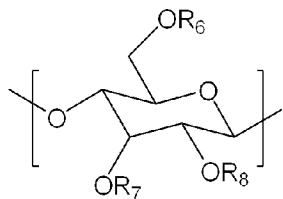
- [20] 본 발명의 다른 관점은 상기 셀룰로오스계 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체와 폴리에테르술폰계 화합물을 친핵성 방향족 치환반응을 이용하여 에테르 결합시키는 것을 특징으로 한다.

- [21] 구체예에서, 상기 제조방법은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기의 수소 원자를 알칼리 금속 화합물로 치환하여 알칼리 금속 화합물 치환체를 얻는 단계; 및 상기 알칼리 금속 화합물 치환체를 하기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술폰계

화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다:

[22] [화학식 3]

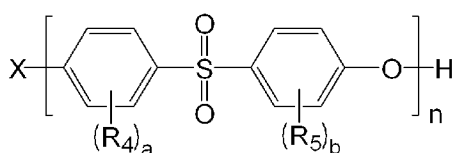
[23]



[24] (상기 화학식 3에서, R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 36의 아실기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 알킬기이고, R_6 , R_7 및 R_8 중, 적어도 하나는 수소 원자임);

[25] [화학식 4]

[26]

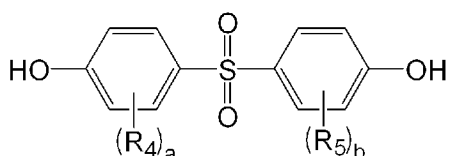


[27] (상기 화학식 4에서, R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n은 1 이상의 정수임).

[28] 바람직하게는 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술포계 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 디히드록시디페닐술포 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 반응시켜 디히드록시디페닐술포염을 생성하고, 그리고 상기 디히드록시디페닐술포염 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디할로게노디페닐술포 화합물을 반응시켜 제조된 것일 수 있다:

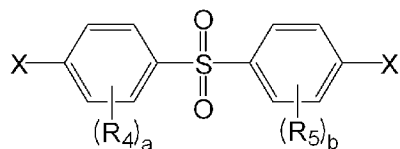
[29] [화학식 5]

[30]



[31] [화학식 6]

[32]



[33] (상기 화학식 5 및 6에서, R_4 , R_5 , X, a 및 b는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다).

[34]

발명의 효과

[35] 본 발명은 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기에 폴리에테르술포(PES)계 화합물을 화학적으로 결합시킨 기계적 강도, 내열성,

내수성, 내약품성 및 열가소성이 우수한 신규한 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[36]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[37] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[38] 본 발명에 따른 셀룰로오스계 수지는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링, 예를 들면, 단위 글루코스 링의 히드록시기에 폴리에테르술폰계 화합물이 에테르 결합한 구조(셀룰로오스계 그래프트 공중합체)를 갖는다.

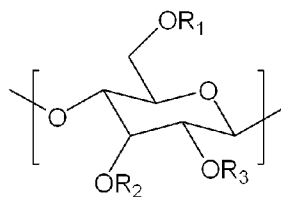
[39] 본 발명의 명세서에서, "폴리에테르술폰계 화합물"은 예를 들면, 하기 화학식 2의 n 반복단위와 같이, 사슬 내에 술폰기($-\text{SO}_2-$) 및 에테르기($-\text{O}-$)를 포함하는 단위("에테르술폰 단위")를 포함하는 단량체(예를 들면, 화학식 2에서, n 이 1인 경우) 또는 폴리에테르술폰 수지를 의미한다. 바람직하게는 본 발명의 폴리에테르술폰계 화합물은 말단에 할로젠기를 포함하는 것일 수 있다.

[40] 구체예에서, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 상기 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링에 약 0.1 내지 약 3개 에테르 결합될 수 있다.

[41] 구체예에서, 본 발명의 셀룰로오스계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 셀룰로오스계 그래프트 공중합체일 수 있다.

[42] [화학식 1]

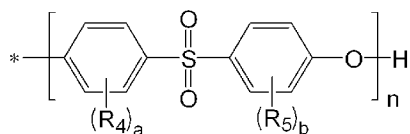
[43]



[44] 상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 36, 바람직하게는 1 내지 20의 아실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36, 바람직하게는 1 내지 20의 알킬기, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물로부터 유도된 그룹(group)이고, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중, 적어도 하나는 상기 화학식 2이다.

[45] [화학식 2]

[46]



[47] 상기 화학식 2에서, R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n 은 1 이상, 예를 들면, 1 내지 36의 정수이며, *는 결합부위를 나타낸다.

[48] 예를 들면, 상기 아실기는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 벤조일기,

아크릴로일기 등일 수 있고, 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

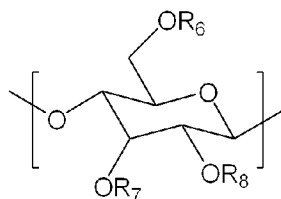
- [49] 본 발명의 명세서에서, "탄화수소기"는 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기(hydrocarbon radical)를 의미한다. 또한, 본 발명의 명세서에서, "아실기" 및 "알킬기"는 산소(O), 황(S), 인(P) 등의 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, "치환"은 수소 원자가 탄소수 1 내지 36의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 할로젠 원자, 이들의 조합 등의 치환기에 의해 치환된 것을 의미한다. 상기 치환기는 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

- [50] 상기 셀룰로오스계 수지는 본 발명에 따른 셀룰로오스계 수지의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다. 상기 제조방법은 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체와 폴리에테르술폰계 화합물을 친핵성 방향족 치환반응을 이용하여 에테르 결합시켜 제조된다.

- [51] 구체예에서, 본 발명의 셀룰로오스계 수지의 제조방법은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기의 수소 원자를 알칼리 금속 화합물(나트륨, 리튬, 칼륨, 세슘 등, 바람직하게는 나트륨)로 치환하여 알칼리 금속 화합물 치환체를 얻는 단계, 및 상기 알칼리 금속 화합물 치환체를 하기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

- [52] [화학식 3]

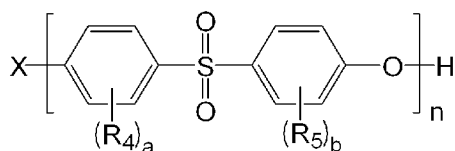
- [53]



- [54] 상기 화학식 3에서, R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 36의 아실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 알킬기이고, R_6 , R_7 및 R_8 중, 적어도 하나는 수소 원자이다.

- [55] [화학식 4]

- [56]



- [57] 상기 화학식 4에서, R_4 , R_5 , a , b 및 n 은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고, X 는 할로젠 원자, 예를 들면, 염소 원자(Cl), 불소 원자(F), 브롬 원자(Br), 및 요오드 원자(I), 바람직하게는 염소 원자(Cl)이다.

- [58] 상기 알칼리 금속 화합물 치환체를 얻는 단계는 상기 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체를 균일하게 분산시키거나, 용해시킬 수 있는 용매, 예를 들면, dimethyl sulfoxide-amine계 용매, dimethylformamide-chloral-pyridine계 용매,

dimethyl acetamide-lithium chloride계 용매, imidazolium계 이온 액체, 알콜류, 물을 1종 이상 포함하는 용매 중에서, 예를 들면, 수산화 나트륨(Sodium Hydroxide), 수산화 리튬(Lithium Hydroxide), 수산화 칼륨(Potassium Hydroxide), 수산화 세슘(Cesium Hydroxide) 등의 알칼리 금속 수산화물과 상기 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체를 약 10 내지 약 50°C의 온도에서 반응시키는 것일 수 있다.

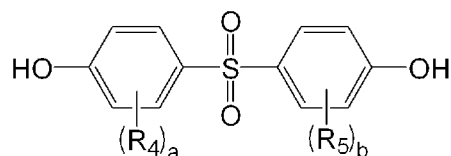
- [59] 상기 알칼리 금속 화합물 치환체와 상기 폴리에테르술폰계 화합물의 반응은 예를 들면, DMSO(dimethyl sulfoxide), DMF(dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), 톨루엔(toulene), 다이옥산(dioxane) 또는 NMP(Nmethyl-2-pyrrolidone) 등 중에서 약 150 내지 약 250°C의 반응 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[60]

- [61] 본 발명에 사용되는 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물로는 제품화된 폴리에테르술폰 화합물 및 그 단량체를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 5로 표시되는 디히드록시디페닐술폰 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 반응시켜 디히드록시디페닐술폰염을 생성하는 단계, 및 상기 디히드록시디페닐술폰염 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디할로게노디페닐술폰 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물(선형 폴리에테르술폰)을 사용할 수 있다.

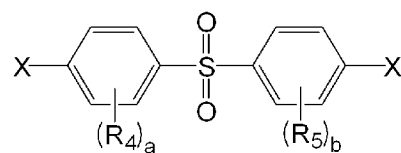
- [62] [화학식 5]

[63]



- [64] [화학식 6]

[65]



- [66] 상기 화학식 5 및 6에서, R₄, R₅, X, a 및 b는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

- [67] 상기 알칼리 금속 화합물은 상기 디히드록시디페닐술폰 화합물의 낮은 반응성(친핵성)을 증가시키기 위하여, 상기 디히드록시디페닐술폰 화합물의 금속염(디히드록시디페닐술폰염)을 제조하기 위해 첨가되는 것으로써, 예를 들면, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 수소화물, 알칼리 금속 알콕사이드 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 탄산칼륨, 탄산나트륨 등의 알칼리 금속 탄산염을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 탄산칼륨 무수물, 탄산나트륨 무수물 등의 알칼리 금속염 무수물을 사용할 수 있다.

- [68] 상기 알칼리 금속 화합물은 상기 디히드록시디페닐술폰 화합물 100 몰부에

대하여, 약 200 내지 약 300 몰부, 바람직하게는 약 210 내지 약 220 몰부 사용될 수 있다. 상기 범위에서 디히드록시디페닐술포늄을 제조할 수 있다.

- [69] 상기 디히드록시디페닐술포늄 및 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술포계 화합물은 비양자성 유기 용매 및 공비 용매의 혼합 용매 중에서 제조될 수 있다. 상기 비양자성 유기 용매로는 폴리에테르술포 중합 시 사용되는 통상의 비양자성 유기 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 디메틸설폭시드, 헥사메틸렌설폭시드 등의 설폭시드계 용매, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸-2-피페리돈 등의 피페리돈계 용매, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 등의 2-이미다졸리디논계 용매, 술폴란 등의 술폴란계 용매, 이들 중 2종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈을 사용할 수 있다.

- [70] 또한, 중합 시에 미량의 수분, 반응 중에 외부로부터 들어오는 수분, 중합 시에 발생하는 물은 중합의 진행을 저해하기 때문에, 이들 반응계 내의 물을 분리하는 목적으로 비양자성 극성 용매와 상용성이고, 대기압 하에, 물과 공비 혼합물을 형성하는 공비 용매를 사용한다. 이러한 공비 용매로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소계 용매, 디이소프로필에테르, 에틸부틸에테르, 디옥산 등의 에테르계 용매, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 이소부틸 알코올, 헥산올, 벤질 알코올 등의 알코올계 용매, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 부티르산부틸, 벤조산메틸 등의 에스테르계 용매 등, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 발레르산, 벤조산 등의 카르복실산계 용매, 클로로포름, 브로모포름, 1,2-디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 사염화탄소, 클로로벤젠, 헥사플루오로이소프로판올 등의 할로젠계 용매, 에틸렌디아민, 아닐린, 피리딘, 메틸피리딘 등의 아민계 용매 등을 예시할 수 있고, 바람직하게는 탄화수소계 용매, 더욱 바람직하게는 벤젠, 클로로벤젠, 및 톨루엔으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있고, 가장 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.

- [71] 전체 단량체(상기 디히드록시디페닐술포 화합물 및 상기 디할로게노디페닐술포 화합물)와 상기 비양자성 유기 용매의 몰비는, 1 : 약 0.8 내지 약 1.5, 바람직하게는 1 : 약 1.0 내지 약 1.3이다. 상기 범위에서, 원하는 선형 폴리에테르술포를 얻을 수 있고, 수득한 고분자의 세정을 쉽게 수행할 수 있다.

- [72] 또한, 상기 공비 용매의 사용량은 계 내의 수분을 제거할 수 있는 양이면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 전체 단량체 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 약 0.02 내지 약 5 중량부일 수 있다.

- [73] 상기 디히드록시디페닐술포늄 및 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술포계 화합물은 예를 들면, 약 150 내지 약 250°C의 반응 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [74] 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술포계 화합물은 메틸설폭시드(DMSO)

용매 중에 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ 장치를 사용하여 측정 시, 할로게노페닐기의 할로젠기에 이웃하는 H 시그널(7.79 내지 7.76 ppm 시그널)과 히드록시페닐기의 히드록시기에 이웃하는 H 시그널(6.94 내지 6.91 ppm 시그널)의 면적비가 약 40 내지 약 60 : 약 40 내지 약 60, 예를 들어, 약 50 : 약 50인 것일 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 상기와 같이 $^1\text{H-NMR}$ 측정 시, 말단 히드록시기(-OH)에서 유래하는 H 시그널(피크)이 10.4 내지 10.8 ppm에 존재하는 것이다. 즉, 본 발명의 선형 폴리에테르술폰은 비스페놀 S에서 나타나는 말단 히드록시기(-OH)에서 유래하는 10.4 내지 10.8 ppm 부근의 H 시그널이 존재하는 물질이며 추가적인 말단 그룹 조절이 가능한 것이다.

[75] 본 발명의 셀룰로오스계 수지는 글루코오스 중합도 측면에서, 약 50 내지 약 5,000, 바람직하게는 약 100 내지 약 3,000일 수 있다. 상기 범위에서 기계적 강도, 내열성, 내수성, 내약품성, 열가소성 등이 우수하다.

[76]

발명의 실시를 위한 형태

[77] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[78] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[79]

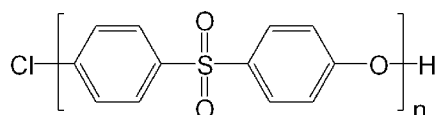
[80] 실시예

[81] 제조예 1: 폴리에테르술폰계 화합물의 제조

[82] 콘덴서(condenser) 및 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 장착한 2L 둥근바닥 플라스크에 비스페놀 S(bisphenol S) 100g, 탄산칼륨(K_2CO_3) 120g, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone: NMP) 700ml, 및 톨루엔(toluene) 300ml를 첨가한 후, 질소(N_2) 분위기 하에서 180 내지 200°C의 온도로 2.5시간 동안 가열하고, 생성되는 물을 톨루엔과의 공비로 완전히 제거하였다. 다음으로, 온도를 150°C로 내리고, 디클로로디페닐술폰 115g을 첨가한 후, 220°C의 온도에서 2.5 내지 3시간 동안 반응시켰다. 반응 생성물을 5L의 10% 염산 수용액에 넣어 침전시키고 침전물을 여과한 후, 이를 NMP에 다시 녹이고, 상기 침전 과정을 반복하여 여과한 침전물을 80°C의 진공오븐에서 10시간 동안 진공 건조하여 하기 화학식 4a로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물을 제조하였다. 얻어진 폴리에테르술폰계 화합물은 백색 및 밝은 베이지색의 분말상이었으며, 수득량은 186g(수율: 99%)이었으며 GPC 분석결과 중합도는 10이었다.

[83] [화학식 4a]

[84]



[85]

[86] 실시예 1

[87] 콘덴서(condenser) 및 Dean-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 장착한 100ml 둥근바닥 플라스크에 셀룰로오스 아세테이트(아세틸 치환도 2.4, 제조사: Daicel 社, 제품명: L-70) 10g과 상기 제조예 1에서 얻어진 폴리에테르술폰계 화합물 91g, 탄산칼륨(K_2CO_3) 11g, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone: NMP) 700ml를 첨가한 후, 질소(N_2) 분위기 하에서 180 내지 200°C의 온도로 5시간 동안 가열하였다. 반응 생성물을 85L의 10% 염산 수용액에 넣어 침전시키고 침전물을 여과한 후, 이를 NMP에 다시 녹이고, 상기 침전 과정을 반복하여 여과한 침전물을 80°C의 진공오븐에서 10시간 동안 진공 건조하여 폴리에테르술폰계 화합물이 도입된 셀룰로오스 수지를 제조하였다. 얻어진 생성물의 ^1H -NMR 분석결과 폴리에테르술폰계 화합물의 치환도는 0.4이었다(즉, 폴리에테르술폰계 화합물이 셀룰로오스계 수지의 단위 글루코스 링에 0.4개 에테르 결합되었다).

[88]

[89] 비교예 1

[90] 셀룰로오스 아세테이트(아세틸 치환도 2.4, 제조사: Daicel 社, 제품명: L-70) 10g과 상기 실시예 1에서 치환된 폴리에테르술폰계 화합물과 동일한 도입량의 폴리에테르술폰계 화합물을 250°C의 hot plate를 이용하여 용융 블렌드하였다.

[91]

[92] 비교예 2

[93] 셀룰로오스 아세테이트(아세틸 치환도 2.4, 제조사: Daicel 社, 제품명: L-70) 10g과 상기 실시예 1에서 치환된 폴리에테르술폰계 화합물과 동일한 도입량의 triethyl citrate(가소제)를 250°C의 hot plate를 이용하여 용융 블렌드하였다.

[94]

[95] <물성 평가 방법>

[96] (1) 치환도: 핵자기공명법(^1H -NMR)을 사용하여 평가하였다.

[97] 본 발명의 셀룰로오스계 수지에서, 치환기(폴리에테르술폰계 화합물)의 최대 치환도는 3이며, 이 경우, 셀룰로오스 수지의 단위 글루코스 링에 존재하는 3개의 수산화기의 수소 원자가 상기 치환기로 모두 치환되었음을 의미한다. 예를 들어, 치환기의 치환도가 0.01이라는 것은 셀룰로오스 수지의 100개의 단위 글루코스 링 당 치환기가 평균 1개 치환된 것을 의미하고, 치환도가 1이라는 것은 셀룰로오스계 수지의 1개의 단위 글루코스 링 당 평균 1개 치환된 것을 의미한다.

[98]

[99] (2) 기타 물성 평가: Hot press(200 내지 250°C)를 이용하여 시편(두께 2mm x 폭 13mm x 길이 80mm)을 제작한 후, 다음 항목의 물성을 하기 표 1의 비교의 기준에 의거하여 측정하였다. 흡습율의 경우, 구체적으로는 성형체를 24시간 상온의

물에 침적한 후의 중량증가율을 측정하였다.

[100] 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[101]

[102] 표 1

[Table 1]

항목	비 고
내수성(흡습율) (wt%)	ASTM D570
내열성(열변형온도) (°C)	ASTM D648
내충격성(IZOD 충격강도)(J/m)	ASTM D256

[103]

[104] 표 2

[Table 2]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
IZOD 충격강도(J/m)	410	측정불가	100
열변형온도 (°C)	170	측정불가	68
흡습율 (wt%)	0.3	측정불가	8

[105]

[106] 상기 표 2의 결과로부터, 본 발명의 셀룰로오스계 수지(실시예 1)는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기에 폴리에테르술폰(PES)계 화합물을 화학적으로 결합시킴으로써, 내충격성(기계적 강도), 내열성, 내수성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

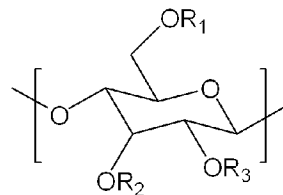
[107]

[108] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

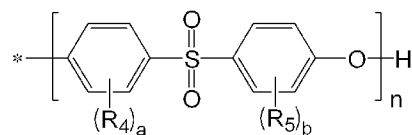
- [청구항 1] 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링에 폴리에테르술폰계 화합물이 에테르 결합한 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 상기 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 단위 글루코스 링에 약 0.1 내지 약 3개 에테르 결합되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 36의 아실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 알킬기, 또는 하기 화학식 2로 표시되며, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중, 적어도 하나는 상기 화학식 2임);

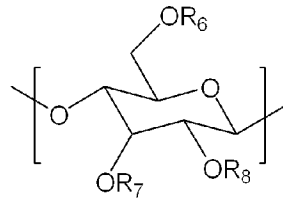
[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n 은 1 이상의 정수이며, *는 결합부위를 나타냄).

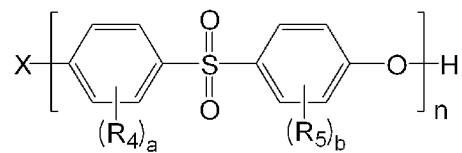
- [청구항 4] 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체와 폴리에테르술폰계 화합물을 친핵성 방향족 치환반응을 이용하여 에테르 결합시키는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 제조방법은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기의 수소 원자를 알칼리 금속 화합물로 치환하여 알칼리 금속 화합물 치환체를 얻는 단계; 및 상기 알칼리 금속 화합물 치환체를 하기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물과 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지의 제조방법:

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 36의 아실기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 알킬기이고, R_6 , R_7 및 R_8 중, 적어도 하나는 수소 원자임);

[화학식 4]

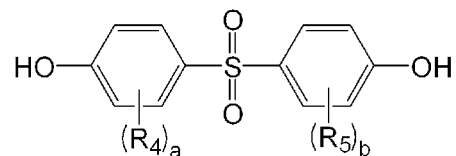


(상기 화학식 4에서, R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n은 1 이상의 정수임).

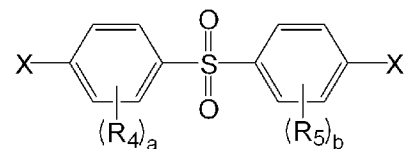
[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 폴리에테르술포계 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 디히드록시디페닐술포 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 반응시켜 디히드록시디페닐술포염을 생성하고, 그리고 상기 디히드록시디페닐술포염 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디할로게노디페닐술포 화합물을 반응시켜 제조된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지의 제조방법:

[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 5 및 6에서, R_4 , R_5 , X, a 및 b는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/001592**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08B 15/00(2006.01)i, C08G 75/23(2006.01)i, C08L 1/08(2006.01)i, C08L 81/06(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)

C08B 15/00; C08B 3/00; C09D 11/00; A61K 8/73; C08B 11/08; C08B 11/145; C08B 11/00; C08G 75/23; C08L 1/08; C08L 81/06

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: polyethersulfone, ether, cellulose, glucose ring, resin, nucleophilic aromatic displacement reaction, cellulose derivative

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96-20961 A1 (EASTMAN CHEM COMPANY) 11 July 1996 See abstract and claims 2, 3.	1-6
A	JP 2012-140576 A (KAO CORP.) 26 July 2012 See abstract and claims 1, 9.	1-6
A	US 2006-0182703 A1 (ARISZ, Petrus Wilhelmus Franciscus et al.) 17 August 2006 See abstract and claims 1, 2, 3, 7, 8.	1-6
A	JP 09-227601A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 02 September 1997 See abstract and claims 1, 2.	1-6
A	KR 10-2001-0021795 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 15 March 2001 See abstract and claims 1, 4, 13.	1-6



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

19 AUGUST 2013 (19.08.2013)

Date of mailing of the international search report

20 AUGUST 2013 (20.08.2013)

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

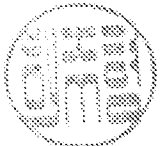
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/001592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 96-20961 A1	11/07/1996	CA 2208273 A1 EP 0800538 A1 EP 0800538 A1 EP 0800538 B1 JP 2007-308722 A MX 9704973 A US 06160111 A	11/07/1996 15/10/1997 29/04/1998 09/05/2001 29/11/2007 31/10/1997 12/12/2000
JP 2012-140576 A	26/07/2012	US 2013-0005957 A1 WO 2011-108505 A1	03/01/2013 09/09/2011
US 2006-0182703 A1	17/08/2006	AR 053682 A1 AT 405608 T BR P10607869 A2 CA 2598068 A1 CA 2598068 C CN 101160350 A CN 101160350 B EP 1858970 A1 EP 1858970 B1 JP 2008-535937 A MX 2007009936 A RU 2007134407 A WO 2006-088953 A1	16/05/2007 15/09/2008 20/10/2009 24/08/2006 29/11/2011 09/04/2008 22/06/2011 28/11/2007 20/08/2008 04/09/2008 10/10/2007 27/03/2009 24/08/2006
JP 09-227601A	02/09/1997	NONE	
KR 10-2001-0021795 A	15/03/2001	EP 0996641 A1 EP 0996641 B1 JP 04-388689 B2 JP 2001-510207 A US 2003-0032798 A1 US 6482940 B1 US 6939960 B2 WO 99-03891 A1	03/05/2000 27/06/2001 09/10/2009 31/07/2001 13/02/2003 19/11/2002 06/09/2005 28/01/1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08B 15/00(2006.01)i, C08G 75/23(2006.01)i, C08L 1/08(2006.01)i, C08L 81/06(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류 기재) C08B 15/00; C08B 3/00; C09D 11/00; A61K 8/73; C08B 11/08; C08B 11/145; C08B 11/00; C08G 75/23; C08L 1/08; C08L 81/06 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: 폴리에테르술폰, 에테르, 셀룰로오스, 글루코스링, 수지, 친핵성 방향족 치환반응, 셀룰로오스 유도체		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 96-20961 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1996.07.11 요약 및 청구항 2, 3 참조.	1-6
A	JP 2012-140576 A (KAO CORP.) 2012.07.26 요약 및 청구항 1, 9 참조.	1-6
A	US 2006-0182703 A1 (ARISZ, P. W. F. 외 3명) 2006.08.17 요약 및 청구항 1, 2, 3, 7, 8 참조.	1-6
A	JP 09-227601A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 1997.09.02 요약 및 청구항 1, 2 참조.	1-6
A	KR 10-2001-0021795 A (볼프발스로데에이지) 2001.03.15 요약 및 청구항 1, 4, 13 참조.	1-6
☐ 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 19일 (19.08.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 08월 20일 (20.08.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-8150 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 96-20961 A1	1996/07/11	CA 2208273 A1 EP 0800538 A1 EP 0800538 A1 EP 0800538 B1 JP 2007-308722 A MX 9704973 A US 06160111 A	1996/07/11 1997/10/15 1998/04/29 2001/05/09 2007/11/29 1997/10/31 2000/12/12
JP 2012-140576 A	2012/07/26	US 2013-0005957 A1 WO 2011-108505 A1	2013/01/03 2011/09/09
US 2006-0182703 A1	2006/08/17	AR 053682 A1 AT 405608 T BR PI0607869 A2 CA 2598068 A1 CA 2598068 C CN 101160350 A CN 101160350 B EP 1858970 A1 EP 1858970 B1 JP 2008-535937 A MX 2007009936 A RU 2007134407 A WO 2006-088953 A1	2007/05/16 2008/09/15 2009/10/20 2006/08/24 2011/11/29 2008/04/09 2011/06/22 2007/11/28 2008/08/20 2008/09/04 2007/10/10 2009/03/27 2006/08/24
JP 09-227601A	1997/09/02	없음	
KR 10-2001-0021795 A	2001/03/15	EP 0996641 A1 EP 0996641 B1 JP 04-388689 B2 JP 2001-510207 A US 2003-0032798 A1 US 6482940 B1 US 6939960 B2 WO 99-03891 A1	2000/05/03 2001/06/27 2009/10/09 2001/07/31 2003/02/13 2002/11/19 2005/09/06 1999/01/28