

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104469 A1

- (51) 국제특허분류:
C08B 15/00 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/001591
- (22) 국제출원일: 2013년 2월 27일 (27.02.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0157667 2012년 12월 28일 (28.12.2012) 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, 세인트하 이안 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:

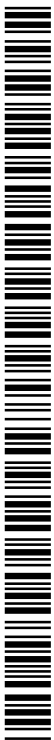
- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: CELLULOSE-BASED RESIN AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법

(57) Abstract: The cellulose-based resin of the present invention comprises a unit glucose ring comprising a first substituent derived from a polyarylene ether-based compound and a second substituent derived from a compound comprising at least one among a fatty acid compound, an acid anhydride, and an epoxy compound. The cellulose-based resin has excellent heat resistance, rigidity, impact resistance, water resistance, and fluidity.

(57) 요약서: 본 발명의 셀룰로오스계 수지는 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제 1 치환기와 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제 2 치환기를 포함하는 단위 글루코스 링을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 셀룰로오스계 수지는 내열성, 강성, 내충격성, 내수성 및 유동성이 우수하다.



WO 2014/104469 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 수지의 히드록시기에 폴리아릴렌에테르계 화합물 및 지방산 화합물, 산무수물, 에폭시 화합물 등을 화학적으로 결합시킨 내열성, 강성, 내충격성, 내수성 및 유동성이 우수한 신규한 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 내열성, 강성, 내충격성, 내수성 및 유동성이 우수한 신규한 셀룰로오스계 수지를 제공하기 위한 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 기계적 강도 및 열가소성이 우수한 셀룰로오스계

수지를 제공하기 위한 것이다.

[9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 셀룰로오스계 수지의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

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

[11]

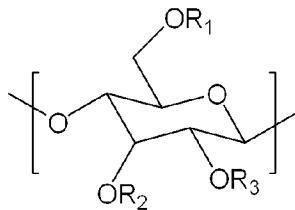
과제 해결 수단

[12] 본 발명의 하나의 관점은 셀룰로오스계 수지에 관한 것이다. 상기 셀룰로오스계 수지는 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제1 치환기와 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제2 치환기를 포함하는 단위 글루코스 링을 포함한다.

[13] 구체예에서, 상기 셀룰로오스계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[14] [화학식 1]

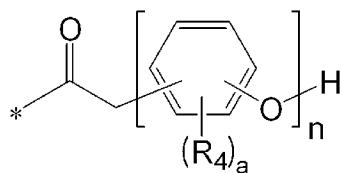
[15]



[16] (상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아릴렌에테르 함유 치환기이며, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중 최소한 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아릴렌에테르 함유 치환기임);

[17] [화학식 2]

[18]



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

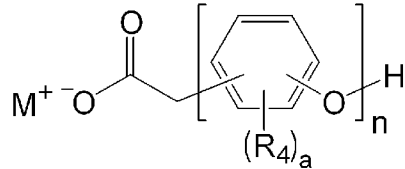
[20] 구체예에서, 상기 셀룰로오스계 수지는 상기 제1 치환기의 치환도가 약 0.1 내지 약 1.5이고, 상기 제2 치환기의 치환도가 약 0.1 내지 약 1.5일 수 있다.

[21] 본 발명의 다른 관점은 상기 셀룰로오스계 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은, 셀룰로오스 수지와 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물 금속염을 반응시켜 단위 글루코스링에 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제1 치환기를 도입하고; 그리고 상기

제1 치환기가 도입된 셀룰로오스 수지와 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 반응시켜 단위 글루코스 링에 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제2 치환기를 도입하는; 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[22] [화학식 3]

[23]



[24] (상기 화학식 3에서, R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, M 은 알칼리 금속이고, a 는 0 내지 4의 정수이며, n 은 1 이상의 정수임).

[25] 구체에에서, 상기 제조방법은 셀룰로오스 수지를 4-톨루엔술포닐 클로라이드와 반응시켜, 셀룰로오스 수지의 히드록시기 수소 원자 일부가 4-톨루엔술포닐기로 치환된 토실셀룰로오스를 제조하고, 상기 토실셀룰로오스와 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물 금속염을 반응시키고; 그리고 상기 결과물에 상기 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 반응시키는; 단계를 포함할 수 있다.

[26]

발명의 효과

[27] 본 발명은 셀룰로오스 수지의 히드록시기에 폴리아릴렌에테르계 화합물 및 지방산 화합물 또는 알코올 화합물을 화학적으로 결합시킨 내열성, 난연성, 내약품성, 내수성, 유동성, 기계적 강도 및 열가소성이 우수한 신규한 셀룰로오스계 수지 및 그 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[28]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

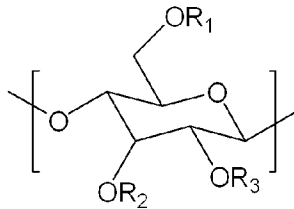
[30] 본 발명에 따른 셀룰로오스계 수지(셀룰로오스계 그래프트 공중합체)는 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제1 치환기와 지방산, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제2 치환기를 포함하는 단위 글루코스 링을 포함한다.

[31]

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

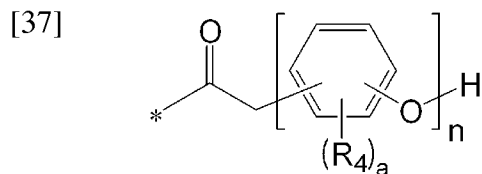
[33] [화학식 1]

[34]



- [35] 상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물(치환기)이며, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중 최소한 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아릴렌에테르 함유 치환기이다.

[36] [화학식 2]



- [37] 상기 화학식 2에서, R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소기이고, a 는 0 내지 4의 정수이고, n 은 1 이상, 예를 들면, 1 내지 20의 정수이며, *는 결합부위를 나타낸다.
- [38] 본 발명의 명세서에서, "탄화수소기"는 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기(hydrocarbon radical)를 의미한다. 또한, 본 발명의 명세서에서, "치환"은 수소 원자가 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 할로젠 원자, 이들의 조합 등의 치환기에 의해 치환된 것을 의미한다.
- [39] 상기 치환기는 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.
- [40] 상기 화학식 1에서, 상기 알킬기는 예를 들면, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 벤조일기, 아크릴로일기 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [41] 상기 셀룰로오스계 수지에서, 핵자기공명법(1H -NMR)으로 측정한 상기 제1 치환기의 치환도(degree of substitution: DS)는 약 0.1 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.2이고, 상기 제2 치환기의 치환도는 약 0.1 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.2일 수 있다. 상기 범위에서 내열성, 강성, 내충격성, 내수성, 유동성 등의 물성 발란스가 우수한 셀룰로오스계 수지를 얻을 수 있다.
- [42] 본 발명의 셀룰로오스계 수지에서, 치환기(제1 치환기 또는 제2 치환기)의 최대 치환도는 3이며, 이 경우, 셀룰로오스 수지의 단위 글루코스링에 존재하는 3개의 수산화기의 수소 원자가 상기 치환기로 모두 치환되었음을 의미한다. 예를 들어, 치환기의 치환도가 0.01이라는 것은 셀룰로오스 수지의 100개의 단위 글루코스링 당 치환기가 평균 1개 치환된 것을 의미하고, 치환도가 1이라는

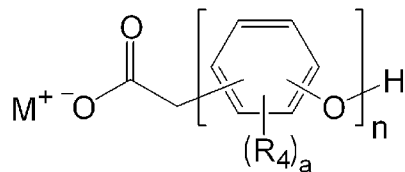
것은 셀룰로오스계 수지의 1개의 단위 글루코스링 당 평균 1개 치환된 것을 의미한다.

[44]

[45] 상기 셀룰로오스계 수지는 본 발명에 따른 셀룰로오스계 수지의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다. 상기 제조방법은 셀룰로오스 수지(또는 셀룰로오스 유도체)와 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물 금속염을 반응시켜 단위 글루코스링에 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제1 치환기를 도입하고; 그리고 상기 제1 치환기가 도입된 셀룰로오스 수지와 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 반응시켜 단위 글루코스링에 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제2 치환기를 도입하는; 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[46] [화학식 3]

[47]



[48] 상기 화학식 3에서, R_4 , a 및 n 은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고, M 은 알칼리 금속, 예를 들면, 나트륨, 칼륨 등이다.

[49] 상기 지방산 화합물로는 통상적인 선형 또는 분지형 지방산, 예를 들면, 탄소수 1 내지 36, 바람직하게는 1 내지 20의 선형 또는 분지형 지방산이 사용될 수 있다. 상기 지방산 화합물의 구체적인 예로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난틱산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프릭산, 운데실산, 라우르산, 트라이데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 노나데실산, 아라키드산, 헤네이코실산, 베헨산, 트라이코실산, 리그노세르산, 펜타코실산, 세로트산, 헵타코실산, 몬탄산, 노나코실산, 펠리스산, 헨나트라이아콘틸산, 헥사트라이아콘틸산 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[50] 상기 산무수물로는 통상적인 카르본산무수물이 사용될 수 있다. 상기 산무수물의 구체적인 예로는 무수아세트산, 무수프로피온산, 무수숙신산, 무수부티르산, 무수말레인산 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

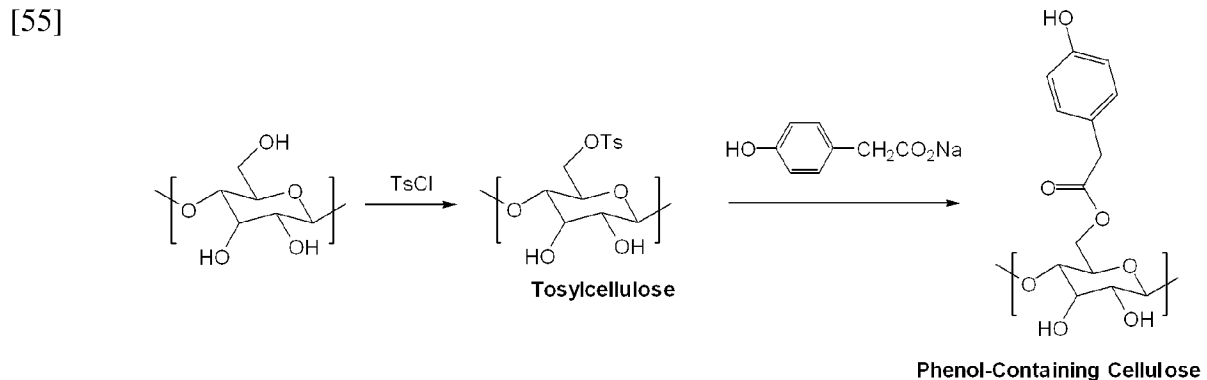
[51] 또한, 상기 에폭시 화합물로는 산화에틸렌, 산화프로필렌 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[52] 구체예에서, 본 발명의 셀룰로오스계 수지 제조방법은 (a) 셀룰로오스 수지를 4-톨루엔술포닐 클로라이드와 반응시켜, 셀룰로오스 수지의 히드록시기 수소 원자 일부가 4-톨루엔술포닐기로 치환된 토실셀룰로오스를 제조하고, (b) 상기 토실셀룰로오스와 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물 금속염을 반응시키고, 그리고 (c) 상기 결과물에 상기 지방산 화합물, 산무수물

및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [53] 예를 들면, 상기 (a) 및 (b) 단계는 하기 반응식 1과 같이, 토실셀룰로오스(tosylcellulose)를 거쳐 페놀 함유 셀룰로오스(Phenol-Containing Cellulose)를 제조한 후, 상기 페놀 함유 셀룰로오스에 페놀계 중합체를 그래프트 중합하는 방법일 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[54] [반응식 1]



- [56] 상기 반응식 1은 예시를 위한 것으로서, 상기 반응식 1에서, 토실셀룰로오스의 치환 위치, 사용된 금속염(소듐 4-히드록시페닐아세테이트)의 종류 및 페놀 함유 셀룰로오스 등은 제한되지 않으며, 상기 반응은 당업자에 의해 용이하게 수행될 수 있는 것이다. 예를 들어, 상기 토실셀룰로오스는 DMA(N,N-dimethylacetamide) 용매 중에서, 염화리튬(LiCl)의 존재 하에 셀룰로오스 및 4-톨루엔술포닐 클로라이드를 반응시켜 제조하는 것일 수 있고, 상기 페놀 함유 셀룰로오스는 DMF(dimethylformamide) 등의 용매 중에서 소듐 4-히드록시페닐아세테이트 등의 금속염과 토실셀룰로오스를 반응시켜 제조될 수 있다.

- [57] 또한, 상기 페놀 함유 셀룰로오스를 페놀계 중합체와 그래프트 중합하는 방법은 DMSO(dimethylsulfoxide), DMF(dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), 톨루엔(toulene), 다이옥산(dioxane) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 용매 중에, 염화구리2수화물 및 N,N-디-*t*-부틸에틸렌디아민 및/또는 트리에틸아민의 복합체 촉매 등의 구리-아민 복합체 촉매, 페놀 함유 셀룰로오스 및 페놀계 중합체를 넣고 산소를 투입하여 산화 반응시키는 것일 수 있다. 여기서, 상기 페놀계 중합체는 상기 화학식 3으로 표시되는 금속염의 *n* 반복 단위를 *n*-1개 포함하는 중합체일 수 있고, 상기 반응식 1의 금속염은 상기 화학식 3으로 표시되는 금속염의 *n*이 1인 것일 수 있다.

- [58] 상기 (c) 단계는 상기 (a) 및 (b) 단계에서 얻어진 결과물에 상기 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 반응시키는 단계로서, 예를 들면, DMSO(dimethylsulfoxide), DMF(dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), 톨루엔(toulene), 다이옥산(dioxane) 또는

NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 용매 중에, 트리에틸아민(triethylamine: TEA), 피리딘(pyridine) 등의 아민 및 NaOH, KOH 등의 알칼리를 첨가한 후, 상기 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 셀룰로스의 수산기에 대하여, 약 3 당량, 바람직하게는 약 2.0 당량, 더욱 바람직하게는 약 1.5 당량 도입하여, 약 20 내지 약 250°C, 바람직하게는 약 20 내지 약 150°C의 온도 조건에서 약 5 내지 약 10시간, 예를 들면, 약 5시간 반응시키는 것일 수 있다. 반응 종료 후, 생성물은 물, 메탄올 등을 이용하여 반응용매 및 부산물을 제거한 후, 오븐 건조 등으로 건조할 수 있다.

- [59] 상기 제조방법으로 제조된 셀룰로오스계 수지는 핵자기공명법(¹H-NMR)으로 측정된 상기 제1 치환기(폴리아릴렌에테르계 화합물)의 치환도(degree of substitution: DS)가 약 0.1 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.2이고, 상기 제2 치환기(지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물)의 치환도가 약 0.1 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.2일 수 있다. 상기 범위에서 셀룰로오스계 수지의 내열성, 강성, 내충격성, 내수성, 유동성 등의 물성 발란스가 우수할 수 있다.

[60]

발명의 실시를 위한 형태

- [61] 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.
- [62] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[63]

[64] 실시예

[65] 실시예 1

- [66] (a) 오븐 건조(105°C, 8시간)한 셀룰로오스 분말 20.2g에 52 ml의 트리에틸아민(triethylamine: TEA)과 40ml의 DMA(N,N-dimethylacetamide)를 첨가하여 교반하였다. 8°C까지 냉각한 후 60ml의 DMA에 희석한 40.7g(213.6mmol)의 p-toluenesulfonyl chloride를 30분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 8°C에서 24시간 동안 교반한 후, 5L의 얼음물에 투입하여 침전물을 생성하고, 여과를 실시하였다. 다음으로, 15L의 증류수와 2L의 에탄올을 이용하여 재세정 후, 1L의 아세톤에 분산시킨 후 3L의 증류수에 세정을 하였다. 생성물을 여과 후 50°C의 오븐에서 건조하여 토실 셀룰로오스를 얻었다(수율: 75%; 치환도(DS): 1.36(¹H-NMR); FTIR(KBr): 3523(v OH), 3072(v C-H_{arom}), 2891(v CH), 1598, 1500, 1453(v C-C_{arom}), 1364(V_{as} SO₂), 1177(V_s SO₂), 814(δ C-H_{arom}) cm⁻¹; ¹³C NMR: 21.2(CH₃), 59.0-101.4(cellulose backbone), 127.8-145.1(C-H_{arom}) ppm in DMSO-d).

- [67] (b) 0.14g의 염화구리2수화물과 0.29g의 N,N-디-t-부틸에틸렌 디아민 및 2.54g의

트리에틸아민을 90ml의 톨루엔 및 혼합용매(메탄올, 부탄올)에 첨가한 후, 10분간 교반하여 용해시켰다. 이 혼합용액에 산소를 공급(200 cc/min)하면서, 상기 토실셀룰로오스 10g과 20g의 2,6-디메틸페놀(2,6-DMP)를 100ml의 상기 혼합 용액에 20분간 첨가하였다. 중합온도는 냉각 장치를 사용하여 25°C를 유지하였다. 첨가가 완료된 후 100분간 추가 중합을 진행하였다. 중합이 완료된 후 2.0L 메탄올(1wt% Citric acid)에 중합 혼합물을 첨가하여 침전시키고 여과하여 침전물을 회수하였다. 회수된 침전물을 과량의 메탄올을 사용하여 2회 세정한 후 100°C 진공오븐에서 12시간 건조하여 폴리페닐렌에테르 화합물이 결합된 셀룰로오스 화합물을 얻었다(수율: 100%, 치환도(DS): 1.36(¹H-NMR)). ¹H-NMR 분석결과, 상기 토실셀룰로오스에 결합된 폴리페닐렌에테르 화합물의 중합도는 10량체였다(상기 화학식 2의 a가 0, n이 10).

[68] (c) 상기 (b) 단계의 결과물을 오븐 건조(105°C, 8시간)한 후, 건조된 결과물 10g에 다이옥산(dioxane) 100ml를 첨가하여 완전 용해시킨 후, 11g의 트리에틸아민(triethylamine: TEA)을 첨가하여 교반하였다. 이후

35g(183mmol)의 decanoyl chloride를 30분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 95°C에서 5시간 동안 교반한 후 1L의 메탄올에 투입하여 침전물을 생성 후 여과를 실시하였다. 다음으로, 1L의 메탄올을 이용하여 재세정을 하였다. 생성물을 여과 후 50°C의 오븐에서 건조하여 최종 생성물(셀룰로오스계 수지)을 얻었다(수율: 99%, 치환도(DS): 1.5(¹H-NMR)).

[69]

[70] **비교예 1**

[71] 상기 셀룰로오스 분말 10g과 상기 실시예 1에서 치환된 폴리페닐렌에테르 화합물 및 decanoyl chloride와 동일한 도입량의 폴리페닐렌에테르 화합물 및 decanoic acid을 250°C의 hot plate를 이용하여 용융 블렌드하였다.

[72]

[73] **비교예 2**

[74] 상기 실시예 1의 단계 (b) 결과물 10g과 상기 실시예 1에서 치환된 decanoyl chloride와 동일한 도입량의 decanoic acid을 250°C의 hot plate를 이용하여 용융 블렌드하였다.

[75]

[76] **비교예 3**

[77] Decanoyl chloride가 도입된 셀룰로오스 화합물(아세틸 치환도(DS) 1.5(¹H-NMR)) 10g과 상기 실시예 1에서 치환된 폴리페닐렌에테르 화합물과 동일한 도입량의 폴리페닐렌에테르 화합물을 250°C의 hot plate를 이용하여 용융 블렌드하였다.

[78]

[79] **비교예 4**

[80] 상기 셀룰로오스 분말 10g과 상기 실시예 1에서 치환된 폴리페닐렌에테르

화합물 및 decanoyl chloride와 동일한 도입량의 triethyl citrate(가소제)를 250°C의 hot plate를 이용하여 용융 블렌드하였다.

[81]

[82] <물성 평가 방법>

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

[84]

[85] (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.

[86] 표 1

[Table 1]

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

[87]

[88] (3) 열가소성 평가:

[89] Hot press(200 내지 250°C)를 이용하여 샘플을 용융시킨 후 육안으로 열가소성 평가를 진행하였다.

[90] O : 완전 용융, △ : 일부 용융, X : 용융 불가

[91] 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[92]

[93] 표 2

[Table 2]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
IZOD 충격강도(J/m)	540	측정불가	측정불가	50	측정불가
열변형온도 (°C)	160	측정불가	측정불가	120	측정불가
흡습율 (wt%)	0.3	측정불가	측정불가	9	측정불가
열가소성	O	X	X	O	X

[94]

[95] 상기 표 2의 결과로부터, 본 발명의 셀룰로오스계 수지(실시예 1)는 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 히드록시기에 폴리아릴렌에테르계 화합물 및 지방산

화합물, 산무수물, 에폭시 화합물 등을 화학적으로 결합시킴으로써, 내충격성(기계적 강도), 내열성, 내수성, 열가소성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

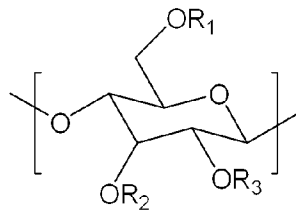
[96]

[97] 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

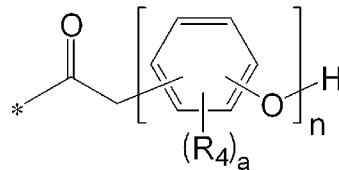
- [청구항 1] 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제1 치환기와 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제2 치환기를 포함하는 단위 글루코스 링을 포함하는 셀룰로오스계 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 아실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 36의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아릴렌에테르 함유 치환기이며, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중 최소한 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아릴렌에테르 함유 치환기임);

[화학식 2]



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

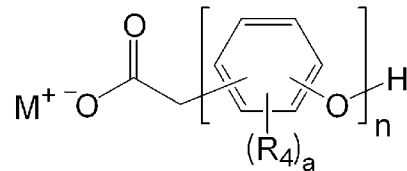
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 수지는 상기 제1 치환기의 치환도가 약 0.1 내지 약 1.5이고, 상기 제2 치환기의 치환도가 약 0.1 내지 약 1.5인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지.

- [청구항 4] 셀룰로오스 수지와 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물 금속염을 반응시켜 단위 글루코스링에 폴리아릴렌에테르계 화합물로부터 유도된 제1 치환기를 도입하고; 그리고
상기 제1 치환기가 도입된 셀룰로오스 수지와 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을

반응시켜 단위 글루코스 링에 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물로부터 유도된 제2 치환기를 도입하는;

단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지의 제조방법;

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, M 은 알칼리 금속이고, a 는 0 내지 4의 정수이며, n 은 1 이상의 정수임).

[청구항 5]

제4항에 있어서, 상기 제조방법은 셀룰로오스 수지를 4-톨루엔술포닐 클로라이드와 반응시켜, 셀룰로오스 수지의 히드록시기 수소 원자 일부가 4-톨루엔술포닐기로 치환된 토실셀룰로오스를 제조하고, 상기 토실셀룰로오스와 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리아릴렌에테르계 화합물 금속염을 반응시키고; 그리고 상기 결과물에 상기 지방산 화합물, 산무수물 및 에폭시 화합물을 1종 이상 포함하는 화합물을 반응시키는; 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스계 수지의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/001591**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08B 15/00(2006.01)i, C08L 1/02(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; G03F 7/30; C08B 3/00; C08L 1/08; C08B 13/00; C08L 1/32; C08L 1/02

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: poly arylene ether, fatty acid, acid anhydride, epoxy, cellulose resin, glucose etc.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-107199 A (SUMITOMO BAKELITE, CO., LTD.) 07 June 2012 See abstract, solution to problem and claims 1, 2.	1-5
A	KR 10-2012-0041217 A (FUJIFILM CORPORATION) 30 April 2012 See abstract, paragraphs [0038]-[0040] claims 1, 9.	1-5
A	KR 10-2012-0059500 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 June 2012 See abstract, paragraphs [0053]-[0057] and claim 1.	1-5
A	US 2001-0031428 A1 (MEADOR, J. D. et al.) 18 October 2001 See abstract and claims 1, 2, 3, 4.	1-5
A	WO 96-20961 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 11 July 1996 See abstract and claims 30, 31, 33.	1-5



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/KR2013/001591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-107199 A	07/06/2012	NONE	
KR 10-2012-0041217 A	30/04/2012	CN102471384 A	23/05/2012
		EP 2465874 A1	20/06/2012
		JP 2011-057958 A	24/03/2011
		US 2012-0146468 A1	14/06/2012
		WO 2011-019064 A1	17/02/2011
KR 10-2012-0059500 A	08/06/2012	CN102471539 A	23/05/2012
		EP 2465899 A1	20/06/2012
		JP 2011-057959 A	24/03/2011
		US 2012-0165517 A1	28/06/2012
		WO 2011-019063 A1	17/02/2011
US 2001-0031428 A1	18/10/2001	AU 1999-12868 A1	24/05/1999
		AU 1999-38651 A1	23/11/1999
		AU 1999-41910 A1	05/01/2000
		CA 2307783 A1	14/05/1999
		CA 2307783 C	30/12/2008
		CA 2330689 A1	04/11/1999
		CA 2331805 A1	11/11/1999
		CA 2335231 A1	23/12/1999
		CN 1080253 C	06/03/2002
		CN 1127471 C	12/11/2003
		CN 1192198 A	02/09/1998
		CN 1231447 C	14/12/2005
		CN 1278239 A	27/12/2000
		CN 1300383 A	20/06/2001
		CN 1308601 A	15/08/2001
		CN 1312786 A	12/09/2001
		EP 0857170 A1	07/05/2003
		EP 0857170 B1	21/05/2003
		EP 1030829 A1	30/08/2000
		EP 1030829 B1	12/07/2006
		EP 1075458 A1	14/02/2001
		EP 1075458 B1	18/06/2003
		EP 1087925 A1	04/04/2001
		EP 1087925 B1	25/02/2004
		EP 1090332 A1	11/04/2001
		EP 1090332 A4	29/08/2001
		EP 1370910 A1	17/12/2003
		EP 1370910 A4	15/09/2004
		JP 2001-521917 A	13/11/2001
		JP 2002-513172 A	08/05/2002
		JP 2002-513778 A	14/05/2002
		JP 2002-518359 A	25/06/2002
		JP 2004-519541 A	02/07/2004
		JP 2009-091359 A	30/04/2009
		JP 4259871 B2	30/04/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/001591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 4272704 B2	06/03/2009
		JP 4285906 B2	03/04/2009
		JP 4381600 B2	02/10/2009
		JP 4704561 B2	18/03/2011
		JP 4729173 B2	22/04/2011
		KR 10-0452021 B1	06/04/2005
		KR 10-0552261 B1	20/02/2006
		KR 10-0603723 B1	26/07/2006
		KR 10-0629101 B1	28/09/2006
		KR 10-0891046 B1	31/03/2009
		KR 10-2001-0042973 A	25/05/2001
		TW 424084 A	01/03/2001
		TW 505627 A	11/10/2002
		TW 514635 A	21/12/2002
		TW 562796 A	21/11/2003
		US 05767311 A	16/06/1998
		US 05840968 A	24/11/1998
		US 05929274 A	27/07/1999
		US 05961935 A	05/10/1999
		US 06013835 A	11/01/2000
		US 06113866 A	05/09/2000
		US 06140534 A	31/10/2000
		US 6316160 B1	13/11/2001
		US 6576408 B2	10/06/2003
		WO 02-071155 A1	12/09/2002
		WO 96-40612 A1	19/12/1996
		WO 98-24749 A1	11/06/1998
		WO 99-23055 A1	14/05/1999
		WO 99-56178 A1	04/11/1999
		WO 99-57090 A1	11/11/1999
		WO 99-65854 A1	23/12/1999
WO 96-20961 A1	11/07/1996	CA 2208273 A1	11/07/1996
		EP 0800538 A1	15/10/1997
		EP 0800538 A1	29/04/1998
		EP 0800538 B1	09/05/2001
		JP 2007-308722 A	29/11/2007
		JP 4101871 B2	18/06/2008
		MX 9704973 A	31/10/1997
		US 06160111 A	12/12/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08B 15/00(2006.01)i, C08L 1/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08B 15/00; G03F 7/30; C08B 3/00; C08L 1/08; C08B 13/00; C08L 1/32; C08L 1/02

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: 폴리아릴렌에테르계, 지방산, 산무수물, 에폭시, 셀룰로오스계 수지, 글루코오스 등

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2012-107199 A (SUMITOMO BAKELITE, CO., LTD.) 2012.06.07 요약, 해결수단 및 청구항 1, 2 참조.	1-5
A	KR 10-2012-0041217 A (후지필름 가부시키키가이샤) 2012.04.30 요약, 단락 [0038]-[0040] 청구항 1, 9 참조.	1-5
A	KR 10-2012-0059500 A (후지필름 가부시키키가이샤) 2012.06.08 요약, 단락 [0053]-[0057] 및 청구항 1 참조.	1-5
A	US 2001-0031428 A1 (MEADOR, J. D. 외 2명) 2001.10.18 요약 및 청구항 1, 2, 3, 4 참조.	1-5
A	WO 96-20961 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1996.07.11 요약 및 청구항 30, 31, 33 참조.	1-5

☐ 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

2013년 08월 19일 (19.08.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 08월 20일 (20.08.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

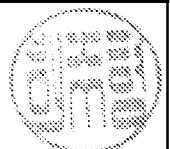
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-107199 A	2012/06/07	없음	
KR 10-2012-0041217 A	2012/04/30	CN102471384 A EP 2465874 A1 JP 2011-057958 A US 2012-0146468 A1 WO 2011-019064 A1	2012/05/23 2012/06/20 2011/03/24 2012/06/14 2011/02/17
KR 10-2012-0059500 A	2012/06/08	CN102471539 A EP 2465899 A1 JP 2011-057959 A US 2012-0165517 A1 WO 2011-019063 A1	2012/05/23 2012/06/20 2011/03/24 2012/06/28 2011/02/17
US 2001-0031428 A1	2001/10/18	AU 1999-12868 A1 AU 1999-38651 A1 AU 1999-41910 A1 CA 2307783 A1 CA 2307783 C CA 2330689 A1 CA 2331805 A1 CA 2335231 A1 CN 1080253 C CN 1127471 C CN 1192198 A CN 1231447 C CN 1278239 A CN 1300383 A CN 1308601 A CN 1312786 A EP 0857170 A1 EP 0857170 B1 EP 1030829 A1 EP 1030829 B1 EP 1075458 A1 EP 1075458 B1 EP 1087925 A1 EP 1087925 B1 EP 1090332 A1 EP 1090332 A4 EP 1370910 A1 EP 1370910 A4 JP 2001-521917 A JP 2002-513172 A JP 2002-513778 A JP 2002-518359 A JP 2004-519541 A JP 2009-091359 A JP 4259871 B2	1999/05/24 1999/11/23 2000/01/05 1999/05/14 2008/12/30 1999/11/04 1999/11/11 1999/12/23 2002/03/06 2003/11/12 1998/09/02 2005/12/14 2000/12/27 2001/06/20 2001/08/15 2001/09/12 2003/05/07 2003/05/21 2000/08/30 2006/07/12 2001/02/14 2003/06/18 2001/04/04 2004/02/25 2001/04/11 2001/08/29 2003/12/17 2004/09/15 2001/11/13 2002/05/08 2002/05/14 2002/06/25 2004/07/02 2009/04/30 2009/04/30

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 4272704 B2	2009/03/06
		JP 4285906 B2	2009/04/03
		JP 4381600 B2	2009/10/02
		JP 4704561 B2	2011/03/18
		JP 4729173 B2	2011/04/22
		KR 10-0452021 B1	2005/04/06
		KR 10-0552261 B1	2006/02/20
		KR 10-0603723 B1	2006/07/26
		KR 10-0629101 B1	2006/09/28
		KR 10-0891046 B1	2009/03/31
		KR 10-2001-0042973 A	2001/05/25
		TW 424084 A	2001/03/01
		TW 505627 A	2002/10/11
		TW 514635 A	2002/12/21
		TW 562796 A	2003/11/21
		US 05767311 A	1998/06/16
		US 05840968 A	1998/11/24
		US 05929274 A	1999/07/27
		US 05961935 A	1999/10/05
		US 06013835 A	2000/01/11
		US 06113866 A	2000/09/05
		US 06140534 A	2000/10/31
		US 6316160 B1	2001/11/13
		US 6576408 B2	2003/06/10
		WO 02-071155 A1	2002/09/12
		WO 96-40612 A1	1996/12/19
		WO 98-24749 A1	1998/06/11
		WO 99-23055 A1	1999/05/14
		WO 99-56178 A1	1999/11/04
		WO 99-57090 A1	1999/11/11
		WO 99-65854 A1	1999/12/23
WO 96-20961 A1	1996/07/11	CA 2208273 A1	1996/07/11
		EP 0800538 A1	1997/10/15
		EP 0800538 A1	1998/04/29
		EP 0800538 B1	2001/05/09
		JP 2007-308722 A	2007/11/29
		JP 4101871 B2	2008/06/18
		MX 9704973 A	1997/10/31
		US 06160111 A	2000/12/12