

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 10월 5일 (05.10.2023)



(10) 국제공개번호  
WO 2023/191430 A1

- (51) 국제특허분류: C08F 8/30 (2006.01) C08F 16/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/004061
- (22) 국제출원일: 2023년 3월 28일 (28.03.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0038005 2022년 3월 28일 (28.03.2022) KR
- (71) 출원인: 엘티소재주식회사 (LT MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 남기평 (NAM, Kee Pyung); 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 강종태 (KANG, Jong Tae); 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 김민환 (KIM, Min Hwan); 17118 경기도 용인시 처인구 남사

읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 이재영 (LEE, Jae Young); 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 고유진 (KO, You Jin); 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 박시은 (PARK, Si Eun); 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 이진영 (LEE, Jin Young); 17118 경기도 용인시 처인구 남사읍 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06221 서울특별시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM 타워) (위너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYANOETHYL GROUP-CONTAINING POLYMER

(54) 발명의 명칭: 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법

AA알칼리 용액 농도			
5wt%	10wt%	15wt%	20wt%
BB 이상없음	BB 이상없음	BB 이상없음	CC 석출 발생

AA ... Alkaline solution concentration  
BB ... No abnormality  
CC ... Occurrence of precipitation

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a cyanoethyl group-containing polymer, the method comprising: a step for preparing a base catalyst aqueous solution by dissolving a base catalyst in an aqueous solvent; a step for preparing a dispersion of a polymer containing a hydroxyl group by adding a solid-state polymer containing a hydroxyl group to the aqueous solution of the base catalyst; and a step for introducing a cyanoethyl group-introducing precursor into the polymer dispersion and introducing a cyanoethyl group into a polymer containing a hydroxyl group through a cyanoethylation reaction.



WO 2023/191430 A1

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역  
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

(57) 요약서: 본 발명은 수성 용매에 염기 촉매를 용해하여 염기 촉매 수용액을 준비하는 단계, 히드록시기를 포함하는  
고체 상태의 중합체를 상기 염기 촉매 수용액에 첨가하여 히드록시기를 포함하는 중합체의 분산액을 제조하는 단계,  
시아노에틸기 도입 전구체를 상기 중합체 분산액에 투입하고 시아노에틸화 반응을 통해 히드록시기를 포함하는 중합체에  
시아노에틸기를 도입하는 단계를 포함하는 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2022년 03월 28일자 한국 특허출원 제2022-0038005호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 최근 이차전지의 사용분야가 다양해짐에 따라 EV(Electric Vehicle), ESS(Energy Storage System) 등에 사용되는 고용량 및 고에너지 밀도의 중대형 전지 소비가 증가하고 있다. 이러한 중대형 전지의 경우 열 또는 충격에 의한 문제가 발생하여 양극과 음극의 단락이 발생할 경우 심각한 사고로 이어질 수 있으며, 이에 따라 전지의 안전성에 대한 중요성이 부각되고 있다.
- [4] 일부 이차전지는 이러한 문제를 해결하기 위해 양극과 음극을 물리적으로 분리하는 분리막의 한쪽 면 또는 양면에 무기물 입자를 코팅하여 내부 또는 외부로부터 발생하는 열에 의한 수축을 방지하고 충격에 의해 파손되는 것을 최소화하여 전지의 안전성을 향상시키는 기술이 제안되어 있으며, 상기 분리막에 무기물 입자를 코팅하기 위한 결합제로 무기물 입자의 분산성과 접착력 및 안전성 등이 우수하고 유전율이 높은 시아노에틸기 함유 유기 화합물이 사용되고 있다(도 1 및 2 참조). 또한 연료전지 분야에서도 연료전지의 GDL(Gas Diffusion Layer, 가스확산층)을 구성하는 MPL(Micro Porous Layer, 미세다공층)코팅액의 제조에 있어서 카본페이퍼 층과의 부착성을 증진시키는 바인더로서 활용이 가능하며, 이에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [5] 이러한 시아노에틸기 함유 유기 화합물은, 대표적으로 수산화나트륨(NaOH) 등을 포함한 촉매가 사용되는 염기성 조건에서, 수산기 함유 화합물 중 비교적 구조가 단순하고 바인더로서 내열 및 접착 성능이 우수한 폴리비닐알코올과 아크릴로니트릴을 반응시켜 제조될 수 있다. 또한, 상기의 반응 진행을 위한 반응 매질로는 대표적으로 아세톤을 포함한 용매가 사용되고 있다.
- [6] 시아노에틸기 함유 유기 화합물을 제조하기 위한 반응을 진행함에 따라, 수산기가 시아노에틸 에테르기로 치환되어 시아노에틸폴리비닐알코올 등의 시아노에틸기 함유 유기 화합물이 제조될 수 있고, 아크릴로니트릴의 미반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염, 부산물 등이 생성될 수 있다. 상기의 반응 부산물 등은 시아노에틸기 함유 유기 화합물을 포함한 조생성물에 존재할 경우, 무기물 입자의 분산과 결합되는 정도가 감소하여 이차전지의 내열 성능 및 전기적 특성이 저하될 수 있으므로, 순도 높은 시아노에틸기 함유 유기 화합물이 요구된다.

- [7] 이에 종래에는, 상기 시아노에틸기 함유 유기 화합물을 포함한 조생성물로부터 아크릴로니트릴의 미반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염 및 부산물 등을 제거하기 위해, 반응 종료 후 다량의 물을 사용한 수세 공정으로 시아노에틸기 함유 유기 화합물을 추출하는 방법을 적용하였다. 그런데, 이러한 추출 과정에서, 상기 미반응물, 잔류 금속염 및 부산물 등을 충분히 제거하기 위해서는 다단계의 추출 과정이 필요할 뿐 아니라, 그 과정에서 시아노에틸기 함유 유기 화합물 대비 50배 이상의 물이 사용되고 있는 실정이다.
- [8] 이렇게 다량의 물이 사용되는 결과, 추출 과정 진행 후에는 상기 미반응물, 잔류 금속염 및 부산물 등을 포함한 악성 폐수가 대량으로 발생할 수밖에 없으며, 이러한 폐수의 정화를 위해서도 매우 많은 공정비용이 소요되고 있는 실정이다. 더구나 상기 다단계의 물을 사용한 추출 과정 등으로 인해, 공정 에너지 소모 역시 매우 크게 되는 단점이 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법에 있어서, 반응물인 폴리비닐알코올(PVA)을 고체 상태로 투입하고, 특정 종류의 염기 촉매를 사용함으로써 중합체에 도입되는 시아노에틸기의 치환율을 높이며, 미반응 아크릴로니트릴 및 유기부산물 등의 발생량을 저감하여 고순도의 시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있는 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 실시예는, 수성 용매에 염기 촉매를 용해하여 염기 촉매 수용액을 준비하는 단계, 히드록시기를 포함하는 고체 상태의 중합체를 상기 염기 촉매 수용액에 첨가하여 히드록시기를 포함하는 중합체의 분산액을 제조하는 단계, 시아노에틸기 도입 전구체를 상기 중합체 분산액에 투입하고 시아노에틸화 반응을 통해 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입하는 단계를 포함하는 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [11] 상기 히드록시기를 포함하는 중합체는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함할 수 있다.
- [12] 상기 염기 촉매는 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 중합체 분산액의 수소 이온 농도(pH)는 8 내지 12 일 수 있다.
- [14] 상기 히드록시기를 포함하는 중합체는 폴리비닐알코올(PVA)이고, 상기 염기 촉매는 수산화칼륨(KOH)일 수 있다.
- [15] 상기 시아노에틸화 반응은 4 내지 16시간 동안 진행될 수 있다.
- [16] 상기 시아노에틸화 반응을 통해 상기 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기가 도입되는 치환율은 72 % 이상일 수 있다.

- [17] 상기 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입하는 단계 이후에 수성 용매 및 유기 용매의 혼합 용매를 첨가하여 시아노에틸기가 도입된 중합체를 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [18] 상기 시아노에틸기가 도입된 중합체를 정제하는 단계는,
- [19] 상기 혼합 용매가 수층 및 유기층으로 분리되되, 상기 유기층은 시아노에틸기가 도입된 중합체를 포함하도록 분리되는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [20] 본 발명에 따르면, 시아노에틸기 함유 중합체를 제조함에 있어서, 반응물인 히드록시기를 포함하는 중합체를 수용액 상태가 아닌 고체 상태로 투입함으로써, 염기 촉매 수용액에 상기 히드록시기를 포함하는 중합체가 용해되지 않고 분산된 상태로 존재함에 따라, 또 다른 반응물인 시아노에틸기 도입 전구체와의 물리적 접촉 면적이 증대된 결과 중합체에 도입되는 시아노에틸기의 치환율이 향상되는 효과가 있다. 히드록시기를 포함하는 중합체를 수용액 상태로 투입하게 될 경우, 고농도의 염기 촉매 하에서 석출되는 문제점이 있다, 이는 히드록시기를 포함하는 중합체 수용액 내 수용성 용매 함량으로 인하여 염기 촉매 수용액의 농도가 낮아지고, 석출된 히드록시기를 포함하는 중합체는 수용액 상태에서 응집된 상태를 취하므로 또 다른 반응물인 시아노에틸기 도입 전구체와의 반응성이 저하되어 시아노에틸기의 치환율 또한 저하되는 문제점이 있다.
- [21] 또한, 본 발명에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조과정에서 특정 종류의 염기 촉매를 사용함에 따라 히드록시기를 포함하는 중합체와 시아노에틸기 도입 전구체의 반응이 활성화되어, 다른 염기 촉매에 비해 동일한 농도에서도 상기 치환율이 높고 반응시간을 단축시킬 수 있으며, 이로 인해 반응 부산물 발생율이 줄어들어 최종 생성물 수득을 위한 정제 횟수를 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 시아노에틸기 함유 중합체를 이용하여 리튬 이차전지의 분리막 원단에 세라믹 코팅층이 형성된 것을 나타내는 모식도이다.
- [23] 도 2는 시아노에틸기 함유 중합체를 이용하여 표면에 세라믹 코팅층이 형성된 리튬 이차전지 분리막의 단면을 관찰한 전자현미경 이미지를 나타낸 것이다.
- [24] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조 과정에 관한 반응식을 나타낸 것이다.
- [25] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조 과정에서 생성되는 부산물의 형성 과정을 나타낸 반응식이다.
- [26] 도 5는 본 발명의 비교예에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조 과정에서 10 중량%로 제조한 폴리비닐알코올 수용액에 적가되는 염기 촉매 수용액의 농도에 따른 폴리비닐알코올 석출 여부를 관찰한 이미지이다.
- [27] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조 과정에서, 염기 촉매의 종류에 따른 반응 시간 및 반응열을 나타낸 그래프이다.

[28] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 과정에 의해 제조된 시아노에틸기 함유 중합체의 H-NMR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[29] 도 8 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 제조 과정에 의해 제조된 시아노에틸기 함유 중합체에 대한 TGA 분석 결과를 도시한 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[31] 이하 일 실시예에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법에 관하여 설명한다.

[32] 본 발명은 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법에 있어서, 반응물인 폴리비닐알코올(PVA)을 고체 상태로 투입하고, 특정 종류의 염기 촉매를 사용함으로써 중합체에 도입되는 시아노에틸기의 치환율을 높이며, 미반응 아크릴로니트릴 및 유기 부산물 등의 발생량을 저감하여 고순도의 시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있는 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[33] 일 구현예에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법의 제조방법은, 수성 용매에 염기 촉매를 용해하여 염기 촉매 수용액을 준비하는 단계, 히드록시기를 포함하는 고체 상태의 중합체를 상기 염기 촉매 수용액에 첨가하여 히드록시기를 포함하는 중합체의 분산액을 제조하는 단계, 시아노에틸기 도입 전구체를 상기 중합체 분산액에 투입하고 시아노에틸화 반응을 통해 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입하는 단계를 포함할 수 있다.

[34] 도 3을 참조하면, 시아노에틸기가 도입된 폴리비닐알코올은, 폴리비닐알코올과 시아노에틸기의 전구체인 아크릴로니트릴(acrylonitrile)를 염기성 분위기에서 반응시켜 제조될 수 있으며, 반응 효율을 높이고 친수성인 폴리비닐알코올을 특성을 이용하여 통상적으로 반응물인 폴리비닐알코올을 물에 녹인 수용액 상태에서 반응을 진행시켜 제조되었다.

[35] 그러나, 도 4와 같이, 반응 시간이 지연됨에 따라 반응물인 아크릴로니트릴이 물과 반응하여 시아노 에틸 에테르, 아크릴아미드, 아크릴산 또는 아크릴산염 등으로 쉽게 변형되는 부산물을 형성하는 추가 반응이 진행될 수 있으므로, 높은 순도의 시아노에틸기가 도입된 폴리비닐알코올을 수득하기 위해서는 폴리비닐알코올과 아크릴로니트릴의 반응 효율을 높이고 반응 시간을 줄이는 것이 중요하다.

[36] 도 4에 예시되는 반응 부산물이 과량 생성되는 경우 폴리비닐알코올이 시아노에틸기가 도입되는 '치환율' 또한 감소하므로, 이러한 반응 부산물 발생을 최소화하기 위해서는 염기 촉매의 선정 및 반응 조건을 조절하는 것 역시 고려되어야 한다.

- [37] 본 발명은 상기의 문제를 해결하기 위해, 반응물인 히드록시기를 포함하는 중합체를 수용액 상태가 아닌 고체 상태로 적용하고, 반응 촉매 종류를 한정함으로써 시아노에틸기 함유 중합체의 반응 효율과 시아노에틸기의 치환율을 높이고 각종 반응 부산물을 줄일 수 있는 장점이 있다.
- [38] 먼저, 수성 용매에 염기 촉매를 용해하여 염기 촉매 수용액을 준비한다.
- [39] 상기 수성 용매는 상기 염기 촉매를 효과적으로 용해시킬 수 있는 것으로, 종류 수, 탈이온수 등을 사용할 수 있다.
- [40] 상기 염기 촉매 수용액의 농도는 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 효과적으로 도입할 수 있고, 반응 시간을 단축시키기 위해 그 농도를 높여 사용할 수 있으며, 예를 들어 5 중량% 내지 10 중량%, 10 중량% 내지 15 중량%, 15 중량% 내지 20 중량%의 농도로 사용할 수 있다.
- [41] 상기 염기 촉매는 금속계 수산화물일 수 있으며, 예를 들어, 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 수산화칼륨(KOH)을 이용할 수 있다.
- [42] 상기 수산화칼륨은 NaOH, LiOH 수화물 대비하여, 전기음성도가 낮아 더 강염기에 속하며, 이로 인하여 반응이 활성화되어 동일한 농도에서 치환율이 높고 반응시간을 단축시킬 수 있으며, 반응시간 단축으로 부산물 발생량이 작아 정제 횟수를 감소시킬 수 있는 장점이 있다.
- [43] 시아노에틸기 함유 중합체를 제조하기 위한 염기 촉매로 4급 암모늄염 등도 활용될 수 있다. 상기 4급 암모늄염은 상기 KOH보다 강한 염기로서 보다 높은 시아노에틸기 치환율을 보일 수 있으나, 반응시 발열이 심하고, 이로 인해 반응물 분자 내 애쉬(ash)가 발생되어, 최종 수득물의 심한 황변을 유도할 수 있으며, 금속계 수산화물 대비 단가가 매우 높아 경제성이 떨어지는 문제도 있다.
- [44] 상기 염기 촉매로서 금속계 수화물의 종류에 따라 반응시 발생하는 반응열은 각각 다르게 나타나고, 이를 측정하여 적절한 반응 조건을 선정할 수 있다. 히드록시기를 포함하는 중합체와 시아노에틸기 도입 전구체와의 치환 반응은 매우 빠르게 진행되므로, 상기 금속계 수화물의 반응열을 제어하여 치환율을 높일 수 있으나, 이 경우 반응 시간이 길어져 반응 부산물이 다량 발생할 수 있는 문제점이 있으므로, 상기한 점을 고려할 때 상기 염기 촉매는 수산화칼륨(KOH)이 바람직할 수 있다.
- [45] 다음으로 히드록시기를 포함하는 고체 상태의 중합체를 상기 염기 촉매 수용액에 첨가하여 히드록시기를 포함하는 중합체의 분산액을 제조한다.
- [46] 본 발명에 따른 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법은, 히드록시기를 포함하는 중합체를 수용액 상태로 하여 반응시키지 않고, 고체 상태로 하여 상기 단계에서 제조한 염기 촉매 수용액에 직접 적용한다.
- [47] 일 구현예에서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함할 수 있다.

- [48] 상기 폴리비닐알코올을 수용액 상태로 만들 경우, 폴리비닐알코올의 분자량 및 겹화도에 따라 고온(최대 80 ~ 90 °C)에서 수시간 동안의 용해과정 필요하며, 용해 후 겹화 및 필름화 방지를 위하여 안정화를 위한 교반이 필요하다. 또한, 폴리비닐알코올의 용해 과정에서 발생하는 기포를 억제하기 위해 별도의 소포제를 투입할 필요가 있고, 용해 후 수용액의 부패 방지를 위해 방부제 등의 첨가제를 투입하여야 하는데, 이러한 첨가제 등은 최종 반응 생성물인 시아노에틸기 함유 중합체의 순도 및 수득율에 영향을 주게 된다.
- [49] 뿐만 아니라, 폴리비닐알코올을 수용액 상태로 반응하게 되면, 폴리비닐알코올 수용액에 포함된 용매가 염기 촉매 수용액과 혼합되는 과정에서 염기 촉매 수용액의 농도를 저하시켜 시아노에틸 치환 반응성이 저하된다. 만일 상기 농도 저하를 방지하기 위해 폴리비닐알코올 수용액에 고 농도의 염기 촉매 수용액을 투입하게 되면, 폴리비닐알코올 수용액에서 폴리비닐알코올이 응집됨으로써 석출되는 현상이 발생하며, 이렇게 석출된 폴리비닐알코올은 그 비표면적이 줄어든 결과 반응성이 현저히 감소되어 결과적으로 전체 반응 시간을 지속시키게 된다. 그 결과, 또 다른 반응물인 시아노에틸기 도입 전구체와의 부반응이 지속적으로 발생하여, 생성된 부산물로 인한 시아노에틸기 치환율이 저하되고, 최종 생성물 수득을 위한 정제 횟수가 늘어나는 단점이 있다.
- [50] 따라서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체를 고체 상태로 투입함으로써, 염기 촉매 수용액의 농도를 저하시키지 않아 시아노에틸기의 치환율을 향상시킬 수 있으며, 일 구현예에서, 상기 중합체 분산액의 수소 이온 농도(pH)는 8 내지 12 일 수 있고, 예를 들어 9 내지 11, 바람직하게는 9 내지 10 일 수 있다.
- [51] 일 구현예에서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체는 폴리비닐알코올(PVA)이고, 상기 염기 촉매는 수산화칼륨(KOH)일 수 있다.
- [52] 다음으로, 시아노에틸기 도입 전구체를 상기 중합체 분산액에 투입하고 시아노에틸화 반응을 통해 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입한다.
- [53] 상기 시아노에틸기 도입 전구체는 예를 들어 아크릴로니트릴일 수 있다.
- [54] 상기 히드록시기를 포함하는 중합체가 고체 상태로 반응 과정에 투입됨에 따라, 염기 촉매 수용액을 고농도로 유지할 수 있기 때문에 반응 시간을 단축할 수 있는 효과가 있다.
- [55] 일 구현예에서, 상기 시아노에틸화 반응은 4 내지 16 시간 동안 진행될 수 있고, 예를 들어, 5 내지 10 시간, 바람직하게는 6 내지 9 시간 동안 진행될 수 있다.
- [56] 만일 상기 시아노에틸화 반응이 4 시간 미만으로 진행되는 경우, 반응이 완전하게 진행되지 못하여 시아노에틸기 치환율이 감소할 수 있으며, 반응 시간이 16 시간을 초과하는 경우, 반응물인 시아노에틸기 도입 전구체가 물 등과 추가 반응을 일으켜 부산물이 다량 생성되어 최종 생성물의 수득율 및 순도에 영향을 줄 수 있으므로, 상기 범위에서 적절히 조절한다.



- [57] 일 구현예에서, 상기와 같은 시아노에틸화 반응을 통해 상기 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기가 도입되는 전환율은 72 % 이상 일 수 있고, 예를 들어 76 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상 일 수 있다.
- [58] 일 구현예에서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입하는 단계 이후에 수성 용매 및 유기 용매의 혼합 용매를 첨가하여 시아노에틸기가 도입된 중합체를 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 수성 용매는 증류수 또는 탈이온수 등을 이용할 수 있고, 상기 유기 용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸렌클로라이드 또는 이들의 조합을 이용할 수 있으나, 시아노에틸기가 도입된 중합체를 잘 용해시킬 수 있는 것이라면 그 종류에 한정되지 않을 수 있다.
- [59] 일 구현예에서, 상기 시아노에틸기가 도입된 중합체를 정제하는 단계는,  
 [60] 상기 혼합 용매가 수층 및 유기층으로 분리되되, 반응이 진행될수록 시아노에틸기가 도입된 중합체는 유기 용매에만 용해되므로 상기 유기층은 시아노에틸기가 도입된 중합체를 포함하도록 분리될 수 있다. 이때, 시아노에틸기의 전환율이 낮은 중합체는 수성 용매와 유기 용매에 선택적으로 용해되지 않아 백탁을 띄며, 상기와 같은 층분리가 일어나지 않을 수 있다.
- [61] 또한, 최종 생성된 시아노에틸기가 도입된 중합체의 중량 대비 혼합 용매 내 유기 용매의 양이 적을 경우, 유기층의 비중이 증가하여 수층과 상역전이 발생할 수 있으며, 이에 따라 하부에 유기층이 존재하게 되면, 정제 공정이 효과적으로 진행되지 않을 수 있다. 따라서, 상기 혼합 용매 전체 중량을 기준으로 유기 용매는 수성 용매 대비 0.5 내지 1배 정도의 중량을 유지하여 상역전을 방지할 수 있다. 만일 유기 용매의 중량이 수성 용매 대비 1.5배 정도 이상으로 설정될 경우, 정제 단계에서 최종 생성물인 시아노에틸기가 도입된 중합체를 응집시키기 위한 수성 용매가 추가로 필요하게 되어 다량의 폐수가 발생할 수 있는 문제가 있다.
- [62] 최종 반응 생성물이 포함된 유기 용매층을 분리한 다음, 여기에 수성 용매를 투입하여 시아노에틸기가 도입된 중합체를 응집 및 수득할 수 있다. 또한, 상기 유기층으로부터 응집 및 수득한 중합체에 유기 용매를 다시 투입하고, 용해 후 수성 용매를 다시 투입하여, 최종 생성물을 재수득하는 단계를 거칠 수도 있다. 상기의 과정을 약 5회 내지 약 10회 정도 반복 실시하고, 약 80 °C의 대기상태에서 건조 또는 감압상태에서 건조함으로써 최종 생성물을 수득할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [63] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예 들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 당 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것으로 그 설명을 생략한다.
- [64]

[65] 실시예 1

[66] (1) 반응조에 물 90g과 KOH 10g을 투입하고 이를 혼합하여 염기 촉매 수용액을 제조한다. 상기 염기 촉매 수용액에, 고체 상태의 폴리비닐알코올(PVA) 20g를 투입한 뒤 이를 30분간 교반하여 PVA 분산액을 제조한다. 이때, 상기 PVA 분산액은 투입된 고체 상태의 PVA가 염기 촉매 수용액에 용해되지 않고, 고체 상태로 그대로 분산되어 있다.

[67] (2) 다음으로, 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 90g과 아세톤 74g을 혼합하고, 이를 상기 PVA 분산액에 투입하고 6시간 동안 교반하면서 반응을 진행한다. 반응이 종료된 후, 염기 촉매 KOH 투입량에 상응하는 25 중량%의 아세트산 수용액을 43g을 상기 반응조에 투입하여 중성화 한다. 반응조가 중성 상태로 된 이후, 10분 동안 방치하여 유기층과 수층으로 상분리가 되도록 하고, 반응조 하부의 수층은 폐기하며, 반응 생성물인 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올과 아세톤이 포함된 상부의 유기층은 분리한다.

[68] (3) 상기 분리된 유기층에 물 240g을 투입하여 생성물인 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 응집시켜 수득한다. 상기 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올 수득물에 아세톤 60g을 투입하여 재용해 시키고, 재용해시킨 용액에 물 120g을 넣어 재응집시키는 정제 과정을 반복한다.

[69] 상기 정제 과정은 약 5회 내지 10회정도 반복적으로 진행될 수 있으며, 정제 과정이 완료되면 이를 80 °C에서 감압 건조하여 최종 생성물인 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 수득한다.

[70]

[71] 비교예 1

[72] 반응조에 물 180g과 PVA 20g을 투입하여 PVA 수용액을 제조한다. 물 90g과 KOH 10g을 혼합하여 염기 촉매 수용액을 제조한 뒤, 이를 상기 PVA 수용액과 혼합하고 30 분간 교반한다.

[73] 이후, 상기 실시예 1의 (2) 단계 및 (3) 단계를 실시예 1과 동일하게 하여 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 수득한다.

[74]

[75] 비교예 2

[76] 물 90g과 KOH 10g을 혼합하여 염기 촉매 수용액을 제조하는 대신, 물 95g과 KOH 5g을 투입하는 것을 제외하고, 상기 비교예 1과 동일하게 하여 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 제조하였다.

[77]

[78] 비교예 3

[79] 물 90g과 KOH 10g을 혼합하여 염기 촉매 수용액을 제조하는 대신, 물 85g과 KOH 15g을 투입하는 것을 제외하고, 상기 비교예 1과 동일하게 하여 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 제조하였다.

[80]

[81] **비교예 4**

[82] 물 90g과 KOH 10g을 혼합하여 염기 촉매 수용액을 제조하는 대신, 물 80g과 KOH 20g을 투입하는 것을 제외하고, 상기 비교예 1과 동일하게 하여 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 제조하였다.

[83]

[84] **비교예 5**

[85] 반응조에 물 90g과 KOH 10g을 투입하는 대신, 물 90g과 NaOH 10g을 투입 및 반응을 9시간동안 진행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 제조하였다.

[86]

[87] **비교예 6**

[88] 반응조에 물 90g과 KOH 10g을 투입하는 대신, 물 90g과 LiOH 10g을 투입 및 반응을 11시간동안 진행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올을 제조하였다.

[89]

[90] **실험예 1: 염기 촉매 수용액 농도별 PVA 석출여부 평가**

[91] 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올의 제조함에 있어서, 실시예 1과 달리 비교예 1 내지 4에 따라 PVA 수용액 상태에 서로 다른 농도별 염기 촉매 수용액을 투입하여 각 농도별 PVA 석출 여부를 관찰하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[92] 도 5를 참조하면, 반응조에 고체 상태의 PVA를 투입하지 않고 PVA 수용액 상태로 하여 반응을 진행하는 경우, 20 wt% 이상의 농도의 염기 촉매 수용액을 적가하는 경우, 물에 용해되어 있던 PVA가 석출되는 것을 알 수 있었다. 따라서, PVA 수용액 상태로 하여 반응을 진행하는 경우, 반응 진행을 위한 염기 촉매 수용액의 농도가 제한되었으며, PVA 수용액 내 물로 인하여 저농도의 염기 촉매 분위기에서 반응이 진행되어 아래 표 1과 같이 최종 수득물인 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올의 시아노에틸기 치환율이 줄어드는 것을 알 수 있다.

[93] [표1]

실험예	PVA 적용형태	투입한 염기 촉매 농도	시아노에틸기 치환율(%)
실시예 1	고상	10 중량%	82.5
비교예 1	수용액	10 중량%	76.0
비교예 2	수용액	5 중량%	69.0
비교예 3	수용액	15 중량%	76.3
비교예 4	수용액	20 중량%	53.0

[94]

[95] **실험예 2: 염기 촉매 종류별 반응 종료 시점 및 시아노에틸기 치환율 평가**



실시 예 1	치환 율(%)	78	80	80.5	81	82	82.5	-	-	-	-
	불순 물(%)	0.25	0.18	0.07	0.04	0.02	N.D	-	-	-	-
비교 예 5	치환 율(%)	76	77.5	78	78.5	79	79	79.5	80.0	-	-
	불순 물(%)	0.47	0.21	0.13	0.10	0.05	0.03	0.02	N.D	-	-
비교 예 6	치환 율(%)	74.5	76	77	77.5	78	78.5	78.5	79.0	79.0	79.0
	불순 물(%)	0.55	0.28	0.21	0.12	0.1	0.08	0.05	0.04	0.01	N.D

[107]

[108] 이를 통해, 실시예 1에 사용된 KOH 염기 촉매의 경우 비교예 5의 NaOH 염기 촉매나 또는 비교예 6의 LiOH 염기 촉매 대비 전기음성도가 낮아 상대적으로 강 염기에 속하며, 반응이 빠르게 활성화되어 동일한 염기 촉매 농도에서도 시아노에틸기 치환율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 상대적으로 부반응이 활성화되는 시간이 제어되어, 상기 표 3과 같이 최종 수득물 제조를 위한 정제 시 정제 횟수를 줄일 수 있는 것을 볼 수 있었다.

[109]

[110] **실험예 3: 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올의 TGA 분석 평가**

[111] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올의 고온에서의 내열성을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 5에서 제조한 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올에 대해 TGA 분석을 수행하였다. 구체적으로는, 15mg의 시료를 질소 흐름 하에서 10°C/min으로 20°C에서 600°C까지 가열하여 질량을 측정하고, 그 결과를 각각 도 8 내지 도 10에 나타내었다.

[112] 실시예 1의 경우, 비교예 1 및 5와 대비하여, 동일한 온도에서의 감소율(중량%)이 가장 작은 것을 알 수 있다. 하기 표 4를 참조하면, 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올의 1 중량%와 5 중량% 무게 감소시의 온도 비교시 치환율이 높을수록 고온에서 분해되는 속도가 지연되는 것을 보여준다. 이는 제조된 시아노에틸기 함유 폴리비닐알코올의 중합체 내에서 내열성에 우수한 시아노에틸기의 함유량이 높기 때문이라고 판단할 수 있다.

[113] [표4]

	1 중량% 감소될 때의 온도 (°C)	5 중량% 감소될 때의 온도 (°C)
실시예 1	170.42	272.26

비교예 1	99.53	251.59
비교예 5	151.55	262.61

[114]

[115]

[116] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

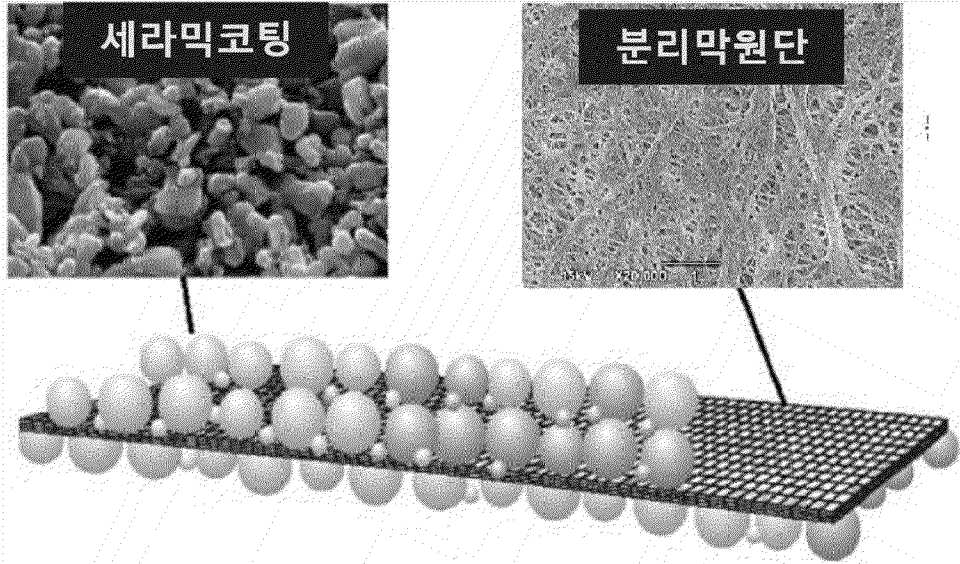
## 청구범위

- [청구항 1] 수성 용매에 염기 촉매를 용해하여 염기 촉매 수용액을 준비하는 단계; 히드록시기를 포함하는 고체 상태의 중합체를 상기 염기 촉매 수용액에 첨가하여 히드록시기를 포함하는 중합체의 분산액을 제조하는 단계; 시아노에틸기 도입 전구체를 상기 중합체 분산액에 투입하고 시아노에틸화 반응을 통해 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입하는 단계를 포함하는 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함하는 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에서, 상기 염기 촉매는 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에서, 상기 중합체 분산액의 수소 이온 농도(pH)는 8 내지 12 인 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체는 폴리비닐알코올(PVA)이고, 상기 염기 촉매는 수산화칼륨(KOH)인 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에서, 상기 시아노에틸화 반응은 4 내지 16 시간 동안 진행되는 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에서, 상기 시아노에틸화 반응을 통해 상기 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기가 도입되는 치환율은 72 % 이상인 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에서, 상기 히드록시기를 포함하는 중합체에 시아노에틸기를 도입하는 단계 이후에 수성 용매 및 유기 용매의 혼합 용매를 첨가하여 시아노에틸기가 도입된 중합체를 정제하는 단계를 더 포함하는 것인, 시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에서, 상기 시아노에틸기가 도입된 중합체를 정제하는 단계는,

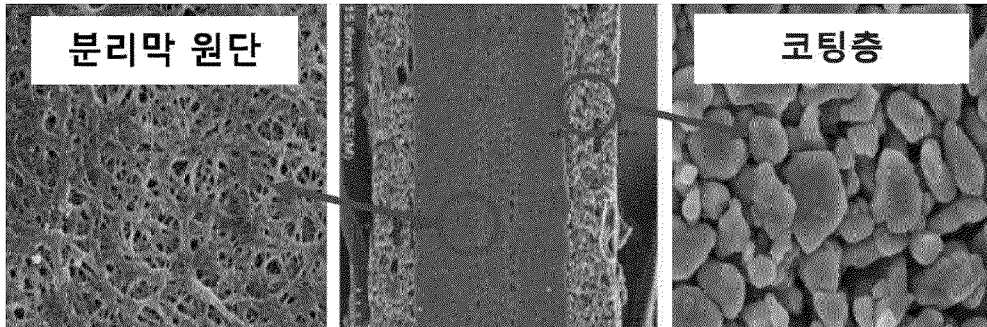
상기 혼합 용매가 수층 및 유기층으로 분리되되, 상기 유기층은 시아노에틸기가 도입된 중합체를 포함하도록 분리되는 것인,  
시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.



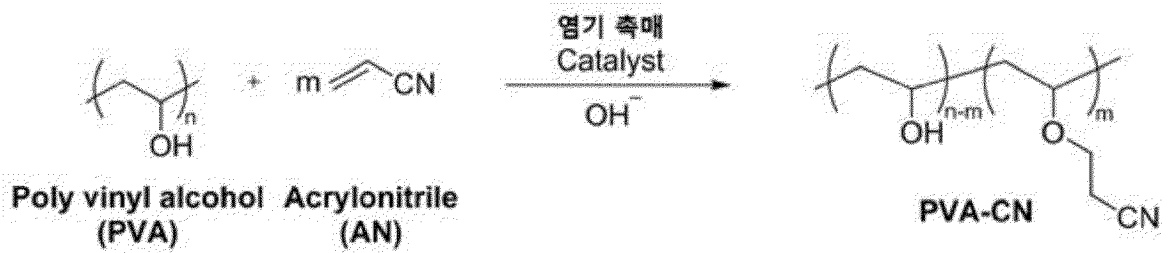
[도1]



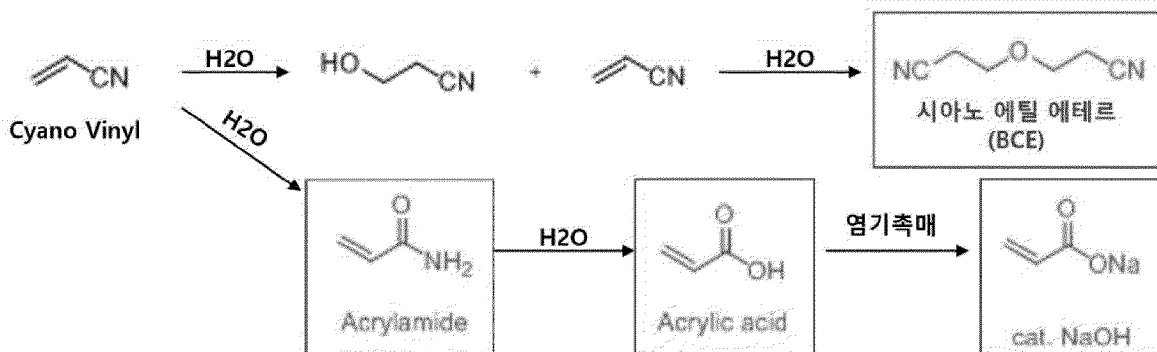
[도2]



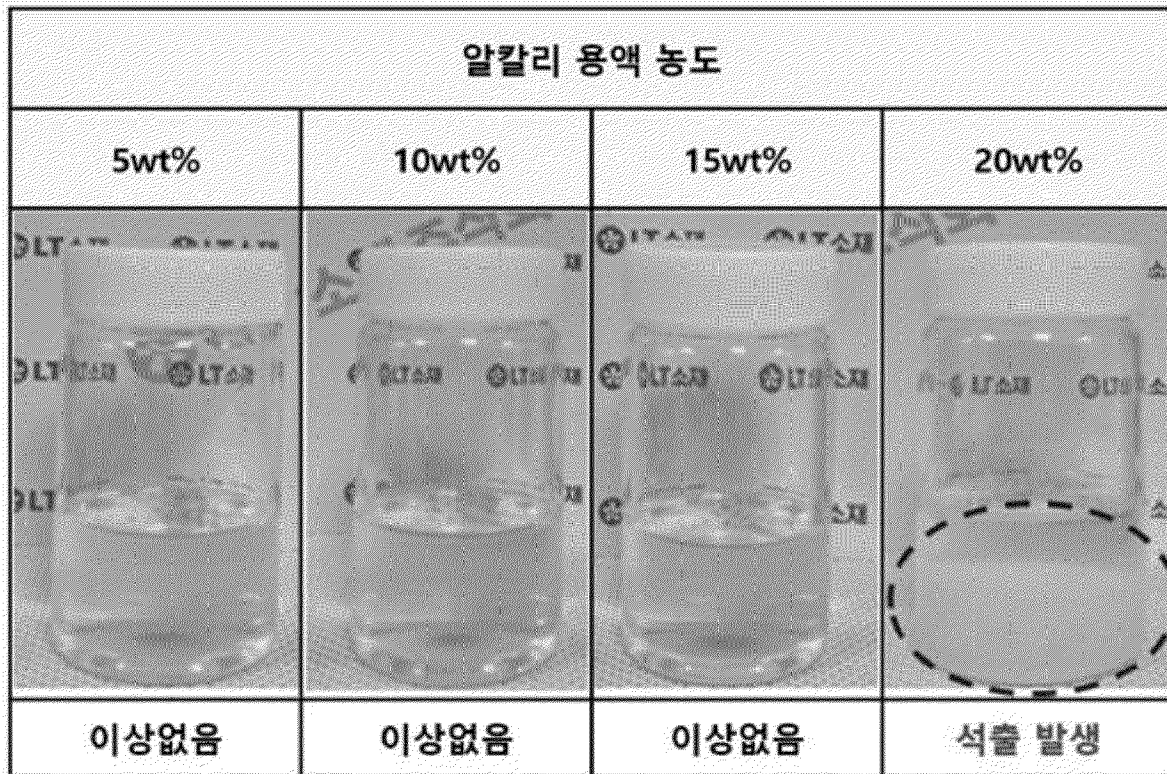
[도3]



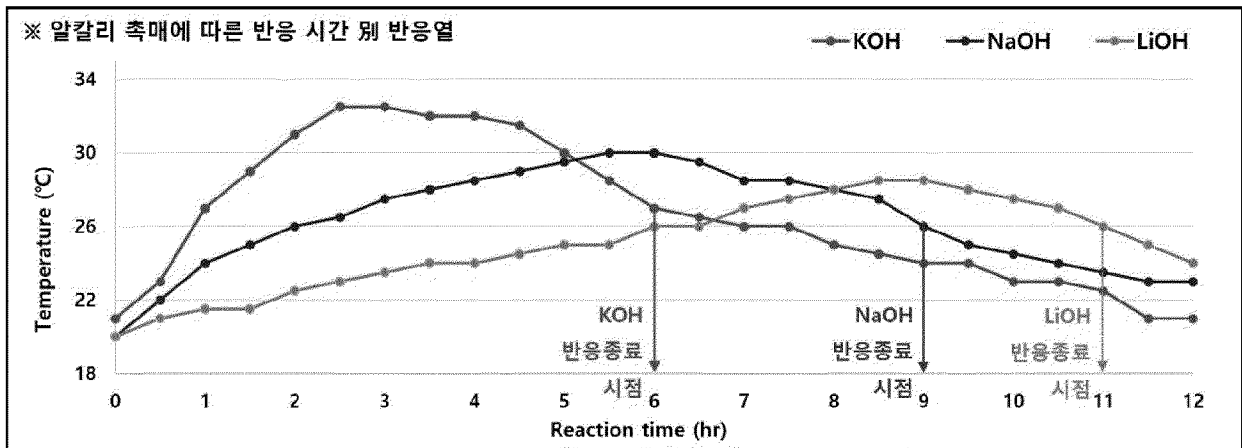
[도4]



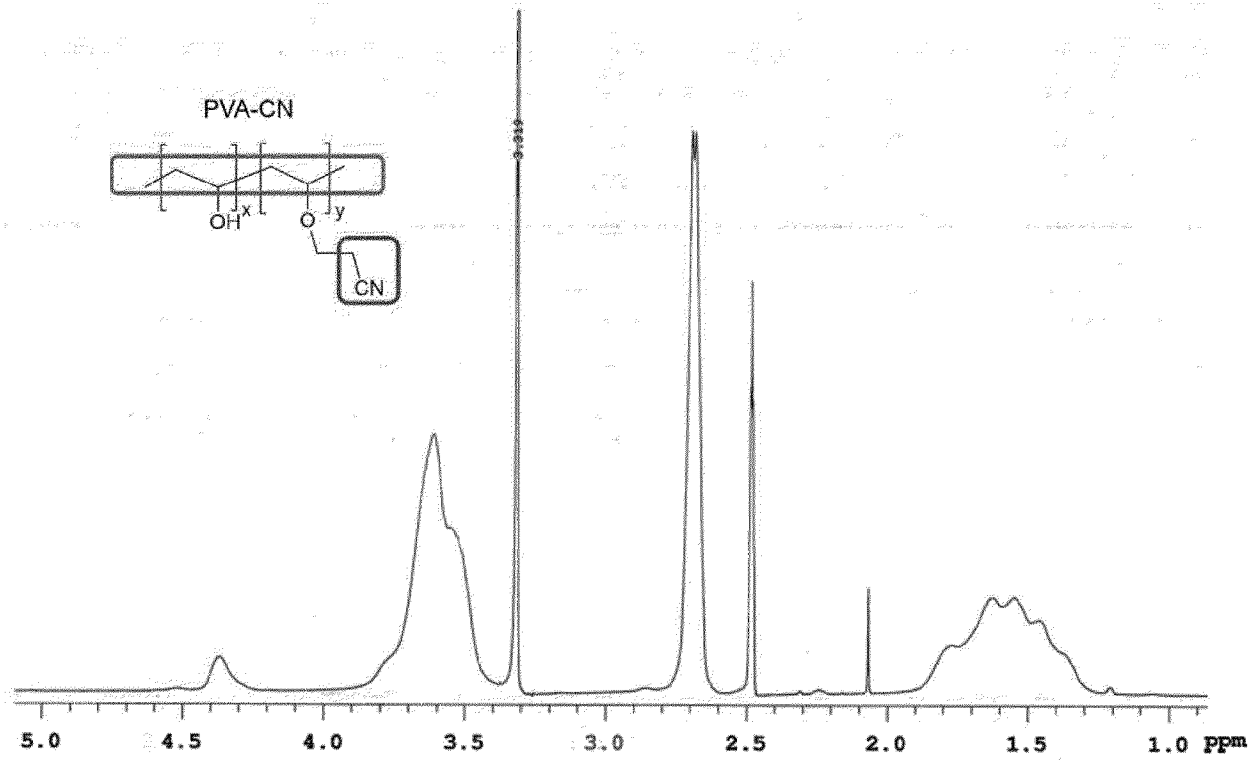
[도5]



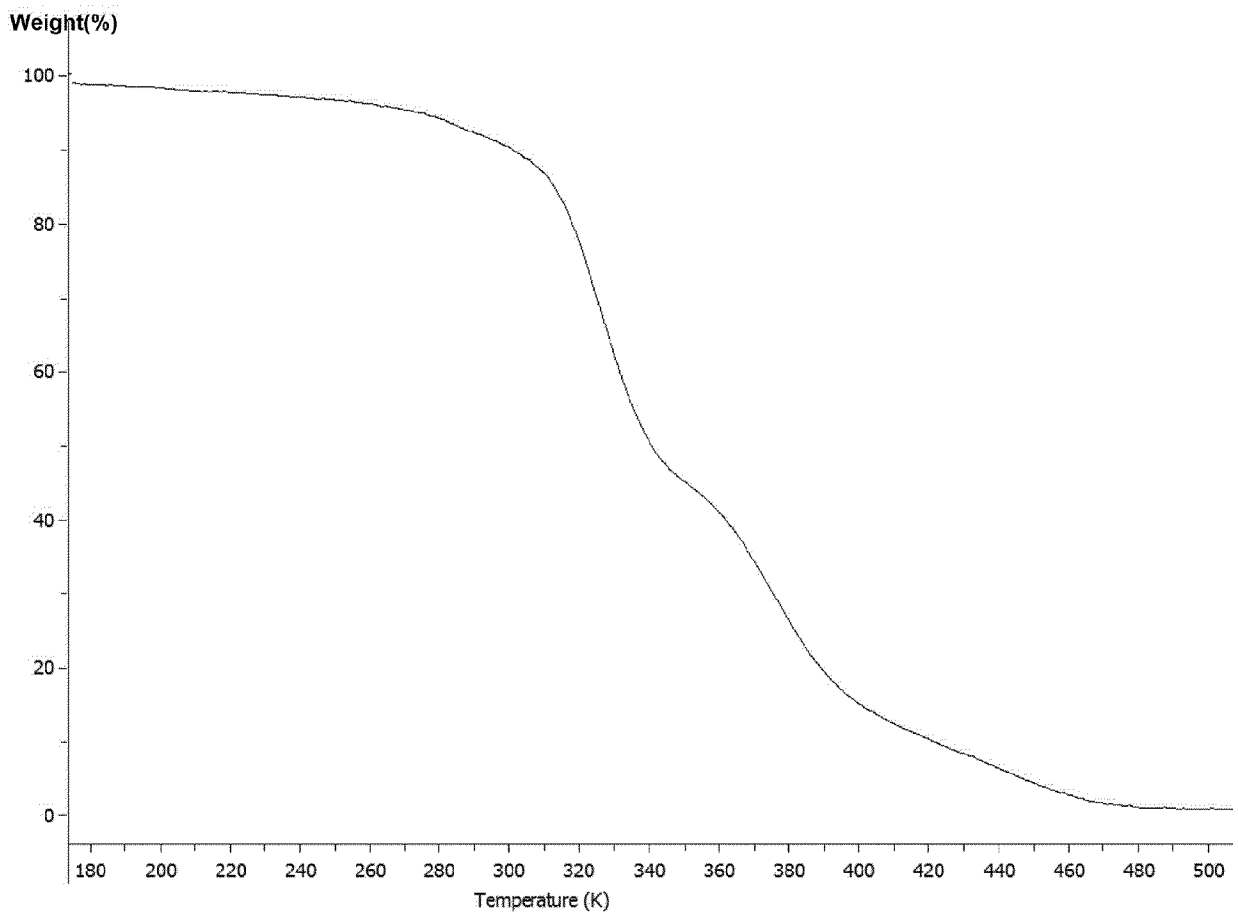
[도6]



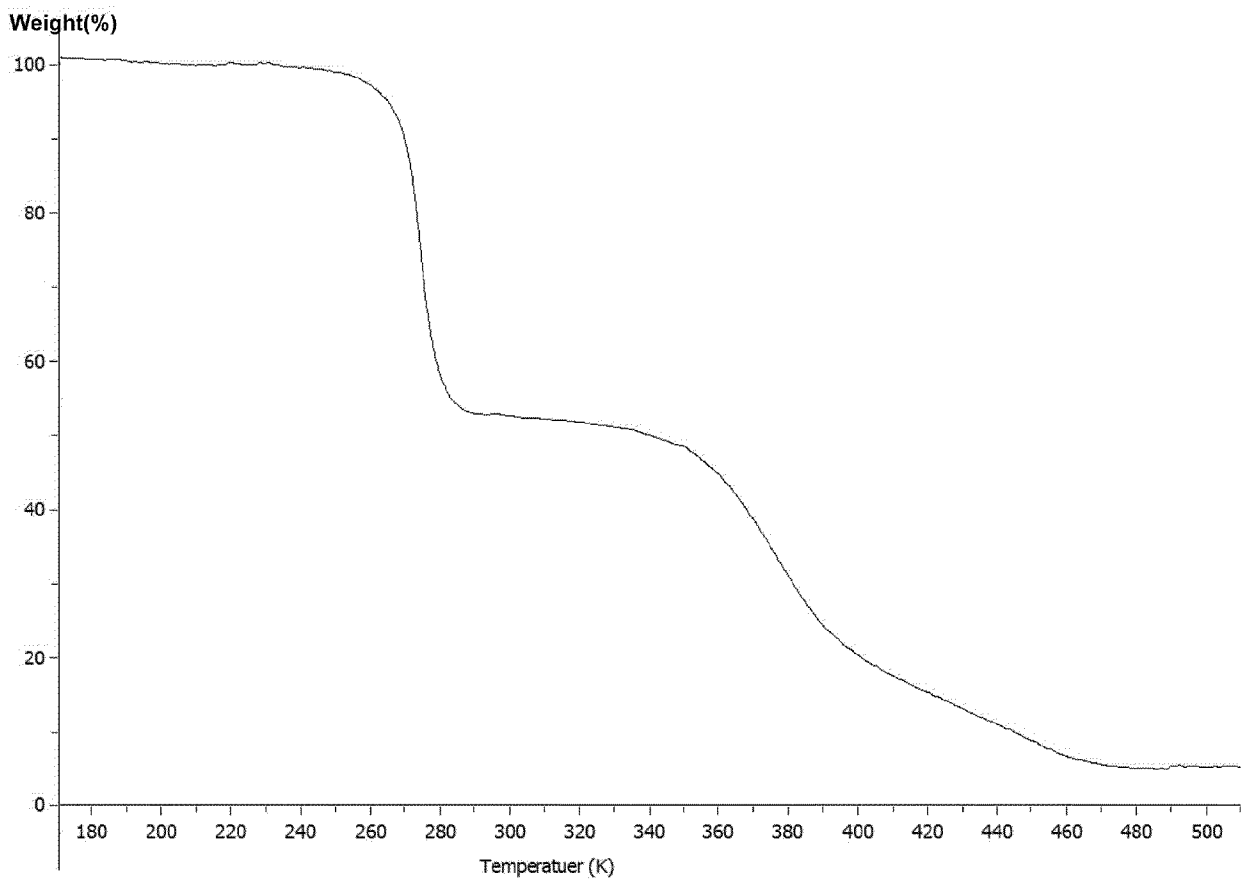
[도7]



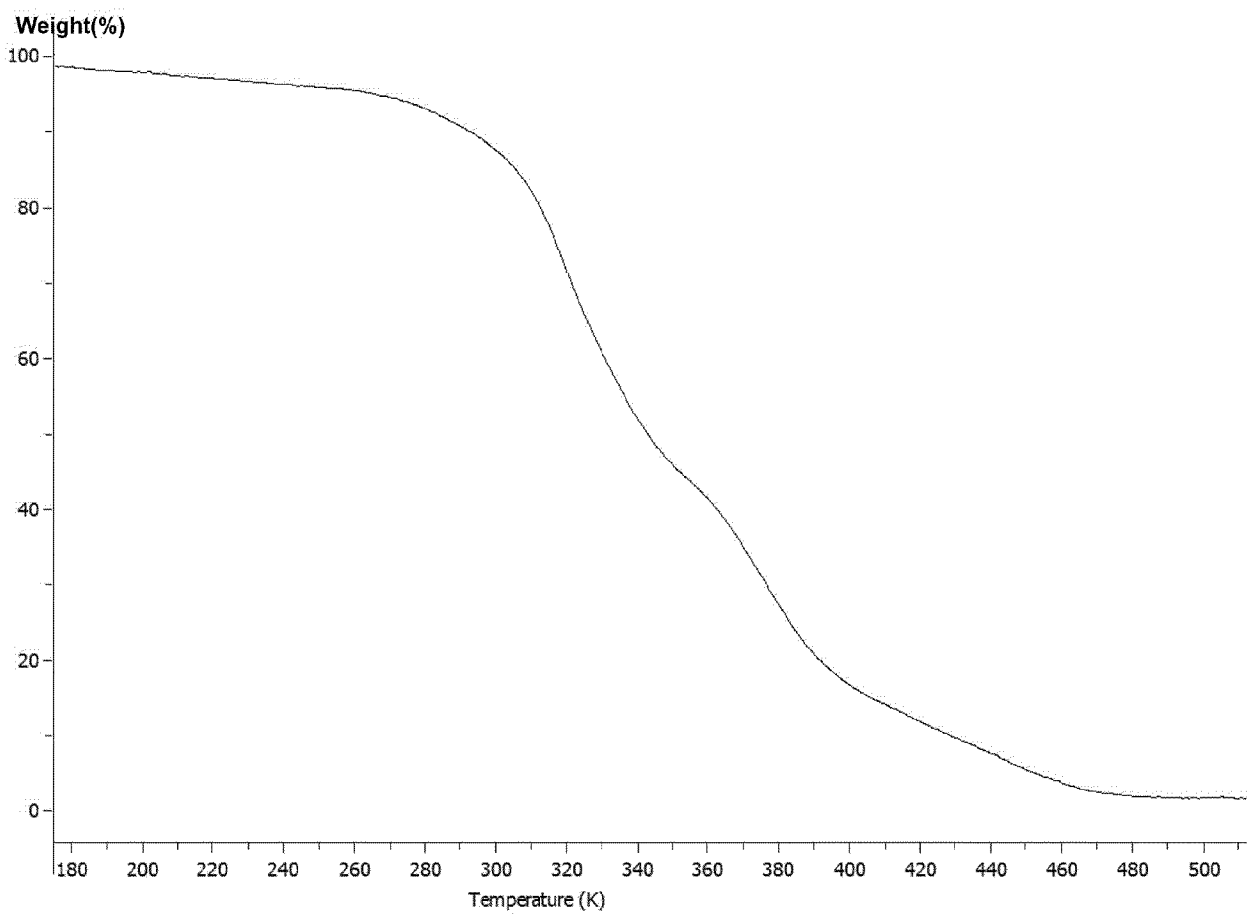
[도8]



[도9]



[도10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/004061

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F 8/30(2006.01)i; C08F 16/06(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 8/30(2006.01); B01D 11/04(2006.01); C08F 16/06(2006.01); C08F 220/44(2006.01); C08F 6/00(2006.01); C08F 6/10(2006.01); H01M 50/409(2021.01)  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 시아노에틸(cyanoethyl), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 염기성 촉매 (basic catalyst), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화리튬(lithium hydroxide), 정제 (purification)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KR 10-2020-0011016 A (LG CHEM, LTD.) 31 January 2020 (2020-01-31) See paragraphs [0035] and [0091]-[0092]; and claim 8.	1-4,6-9 5
Y	KR 10-2022-0026456 A (ECO-CHEMICAL CO., LTD.) 04 March 2022 (2022-03-04) See paragraph [0039]; and claim 1.	5
A	KR 10-2020-0084650 A (LG CHEM, LTD.) 13 July 2020 (2020-07-13) See entire document.	1-9
A	KR 10-2020-0033672 A (LG CHEM, LTD.) 30 March 2020 (2020-03-30) See entire document.	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>28 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2023/004061**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0044701 A (LG CHEM, LTD.) 29 April 2020 (2020-04-29) See entire document.	1-9
PX	KR 10-2412924 B1 (LT MATERIALS CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) See entire document. * This document is the published patent of a priority application of the present international application.	1-9

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

International application No.

**PCT/KR2023/004061**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0011016	A	31 January 2020	CN	111527113	A	11 August 2020
				EP	3705500	A1	09 September 2020
				EP	3705500	A4	28 April 2021
				JP	2021-505745	A	18 February 2021
				JP	7043119	B2	29 March 2022
				KR	10-2447937	B1	27 September 2022
				US	11434314	B2	06 September 2022
				US	2021-0054114	A1	25 February 2021
				-----			
KR	10-2022-0026456	A	04 March 2022	KR	10-2216329	B1	17 February 2021
-----							
KR	10-2020-0084650	A	13 July 2020	None			
-----							
KR	10-2020-0033672	A	30 March 2020	KR	10-2509456	B1	10 March 2023
-----							
KR	10-2020-0044701	A	29 April 2020	CN	112867760	A	28 May 2021
				CN	112867760	B	28 March 2023
				EP	3845594	A1	07 July 2021
				EP	3845594	A4	29 December 2021
				KR	10-2322612	B1	08 November 2021
				US	2021-0380778	A1	09 December 2021
				WO	2020-080897	A1	23 April 2020
				-----			
KR	10-2412924	B1	24 June 2022	None			
-----							

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08F 8/30(2006.01)i; C08F 16/06(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 8/30(2006.01); B01D 11/04(2006.01); C08F 16/06(2006.01); C08F 220/44(2006.01); C08F 6/00(2006.01); C08F 6/10(2006.01); H01M 50/409(2021.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 시아노에틸(cyanoethyl), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 염기성 촉매(basic catalyst), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화리튬(lithium hydroxide), 정제(purification)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2020-0011016 A (주식회사 엔지화학) 2020.01.31 단락 [0035], [0091]-[0092]; 청구항 8	1-4,6-9 5
Y	KR 10-2022-0026456 A ((주)에코케미칼) 2022.03.04 단락 [0039]; 청구항 1	5
A	KR 10-2020-0084650 A (주식회사 엔지화학) 2020.07.13 전체문헌	1-9
A	KR 10-2020-0033672 A (주식회사 엔지화학) 2020.03.30 전체문헌	1-9
A	KR 10-2020-0044701 A (주식회사 엔지화학) 2020.04.29 전체문헌	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2023년06월28일 (28.06.2023)	2023년06월28일 (28.06.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	



C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2412924 B1 (엔티소재주식회사) 2022.06.24 전체문헌 * 위 문헌은 본 국제출원의 우선권 출원의 등록공보임.	1-9

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0011016 A	2020/01/31	CN 111527113 A	2020/08/11
		EP 3705500 A1	2020/09/09
		EP 3705500 A4	2021/04/28
		JP 2021-505745 A	2021/02/18
		JP 7043119 B2	2022/03/29
		KR 10-2447937 B1	2022/09/27
		US 11434314 B2	2022/09/06
		US 2021-0054114 A1	2021/02/25
KR 10-2022-0026456 A	2022/03/04	KR 10-2216329 B1	2021/02/17
KR 10-2020-0084650 A	2020/07/13	없음	
KR 10-2020-0033672 A	2020/03/30	KR 10-2509456 B1	2023/03/10
KR 10-2020-0044701 A	2020/04/29	CN 112867760 A	2021/05/28
		CN 112867760 B	2023/03/28
		EP 3845594 A1	2021/07/07
		EP 3845594 A4	2021/12/29
		KR 10-2322612 B1	2021/11/08
		US 2021-0380778 A1	2021/12/09
WO 2020-080897 A1	2020/04/23		
KR 10-2412924 B1	2022/06/24	없음	