(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 25 일 (25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/194319 A1

(51) 국제특허분류:
*C10L 5/08* (2006.01) *C10L 5/28* (2006.01)
*C10L 5/44* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004329

(22) 국제출원일: 2018 년 4 월 13 일 (13.04.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0048979 2017 년 4 월 17 일 (17.04.2017) KR

(71) 출원인: **충남대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY)** [KR/KR]; 34134 대전시 유성구 대학로 99, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **성용주 (SUNG, Yong Joo)**; 34134 대전시 유성구 대학로 99 충남대학교 환경소재공학과, Daejeon (KR). **김동섭 (KIM, Dong-Seop)**; 34164 대전시 유성구 장대로71번길 34, 108동 104호, Daejeon (KR).

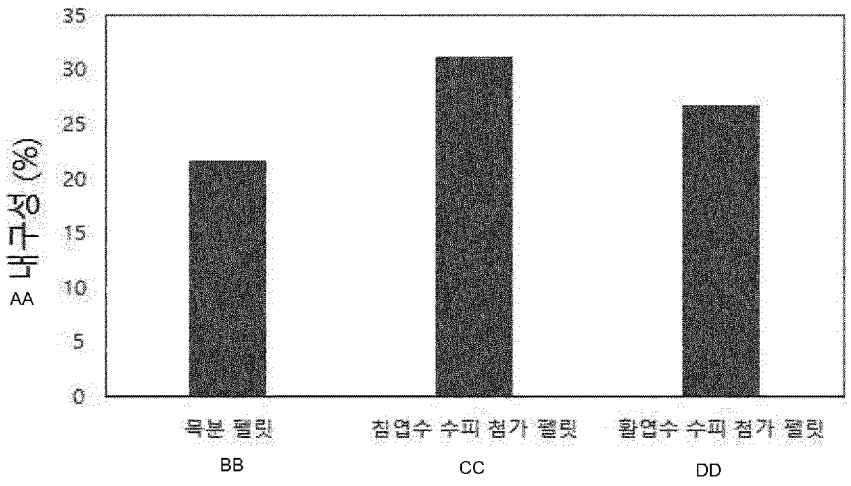
(74) 대리인: **최규환 (CHOI, Kyu Whan)**; 35209 대전시 서구 한밭대로 745, 12층 그린국제특허법률사무소, Daejeon (KR).

(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 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,

(54) **Title:** ORGANIC HIGH-DENSITY MATERIAL HAVING EXCELLENT MOISTURE RESISTANCE AND DURABILITY, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭:** 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재 및 이의 제조방법




AA ... Durability (%)
BB ... Wood flour pellet
CC ... Conifer bark-added pellet
DD ... Broad-leaved tree bark-added pellet

(57) **Abstract:** The present invention relates to: an organic high-density material having excellent moisture resistance and durability, and produced by immersing pellets in oil or heat treating the surface of the pellets, the pellets being obtained by mixing wood flour or organic waste material with one or more selected from the group consisting of tree bark, alkyl ketene dimer (AKD), rosin, lignosulfonate, starch, a calcium preparation, silicon dioxide, and sodium silicate, and then extrusion molding; and a method for producing the organic high-density material.

(57) **요약서:** 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/194319 A1

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))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

# 명세서

# 발명의 명칭: 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재 및 이의 제조방법

## 기술분야

[1] 본 발명은 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

## 배경기술

[2] 일반적으로 펠릿과 같은 고밀도 제재는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 기타 추출물로 구성된 리그노셀룰로오스성 원료를 사용하여 제조되어진다. 이러한 리그노셀룰로오스성 물질은 펠릿 성형시 발생하는 120~170℃의 마찰열에 의해 열가소성을 갖는 리그닌이 열가소화되어 접착제의 역할을 수행하며, 셀룰로오스 등의 섬유질이 수분 및 열에 의해 연화되면서 고밀도의 펠릿으로써 성형된다. 이러한 일반적인 유기성 펠릿은 친수성을 갖는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 성분으로 인해 흡습성을 지니고, 공기 중의 수분 등 다양한 경로로의 수분노출 시 고밀화된 펠릿 내의 섬유질이 수분팽창을 야기하여 펠릿 구조가 파괴되고, 물리적 특성이 저하되는 단점이 있다. 때문에 고밀도 소재로써 수분 노출이 우려되는 환경에서의 적용이 어려울 뿐만 아니라, 높은 흡습성을 갖는 목재 펠릿은 높은 수분함유량에 의해 급격한 발열량 저하 등 여러 문제를 야기하기 때문에 고체연료 분야에서도 펠릿 등급을 결정하는 큰 요인으로서 작용한다.

[3] 본 발명에서 구현하고자 하는 고밀도의 제재는 유기물의 고열압 공정을 통해 고밀도로 제조되는 펠릿 또는 유사 구조체, 제재로 분류되며, 특히 펠릿은 열병합 발전을 위한 바이오매스의 고형연료를 제조하는 것을 주된 목적으로 생산되고 있다. 이러한 펠릿형태의 제재는 부피가 큰 고체원료의 운반용이성, 저장용이성을 증대시키기 때문에 널리 활용되고 있는 기술이다. 현재 보일러용 에너지 연료로 많은 개발이 이루어지고 있는 목재 펠릿, 바이오매스 펠릿 등의 경우 대체로 펠릿의 제조원료가 목분, 톱밥, 옥수수대 등의 유기성 원료를 기반으로 하기 때문에 친수성기를 다량 포함하여 수분에 대해 구조 변형이나 강도 저하 등의 취약한 단점이 있다. 이러한 단점은 수분에 노출되는 상황에서 펠릿 구조를 유지하기 어렵기 때문에 연료가 아닌 다른 용도의 적용이 어려운 단점이 있다.

[4] 한국등록특허 제1533924호에는 폐목재의 재활용을 통한 우드펠릿의 제조방법이 개시되어 있고, 한국등록특허 제1007651호에는 목질원료 및 목재를 이용한 연료용 펠릿의 제조방법이 개시되어 있으나, 본 발명의 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재와는 상이하다.

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[5] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명의 목적은 목분 또는 유기성 폐기물의 고가치 활용도 부여를 위한 고밀도 제재를 제조하기 위해, 목분 또는 유기성 폐기물에 다양한 기능성 첨가제를 혼합하여 성형한 펠릿에 오일 함침 또는 열처리와 같은 추가적인 표면 처리를 하여 내구성 및 수분 저항성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공하는 데 있다.

## 과제 해결 수단

[6] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[7] 또한, 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물을 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[8] 또한, 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD, 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[9] 또한, 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD, 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법을 제공한다.

[10] 또한, 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물을 압출 성형하여 제조한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법을 제공한다.

[11] 또한, 본 발명은 (a) 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD, 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하여 펠릿을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계의 제조된 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법을 제공한다.

[12] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

## 발명의 효과

[13] 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물의 유기물을 기반으로 한 내구성 및 수분 저항성이 높은 기능성 고밀도 소재를 개발하였다. 본 발명의 유기성 고밀도 제재는 수분저항 특성을 증대하고 강화하기 위한 다양한 방법들을 고안하였으며, 특히, 경화특성을 갖는 첨가제와 소수성을 갖는 첨가제 등의 적용과 오일 함침 또는 표면열처리 등의 기술을 개발함으로써 다양한 분야로 적용이 가능한 수분 저항성이 강화된 유기성 고밀도 제재를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재는 인공토양, 황폐지, 매립지 등의 토양개량을 위해 적용되는 경우 수분에 대한 저항성으로 토양 내부에 일정부분 공극성을 부여할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 목분 펠릿, 침엽수 수피 첨가 펠릿 및 활엽수 수피 첨가 펠릿을 수분에 함침 30분 후 펠릿의 내구성(%)을 비교한 그래프이다.

[15] 도 2는 목분 펠릿, 침엽수 수피 첨가 펠릿 및 활엽수 수피 첨가 펠릿을 수분에 함침 시간에 따른 성상 변화를 비교한 사진이다.

[16] 도 3은 목분 펠릿(Control), 목분에 AKD 첨가 펠릿(AKD), 목분에 로진 첨가 펠릿(로진), 목분에 리그노설포네이트 첨가 펠릿(리그노설포네이트), 목분에 산화전분 첨가 펠릿(산화전분)의 내구성(%)을 비교한 그래프이다.

[17] 도 4는 목분 펠릿(Control), 목분에 AKD 첨가 펠릿(AKD), 목분에 로진 첨가 펠릿(로진), 목분에 리그노설포네이트 첨가 펠릿(리그노설포네이트), 목분에 산화전분 첨가 펠릿(산화전분)의 수분 함침 시간에 따른 내구성(%) 변화를 비교한 그래프로, (A)는 함침 10분 후, (B)는 함침 20분 후의 결과이다. x: 구조 파괴.

[18] 도 5는 표면 열처리 조건에 따른 펠릿의 수축률(%)을 비교한 그래프이다.

[19] 도 6은 표면 열처리 조건에 따른 펠릿의 내구성(%)을 비교한 그래프이다.

[20] 도 7은 표면 열처리 조건을 달리하여 제조된 펠릿의 수분 함침 시간에 따른 내구성(%) 변화를 비교한 그래프이다.

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[21] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[22] 본 발명은 또한, 목분 또는 유기성 폐기물을 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[23] 본 발명은 또한, 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD, 로진,

리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[24] 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 유기성 폐기물은 농산부산물, 제지슬러지, 식품폐기물, 임지부산물 및 축산분뇨로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 농산부산물은 옥수수대, 유박, 왕겨, 쌀겨, 볏짚, 오일팜 열매송이 부산물(Empty Fruit Bunch), 오일팜, 오일박일 수 있고, 식품폐기물은 두부박, 커피박, 굴 패각일 수 있고, 상기 임지부산물은 나무로부터 피톤치드를 추출하고 남은 잔사, 부식 낙엽일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[25] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 수피는 활엽수 수피 또는 침엽수 수피일 수 있는데, 상기 수피와 목분 또는 유기성 폐기물을 40~60:40~60 중량비율로 혼합하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 50:50 중량비율로 혼합하여 제조할 수 있는데, 상기 수피가 첨가된 고밀도 제재는 수분 저항성 및 내구성이 우수하였다.

[26] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 AKD(Alkyl Ketene Dimer)는 인쇄용지, 포장용지 등 다양한 지류 제품 등에 적용되어온 친수성을 갖는 유기물의 하이드록실기와 공유결합을 하여 표면에 소수성을 부여하는 기능성 첨가제로서 적용 후 100℃ 이상의 열이 가해지면 표면에 넓게 퍼지면서 소수성 발현 효과가 더욱 좋아지는 특징을 가지고 있으며, 목분 또는 유기성 폐기물 중량대비 2~4%, 바람직하게는 3% 첨가할 수 있다.

[27] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 로진은 식물성 추출물로 목분 또는 유기성 폐기물 중량대비 2~4%, 바람직하게는 3% 첨가할 수 있다. 상기 로진의 첨가로 고밀도 제재의 내구성과 수분 저항성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히, 오랫동안 수분에 노출되는 경우에도 형태를 지속적으로 유지할 수 있게 됨에 따라, 외부환경이 노출되거나 수분이 많은 토양 속에서도 일정한 공극성과 구조를 일정기간 동안 유지할 수 있다.

[28] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 리그노설포네이트는 고밀도 제재의 강도를 증대하는 접착제 역할을 수행하며, 목분 또는 유기성 폐기물 중량대비 2~4%, 바람직하게는 3% 첨가할 수 있다.

[29] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 전분은 식물성 전분질 또는 산화 전분(전분 접착제)일 수 있는데, 상기 전분의 첨가로 고밀도 제재의 내구성과 수분 저항성을 더욱 향상시키는 것을 특징으로 한다. 상기 전분은 목분 또는 유기성 폐기물 중량대비 1~3% 첨가할 수 있다.

[30] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 칼슘제재는 바람직하게는 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘($CaCO_3$)일 수 있는데, 고밀도 제재 제조 시 상기 칼슘제재의 첨가로 펠릿의 열압 성형 시 증발되는 수분과 반응하여 경화되는

성질에 의해 강도 및 수분 풀림 저항을 증대시킬 수 있었다.

[31] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 목분 또는 유기성 폐기물에 무기물을 포함하는 기본원료 조성에 알칼리금속염을 첨가하여 펠릿 성형 시 발생하는 열과 수분으로 인해 무기경화 반응을 유도함으로써 무기경화 결합을 형성하여 수분저항성이 높은 펠릿으로써 제조할 수 있다. 상기 무기물은 탄산칼슘 또는 이산화규소일 수 있고, 상기 알칼리금속염은 산화칼슘 또는 규산나트륨일 수 있다. 목분 또는 유기성 폐기물과 상기 무기물은 70~90:10~30 중량비율로 혼합하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 80:20 중량비율로 혼합하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 알칼리금속염은 기본원료 조성 중량대비 2~4% 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 3% 첨가할 수 있다.

[32] 또한, 상기 목분 또는 유기성 폐기물에 무기물을 포함하는 기본원료 조성에 알칼리금속염을 첨가하여 펠릿 성형 시 알칼리염을 추가적으로 첨가한 후 펠릿으로 성형할 수 있다. 구체적으로 기본원료 조성에 알칼리염을 1~5% 첨가하고, 함수율을 40~60%로 조절한 후 2~4시간 동안 반응시켜 가수분해된 기본원료 조성에 알칼리금속염을 첨가하여 펠릿으로 제조할 수 있는데, 이는 알칼리 활성화 처리를 통해 무기반응(중축합반응)이 발생할 수 있는 알콕시드의 함량이 증대됨으로써 보다 많은 무기 경화반응이 발생하여 수분 저항성을 더욱 증진시킬 수 있었다.

[33] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 오일 함침은 바람직하게는 15~25℃의 오일에 30초~7분 동안 함침할 수 있으며, 이후 90~110℃의 온도 조건에서 2~5시간 동안 건조처리할 수 있다. 제조된 펠릿을 상기와 같은 조건으로 상온의 오일에 함침하여 펠릿의 수분 저항성 증대 및 강도적 특성을 더욱 개선시킬 수 있었다.

[34] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 오일 함침은 함침 후의 건조 조건을 변화시켜 펠릿의 내구성과 수분 저항성을 더욱 개선시킬 수 있었다. 변화된 건조 조건은 110~290℃의 온도 조건에서 30초 내지 3분 동안 열처리 건조한 것으로, 이 경우 펠릿 내 잔존 오일의 함량이 낮아지며, 90~110℃의 온도 조건에서 2~5시간 동안 건조처리한 경우보다 내구성 및 수분 저항성이 더욱 증가되었다.

[35] 또한, 본 발명의 유기성 고밀도 제재에서, 상기 표면열처리는 바람직하게는 270~330℃에서 3~15분간 열처리할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 300℃에서 10분간 열처리할 수 있다. 상기와 같이 제조된 펠릿을 일정한 열처리를 통해 표면구조를 변화시킴으로써 수분 저항성 및 표면 공극성을 부여할 수 있는데, 상기와 같은 조건에서 열처리에 의해 펠릿의 강도 저하 없이 수분 저항성을 증대시킬 수 있었고, 펠릿 표면의 친수성기인 OH기가 물과 이산화탄소로 연소되기 직전에 주변 친수성기 간에 결합함으로써 표면 친수성이 사라지고 표면의 휘발성 성분들이 발산함에 따라 미세공극 등이 발생하게 된다. 그러나 열처리 조건이 상기 범위를 초과할 경우 열분해되어 펠릿의 강도가 크게

감소하는 문제점이 있고, 열처리 조건이 상기 범위 미만일 경우 수분 저항성 증대 효과가 미미한 문제점이 있다.

[36] 이렇게 수분 저항성을 가지는 유기성 고밀도 제재의 적용분야는 황폐지나 인공조경지 등의 표면덮개로의 활용이 가능하며, 복구지나 황폐지, 광산용지 등의 토양개량소재, 인공토양의 공극성 부여 등을 위한 소재 등으로 적용이 가능하다. 특히, 구조의 형태나 크기를 다양하게 조절함으로써 이송과 보관이 용이하며 적용시 정량을 투입할 수 있으며 외부에 노출되어 비가 오는 경우에도 수분 저항성을 가짐에 따라 일정형태를 유지할 수 있고, 3개월에서 1년 정도 후에는 부서지고 생분해됨에 따라 적용 후 수거나 폐기 등의 문제가 발생하지 않는 장점을 가지고 있다.

[37] 본 발명은 또한, 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법을 제공한다.

[38] 본 발명은 또한, 목분 또는 유기성 폐기물을 압출 성형하여 제조한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법한다.

[39] 본 발명은 또한,

[40] (a) 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하여 펠릿을 제조하는 단계; 및

[41] (b) 상기 (a)단계의 제조한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법을 제공한다.

[42] 본 발명의 유기성 고밀도 제재의 제조방법은, 보다 구체적으로는

[43] (a) 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD, 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하여 펠릿을 제조하는 단계; 및

[44] (b) 상기 (a)단계의 제조한 펠릿을 15~25℃의 오일에 30초~7분 동안 함침하거나 (a)단계의 제조한 펠릿을 270~330℃에서 3~15분간 표면열처리하는 단계를 포함할 수 있으며,

[45] 더욱 구체적으로는

[46] (a) 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD, 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하여 펠릿을 제조하는 단계; 및

[47] (b) 상기 (a)단계의 제조한 펠릿을 20℃의 오일에 1~5분 동안 함침하거나 또는

(a)단계의 제조한 펠릿을 300℃에서 10분간 표면열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[48] 본 발명의 상기 (b) 단계의 오일 함침은 오일 함침한 펠릿을 110~290℃의 온도 조건에서 30초 내지 3분 동안 열처리 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[49] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재를 제공한다.

[50]

[51] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[52]

[53] **1. 유기성 고밀도 제재 제조**

[54] 목분에 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형하여 고밀도 제재(펠릿)을 제조하고 일정 크기로 절단하였다. 또한, 제조된 펠릿을 오일(대두유)에 함침한 후, 100±5℃의 건조기로 3시간 건조하였다. 또는, 제조된 펠릿을 고온에서 열처리와 같은 추가적인 표면 처리하여 고밀도 제재를 제조하였다.

[55]

[56] **2. 내구성 측정**

[57] 원료에 따른 내구성(Durability)은 300 rpm의 진동을 가했을 때 분리되어 나온 미세분을 제외한 펠릿의 무게를 측정하였다. 즉, 내구성 % 값이 높게 나타날수록 내구성이 높고 수분 저항성도 높은 것을 나타낸다.

[58] 내구성(Durability, %) = (진동을 가한 후 펠릿의 건조 중량(g)/펠릿 건조 중량(g)) × 100

[59]

[60] **실시예 1: 원료배합에 따른 펠릿 특성 분석**

[61] (1) 배합원료의 성분 특성에 따른 적용 가능성 분석

[62] 원료의 성분조성에 따라 제조 펠릿의 수분저항성에 큰 영향을 미친다. 목분의 경우 55-75%의 친수성기를 갖는 홀로셀룰로오스(holocellulose)로 구성되어 대체적으로 친수성의 펠릿이 제조됨에 따라 수분에 의해 강도적, 형태 유지력이 저하되는 경향을 나타낸다. 이를 보완하기 위하여, 리그닌, 왁스, 지방성분의 함량이 높은 수피를 첨가함으로써 리그닌에 의한 결합강도 증대와 원료 내 천연 소수성 성분에 의한 수분저항성이 기대된다.

[63] [표1]

원료의 화학성분 조성(%)

| 구분 | | 온수추출물 | 알코올벤젠 | 홀로셀룰로오스 | 리그닌 | 회분 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 목분 | 침엽수 | 1-2 | 0.5-1 | 55-75 | 25-35 | 1-3 |
| | 활엽수 | 1-4 | 1-2 | 55-75 | 15-25 | 1-3 |
| 수피 | 침엽수 | 4-7 | 2-3 | 40-55 | 35-45 | 4-10 |
| | 활엽수 | 5-7 | 1-4 | 47-57 | 36-39 | 4-10 |

[64] (2) 원료 배합에 따른 제조 펠릿의 수분함침 시 내구성 변화

[65] 목분 100% 펠릿과 목분과 수피를 1:1 중량비율로 혼합하여 제조된 펠릿을 수분에 함침하여 30분 후 내구성 변화를 도 1에 나타내었다. 목분 100% 펠릿과 목분 및 수피를 포함하는 펠릿의 경우 30분 수분노출에 의해 내구성이 감소하였으나, 목분 100% 펠릿에 비해 목분 및 수피를 포함하는 펠릿이 내구성을 더 유지하는 것으로 나타났다.

[66]

[67] (3) 원료 배합에 따른 펠릿의 수분함침에 따른 성상 변화

[68] 제조된 펠릿의 수분 함침 시간에 따른 내구성 변화는 도 2에 나타내었다. 목분 펠릿의 경우, 함침 6시간 이후 구조가 팽윤되어 수분저항성이 낮은 결과를 나타내었으나, 침엽수 및 활엽수 수피를 첨가하여 펠릿을 제조하였을 때 6시간 이후에도 펠릿 형태를 다소 유지하는 성상을 나타내었다. 이는 펠릿을 구성하는 수피가 높은 리그닌을 포함하여 자체적으로 소수성을 띄어 수분에 팽윤되지 않아 구조 형태를 유지하는 것으로 판단되며, 펠릿 원료를 수피로 조성할 경우 수분저항성을 증대할 수 있을 것으로 관찰되었다.

[69]

[70] **실시예 2: 기능성 제재 적용을 통한 펠릿의 수분저항성 부여기술**

[71] 목분을 기본원료로 하여 원료대비 기능성 제재를 혼합 및 교반하여 원료를 조성하고 펠릿을 제조하였다(표 2). 송진에서 테레빈유를 증류 제거하여 얻어지는 고무로진은 70~80℃에서 연화되며, 120~130℃에서 용해되어 펠릿 성형시 연화 및 용해되고 펠릿형태 형성 이후 각 표면에 고착화되어 펠릿에 소수성 부여 및 강도를 개선하는 효과를 갖는다. 또한, AKD(Alkyl ketene dimer)는 친수성을 갖는 유기물의 하이드록실기와 공유결합을 통해 친수성을 제거하고 강성을 증대시키며 유연성을 저해하지 않는 첨가제로써 적용된다. 에멀젼 상태의 AKD는 80℃ 이상의 조건에서 친수성기와 반응하기 때문에 펠릿 성형시 발생하는 120℃ 이상의 열에 의하여 펠릿 원료와 강하게 결합하여 소수성 표면개질 효과를 기대할 수 있다. 리그노설포네이트는 설파이트 증해 등에 의해 섬유질 원료 중의 리그닌과 증해액 중의 중아황산이온 및 아황산과의 반응에

의해 생성되는 리그닌 유도체로써, 용해 상태에서는 친수성을 지니기 때문에 리그노셀룰로오스성 원료와 쉽게 결합하며, 점결력이 강하여 펠릿의 강도부여 및 펠릿화 시 원료의 유연성을 증대함으로써 조업성을 증대하는 효과를 지닌다. 뿐만 아니라 열가소 후 냉각에 의해 경화되어 소수성을 띔으로써 소수성 부여 및 공정개선을 위한 첨가제로서 적용된다.

[72] [표2]

기능성 제재를 혼합한 펠릿 제조

| 구분 | 원료 | 첨가제 | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | AKD | 로진 | 리그노설포네이트 | 산화전분 |
| Control | 목분 100 | 미첨가 | | | |
| AKD | | 3% | | | |
| 로진 | | | 3% | | |
| 리그노설포네이트 | | | | 3% | |
| 산화전분 | | | | | 3% |

[73] 수분저항성 부여를 위한 첨가제를 적용하여 펠릿을 제조한 결과, 로진, 리그노설포네이트, 산화전분, AKD를 첨가한 펠릿은 무첨가 펠릿(Control)에 비해 강도개선을 위한 바인더의 역할을 수행함으로써 내구성이 보다 증대되는 경향을 나타내었다(도 3).

[74] 각 첨가제를 적용한 펠릿의 수분함침 시 내구성 변화를 측정한 결과, AKD 및 로진 첨가 펠릿은 유사한 수준에서 수분저항성 증대 효과를 나타냈으며, 리그노설포네이트 첨가 펠릿의 경우 가장 높은 수분저항성을 나타내었다. 또한, 산화전분 첨가 펠릿은 내구성 증진을 위한 바인더로써의 효과는 우수하지만 수분저항성 부여 효과는 리그노설포네이트 첨가 펠릿에 비해 낮은 수분저항성을 나타내었다. 결과적으로, 리그노설포네이트 적용을 통해 수분에 의한 내구성 변화를 약 20~30% 가량 개선할 수 있을 것으로 기대된다(도 4).

[75]

[76] **실시예 3: 무기경화 결합 기술 적용에 따른 제조된 펠릿의 수분저항성 특성 평가**

[77] (1) 무기경화제 단순첨가에 따른 펠릿의 수분저항성 평가

[78] 펠릿의 구조를 형성하는 결합을 무기경화를 통한 수분 난분해성 결합으로 구성함으로써 수분저항성이 높은 펠릿으로써 제조할 수 있다. 특히, 칼슘염(규산칼슘, 반수석고, 산화칼슘, 제지슬러지 등)이 물과 반응하여 열을 발생하고 수화반응에 의해 굳어지는 성질을 이용하는 칼슘경화 특성은

시멘트에 의한 콘크리트 등 강한 무기경화에 활용되는 기술로써 펠릿에 적용시 고밀도, 고 수분저항성의 펠릿으로의 제조가 가능하다. 또한 규소계 경화는 이산화규소와 같은 무기물과 규산나트륨의 첨가로 인한 가수분해에 의해 타 무기물 입자와 가교결합을 형성하여 강하게 경화되는 특성을 지녀 추가적인 무기물과 규산나트륨 경화제를 적용하여 수분 난분해성 결합을 유도하여 수분저항성이 개선된 펠릿으로 제조할 수 있다.

[79] 본 발명에서는 목분과 추가적인 무기성 원료(칼슘 - 탄산칼슘, 규소-왕겨재(이산화규소, $SiO_2$))를 혼합하고, 경화특성을 발현하기 위한 첨가제를 적용하여 펠릿을 제조하였으며(표 3), 제조 시 무기첨가물에 의한 펠릿 성형 마찰열의 변화를 성형기 표면에 온도센서를 부착하여 측정하였다. 제조된 펠릿의 내구성 및 각 펠릿을 수분에 10, 20, 30분간 함침 후 내구성을 측정하여 수분저항성(수분노출에 따른 내구성) 개선효과를 분석하였다.

[80] [표3]

무기경화제 첨가 펠릿의 원료 조성 조건

| 구분 | 원료 | | 첨가제 |
|---|---|---|---|
| | 주원료 | 부원료 | |
| 목분 펠릿 | 목분 100 | - | - |
| 칼슘바인더 펠릿 #1 | 목분 80 | 탄산칼슘 20 | 수산화칼슘 3% |
| 칼슘바인더 펠릿 #2 | 목분 70 | 탄산칼슘 30 | 수산화칼슘 10% |
| 규소바인더 펠릿 #1 | 목분 80 | 왕겨재 20 | 규산나트륨 3% |
| 규소바인더 펠릿 #2 | 목분 70 | 왕겨재 30 | 규산나트륨 10% |

[81] [표4]

무기경화 펠릿의 종류에 따른 내구성 및 수분저항성 변화

| 구분 | 내구성 | 수분저항성(수분노출에 따른 내구성) | | | 마찰열 변화(℃) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 10분 | 20분 | 30분 | |
| 목분 펠릿 | 98.0 | 46.5 | 구조 파괴 | 구조 파괴 | 145-160 |
| 칼슘바인더 펠릿 #1 | 99.7 | 59.5 | 38.4 | 25.6 | 155-175 |
| 칼슘바인더 펠릿 #2 | 96.3 | 63.2 | 43.7 | 33 | 180-185 |
| 규소바인더 펠릿 #1 | 99.4 | 60.8 | 45.6 | 31.5 | 170-180 |
| 규소바인더 펠릿 #2 | 93.8 | 71.1 | 53.5 | 39.3 | 190-200 |

[82] 표 4의 결과와 같이, 각 펠릿의 내구성은 칼슘바인더 펠릿 #1 및 규소바인더 펠릿 #1은 내구성이 보다 증대되었으나, 칼슘바인더 펠릿 #2 및 규소바인더 펠릿라는 목분 펠릿보다 내구성이 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 과도적용된 무기물의 첨가에 의해 원료간 마찰 및 펠릿 제조시 펠릿성형구를 통과하는 마찰열이 크게 발생하고, 이에 따라 펠릿 성형온도가 증가함에 따라 다량의 미분이 발생함에 따른 결과로 예측되었다. 이러한 현상은 펠릿 성형 장비의 마모에도 영향을 미치기 때문에 조업적성과 장비 수명을 고려할 때, 무기성 원료는 주원료의 20% 이내의 함량으로 적용되어야 할 것으로 판단되었다. 수분저항성 개선효과는 모든 무기경화 펠릿이 수분노출 30분 이후에도 최소 25% 이상의 내구성을 나타내어 수분 난분해성의 무기결합을 형성함으로써 수분저항성을 증대하는 것으로 확인되었다.

[83]

[84] (2) 무기경화 유도(알칼리 활성) 전처리에 따른 수분저항성 평가

[85] 금속알콕시드(M(OR)n, M: 금속, R:알킬기), 또는 금속염의 출발원료로부터 비정질 세라믹스, 결정화 유리, 세라믹스와 같은 무기재료를 저온에서 합성가능한 새로운 방법인 졸겔(sol-gel)법의 원리를 적용하여, 규소경화반응을 촉진가능한 방안을 고안하고자 하였다.

[86] 본 발명에서는 원료 내에 규산염물질인 왕겨재를 혼합한 후, 수산화나트륨(NaOH)과 같은 알칼리를 적용하여 50%의 함수율 조건에서 3시간 동안 교반 및 반응함으로써 졸 형태의 규산염을 용출하도록 유도하였다. 또한 추가적으로 규산나트륨을 첨가함으로써, 단순하게 규산나트륨을 첨가하는

방법보다 풍부한 규산염을 지닌 원료로 조성하여 펠릿을 제조하였으며 보다 강한 규소경화결합을 유도하였다.

[87] [표5]

무기경화 유도 전처리 펠릿의 원료 조성 조건

| 구분 | 원료 | | 첨가제 | 알칼리 활성처리 |
|---|---|---|---|---|
| | 주원료 | 부원료 | | |
| 목분 펠릿 | 목분 100 | - | - | - |
| 규소바인더 펠릿 #1 | 목분 80 | 왕겨재 20 | 규산나트륨 3% | 미처리 |
| 규소경화 유도 펠릿 | 목분 80 | 왕겨재 20 | 규산나트륨 3% | 원료대비 수산화나트륨 3% 첨가,함수율 50% 조절,3시간 교반 반응 |

[88] [표6]

무기경화 알칼리 활성처리 유무에 따른 펠릿의 내구성 및 수분저항성 변화

| 구분 | 내구성 | 수분저항성 (수분노출에 따른 내구성) | | | 마찰열 변화(℃) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 10분 | 20분 | 30분 | |
| 목분 펠릿 | 98.0 | 46.5 | 구조 파괴 | 구조 파괴 | 145-160 |
| 규소바인더 펠릿 #1 | 99.4 | 60.8 | 45.6 | 31.5 | 170-180 |
| 규소경화 유도 펠릿 | 99.5 | 80.4 | 63.7 | 49.6 | 160-170 |

[89] 알칼리 활성처리를 통한 규소경화 유도 펠릿의 경우 기존의 단순 규소경화제 첨가 펠릿에 비해 수분저항성이 보다 증대되는 경향을 나타내었다(표 6). 이는 알칼리활성화 처리를 통해 무기반응(중축합반응)이 발생되어질 수 있는 알콕시드의 함량이 증대됨으로써 보다 많은 무기경화반응이 발생한 결과로 판단되었다. 뿐만 아니라 높은 함수비 조성과 무기물 입자를 용해하는 알칼리 활성처리에 의해 보다 유연한 원료가 조성되어 마찰열이 일반 목분펠릿과 유사한 정도로 발생하여, 장비의 마모와 펠릿의 내구성 저하가 거의 발생하지 않아 보다 조업적성이 증대된 방법으로써 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

[90]

[91] **실시예 4: 오일 표면처리 공정 적용에 따른 펠릿의 수분저항성 효과 분석**

[92] (1) 오일 표면처리법

[93] 후처리 공정을 통한 펠릿의 수분저항성 증대 기술은 점성과 가연성이 있고 물에 용해되지 않는 유지(Oil)를 활용한 표면처리 기술이 있다. 이러한 오일 표면처리는 단시간 동안 오일에 함침(침지)한 후 잔여오일을 제거 및 건조하는 공정으로 진행되며 표면에 오일성분이 코팅되어 수분 침투를 억제하는 효과를 갖는다.

[94] 이러한 오일 표면처리 공정의 수분저항성 증대 효과를 분석하기 위해 목분(고무나무)을 원료로 하여 바인더나 기타첨가제를 첨가하지 않고 펠릿을 제조하였으며, 각 제조된 펠릿을 상온의 조건에서 각 1~15분간 식물성 유지(대두유)에 함침하고, 8 mesh 크기의 망 위에 3시간동안 올려 잔존 오일을 자유낙하시켜 제거한 뒤, 100±5℃의 열풍건조기에서 3시간 건조하여 후처리 공정을 완료하였다.

[95] [표7]

오일 표면처리 펠릿의 처리 조건

| 구분 | 원료 | 오일 함침 조건 | |
|---|---|---|---|
| | | 유지 온도 | 함침 시간 |
| 목분 펠릿 | 목분 100% | - | - |
| 오일함침 펠릿 #1 | | 20±5℃ | 1분 |
| 오일함침 펠릿 #2 | | | 5분 |
| 오일함침 펠릿 #3 | | | 7분 |
| 오일함침 펠릿 #4 | | | 10분 |
| 오일함침 펠릿 #5 | | | 15분 |

[96] (2) 오일 표면처리 조건별 펠릿 특성 평가

[97] 오일 함침 시간 조건에 따라 잔존하는 유지량이 상이할 수 있으므로 이를 측정하기 위해 후가공 전후의 중량 변화율을 측정하였으며, 5g의 펠릿시료를 n-헥산(Hexane) 용매 150ml와 함께 Sohxlet 유리관에 연결하여 4시간동안 가열추출을 통해 오일흡착률을 측정하였다. 또한, 오일 표면처리에 따른 펠릿의 내구성과 수분저항성을 평가하였으며, 이에 대한 결과를 표 8에 나타내었다.

[98] [표8]

오일 표면처리 조건별 펠릿의 특성

| 구분 | 내구성 | 수분저항성(수분노출에 따른 내구성) | | | 중량변화(%) | 오일흡착률 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10분 | 20분 | 30분 | | |
| 목분 펠릿 | 98.0 | 46.5 | 구조 파괴 | 구조 파괴 | 0 | 0 |
| 오일함침 펠릿 #1 | 97.7 | 69.2 | 41.0 | 25.9 | +4.11 | 1.05 |
| 오일함침 펠릿 #2 | 98.0 | 66.1 | 41.6 | 27.6 | +4.46 | 0.80 |
| 오일함침 펠릿 #3 | 97.1 | 66.8 | 43.4 | 26.2 | +5.69 | 2.05 |
| 오일함침 펠릿 #4 | 97.3 | 64.3 | 42.8 | 23.1 | +6.10 | 3.84 |
| 오일함침 펠릿 #5 | 95.8 | 63.8 | 40.7 | 22.6 | +8.33 | 4.80 |

[99] 그 결과, 상기 표 8과 같이, 20분의 수분노출에 구조가 파괴되는 목분 펠릿에 비해 오일함침 펠릿은 수분노출 30분 이후에도 약 25%의 내구성을 나타내어 수분저항성이 증가되었음을 확인하였다. 다만, 오일함침 시간을 증가시켰을 때 흡착되는 유지량의 증가로 펠릿 중량이 증가한 반면, 수분저항성의 개선에는 뚜렷한 효과가 나타나지 않았다. 이는 펠릿 표면에 잔류하는 오일에 의해 수분저항성이 발현은 되나, 잔존 유지량과 수분저항성간에 비례적인 상관관계가 없음이 확인된 것으로, 오일 표면처리 후가공은 1~5분 이내의 시간동안 펠릿을 오일에 함침하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

[100]

[101] (3) 오일코팅 후 열처리법

[102] 상기 오일 표면처리 후가공은 표면의 잔류오일을 100℃의 열풍 건조를 통해 흡착시키는 방법으로, 잔류오일이 용출되는 단점이 존재한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 오일 표면처리법과 같이 오일을 도포한 후, 전기로를 통해 150~250℃의 온도를 단시간 동안 가하면 puffing(튀김) 효과를 나타낼 수 있다. 이러한 방법은 유지의 변질이나 공정 효율적 측면에서도 우수한 공정으로, 본 발명자는 이러한 후가공 방식을 '오일코팅-열처리' 후가공으로 명명하였다.

[103] 본 발명에서는 목분으로 제조된 펠릿을 3분간 상온의 식물성 유지에 함침하여 펠릿 표면에 유지를 코팅한 후, 8 mesh 크기의 망 위에서 잔존 오일을 3시간동안

자유낙하시켜 제거하였다. 이후 150~250℃의 전기로에서 1~5분간 열처리하여 오일코팅-열처리를 완료하였다. 이 후, 각 처리된 펠릿의 내구성과 수분저항성을 측정하였으며, 오일 코팅 후 열처리 조건에 따라 잔존하는 유지량이 상이할 수 있으므로 이를 측정하기 위해 후가공 전후의 중량 변화율을 측정하였으며, 5g의 펠릿시료를 n-헥산(Hexane) 용매 150ml와 함께 Sohxlet 유리관에 연결하여 4시간동안 가열추출을 통해 오일흡착률을 측정함으로써, 오일코팅-열처리 후가공 처리의 효과를 평가하였다.

[104] [표9]

오일코팅-열처리 처리 조건

| 구분 | 원료 | 열처리 조건 | |
|---|---|---|---|
| | | 전기로 온도 | 건조 시간 |
| 목분 펠릿 | 목분 100% | - | - |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #1 | | 150℃ | 1분 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #2 | | 150℃ | 5분 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #3 | | 200℃ | 1분 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #4 | | 200℃ | 5분 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #5 | | 250℃ | 1분 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #6 | | 250℃ | 5분 |

[105] [표10]

오일코팅-열처리 처리 조건별 펠릿 특성

| 구분 | 내구성 | 수분저항성 | | | 중량변화(%) | 오일흡착률 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10분 | 20분 | 30분 | | |
| 목분 펠릿 | 98.0 | 46.5 | 구조 파괴 | 구조 파괴 | 0 | 0 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #1 | 96.6 | 55.6 | 39.1 | 33.7 | +1.71 | 1.23 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #2 | 95.3 | 60.2 | 41.9 | 38.6 | -0.16 | 0.67 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #3 | 97.4 | 64.4 | 53.0 | 43.5 | +1.63 | 0.94 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #4 | 95.7 | 59.0 | 36.9 | 30.1 | -0.45 | 1.00 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #5 | 96.1 | 66.8 | 51.7 | 49.0 | +1.30 | 0.78 |
| 오일코팅-열처리 펠릿 #6 | 93.9 | 58.3 | 36.3 | 29.5 | -2.27 | -0.34 |

[106] 오일코팅-열처리 후가공을 통해 수분저항성이 개선됨을 확인되었다(표 10). 전술한 오일 표면처리법에 비해 수분저항성 개선이 더욱 증진되었으며, 오일흡착률이 낮아 잔존 오일에 의한 2차 오염을 완화할 수 있는 방법으로 판단되었다. 다만, 오일코팅-열처리 후가공에서 5분 이상 건조할 경우 열분해에 의한 중량감소와 내구성의 저하가 발생하여, 오일코팅-열처리는 5분 이내의 열처리 시간 및 150~250℃의 열처리 온도에서 수행되는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

[107]

[108] **실시예 5: 표면열처리 공정 적용을 통한 수분저항성 부여 기술**

[109] 표면열처리 공정은 펠릿을 일정 온도(200~350℃)에서 단시간(2~10분) 동안 열에너지를 가하여 펠릿의 표면을 개질하는 공정으로써, 이러한 표면열처리 공정은 열에너지를 가하여 펠릿 내 존재하는 자유수 및 결합수 등 수분이 모두 건조된 이후, 건조수축에 의해 펠릿 표면의 수산기가 인접 수산기와 결합하여 친수성을 상실하는 기작으로 적용되면 결론적으로 수분저항성을 증대할 수 있다. 하지만 표면열처리 공정을 과도하게 적용시, 수축률이 크게 발생하여 구조결합을 저해함에 따른 내구성 감소가 우려되므로 이에 대한 최적화 공정 조건의 도출이 필요하다.

[110]

[111] (1) 표면열처리 공정 적용에 의한 펠릿의 수축률 분석

[112] 열처리 온도 및 시간을 달리하여 제조된 펠릿의 수축률을 분석한 결과, 표면열처리에 의해 열처리 조건이 높아질수록 수축이 크게 발생하는 경향을 나타내었다. 특히, 350℃, 10분 열처리 조건에서는 최대 10% 가량의 부피가 수축하였으며, 이러한 건조 수축과정에서 수산기의 제거가 다소 진행된 것으로 판단되어, 물리적 특성 저하가 발생할 것으로 예상된다(도 5).

[113]

[114] (2) 표면열처리 공정 조건에 따른 펠릿의 내구성 변화

[115] 열처리 온도 및 시간을 달리하여 제조된 펠릿의 내구성 변화는 상기 수축률과 유사한 경향을 나타내었으며, 실제 열처리에 의한 건조수축이 내구성에 영향을 미쳐, 200~300℃ 이하의 조건에서 열처리 적용이 되어야할 것으로 판단된다(도 6).

[116]

[117] (3) 표면열처리 공정 조건에 따른 펠릿의 수분저항성 효과 분석

[118] 표면열처리를 적용한 펠릿의 수분노출 시간에 따른 내구성 변화를 분석하였다. 기존 목분 펠릿은 20분 노출에 의해 펠릿 구조가 완전 해리되었으나, 열처리한 펠릿은 최소 30% 이상의 내구성을 나타내어 수분저항성의 개선효과가 확연히 나타남을 확인할 수 있었다. 200℃ 열처리한 펠릿에서는 30분 수분노출에 의해 완전해리되어 타 조건에 비해 수분저항성 개선효과가 낮았으며, 300℃, 10분간 열처리한 펠릿이 수분저항성 개선효과가 가장 높음이 확인되었다(도 7).

# 청구범위

[청구항 1] 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 2] 목분 또는 유기성 폐기물을 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 3] 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제를 혼합한 후 압출 성형한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하여 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기성 폐기물은 농산부산물, 제지슬러지, 식품폐기물, 임지부산물 및 축산분뇨로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 5] 제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 오일 함침은 펠릿을 15~25℃의 오일에 30초~7분 동안 함침하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 6] 제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 오일 함침은 오일 함침한 펠릿을 30초~3분 동안 110~290℃에서 건조하는 것을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 7] 제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 표면열처리는 펠릿을 270~330℃에서 3~15분간 열처리하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

[청구항 8] 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법.

[청구항 9] 목분 또는 유기성 폐기물을 압출 성형하여 제조한 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법.

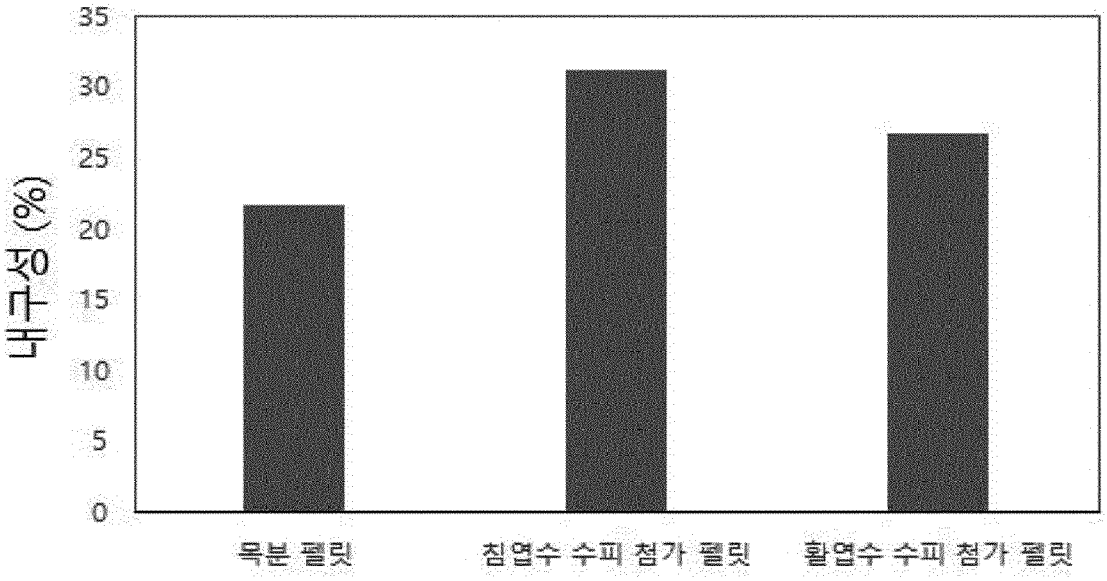
[청구항 10] (a) 목분 또는 유기성 폐기물에 수피, AKD(Alkyl ketene dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소 및 규산나트륨으로

이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 혼합한 후 압출 성형하여 펠릿을 제조하는 단계; 및

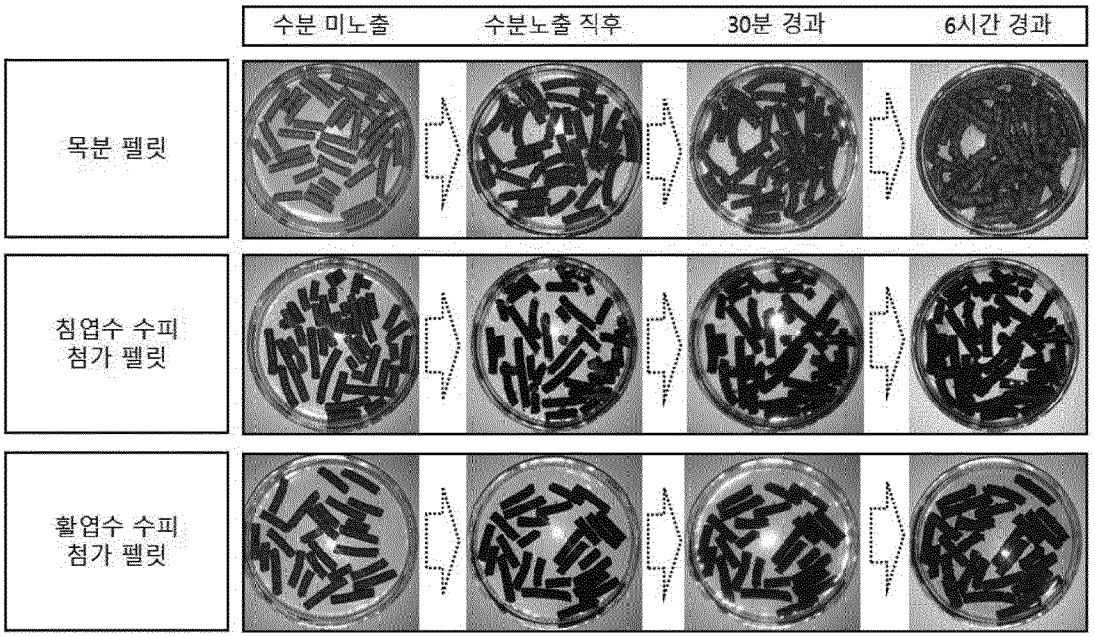
(b) 상기 (a) 단계의 제조된 펠릿을 오일에 함침하거나 표면열처리하는 단계를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재의 제조방법.

[청구항 11] 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 수분 저항성 및 내구성이 우수한 유기성 고밀도 제재.

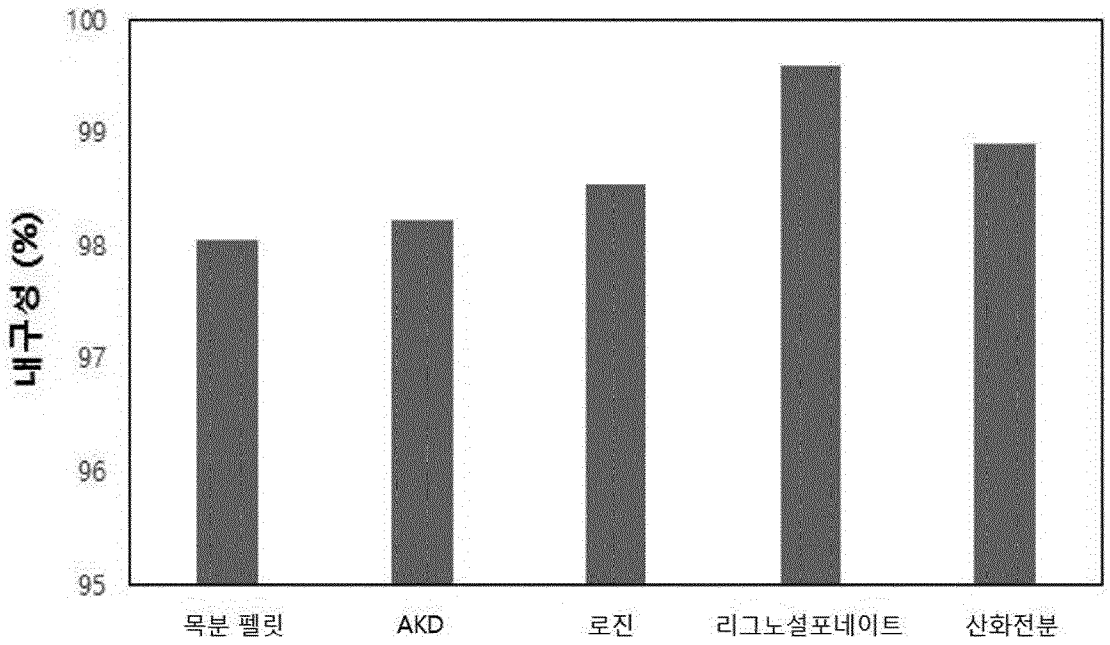
[도1]


35
30
25
20
15
10
5
0
보수성 (%)
목분 펠릿
침엽수 수피 첨가 펠릿
활엽수 수피 첨가 펠릿

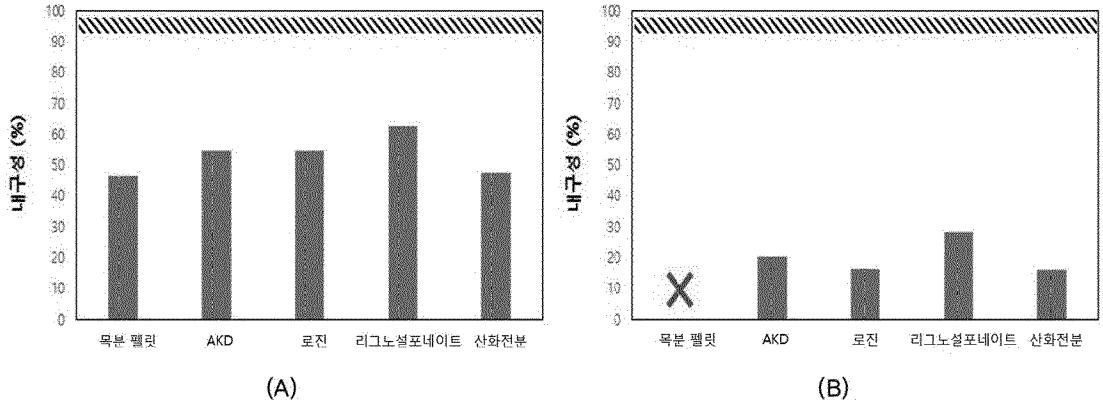
[도2]


수분 미노출
수분노출 직후
30분 경과
6시간 경과
목분 펠릿
침엽수 수피 첨가 펠릿
활엽수 수피 첨가 펠릿

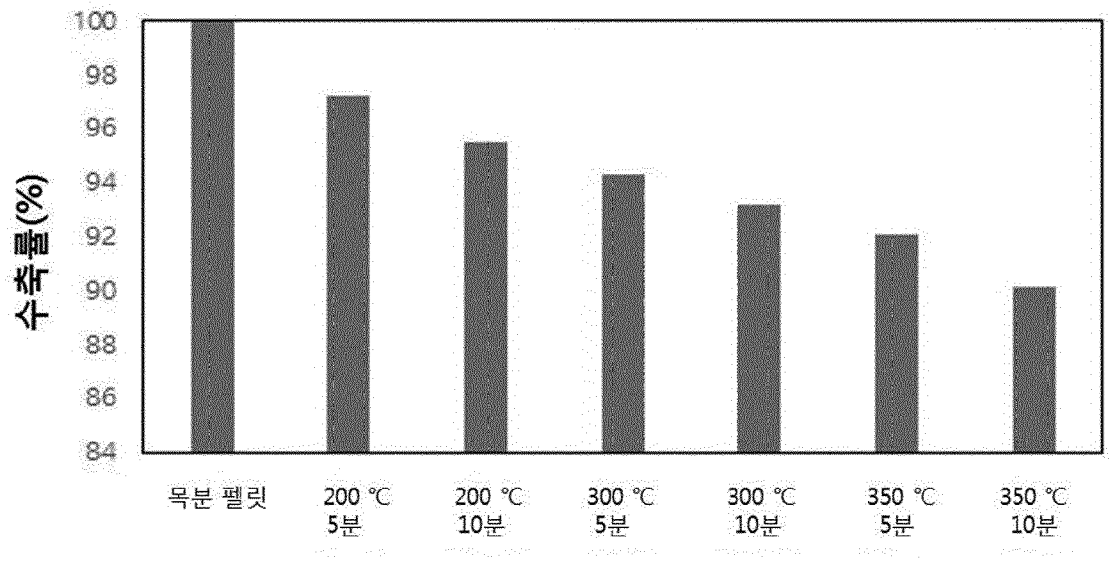
[도3]


내구성 (%)
100
99
98
97
96
95
목분 펠릿
AKD
로진
리그노설포네이트
산화전분

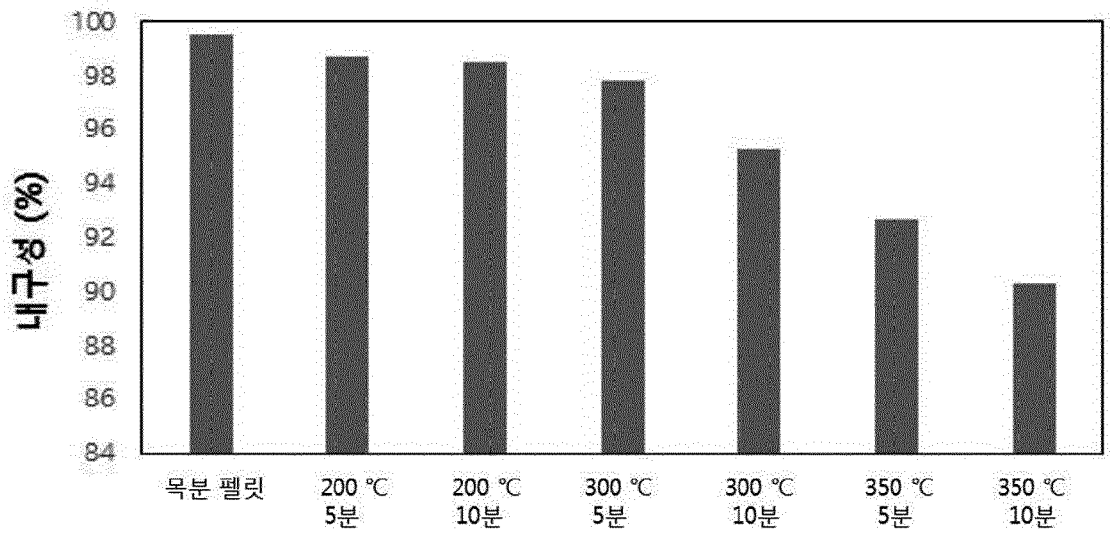
[도4]


내구성 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
목분 펠릿
AKD
로진
리그노설포네이트
산화전분
(A)
(B)

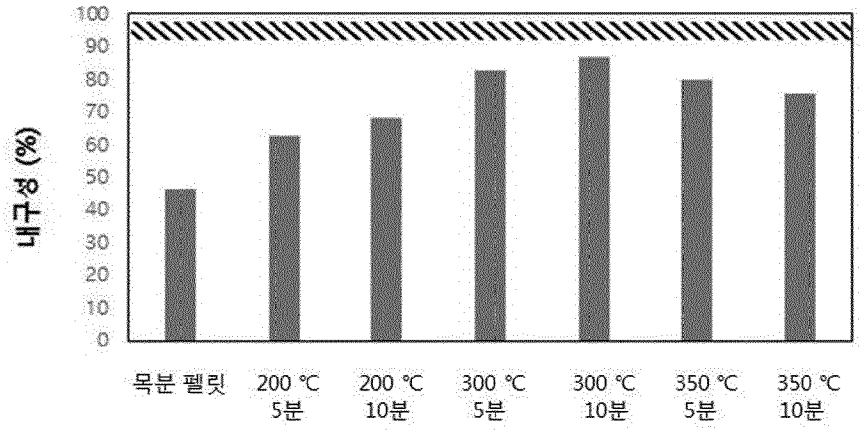
[도5]


수축률(%)
100
98
96
94
92
90
88
86
84
목분 펠릿
200 ℃ 5분
200 ℃ 10분
300 ℃ 5분
300 ℃ 10분
350 ℃ 5분
350 ℃ 10분

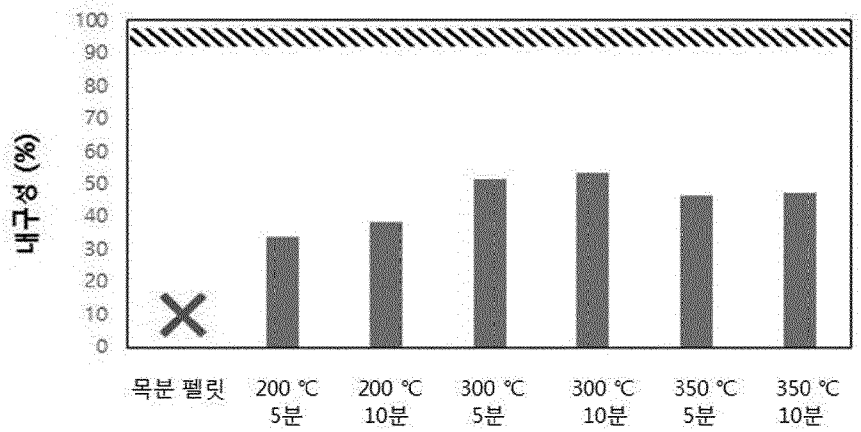
[도6]


내구성 (%)
100
98
96
94
92
90
88
86
84
목분 펠릿
200 ℃ 5분
200 ℃ 10분
300 ℃ 5분
300 ℃ 10분
350 ℃ 5분
350 ℃ 10분

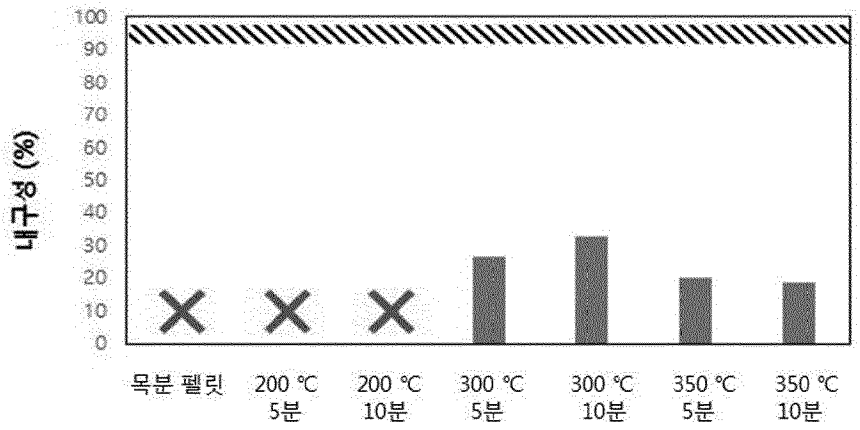
[도7]




[함침 10분 경과 후 표면열처리 펠릿의 내구성 변화]




[함침 20분 경과 후 표면열처리 펠릿의 내구성 변화]




[함침 30분 경과 후 표면열처리 펠릿의 내구성 변화]

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/004329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C10L 5/08(2006.01)i, C10L 5/44(2006.01)i, C10L 5/28(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)

C10L 5/08; C10L 5/44; C10L 9/10; D21J 3/12; C10L 5/48; C10L 5/36; C09K 17/40; C10L 5/28; C04B 18/26

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: wood powder, organic waste, bark, AKD(Alkyl ketone dimer), rosin, lignosulfonate, starch, calcium containing medicine, silicon dioxide, sodium silicate, pellet, oil impregnating, surface heat treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | KR 10-2011-0096195 A (CHOI, Jae Young) 30 August 2011<br>See paragraph [0002]; and claim 1. | 1,4,8,11 |
| Y | | 2,3,5-7,9,10 |
| Y | KR 10-1268146 B1 (KANG, Yang-Gon) 27 May 2013<br>See paragraphs [0001], [0018], [0057]; and claim 5. | 2,3,5-7,9,10 |
| A | KR 10-1994-0007299 A (CHOI, Seong Mo et al.) 27 April 1994<br>See the entire document. | 1-11 |
| A | KR 10-1533924 B1 (EG TECH CO., LTD.) 06 July 2015<br>See the entire document. | 1-11 |
| PX | KR 10-1733224 B1 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY) 08 May 2017<br>See the entire document. | 1-4,7-11 |
| PX | KR 10-1805162 B1 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY) 05 December 2017<br>See the entire document. | 1-11 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 24 AUGUST 2018 (24.08.2018) | **24 AUGUST 2018 (24.08.2018)** |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578 | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

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

International application No.
**PCT/KR2018/004329**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-2011-0096195 A | 30/08/2011 | NONE | |
| KR 10-1268146 B1 | 27/05/2013 | KR 10-2011-0125939 A | 22/11/2011 |
| KR 10-1994-0007299 A | 27/04/1994 | NONE | |
| KR 10-1533924 B1 | 06/07/2015 | NONE | |
| KR 10-1733224 B1 | 08/05/2017 | NONE | |
| KR 10-1805162 B1 | 05/12/2017 | NONE | |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2018/004329**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C10L 5/08(2006.01)i, C10L 5/44(2006.01)i, C10L 5/28(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10L 5/08; C10L 5/44; C10L 9/10; D21J 3/12; C10L 5/48; C10L 5/36; C09K 17/40; C10L 5/28; C04B 18/26

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: 목분, 유기성 폐기물, 수피, AKD(Alkyl ketone dimer), 로진, 리그노설포네이트, 전분, 칼슘제재, 이산화규소, 규산나트륨, 펠렛, 오일함침, 표면열처리

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| X | KR 10-2011-0096195 A (최재영) 2011.08.30<br>단락 [0002]; 및 청구항 제1항 참조. | 1,4,8,11 |
| Y | | 2,3,5-7,9,10 |
| Y | KR 10-1268146 B1 (강양곤) 2013.05.27<br>단락 [0001], [0018], [0057]; 및 청구항 제5항 참조. | 2,3,5-7,9,10 |
| A | KR 10-1994-0007299 A (최성모 등) 1994.04.27<br>전체 문헌 참조. | 1-11 |
| A | KR 10-1533924 B1 ((유) 이지테크) 2015.07.06<br>전체 문헌 참조. | 1-11 |
| PX | KR 10-1733224 B1 (충남대학교산학협력단) 2017.05.08<br>전체 문헌 참조. | 1-4,7-11 |
| PX | KR 10-1805162 B1 (충남대학교산학협력단) 2017.12.05<br>전체 문헌 참조. | 1-11 |

☐ 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

"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 |
|---|---|
| 2018년 08월 24일 (24.08.2018) | 2018년 08월 24일 (24.08.2018) |


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

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

# 국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2018/004329**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2011-0096195 A | 2011/08/30 | 없음 | |
| KR 10-1268146 B1 | 2013/05/27 | KR 10-2011-0125939 A | 2011/11/22 |
| KR 10-1994-0007299 A | 1994/04/27 | 없음 | |
| KR 10-1533924 B1 | 2015/07/06 | 없음 | |
| KR 10-1733224 B1 | 2017/05/08 | 없음 | |
| KR 10-1805162 B1 | 2017/12/05 | 없음 | |