

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 7월 20일 (20.07.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/122835 A1

- (51) 국제특허분류:  
C08B 11/00 (2006.01) B01J 20/02 (2006.01)  
C08L 1/26 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000250
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 11일 (11.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 롯데정밀화학 주식회사 (LOTTE FINE CHEMICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 44714 울산시 남구 여천로 217 번길 19, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 전병호 (JEON, Byung Ho); 44614 울산시 남구 남부순환도로 86, 101-1404, Ulsan (KR). 이준수 (LEE, Joon Soo); 34085 대전시 유성구 은구비남로 55, 603-1903, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 리엔목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아 크로텔 12층, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), 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))



WO 2017/122835 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ACETYLATED CELLULOSE ETHER

(54) 발명의 명칭 : 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing acetylated cellulose ether. The disclosed method for preparing acetylated cellulose ether comprises the step of converting cellulose ether into acetylated cellulose ether in the presence of an acid catalyst.

(57) 요약서: 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법이 개시된다. 개시된 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 산 촉매의 존재하에 셀룰로오스 에테르를 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환시키는 단계를 포함한다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법이 개시된다. 보다 상세하게는, 산촉매를 사용하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법이 개시된다.

#### 배경기술

- [2] 셀룰로오스는 무수글루코오스 단위당 3개의 수산기(-OH)를 가지고 있으며, 이러한 수산기들이 분자내에서 규칙적인 수소결합을 형성하여 강력한 결정구조를 형성하게 된다. 따라서, 셀룰로오스는 물이나 유기용매에 녹지 않는 안정된 구조를 갖는다.
- [3] 이러한 셀룰로오스에서 수소결합 중의 일부가 알킬기로 치환되면, 치환된 셀룰로오스는 비치환된 셀룰로오스에 비해 결정구조가 약화되어 수용성 고분자인 셀룰로오스 에테르로 전환된다.
- [4] 상기와 같은 수용성 고분자인 셀룰로오스 에테르는 유기용매에 용해되지 않기 때문에 응용분야가 대폭 제한되는 문제점이 있다. 이에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르에 아세틸기를 도입하여 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법이 개발되었다. 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 유기용매에 대한 용해성이 높기 때문에, 증점제, 바인더, 수처리용 멤브레인 등의 막소재로 활용될 수 있다.
- [5] 종래에는 저점도(2중량%의 수용액의 점도: 100~500cps)의 셀룰로오스 에테르를 원료로 사용하여 목표 중량평균분자량(100,000~1,000,000 달톤)을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법은 시도되었지만, 중점도(2중량%의 수용액의 점도: 1,000~30,000cps)의 셀룰로오스 에테르를 원료로 사용하여 상기 목표 중량평균분자량을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법은 시도되지 않았다. 이에 따라, 종래에는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 제조하기 위한 원료 선택의 폭이 좁은 문제점이 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 구현예는 산촉매를 사용하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 제공한다.

##### 과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 측면은,
- [8] 산촉매의 존재하에 셀룰로오스 에테르를 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환시키는 단계를 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법을 제공한다.
- [9] 상기 산촉매는 무기산을 포함할 수 있다.
- [10] 상기 무기산은 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [11] 상기 셀룰로오스 에테르의 2중량% 수용액의 점도는 브룩필드 점도계로 20°C 및 20rpm의 조건에서 측정할 때 1,000~30,000cps일 수 있다.
- [12] 상기 셀룰로오스 에테르는 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [13] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 100,000~1,000,000 달톤(Dalton)의 중량평균분자량을 가질 수 있다.
- [14] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은, 상기 셀룰로오스 에테르, 아세틸화제, 반응매질 및 상기 산촉매를 반응기에 투입하는 단계, 및 상기 반응기 내용물을 열처리하여 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은, 교반하면서 상기 반응기 내용물을 물과 혼합하여 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 결정화시키는 단계, 상기 결정화된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 분리하는 단계, 및 상기 분리된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [16] 상기 아세틸화제는 아세트산 무수물, 아세틸 클로라이드, 디시클로헥실카르보디이미드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 반응매질은 아세트산, 피리딘, 이소프로필알코올(IPA) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [18] 상기 열처리는 50~90°C에서 4~12시간 동안 수행될 수 있다.

### 발명의 효과

- [19] 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 중점도의 셀룰로오스 에테르를 사용하여 원하는 중량평균분자량을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법 및 종래의 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법을 중점도 범위의 셀룰로오스 에테르의 아세틸화 반응 및 저점도 범위의 셀룰로오스 에테르의 아세틸화 반응에 각각 사용하게 되면, 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조시 원료 선택의 폭이 넓어지는 이점을 얻을 수 있다.

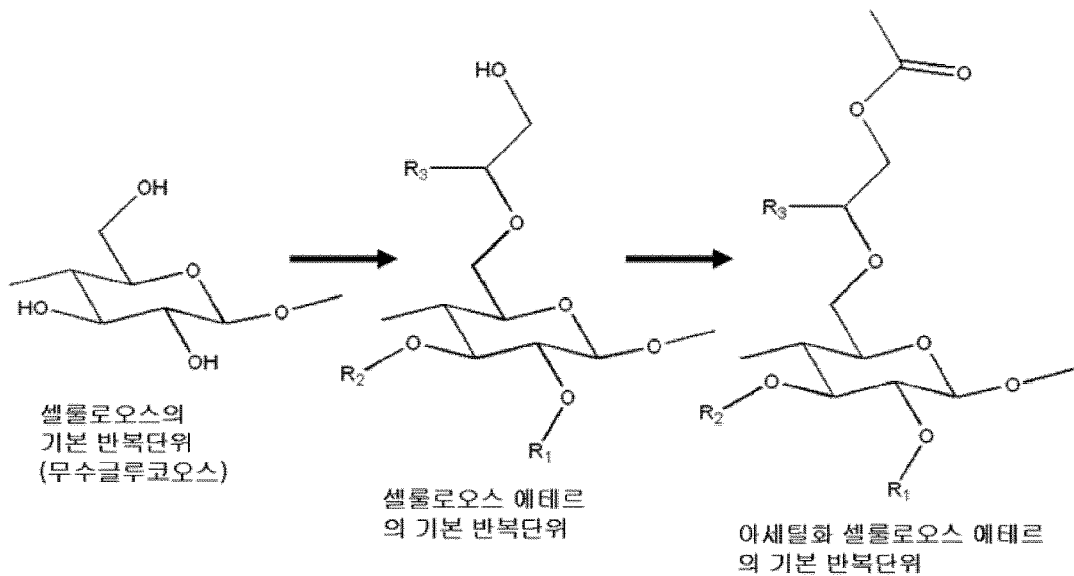
### 발명의 실시를 위한 형태

- [20] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸화 셀룰로오스 에테르(acetylated cellulose ether)의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [21] 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 산촉매의 존재하에 셀룰로오스 에테르를 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환시키는 단계를 포함한다.
- [22] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 산촉매를 사용함으로써 중점도(예를 들어, 2중량%의 수용액의 점도: 1,000~30,000cps)의 셀룰로오스

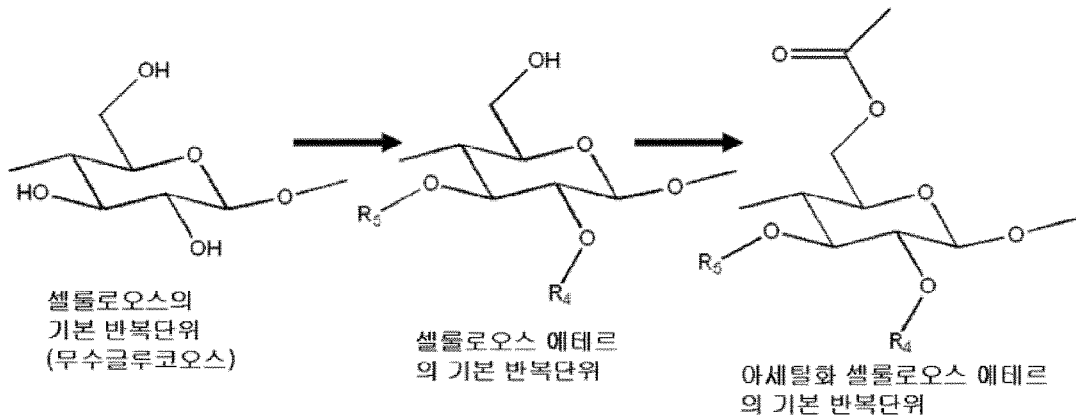
에테르 원료로부터 목표 중량평균분자량(예를 들어, 100,000~1,000,000 달톤)을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻을 수 있다.

- [23] 반면에, 종래의 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 소듐 아세테이트와 같은 염기성 염을 촉매로 사용하기 때문에, 중점도의 셀룰로오스 에테르를 원료로 사용하게 되면, 아세틸화 셀룰로오스 에테르가 합성되지 않거나 상기 목표 중량평균분자량을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻을 수 없는 문제점이 있다. 따라서, 종래의 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 상기 목표 중량평균분자량을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻기 위하여 저점도(2중량%의 수용액의 점도: 100~500cps)의 셀룰로오스 에테르만을 원료로 사용할 수 있다.
- [24] 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법 및 종래의 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법을 중점도 범위의 셀룰로오스 에테르의 아세틸화 반응 및 저점도 범위의 셀룰로오스 에테르의 아세틸화 반응에 각각 사용하게 되면, 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조시 원료 선택의 폭이 넓어지는 이점을 얻을 수 있다.
- [25] 상기 산촉매는 무기산을 포함할 수 있다.
- [26] 상기 무기산은 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [27] 상기 셀룰로오스 에테르의 2중량% 수용액의 점도는 브룩필드 점도계로 20°C 및 20rpm의 조건에서 측정할 때 1,000~30,000cps일 수 있다. 상기 셀룰로오스 에테르의 2중량% 수용액의 점도가 상기 범위이내이면, 100,000~1,000,000 달톤 범위의 중량평균분자량을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻을 수 있다.
- [28] 상기 셀룰로오스 에테르는 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [29] 상기 셀룰로오스 에테르는 셀룰로오스의 수산기를 에테르화하여 제조될 수 있다. 즉, 셀룰로오스의 에테르화 반응에 의해서, 셀룰로오스 구조내의 수산기 중 일부를 blocking하거나, 상기 수산기 중의 수소를 다른 치환체로 치환함으로써 셀룰로오스 에테르를 형성한다. 이때, 셀룰로오스의 주쇄는 절단되지 않고 유지되지만, 셀룰로오스 내의 수소결합이 파괴되어 상기 셀룰로오스가 비결정 구조로 변환되기 때문에 고분자량의 수용성 셀룰로오스 에테르가 얻어진다.
- [30] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 100,000~1,000,000 달톤(Dalton)의 중량평균분자량을 가질 수 있다.
- [31] 이하, 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.
- [32] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 상기 셀룰로오스 에테르, 아세틸화제, 반응매질 및 상기 산촉매를 반응기에 투입하는 단계(S1), 및 상기 반응기 내용물을 열처리하여 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계(S2)를 포함할 수 있다.

- [33] 상기 단계(S1)는 교반하면서 상기 반응매질 및 상기 아세틸화제를 상기 반응기에 투입하는 단계(S1-1), 상기 반응기 내용물을 50~90°C(예를 들어, 60°C)로 가열하는 단계(S1-2), 상기 반응기에 상기 셀룰로오스 에테르를 투입하는 단계(S1-3) 및 상기 반응기에 상기 산촉매를 투입하는 단계(S1-4)를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 단계(S1)에서 상기 셀룰로오스 에테르, 상기 아세틸화제, 상기 반응매질 및 상기 산촉매의 투입 순서, 및/또는 상기 반응기 내용물의 가열 시점은 다양하게 선택될 수 있다.
- [34] 상기 단계(S1-4)는 상기 단계(S1-3)에서 상기 셀룰로오스 에테르가 상기 반응매질에 완전히 용해된 후 수행될 수 있다.
- [35] 상기 반응매질은 아세트산, 피리딘, 이소프로필알코올(IPA) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [36] 상기 아세틸화제는 아세트산 무수물, 아세틸 클로라이드, 디시클로헥실카르보디이미드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [37] 상기 단계(S2)에서 상기 반응기 내용물의 열처리는 50~90°C(예를 들어, 60°C)에서 4~12시간(예를 들어, 6시간) 동안 수행될 수 있다.
- [38] 상기 단계(S2)에서는, 상기 셀룰로오스 에테르에 포함된 수산기 중의 수소원자가 아세틸기(CH<sub>3</sub>CO-)로 치환되어(이 치환 반응을 아세틸화라고 함) 수불용성 아세틸화 셀룰로오스 에테르가 형성된다.
- [39] 하기 화학식 1 및 2에 셀룰로오스의 기본 반복단위인 무수글루코오스(anhydroglucose)가 에테르화 및 이후 아세틸화되어 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 기본 반복단위로 전환되는 과정을 나타내었다.
- [40] [화학식1]



[41] [화학식2]



[42] 상기 화학식 1은 셀룰로오스가 에테르화되어 히드록시알킬알킬셀룰로오스로 전환된 후, 상기 히드록시알킬알킬셀룰로오스가 아세틸화되어 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환되는 과정을 나타낸 것이고, 상기 화학식 2는 셀룰로오스가 에테르화되어 알킬셀룰로오스로 전환된 후, 상기 알킬셀룰로오스가 아세틸화되어 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환되는 과정을 나타낸 것이다.

[43] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는, 서로 독립적으로, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 또는 CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH일 수 있고, R<sub>3</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>일 수 있다.

[44] 상기 화학식 2에서, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 H 또는 CH<sub>3</sub>이고, 상기 R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 CH<sub>3</sub>이다.

[45] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 셀룰로오스 에테르에 존재하는 대부분의 수산기 중의 수소가 소수성기인 아세틸기로 치환된 것일 수 있다. 따라서, 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 물에는 용해되지 않지만, 유기용매에는 용해되는 성질을 갖는다.

[46] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 수처리용 멤브레인 등에 사용될 수 있다.

[47] 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법은 상기 단계(S2) 이후에, 교반하면서 상기 반응기 내용물을 물과 혼합하여 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 결정화시키는 단계(S3), 상기 결정화된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 분리하는 단계(S4), 및 상기 분리된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 건조시키는 단계(S5)를 더 포함할 수 있다.

[48] 상기 단계(S3)에서 물은 소직경 노즐을 통해 상기 반응기 내용물에 균일하게 분사될 수 있다.

[49] 상기 단계(S4)는 상기 반응기 내용물로부터 상기 결정화된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 회수하는 단계이다. 따라서, 상기 단계(S4)는 적당한 크기의 공극을 갖는 필터를 사용하여 수행될 수 있다.

[50] 상기 단계(S5)는 상기 분리된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 완전히 건조시키기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 수행될 수 있다.

[51] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이

이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[52] 실시예

[53] 실시예 1~5 및 비교예 1~2: 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조

[54] 먼저, 교반기가 장착된 1L 반응기에, 상기 교반기를 200rpm의 속도로 작동시키면서 아세트산(AA) 및 아세트산 무수물(AAH)을 투입하였다. 이후, 상기 반응기 내용물을 60°C로 가열하였다. 이어서, 상기 반응기에 셀룰로오스 에테르(CE)를 투입하였다. 다음에, 상기 셀룰로오스 에테르가 상기 아세트산에 완전히 용해된 후, 상기 반응기에 촉매를 더 투입하였다. 이후, 상기 반응기 내용물을 60°C에서 6시간 동안 가열하여 상기 셀룰로오스 에테르의 아세틸화 반응을 진행시켰다. 결과로서, 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻었다. 이어서, 상기 반응기 내용물을 200rpm의 속도로 교반하면서 물을 주사기를 사용하여 상기 반응기 내용물에 균일하게 분사하였다. 결과로서, 결정화된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻었다. 이후, 450 메쉬 크기를 갖는 필터 시스템(자체 제작)을 사용하여 상기 반응기 내용물로부터 상기 결정화된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 분리하였다. 이어서, 상기 분리된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 70°C에서 4시간 동안 건조시켰다. 결과로서, 건조된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 얻었다. 각 실시예 및 비교예에서 사용된 물질의 종류 및 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

[55] [표1]

	AA(g)	AAH(g)	CE			촉매	
			종류	점도(cps)	함량(g)	종류	함량(g)
실시예 1	250	200	CE1*1	4,060	50	인산	5.0
실시예 2	250	200	CE1	4,060	50	인산	3.0
실시예 3	250	200	CE1	4,060	50	인산	7.0
실시예 4	250	200	CE1	4,060	50	황산	1.0
실시예 5	250	200	CE2*2	4,900	50	인산	5.0
비교예 1	250	200	CE1	4,060	50	SA*4	60
비교예 2	250	200	CE3*3	312	50	SA	60

[56] \*1: 삼성정밀화학(주), 메셀로스 PMC-40H-1

[57] \*2: 삼성정밀화학(주), 메셀로스 PMC-40H-2.

[58] \*3: 삼성정밀화학(주), 메셀로스 FMC-60150

[59] \*4: 소듐 아세테이트

[60]

[61] 평가예: 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 물성 평가

[62] 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~2에서 제조된 각각의 아세틸화 셀룰로오스 에테르 시료의 아세틸기 치환도 및 중량평균분자량을 하기와 같은 방법으로 각각 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[63] (아세틸기 치환도의 측정)

[64] 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~2에서 제조된 아세틸화 셀룰로오스 에테르 시료의 비누화 반응에 의해 형성된 유리 아세트산을 알칼리로 적정하여, 상기 각 시료의 아세틸기 치환도(DS)를 측정하였다(ASTM D871-96).

[65] (중량평균분자량의 측정)

[66] 상기 각 시료에 대하여 겔 투과 크로마토그래피(Agilent社, 1100 Series)를 사용하여 중량평균분자량(Mw)을 측정하였다. 구체적으로, 각 시료 0.1g을 100g의 테트라하이드로퓨란(HPLC grade)에 용해시킨 후 테트라하이드로퓨란을 이동상으로 하여 25°C의 온도 및 10ml/min의 유속의 조건하에서 중량평균분자량(Mw)을 측정하였다.

[67] [표2]

	실시예					비교예	
	1	2	3	4	5	1	2
DS	2.09	2.07	2.11	2.06	2.08	-	2.06
Mw(Dalton)	207,000	483,000	110,000	138,000	245,000	합성불가	276,000

[68] 상기 표 2를 참조하면, 중점도(즉, 4,060 및 4,900cps)의 셀룰로오스 에테르는 산촉매의 존재하에서 목표 중량평균분자량(100,000~1,000,000 달톤)을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환된 것으로 나타났다(실시예 1~5). 그러나, 염기성 촉매(즉, 소듐 아세테이트)의 존재하에서는 중점도(즉, 4,060 및 4,900cps)의 셀룰로오스 에테르가 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환되지 않은 것으로 나타났다(비교예 1). 다만, 염기성 촉매(즉, 소듐 아세테이트)의 존재하에서는 저점도(즉, 312cps)의 셀룰로오스 에테르가 목표 중량평균분자량(100,000~1,000,000 달톤)을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르로 전환된 것으로 나타났다(비교예 2).

[69] 본 발명은 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.



## 청구범위

- [청구항 1] 셀룰로오스 에테르, 아세틸화제, 반응매질 및 산촉매를 반응기에 투입하는 단계; 및  
상기 반응기 내용물을 열처리하여 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계를 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 산촉매는 무기산을 포함하고, 상기 무기산은 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 조합을 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 셀룰로오스 에테르의 2중량% 수용액의 점도는 브룩필드 점도계로 20°C 및 20rpm의 조건에서 측정할 때 1,000~30,000cps인 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 셀룰로오스 에테르는 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 또는 이들의 조합을 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르는 100,000~1,000,000 달톤(Dalton)의 중량평균분자량을 갖는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
교반하면서 상기 반응기 내용물을 물과 혼합하여 상기 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 결정화시키는 단계;  
상기 결정화된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 분리하는 단계; 및  
상기 분리된 아세틸화 셀룰로오스 에테르를 건조시키는 단계를 더 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 아세틸화제는 아세트산 무수물, 아세틸 클로라이드, 디시클로헥실카르보다이미드 또는 이들의 조합을 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 반응매질은 아세트산, 피리딘, 이소프로필알코올(IPA) 또는 이들의 조합을 포함하는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 열처리는 50~90°C에서 4~12시간 동안 수행되는 아세틸화 셀룰로오스 에테르의 제조방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000250

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08B 11/00(2006.01)i, C08L 1/26(2006.01)i, B01J 20/02(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 11/00; C08B 15/00; C08L 1/26; C08B 15/10; C08B 13/00; C08B 11/08; C08B 11/22; C08B 11/20; C08B 11/12; C08B 3/06; B01J 20/02

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) &amp; Keywords: cellulose ether, acetylation agent, reactive medium, acid catalyst, acetylated cellulose ether

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0062285 A (SAMSUNG FINE CHEMICAL CO., LTD.) 14 June 2012 See paragraph [0038].	1-9
A	KR 10-2013-0078469 A (SAMSUNG FINE CHEMICAL CO., LTD.) 10 July 2013 See claim 2; paragraph [0046].	1-9
A	KR 10-2013-0071145 A (SAMSUNG FINE CHEMICAL CO., LTD.) 28 June 2013 See claim 2; paragraph [0048].	1-9
A	KR 10-2011-0089662 A (SAMSUNG FINE CHEMICAL CO., LTD.) 09 August 2011 See claim 2; paragraph [0038].	1-9
A	KR 10-1442701 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 September 2014 See abstract.	1-9
A	KR 10-2004-0044480 A (SE TYLOSE GMBH. & CO., KG.) 28 May 2004 Abstract; claims 1-17; page 3.	1-9
A	WO 2014-088154 A1 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 12 June 2014 See abstract; claims 1-7.	1-9



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

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

17 NOVEMBER 2016 (17.11.2016)

Date of mailing of the international search report

17 NOVEMBER 2016 (17.11.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/000250**

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	KR 10-2016-0075234 A (LOTTE FINE CHEMICAL CO., LTD.) 29 June 2016 See claims 1-9.	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/000250**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0062285 A	14/06/2012	JP 2014-503624 A	13/02/2014
		JP 5740722 B2	24/06/2015
		US 2013-0245248 A1	19/09/2013
		US 9376502 B2	28/06/2016
		WO 2012-077860 A1	14/06/2012
KR 10-2013-0078469 A	10/07/2013	JP 2015-503650 A	02/02/2015
		US 2014-0343272 A1	20/11/2014
		US 9469694 B2	18/10/2016
		WO 2013-100357 A1	04/07/2013
KR 10-2013-0071145 A	28/06/2013	JP 2015-508430 A	19/03/2015
		US 2014-0332708 A1	13/11/2014
		WO 2013-094883 A1	27/06/2013
KR 10-2011-0089662 A	09/08/2011	CN 102725313 A	10/10/2012
		EP 2531530 A1	12/12/2012
		JP 2013-518968 A	23/05/2013
		JP 5827244 B2	02/12/2015
		US 2012-0296078 A1	22/11/2012
		WO 2011-093573 A1	04/08/2011
KR 10-1442701 B1	23/09/2014	KR 10-2013-0085730 A	30/07/2013
KR 10-2004-0044480 A	28/05/2004	DE 10141680 A1	13/03/2003
		DE 10141680 B4	26/02/2004
		EP 1423433 A1	02/06/2004
		EP 1423433 B1	14/03/2007
		JP 2005-502740 A	27/01/2005
		KR 10-0901039 B1	04/06/2009
		US 2004-0242862 A1	02/12/2004
		WO 03-018637 A1	06/03/2003
WO 2014-088154 A1	12/06/2014	EP 2930190 A1	14/10/2015
		EP 2930190 A4	03/08/2016
		JP 2016-506427 A	03/03/2016
		KR 10-2014-0074049 A	17/06/2014
		US 2015-0203596 A1	23/07/2015
KR 10-2016-0075234 A	29/06/2016	NONE	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08B 11/00(2006.01)i, C08L 1/26(2006.01)i, B01J 20/02(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08B 11/00; C08B 15/00; C08L 1/26; C08B 15/10; C08B 13/00; C08B 11/08; C08B 11/22; C08B 11/20; C08B 11/12; C08B 3/06; B01J 20/02

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: 셀룰로오스 에테르, 아세틸화제, 반응매질, 산축매, 아세틸화 셀룰로오스 에테르

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0062285 A (삼성정밀화학 주식회사) 2012.06.14 단락 [0038] 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0078469 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.07.10 청구항 2; 단락 [0046] 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0071145 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.06.28 청구항 2; 단락 [0048] 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0089662 A (삼성정밀화학 주식회사) 2011.08.09 청구항 2; 단락 [0038] 참조.	1-9
A	KR 10-1442701 B1 (한국화학연구원) 2014.09.23 요약 참조.	1-9
A	KR 10-2004-0044480 A (에스에 킬로제 게엠베하 운트 콤파니 카게) 2004.05.28 요약; 청구항 1-17; 페이지 3,	1-9
A	WO 2014-088154 A1 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD) 2014.06.12 요약; 청구항 1-7 참조.	1-9

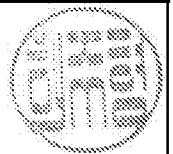
추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

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 2016년 11월 17일 (17.11.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 11월 17일 (17.11.2016)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-8150
---	------------------------------------



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
E	KR 10-2016-0075234 A (롯데정밀화학 주식회사) 2016.06.29 청구항 1-9 참조.	1-9

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0062285 A	2012/06/14	JP 2014-503624 A JP 5740722 B2 US 2013-0245248 A1 US 9376502 B2 WO 2012-077860 A1	2014/02/13 2015/06/24 2013/09/19 2016/06/28 2012/06/14
KR 10-2013-0078469 A	2013/07/10	JP 2015-503650 A US 2014-0343272 A1 US 9469694 B2 WO 2013-100357 A1	2015/02/02 2014/11/20 2016/10/18 2013/07/04
KR 10-2013-0071145 A	2013/06/28	JP 2015-508430 A US 2014-0332708 A1 WO 2013-094883 A1	2015/03/19 2014/11/13 2013/06/27
KR 10-2011-0089662 A	2011/08/09	CN 102725313 A EP 2531530 A1 JP 2013-518968 A JP 5827244 B2 US 2012-0296078 A1 WO 2011-093573 A1	2012/10/10 2012/12/12 2013/05/23 2015/12/02 2012/11/22 2011/08/04
KR 10-1442701 B1	2014/09/23	KR 10-2013-0085730 A	2013/07/30
KR 10-2004-0044480 A	2004/05/28	DE 10141680 A1 DE 10141680 B4 EP 1423433 A1 EP 1423433 B1 JP 2005-502740 A KR 10-0901039 B1 US 2004-0242862 A1 WO 03-018637 A1	2003/03/13 2004/02/26 2004/06/02 2007/03/14 2005/01/27 2009/06/04 2004/12/02 2003/03/06
WO 2014-088154 A1	2014/06/12	EP 2930190 A1 EP 2930190 A4 JP 2016-506427 A KR 10-2014-0074049 A US 2015-0203596 A1	2015/10/14 2016/08/03 2016/03/03 2014/06/17 2015/07/23
KR 10-2016-0075234 A	2016/06/29	없음	