

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018 년 1 월 18 일 (18.01.2018) **WIPO | PCT**

WO 2018/012751 A1

(51) 국제특허분류:

C08B 11/00 (2006.01) **C08B 11/08** (2006.01)
C08B 1/08 (2006.01) **C08L 1/28** (2006.01)
C08B 11/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/006573

(22) 국제출원일: 2017 년 6 월 22 일 (22.06.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0088560 2016 년 7 월 13 일 (13.07.2016) KR

(71) 출원인: 롯데정밀화학 주식회사 (**LOTTE FINE CHEMICAL CO., LTD.**) [KR/KR]; 44714 울산시 남구 여천로217번길 19, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 구본혁 (**GU, Bon Hyeok**); 44730 울산시 남구 삼산로 26 공업탑 하트랜드 912호, Ulsan (KR). 이아름 (**LEE, A Reum**); 44732 울산시 남구 대암로 51 신정현대 홈타운 401동 206호, Ulsan (KR). 남욱찬 (**NAM, Wook Chan**); 48310 부산시 수영구 광안해변로15번길 68 남천삼익뉴비치아파트 509동 1305호, Busan (KR). 정현지 (**JEONG, Hyun Ji**); 44730 울산시 남구 삼산로 26 공업탑 하트랜드 1213호, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 티앤아이 (**TNI IP LAW FIRM**); 05854 서울시 송파구 법원로 114 엠스테이트 A동 1201호, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 국내 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 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CELLULOSE ETHERS, CELLULOSE ETHERS PREPARED BY SAID METHOD AND ARCHITECTURAL FINISHING MATERIAL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 셀룰로오스 에테르의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 및 이를 포함하는 건축 마감재

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing cellulose ethers, comprising the following steps of: (1) reacting cellulose with an alkalinizing agent to obtain an alkalinized cellulose; (2) etherifying the alkalinized cellulose to obtain cellulose ethers in a slurry state; and (3) introducing a surfactant to the cellulose ethers in a slurry state in which the etherification reaction is complete, to cellulose ethers prepared by the method, and to architectural finishing materials comprising the same. According to the present invention, there can be provided a method for preparing cellulose ethers having improved cold water solubility, and by including cellulose ethers prepared by the method, the present invention can provide architectural finishing materials in which an amount of lump generated when mixed with cold water is minimized and the surface workability thereof is improved.

(57) 요약서: 본 발명은 본 발명은 (1) 셀룰로오스를 알칼리화제와 반응시켜 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계; (2) 상기 알칼리화된 셀룰로오스를 에테르화 반응시켜 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계; 및 (3) 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 및 이를 포함하는 건축 마감재에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 냉수 용해성이 향상된 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법이 제공될 수 있고, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르를 포함함으로써 냉수와 배합시 럼프 발생량이 최소화되고 표면 작업성이 향상된 건축 마감재를 제공할 수 있다.

WO 2018/012751 A1

명세서

발명의 명칭: 셀룰로오스 에테르의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 및 이를 포함하는 건축 마감재

기술분야

- [1] 본 발명은 셀룰로오스 에테르의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 및 이를 포함하는 건축 마감재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에테르화 반응이 완료된 직후 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입함으로써 냉수 용해성이 향상된 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 및 이를 포함하는 건축 마감재에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 셀룰로오스 에테르는 셀룰로오스의 히드록시기가 부분적으로 또는 전체적으로 에테르화된 셀룰로오스 유도체를 지칭하는 것으로서, 의약품, 식품, 화장품, 건축 마감재 등 광범위한 분야에서 사용되는 산업적으로 매우 유용한 화합물이다.
- [3] 구체적으로, 상기 셀룰로오스 에테르는 천연 재료를 기본 원료로 하는 증점제로서, 소량 첨가에 의해서도 뛰어난 증점효과를 나타내며, 여타의 화학 증점제와는 달리 뛰어난 보수력을 가진다. 특히, 상기 셀룰로오스 에테르가 건축용 증점제로 사용될 경우, 건축 마감재의 재료분리 방지, 작업성 향상, 시멘트의 경화에 필요한 수분유지, 접착력 향상, 보형성 향상 및 처짐 저항성 개선 등의 효과를 달성할 수 있기 때문에 유용하게 사용된다.
- [4] 이러한 셀룰로오스 에테르는 일반적으로 고순도로 정제된 펄프에 알칼리 용액을 접촉시켜 알칼리 셀룰로오스를 제조하는 단계, 에테르화제를 이용하여 상기 알칼리 셀룰로오스를 에테르화 반응시키는 단계, 세정단계, 과립단계, 건조 및 분쇄 단계, 그리고 분급 및 포장단계를 거쳐 제조된다.
- [5] 이렇게 제조된 셀룰로오스 에테르 분말을 물에 용해시키기 위해서는 겔화점(gel point) 이상의 고온수를 이용하여야 한다. 상기 셀룰로오스 에테르 분말을 냉수에 투입할 경우, 분말 표면이 빠르게 용해되어 점조한 상태가 되고, 수용액 상단에 순간적으로 막을 형성하기 때문에 용액제조가 어렵다. 이때, 상기 냉수는 상기 겔화점 이상의 고온수에 대한 상대적인 개념으로 기재된 것이며, 상온의 물 및 상온 이하의 물을 포함한다.
- [6] 또한, 이러한 셀룰로오스 에테르를 건축 마감재에 적용하면, 경우에 따라 「럼프(lump)」라 불리는 과상물이 쉽게 발생할 수 있고, 그로 인해 작업시 표면이 불균일하게 된다. 이러한 럼프 발생 문제를 해결하기 위해서는, 셀룰로오스 에테르의 냉수에 대한 용해성을 높여야 하나, 기존의 제조방법으로는 냉수에 대한 용해성이 높은 셀룰로오스 에테르를 제조하는데

한계가 있다.

[7] 이에, 냉수에 대한 용해성을 개선시키는 방법으로서 셀룰로오스 에테르의 제조과정 중에 계면활성제를 도입하는 방법이 시도되었다.

[8] 예컨대, 특허문헌 1(대한민국 공개특허공보 제10-2006-0051803호)은 수용성 셀룰로오스 에테르 분립물을 유동시키면서, 계면활성제를 포함하는 액체 또는 계면활성제 분체를 적하, 분무 또는 혼합 처리하는 것을 특징으로 하는 고분자 분립물의 제조 방법에 대해 기재하고 있다.

[9] 또한, 특허문헌 2(US 20140109798 A1)에는 수용성 셀룰로오스 에테르 분체를 유동시키고, 이어서 계면활성제 용액 및 탄닌용액을 순서대로 상기 셀룰로오스 에테르 표면에 분무함으로써 냉수에 용해되는 셀룰로오스 에테르 분립체를 제공한 실시예가 기재되어 있다.

[10] 그러나, 선행문헌들에서와 같이 셀룰로오스 에테르 분립물 또는 분체를 유동시키면서 계면활성제를 분무 또는 적하하는 방법을 사용할 경우, 셀룰로오스 에테르 분립물 또는 분말에 전체적으로 균일하게 계면활성제를 처리하여 냉수 용해성을 향상시키기 위해서 상대적으로 많은 양의 계면활성제와 물리적 작용이 요구된다.

[11] 또한, 상기한 방법들에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르의 경우 냉수에 용해되기는 하지만, 용해되는데 소요되는 시간이 길어 건축 마감재로 사용되기에는 어려움이 있다. 예컨대, 이러한 셀룰로오스 에테르를 건축 마감재에 적용할 경우, 여전히 럼프 발생문제나 표면 작업성의 문제를 야기할 수 있다.

[12] 이에, 냉수에 용해되는 시간이 단축된 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법을 제공하고, 이렇게 제조된 셀룰로오스 에테르를 건축마감재에 적용함으로써 럼프 발생 등의 문제를 해소할 수 있는 방안에 대한 연구가 필요한 실정이다. 이하, 본 명세서에서는 냉수에 용해되는 시간으로 평가되는 특성을 '냉수 용해성'이라 칭하고, 상기 용해되는 시간이 짧을수록 냉수 용해성이 우수한 것으로 본다.

[13] [선행기술문헌]

[14] [특허문헌]

[15] (특허문헌 1) KR1020060051803 A

[16] (특허문헌 2) US20140109798 A1

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 에테르화 반응이 완료된 직후 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법을 제공하고, 상기 방법에 의해 제조된 냉수 용해성이 우수한 셀룰로오스 에테르를 제공하고자 한다.

- [18] 또한, 본 발명은 상기 셀룰로오스 에테르를 포함함으로써 냉수와 배합시 럼프 발생량이 최소화되고 표면 작업성이 향상된 건축 마감재를 제공하고자 한다. 즉, 본 발명은 셀룰로오스 에테르를 건축 마감재에 적용했을 때, 경우에 따라 럼프가 발생하는 문제를 해결하고자 한다.

과제 해결 수단

- [19] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 셀룰로오스를 알칼리화제와 반응시켜 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계; (2) 상기 알칼리화된 셀룰로오스를 에테르화 반응시켜 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계; 및 (3) 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법을 제공한다.
- [20] 상기 계면활성제의 친수성-친유성 평형(hydrophilic-lipophilic balance; HLB) 값은 1 ~ 15일 수 있다.
- [21] 상기 계면활성제는 에톡시레이티드 리니어 알코올(ethoxylated linear alcohol), 에톡시레이티드 알킬 페놀(ethoxylated alkyl phenol), 지방산 에스테르(fatty acid ester), 아민 유도체(amine derivative), 아마이드 유도체(amide derivative), 알킬폴리글루코사이드(alkylpolyglucoside), 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(ethyleneoxide-propyleneoxide copolymer)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 비이온성 계면활성제; 알킬 설페이트(alkyl sulfate), 알킬 에테르 설페이트(alkyl ether sulfate), 설페이티드 알카놀 아마이드(sulfated alkanol amide), 글리세라이드 설페이트(glyceride sulfate), 알파 올레핀 설포네이트(alpha olefin sulfonate), 리그노설포네이트(lignosulfonate), 설포 카르복실 화합물(sulfo-carboxylic compound), 알킬 포스포레드(alkyl phosphored) 및 지방산 유도체(fatty acid derivative)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 음이온성 계면활성제; 알킬 아민(alkyl amine), 알킬 암모늄(alkyl ammonium), 알카놀 아마이드(alkanol amide), 아마이드산(amide acid) 및 4차 알킬 암모늄(quaternary alkyl ammonium)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 양이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제일 수 있다.
- [22] 상기 계면활성제의 투입량은 상기 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.05 ~ 0.7중량부일 수 있다.
- [23] 상기 (3) 단계에서 상기 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 물이 더 투입될 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르를 제공한다. 상기 셀룰로오스 에테르는 알킬 셀룰로오스(alkyl cellulose), 히드록시알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl cellulose), 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl alkyl cellulose) 및 히드록시알킬 알킬알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl alkylalkyl

cellulose)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 메틸에틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [25] 그리고, 본 발명은 상기 셀룰로오스 에테르를 포함하는 건축 마감재를 제공한다. 이때, 상기 셀룰로오스 에테르의 함량은 건축 마감재 총 중량대비 0.01 ~ 1.0중량%일 수 있다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에테르의 제조방법은, 분립물 또는 분체 상태의 셀룰로오스 에테르를 유동시키면서 계면활성제를 분무 또는 적하하는 기존의 방식에 비하여 냉수 용해성이 우수한 셀룰로오스 에테르를 제공할 수 있다.
- [27] 또한, 본 발명의 셀룰로오스 에테르 제조방법에 따르면, 기존의 방법보다 적은 양의 계면활성제를 투입하더라도 더 우수한 냉수 용해성을 갖는 셀룰로오스 에테르를 제공할 수 있는 바, 계면활성제 투입량 대비 냉수 용해성, 즉, 계면활성제의 처리 효율을 높일 수 있다.
- [28] 상기 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르가 건축 마감재에 적용될 경우, 냉수와의 배합 시에도 럼프 발생량이 최소화되고 표면 작업성이 개선된 건축 마감재가 얻어질 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 발명은 (1) 셀룰로오스를 알칼리화제와 반응시켜 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계; (2) 상기 알칼리화된 셀룰로오스를 에테르화 반응시켜 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계; 및 (3) 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 및 이를 포함하는 건축 마감재에 관한 것이다.
- [30] 먼저, 상기 셀룰로오스 에테르의 제조방법에 대해 단계별로 구체적으로 살펴보면 하기와 같다.
- [31] (1) 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계
- [32] 이 단계는 셀룰로오스를 알칼리화제와 반응시켜 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계이다.
- [33] 상기 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계는 이 분야에서 일반적으로 사용되는 반응물과 반응조건 하에서 진행될 수 있으며, 예를 들면, 셀룰로오스를 반응용매에 투입한 후, 여기에 알칼리화제를 투입하여 상기 셀룰로오스를 알칼리화된 셀룰로오스로 전환시키는 방법이 사용될 수 있다.
- [34] 구체적으로, 상기 셀룰로오스는 원료 펄프를 잘게 분쇄한 것일 수 있고, 상기 반응용매는 물, 아세톤, 삼차부틸알콜, 이소프로필알콜, 디메틸에테르 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이때, 상기 반응용매의 사용량은 상기

- 셀룰로오스 100중량부에 대하여 50 ~ 2000중량부일 수 있다.
- [35] 상기 알칼리화제는 알칼리메탈히드록사이드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 알칼리화제는 소듐히드록사이드, 포타슘히드록사이드, 리튬히드록사이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 알칼리화제의 투입량은 상기 셀룰로오스 100중량부에 대하여 5 ~ 600중량부일 수 있다. 상기 알칼리화제의 투입량이 상기 범위 이내이면 후술하는 (2) 단계에서 에테르화제가 상기 셀룰로오스 전체에 균일하게 치환되며, 상기 에테르화제의 반응성이 증가하여 원하는 치환도의 셀룰로오스 에테르를 얻을 수 있다.
- [36] 상기 알칼리화제를 투입하는 목적은, 셀룰로오스의 결정 구조를 약화시킴으로써 후술하는 에테르화제와 상기 셀룰로오스가 쉽게 반응할 수 있도록 하기 위한 것이다. 즉, 상기 알칼리화제는 상기 셀룰로오스와 상기 에테르화제가 반응하는 것을 촉진하는 역할을 수행한다. 이와 같이 전환된 알칼리화된 셀룰로오스는 상온(20 ~ 30°C) 상태에서 일정시간 교반되어야 그 결정 구조가 균일하게 약화될 수 있다.
- [37] (2) 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계
- [38] 이 단계는 상기 알칼리화된 셀룰로오스를 에테르화 반응시켜 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계이다.
- [39] 이 단계도 (1)단계와 마찬가지로 이 분야에 일반적으로 사용되는 반응물과 반응조건 하에서 진행될 수 있으며, 예를 들면 알칼리화된 셀룰로오스에 에테르화제를 투입한 후 승온하여 반응시키는 방법이 사용될 수 있다.
- [40] 구체적으로, 상기 에테르화제는 프로필렌옥사이드, 에틸렌옥사이드 또는 이들의 조합을 포함하는 알킬렌 옥사이드 화합물; 및 메틸클로라이드, 에틸클로라이드, 프로필클로라이드, 부틸클로라이드 또는 이들의 조합을 포함하는 알킬 클로라이드 화합물 중 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [41] 상기 에테르화제의 투입량은 상기 셀룰로오스 100중량부에 대하여 20 ~ 400중량부일 수 있다. 상기 에테르화제의 투입량이 상기 범위 이내이면, 공정상 이상반응 등의 위험성 및 부산물 형성이 줄어들며, 원하는 치환도의 셀룰로오스 에테르를 얻을 수 있다.
- [42] 이 단계에서 반응 온도는 초기 10 ~ 30°C에서 시작하며, 에테르화제 투입 후 40 ~ 70°C에서 10 ~ 50분 동안 반응시킨 후 70 ~ 100°C까지 승온시킨 후 10 ~ 150분 동안 반응을 유지하여 셀룰로오스 에테르를 얻을 수 있다. 상기 에테르화제를 투입한 후의 반응 온도가 상기 범위 이내이면 에테르화제가 셀룰로오스와 반응하기 위한 충분한 반응열을 가질 수 있으며, 과도한 열원의 사용으로 인한 제조원가의 상승 및 이상반응 등의 위험성을 감소시킬 수 있다. 또한, 반응 시간이 상기 범위 이내인 경우, 상기 에테르화제의 반응성이 높게 유지되고 셀룰로오스 에테르의 생산성이 향상될 수 있다.
- [43] 상기 에테르화 반응이 완료되면 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르가 얻어진다. 이때, 상기 슬러리에는 에테르화 반응 생성물로 얻어지는 셀룰로오스 에테르와

물 등이 포함되어 있다.

[44] (3) 계면활성제 투입 단계

[45] 이 단계는 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입하는 단계이다.

[46] 전술한 바와 같이, 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리에는 셀룰로오스 에테르와 함께 물이 포함되어 있다. 이렇게 물이 포함되어 있는 상태의 슬러리에 계면활성제가 투입되기 때문에 교반 등의 물리적 작용이 주어질 경우, 상기 계면활성제가 물의 흐름에 따라 이동하면서 반응 생성물인 셀룰로오스 에테르 입자들의 표면에 전체적으로 균일하게 흡착될 수 있다. 즉, 슬러리 내에 포함된 물이 셀룰로오스 에테르와 계면활성제의 균질한 혼합을 도와주는 역할을 하게 되어 계면활성제의 처리효율을 향상시켜 주는 것이다. 따라서, 적은 양의 계면활성제가 투입되더라도 우수한 냉수 용해성을 갖는 셀룰로오스 에테르가 제공될 수 있다.

[47] 이 단계에서 상기 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 물이 더 투입될 수 있다. 이와 같이 물이 추가로 더 투입될 경우, 셀룰로오스 에테르와 계면활성제의 균질한 혼합이 더욱 증진될 수 있으므로 바람직하다.

[48] 한편, 상기 계면활성제의 HLB 값은 1 ~ 15인 것이 바람직하다. 여기서 HLB란, 물이나 오일(oil)에 대한 계면활성제의 친밀도를 나타내는 수치로, 상기 HLB 값이 낮을수록 소수성이 증가하여 물과의 친화력이 떨어진다. 때문에 상기 계면활성제가 셀룰로오스 에테르 표면에 흡착이 용이해져 냉수 용해성이 개선될 수 있다. 그러나, 상기 HLB 값이 1 미만이거나 15를 초과하면, 냉수 용해성 개선 효과가 다소 떨어질 우려가 있다.

[49] 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게 비이온성 계면활성제일 수 있다. 구체적으로, 상기 계면활성제는 에톡시레이티드 리니어 알코올(ethoxylated linear alcohol), 에톡시레이티드 알킬 페놀(ethoxylated alkyl phenol), 지방산 에스테르(fatty acid ester), 아민 유도체(amine derivative), 아마이드 유도체(amide derivative), 알킬폴리글루코사이드(alkylpolyglucoside), 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(ethyleneoxide-propyleneoxide copolymer)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 비이온성 계면활성제; 알킬 설페이트(alkyl sulfate), 알킬 에테르 설페이트(alkyl ether sulfate), 설페이티드 알카놀 아마이드(sulfated alkanol amide), 글리세라이드 설페이트(glyceride sulfate), 알파 올레핀 설포네이트(alpha olefin sulfonate), 리그노설포네이트(lignosulfonate), 설포 카르복실 화합물(sulfo-carboxylic compound), 알킬 포스포레드(alkyl phosphored) 및 지방산 유도체(fatty acid derivatives)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 음이온성 계면활성제; 알킬 아민(alkyl amine), 알킬 암모늄(alkyl ammonium), 알카놀 아마이드(alkanol amide), 아마이드산(amide acid) 및 4차 알킬 암모늄(quaternary alkyl

ammounium)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 양이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다.

- [50] 상기 계면활성제의 투입량은 상기 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.05 ~ 0.7중량부인 것이 바람직하다. 상기 계면활성제의 투입량이 0.05중량부 미만이면 냉수 용해성 개선 효과를 기대하기가 어렵고, 반면 0.7중량부를 초과하면 얻어지는 셀룰로오스 에테르를 건축 마감재로 사용할 경우 건축 마감재의 표면에 기포가 발생될 우려가 있어 표면 작업성이 떨어질 수 있다.

[51] (4) 세정단계

- [52] 본 발명에서는 상기 (3) 단계에 따라 상기 계면활성제가 투입된 셀룰로오스 에테르 슬러리를 세정하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 세정단계는 이 분야에 일반적으로 사용되는 반응물과 반응조건 하에서 진행될 수 있다. 예를 들면, 이 단계는 아세톤과 물의 혼합용매를 이용하여, 저농도에서 고농도 순으로 단계적으로 세척한 후 여과하는 단계를 거칠 수 있다.

- [53] 이후, 상기 세정단계를 거친 셀룰로오스 에테르는 과립단계, 건조단계, 분쇄단계 및 분급/포장단계를 거쳐 제품화될 수 있다.

- [54] 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르를 제공한다.

- [55] 이때, 상기 셀룰로오스 에테르는 알킬 셀룰로오스(alkyl cellulose), 히드록시알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl cellulose), 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl alkyl cellulose) 및 히드록시알킬 알킬알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl alkylalkyl cellulose)로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 더욱 바람직하게 상기 셀룰로오스 에테르는 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 메틸에틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [56] 또한, 본 발명은 상기 셀룰로오스 에테르를 포함하는 건축 마감재를 제공한다.

- [57] 상기 셀룰로오스 에테르 함량은 건축 마감재 총 중량대비 0.01 ~ 1.0중량%인 것이 바람직하다. 상기 셀룰로오스 에테르의 함량이 0.01중량부 미만이면 증점력과 보수력이 저하될 수 있어 바람직하지 않고, 반면 1.0 중량부를 초과하면 작업성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

- [58] 본 발명에 따라 제공된 셀룰로오스 에테르는 우수한 냉수 용해성을 나타내는바, 이를 포함하여 제조된 건축 마감재는 냉수 배합시 럼프 발생량이 적고 표면 작업성이 우수하다. 이러한 건축 마감재는 시멘트나 석고를 바인더로 하는 모르타르에 바람직하게 사용될 수 있고, 예를 들면 타일(Tile) 용도의 시멘트 모르타르, 플라스터(Plaster) 용도의 석고/시멘트 모르타르, 모노쿠치(monocouche), 모노카파(monocapa) 및 렌더(Render)와 같은 시멘트 모르타르 등과 같은 장식용 건축 마감재, 건축용 외벽재, 지붕재, 바닥재 및 방음벽 등의 토목·건축 분야에 다양하게 사용 가능하다.

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

이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[60] 실시예 1

[61] 압력 반응기에 잘게 분쇄한 펄프(셀룰로오스)(Rayonier사, Ethenier-F) 1kg, 반응용매인 디메틸에테르 1kg 및 알칼리화제인 50중량%의 농도를 갖는 소듐히드록사이드(삼전순약공업) 수용액 1.25kg을 넣고, 25°C에서 80rpm으로 60분 동안 교반하여 알칼리화된 셀룰로오스를 얻었다.

[62] 이어서, 상기 반응기에 에틸렌 옥사이드 125g과 메틸클로라이드 1kg을 투입한 후, 50°C에서 30분간 반응시킨 후 상기 반응기의 온도를 2°C/min의 속도로 90°C까지 승온시킨 다음, 60분간 에테르화 반응을 진행하였다.

[63] 이어서, 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 슬러리 탱크로 이송한 후, 상기 슬러리 탱크에 비이온성 계면활성제인 Pluronic RPE2520 (BASF) 1g과 물 7L를 투입한 후, 90°C에서 100rpm으로 1분 동안 교반하였다. 이때, 상기 비이온성 계면활성제의 HLB 값은 6이고, 상기 비이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.1중량부에 해당된다.

[64] 이어서, 상기 슬러리 탱크의 내용물을 세정기로 이송한 후, 물 5L를 사용해 단계적으로 세척 및 여과하였다.

[65] 이어서, 상기 여과를 마친 내용물을 과립기로 이송하여 과립화하고, 분쇄건조기로 이송하여 분쇄한 다음, 분급기를 사용하여 500 μ m 이하의 크기로 분급하였다. 결과로서, 셀룰로오스 에테르를 얻었다.

[66] 실시예 2

[67] 상기 비이온성 계면활성제를 5g 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 비이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.5중량부에 해당된다.

[68] 실시예 3

[69] 상기 비이온성 계면활성제를 13g 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 비이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 1.3중량부에 해당된다.

[70] 실시예 4

[71] 상기 비이온성 계면활성제 대신에 HLB값이 17인 비이온성 계면활성제 TEGO SML 20 (Evonik)를 1g 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 비이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.1중량부에 해당된다.

[72] 실시예 5

[73] 상기 비이온성 계면활성제 대신에 HLB값이 8인 음이온성 계면활성제 Abietic acid(Sigma-Aldrich)를 5g 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한

방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 음이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.5중량부에 해당된다.

[74] 실시예 6

[75] 상기 비이온성 계면활성제 대신에 HLB 값이 10인 양이온성 계면활성제인 REWOQUAT CR3099 (Evonik)를 5g 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 양이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.5중량부에 해당된다.

[76] 비교예 1

[77] 상기 실시예 1에 따라 상기 슬러리 탱크로 이송된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제와 물을 투입하지 않고 바로 세정기로 이송하였다. 이후, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 세정 및 여과를 진행하였다.

[78] 이어서, 상기 여과를 마친 상기 세정기 내의 내용물을 리본형 교반 날개가 설치된 과립기로 이송한 후, 상기 교반날개를 회전시켜 과립기 내의 내용물을 유동시켰다. 그리고, 비이온성 계면활성제인 Pluronic RPE2520 (BASF) 1g을 물 1000ml에 분산시킨 분산액을 상기 과립기 내로 분무하면서 상기 내용물을 과립화하였다. 이때, 상기 비이온성 계면활성제의 HLB 값은 6이고, 상기 비이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.1중량부에 해당된다.

[79] 이후, 건조, 분쇄 및 분급과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 수행되었으며, 결과로서 셀룰로오스 에테르를 얻었다.

[80] 비교예 2

[81] 상기 실시예 1에 따라 상기 슬러리 탱크로 이송된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제와 물을 투입하지 않고 바로 세정기로 이송하였다. 이후, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 세정, 여과, 및 과립화를 진행하여 셀룰로오스 에테르 과립을 얻었다.

[82] 상기 셀룰로오스 에테르 과립을 분쇄건조기(Combined mill)로 이송하였다. 그리고, 비이온성 계면활성제인 Pluronic RPE2520 (BASF) 5g을 물 1000ml에 분산시킨 분산액을 상기 분쇄기 내로 분무하면서 상기 셀룰로오스 에테르 과립을 분쇄하였다. 이때, 상기 계면활성제의 HLB 값은 6이고, 상기 비이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.5중량부에 해당된다.

[83] 이후, 분급과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 수행되었으며, 결과로서 셀룰로오스 에테르를 얻었다.

[84] 비교예 3

[85] 상기 비이온성 계면활성제 대신에 HLB 값이 8인 음이온성 계면활성제 Abietic acid (Sigma-Aldrich)를 5g 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 음이온성 계면활성제의

투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.5중량부에 해당된다.

[86] 비교예 4

[87] 상기 비이온성 계면활성제 대신에 HLB 값이 10인 양이온성 계면활성제인 REWOQUAT CR3099 (Evonik)를 5g 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 셀룰로오스 에테르를 제조하였다. 이때, 상기 양이온성 계면활성제의 투입량은 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.5중량부에 해당된다.

[88] < 평가방법 >

[89] 1. 냉수 용해성

[90] 상기 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르 1g을 교반 중인 상온의 물 100ml에 떨어뜨린 후, 상기 셀룰로오스 에테르가 상기 물에 완전히 녹았을 때의 시간을 측정하여 냉수 용해성을 평가하였다.

[91] 2. 럼프 발생량

[92] 먼저, 상기 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르를 이용하여 석고 모르타르를 제조하였다.

[93] 구체적으로, 유럽에서 사용 중인 무수석고 1200g, 탄산칼슘(우진케미컬, NAC600) 400g, 구연산(Sigma-aldrich) 2.7g을 건믹싱하여 건식 혼합물을 얻고, 상기 건식혼합물에 상기 셀룰로오스 에테르와 상온의 물을 투입한 후 반죽하여 석고 모르타르를 제조하였다. 이때, 상기 셀룰로오스 에테르의 투입량은 상기 건식혼합물 100중량부를 기준으로 0.2중량부이고, 상기 물의 투입량은 상기 건식혼합물 100중량부를 기준으로 70.0중량부이다.

[94] 이렇게 제조된 석고 모르타르를 단위면적(0.2m×0.4m)의 작업면에 도포했을 때 발생하는 럼프의 개수를 측정하여 럼프 발생량을 평가하였다.

[95] 3. 표면작업성

[96] 상기 평가방법 2에 따라 제조된 석고 모르타르를 단위면적(0.2m×0.4m)의 작업면에 도포하였을 때, 발생한 럼프를 제거하고 기포가 없는 균일한 표면을 만들기 위한 작업횟수를 측정하여 표면 작업성을 평가하였다.

[97] 상기와 같은 평가방법에 의해 측정된 결과를 하기의 표 1에 나타내었다. 이때, 하기의 표 1에서 처리단계 1, 2, 3은 계면활성제의 투입단계에 따라 구분한 것으로, 상기 1은 계면활성제가 슬러리 탱크에 투입된 경우, 상기 2는 계면활성제가 과립기에 투입된 경우, 그리고 상기 3은 계면활성제가 분쇄건조기에 투입된 경우를 나타낸다.

[98] [표1]

	계면활성제 종류	HL B	처리단계			계면활성제 투입량(중량부)	냉수용해성(s)	럼프발생량(개)	표면작업성(회)
			1	2	3				
실시예 1	비이온성	6	●			0.1	20	0	2
실시예 2	비이온성	6	●			0.5	15	0	2
실시예 3	비이온성	6	●			1.3	15	0	13
실시예 4	비이온성	17	●			0.1	45	2	5
실시예 5	음이온성	8	●			0.5	40	1	2
실시예 6	양이온성	10	●			0.5	40	1	3
비교예 1	비이온성	6		●		0.1	70	3	7
비교예 2	비이온성	6			●	0.5	55	3	5
비교예 3	음이온성	8		●		0.5	80	6	12
비교예 4	양이온성	10		●		0.5	70	5	10

[99] 상기 표 1을 살펴보면, 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제가 투입된 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르의 경우, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르에 비하여 냉수 용해성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[100] 예컨대, 실시예 1 및 비교예 1을 비교해보면, 계면활성제의 처리단계만 다를 뿐 종류 및 투입량은 모두 동일한데, 냉수 용해성, 럼프 발생량 및 표면 작업성은 실시예 1이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로, 실시예 2 및 비교예 2를 비교해보면, 계면활성제의 처리단계만 다를 뿐 종류 및 투입량은 모두 동일한데, 냉수 용해성, 럼프 발생량 및 표면 작업성은 실시예 2가 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다. 즉, 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제가 투입될 경우, 계면활성제의 처리효율, 즉 계면활성제의 동일 투입량 대비 냉수

용해성 등의 효과가 현저히 높아지는 것을 확인할 수 있다.

- [101] 또한, 상기 HLB값이 17인 실시예 4의 경우, 본 발명에서 제시한 바람직한 1 ~ 15의 HLB 값을 갖는 계면활성제를 사용한 실시예 1 내지 3 및 실시예 5 내지 6에 비하여 냉수용해성이 다소 떨어지는바, 상기 범위의 HLB 값을 갖는 계면활성제를 사용하는 것이 더욱 바람직한 것을 알 수 있다.
- [102] 그리고, 비이온성 계면활성제를 0.5중량부 투입한 실시예 2의 경우, 동일 함량의 양이온성 또는 음이온성 계면활성제를 투입한 실시예 5 및 6에 비하여 냉수 용해성 및 럼프 발생수의 면에서 우수한 값을 나타내는바, 계면활성제로서 비이온성 계면활성제를 사용할 경우 더욱 바람직한 것을 알 수 있다.
- [103] 동일한 HLB 값을 갖는 비이온성 계면활성제 사용하는 실시예 1 내지 3을 살펴보면, 계면활성제를 1.3중량부 투입한 실시예 3의 경우 럼프는 발생하지 않았지만, 모르타르 표면에서 기포가 발생하여 표면 작업성이 다소 떨어지는 결과는 나타내었다. 반면, 상기 계면활성제의 투입량을 본 발명에서 제시한 바람직한 계면활성제 투입량 범위인 0.05 ~ 0.7중량부 이내로 조절한 실시예 1 및 2의 경우, 럼프 발생수 및 표면 작업성 모두 우수한 결과를 나타내는바, 상기 투입량 범위로 계면활성제를 처리할 경우 더욱 바람직한 것을 알 수 있다.
- [104] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 권리범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (1) 셀룰로오스를 알칼리화제와 반응시켜 알칼리화된 셀룰로오스를 얻는 단계;
 (2) 상기 알칼리화된 셀룰로오스를 에테르화 반응시켜 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계; 및
 (3) 상기 에테르화 반응이 완료된 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 계면활성제를 투입하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 계면활성제의 친수성-친유성 평형(hydrophilic-lipophilic balance; HLB) 값이 1 ~ 15인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 계면활성제는 에톡시레이티드 리니어 알코올(ethoxylated linear alcohol), 에톡시레이티드 알킬 페놀(ethoxylated alkyl phenol), 지방산 에스테르(fatty acid ester), 아민 유도체(amine derivative), 아마이드 유도체(amide derivative), 알킬폴리글루코사이드(alkylpolyglucoside), 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(ethyleneoxide-propyleneoxide copolymer)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 비이온성 계면활성제; 알킬 설페이트(alkyl sulfate), 알킬 에테르 설페이트(alkyl ether sulfate), 설페이티드 알카놀 아마이드(sulfated alkanol amide), 글리세라이드 설페이트(glyceride sulfate), 알파 올레핀 설포네이트(alpha olefin sulfonate), 리그노설포네이트(lignosulfonate), 설포 카르복실 화합물(sulfo-carboxylic compound), 알킬 포스포레드(alkyl phosphored) 및 지방산 유도체(fatty acid derivative)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 음이온성 계면활성제; 알킬 아민(alkyl amine), 알킬 암모늄(alkyl ammonium), 알카놀 아마이드(alkanol amide), 아마이드산(amide acid) 및 4차 알킬 암모늄(quaternary alkyl ammonium)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 양이온성 계면활성제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 계면활성제의 투입량은 상기 셀룰로오스 100중량부를 기준으로 0.05 ~ 0.7중량부인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (3) 단계에서 상기 슬러리 상태의 셀룰로오스 에테르에 물이 더

- 투입되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에테르의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 에테르.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 셀룰로오스 에테르는 알킬 셀룰로오스(alkyl cellulose),
 히드록시알킬 셀룰로오스(hydroxyalkyl cellulose), 히드록시알킬 알킬
 셀룰로오스(hydroxyalkyl alkyl cellulose) 및 히드록시알킬 알킬알킬
 셀룰로오스(hydroxyalkyl alkylalkyl cellulose)로 이루어진 군에서 선택되는
 것을 특징으로 셀룰로오스 에테르.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
 상기 셀룰로오스 에테르는 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스,
 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스,
 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 메틸에틸 셀룰로오스로
 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에테르.
- [청구항 10] 제7항에 따른 셀룰로오스 에테르를 포함하는 건축 마감재.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
 상기 셀룰로오스 에테르의 함량은 건축 마감재 총 중량대비 0.01 ~
 1.0중량%인 것을 특징을 하는 건축 마감재.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/006573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 11/00(2006.01)i, C08B 1/08(2006.01)i, C08B 11/02(2006.01)i, C08B 11/08(2006.01)i, C08L 1/28(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; C08L 1/26; C08J 3/205; C08B 11/08; C08J 3/03; C08B 11/193; C08B 1/08; C08B 11/02; C08L 1/28

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: cellulose ether, alkali, surfactant, cold water solubility, construction, finishing materials

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0782644 B1 (CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH.) 06 December 2007 See claim 1; table 1; paragraph [13].	1-9
Y		10-11
Y	KR 10-2013-0067748 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 25 June 2013 See claims 1 and 7; paragraph [0043].	10-11
Y	KR 10-2006-0051803 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 May 2006 See paragraphs [12] and [13].	10-11
Y	KR 10-2009-0054212 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 29 May 2009 See paragraphs [2] and [3].	10-11
Y	JP 01-144401 A (AQUALON CO.) 06 June 1989 See page 2, left column, lines 14-15, and page 4, left column, lines 15-18.	10-11



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

17 OCTOBER 2017 (17.10.2017)

Date of mailing of the international search report

17 OCTOBER 2017 (17.10.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/006573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0782644 B1	06/12/2007	EP 1278779 A1	29/01/2003
		EP 1278779 B1	29/06/2005
		JP 2003-530466 A	14/10/2003
		JP 5237518 B2	17/07/2013
		US 2004-0110942 A1	10/06/2004
		US 7361753 B2	22/04/2008
		WO 01-77183 A1	18/10/2001
KR 10-2013-0067748 A	25/06/2013	NONE	
KR 10-2006-0051803 A	19/05/2006	CN 1814656 A	09/08/2006
		CN 1814656 B	21/12/2011
		EP 1642922 A1	05/04/2006
		EP 1642922 B1	09/11/2011
		EP 1642922 B2	25/02/2015
		JP 2006-124661 A	18/05/2006
		US 2006-0069193 A1	30/03/2006
		US 7452928 B2	18/11/2008
KR 10-2009-0054212 A	29/05/2009	NONE	
JP 01-144401 A	06/06/1989	AU 1776688 A	22/12/1988
		AU 593994 B2	22/02/1990
		BR 8802986 A	10/01/1989
		CA 1304356 C	30/06/1992
		CN 1030590 A	25/01/1989
		CN 1030590 C	04/12/1991
		EP 0295628 A2	21/12/1988
		EP 0295628 A3	31/05/1989
		EP 0295628 B1	06/09/1995
		JP 02584830 B2	26/02/1997
		KR 10-1997-0004050 B1	24/03/1997
		NO 169967 B	18/05/1992
		NO 169967 C	26/08/1992
		NO 882642 A	19/12/1988
		NO 882642 D0	15/06/1988
		US 4845207 A	04/07/1989
		US 4939192 A	03/07/1990

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08B 11/00(2006.01)i, C08B 1/08(2006.01)i, C08B 11/02(2006.01)i, C08B 11/08(2006.01)i, C08L 1/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08B 11/00; C08L 1/26; C08J 3/205; C08B 11/08; C08J 3/03; C08B 11/193; C08B 1/08; C08B 11/02; C08L 1/28

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, 알칼리, 계면활성제, 냉수 용해성, 건축, 마감재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0782644 B1 (클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하) 2007.12.06 청구항 1; 표 1; 단락 [13] 참조.	1-9
Y		10-11
Y	KR 10-2013-0067748 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.06.25 청구항 1 및 7; 단락 [0043] 참조.	10-11
Y	KR 10-2006-0051803 A (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2006.05.19 단락 [12] 및 [13] 참조.	10-11
Y	KR 10-2009-0054212 A (삼성정밀화학 주식회사) 2009.05.29 단락 [2] 및 [3] 참조.	10-11
Y	JP 01-144401 A (아쿠아론 컴퍼니) 1989.06.06 페이지 2, 좌측 칼럼, 라인 14-15, 및 페이지 4, 좌측 칼럼, 라인 15-18 참조.	10-11

☐ 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

2017년 10월 17일 (17.10.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 10월 17일 (17.10.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0782644 B1	2007/12/06	EP 1278779 A1 EP 1278779 B1 JP 2003-530466 A JP 5237518 B2 US 2004-0110942 A1 US 7361753 B2 WO 01-77183 A1	2003/01/29 2005/06/29 2003/10/14 2013/07/17 2004/06/10 2008/04/22 2001/10/18
KR 10-2013-0067748 A	2013/06/25	없음	
KR 10-2006-0051803 A	2006/05/19	CN 1814656 A CN 1814656 B EP 1642922 A1 EP 1642922 B1 EP 1642922 B2 JP 2006-124661 A US 2006-0069193 A1 US 7452928 B2	2006/08/09 2011/12/21 2006/04/05 2011/11/09 2015/02/25 2006/05/18 2006/03/30 2008/11/18
KR 10-2009-0054212 A	2009/05/29	없음	
JP 01-144401 A	1989/06/06	AU 1776688 A AU 593994 B2 BR 8802986 A CA 1304356 C CN 1030590 A CN 1030590 C EP 0295628 A2 EP 0295628 A3 EP 0295628 B1 JP 02584830 B2 KR 10-1997-0004050 B1 NO 169967 B NO 169967 C NO 882642 A NO 882642 D0 US 4845207 A US 4939192 A	1988/12/22 1990/02/22 1989/01/10 1992/06/30 1989/01/25 1991/12/04 1988/12/21 1989/05/31 1995/09/06 1997/02/26 1997/03/24 1992/05/18 1992/08/26 1988/12/19 1988/06/15 1989/07/04 1990/07/03