



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098284
 (43) 공개일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 3/10 (2006.01) *C08B 1/00* (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08B 3/10 (2013.01)
C08B 1/003 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-7018932
 (22) 출원일자(국제) 2016년12월19일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2018년07월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/081780
 (87) 국제공개번호 WO 2017/108709
 국제공개일자 2017년06월29일
 (30) 우선권주장
 15202027.7 2015년12월22일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 사파 네덜란드 서비스 비.브이.
 네덜란드, 마스트리히트 6211 에이에이, 비에센웨
 그 16
 (72) 발명자
 잉글리쉬, 로버트
 영국, 에일린 시아 에이치에스5 3유이, 보리스데
 일 아일 오브 해리스 8에이
 그라베손, 이안
 영국, 워릭셔 씨브이10 9이엑스, 뉴니튼, 베티나
 클로즈 75
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 정안

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 무수글루코즈 단위를 포함하는 생중합체의 아실화

(57) 요 약

무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 아실화된 생중합체의 제조 방법이 개재되어 있으며, 당해 방법은 a. 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양 속에 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 분산시켜, 제1 분산액을 형성시키는 단계,
 b. 촉매 조성물을 상기 제1 분산액에 가하여 제2 분산액을 형성시키는 단계,
 c. 상기 제2 분산액을 주위 온도 이상의 온도로 가열하는 단계,
 d. 상기 제2 분산액을 주위 온도로 냉각시키는 단계,
 e. 상기 수득된 입자상의 아실화된 생중합체를 분리하는 단계를 포함하며,

여기서 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양은 몰 과량의 알케닐 카복실레이트에 상응하며, 당해 몰 과량은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰과 관련하여 정의되며, 여기서 상기 촉매 조성물은 1개, 또는 2개 이상의 비-친핵성 염기의 양을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/005 (2013.01)

(72) 발명자

모민, 사시

영국 엔9 9제이에프 런던 에드먼턴 웨런 크레즌트

7

펠린, 나데지

몽펠리에 34080 907 에비뉴 데 페스 아파트
에이107

명세서

청구범위

청구항 1

- a. 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양 속에 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 분산시켜, 제1 분산액을 형성시키는 단계,
- b. 촉매 조성물을 상기 제1 분산액에 가하여 제2 분산액을 형성시키는 단계,
- c. 상기 제2 분산액을 주위 온도 이상의 온도로 가열하는 단계,
- d. 상기 제2 분산액을 주위 온도로 냉각시키는 단계,
- e. 상기 수득된 입자상의 아실화된 생중합체를 분리하는 단계를 포함하며,

여기서 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 상기 양은 몰 과량의 알케닐 카복실레이트에 상응하며, 상기 몰 과량은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 상기 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰과 관련하여 정의되며, 여기서 상기 촉매 조성물은 1개, 또는 2개 이상의 비-친핵성 염기의 양을 포함하는, 상기 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 아실화된 생중합체의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 무수글루코즈 단위의 아실화는 상기 무수글루코즈 단위의 C2, C3, C4 또는 C6 하이드록실 그룹에서, 보다 바람직하게는 C6 하이드록실 그룹에서 이루어지는 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 액체 알케닐 카복실레이트가 비닐 카복실레이트의 그룹으로부터 선택되며, 상기 카복실레이트는 바람직하게는 탄소수 4 내지 20의 선형 카복실레이트, 및 보다 바람직하게는 예를 들면 비닐 라우레이트 또는 비닐 부티레이트와 같은 탄소수 4 내지 12의 선형 카복실레이트로부터 선택되고/되거나, 여기서 상기 촉매 조성물은 TMG와 같은 구아닌 유도체 또는 아미딘 유도체인 비-친핵성 염기를 포함하고, 바람직하게는 DBU 또는 DBN과 같은 비사이클릭 아미딘 유도체, 또는 TBD와 같은 비사이클릭 구아닌 유도체인 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 조성물 속의 상기 비-친핵성 염기의 양이 상기 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰 당 0.02 내지 0.5몰의 범위이고/이거나 상기 액체 알케닐 카복실레이트의 양이 상기 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰 당 2 내지 50몰, 바람직하게는 2 내지 25몰, 및 보다 바람직하게는 2 내지 15몰의 범위인 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 a.에서 제1 분산액이 (i) 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속에 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 제공하는 단계, (ii) 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액을 용매의 양과 적어도 동량으로 교환하여 상기 용매 속에서 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 형성하는 단계, (iii) 액체 알케닐 카복실레이트 또는, 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양을 가하여 용매와 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물 속에서 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 중간 분산액을 형성시키는 단계, 및 (iv) 상기 용매를 제거하여 제1 분산액을 형성시키는 단계에 의해 수득되는 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 분산액이 50°C 내지 140°C의 온도, 바람직하게는 60°C 내지 110°C의 온도로 가열되는 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중의 어느 한 항에 있어서, 단계 e.에서 상기 입자상의 아실화된 생중합체가 (a) 상기 제2 분산액의 액체 알케닐 카복실레이트를 여과 제거하는 단계, (b) 필수적으로 알케닐 카복실레이트가 제거될 때까지 보유된 입자상의 아실화된 생중합체를 용매로 세척하는 단계, 및 (c) 어떠한 남아있는 용매도 증발시켜서 상기 입자상의 아실화된 생중합체를 수득하는 단계에 의해 분리되는 방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속의 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 상기 분산액이 상기 입자상의 비-표면 개질된 생중합체에 대한 전구체 물질 및 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액의 혼합물을 중간 전단을 발휘하는 세분 처리에, 및 임의로 고 전단 또는 고압에 적용시켜, 상기 혼합물 위에 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속에 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 형성시킴에 의해 제공되는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 입자상의 비-표면 개질된 생중합체에 대한 전구체 물질이 셀룰로즈 섬유 펄프이고 바람직하게는 크래프트(Kraft) 또는 설파이트 공정을 통해 수득된 표백된 침엽수 펄프 또는 활엽수 펄프 및/또는 중합도가 500 내지 1100인 셀룰로즈 섬유 펄프로부터 선택되는 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 입자상의 비-표면 개질된 생중합체가 결정성 나노셀룰로즈(CNC) 또는 나노피브릴화된 셀룰로즈(NFC)와 같은 비-표면 개질된 나노셀룰로즈, 보다 바람직하게는 건조되지 않은 비-표면 개질된 나노셀룰로즈인 방법.

청구항 11

바람직하게는 치환도가 0.05 내지 0.75, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.3인, 청구항 1 내지 청구항 10 중의 어느 한 항에 기술된 방법을 통해 수득된, 무수글루코스 단위를 포함하는 아실화된 생중합체의 입자.

청구항 12

청구항 11에 따른 아실화된 생중합체의 하나 이상의 매트릭스 중합체 및 입자를 포함하고, 여기서 상기 아실화된 생중합체의 입자는 상기 하나 이상의 매트릭스 중합체 속에 분산되는 중합체 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무수글루코스 단위(anhydroglucose unit)를 포함하는 입자상이고, 아실화된 생중합체(acylated biopolymer)의 제조 및 또한 상기 입자상의 생중합체를 포함하는 중합체 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 천연 나노셀룰로즈의 고 결정성은 천연의 나노셀룰로즈가 고 인장 특성과 같은 탁월한 기계적 특성을 갖는 원인이 된다. 이러한 이유로, 천연 나노셀룰로즈는 향상된 복합 물질을 형성하는 중합체 속의 보강제(reinforcing agent)로서 이미 제안되어 왔다. 그러나, 예를 들면, 폴리올레핀과 같은, 오늘날 사용된 중합체의 유의적인 부분이 고 소수성인 반면, 천연의 나노셀룰로즈는 무수글루코스 단위당 3개의 하이드록실 그룹의 존재로 인하여 고유하게 친수성이다. 이러한 중합체와 나노셀룰로즈 사이의 비상용성(incompatibility)은 표면 개질된 나노셀룰로즈의 개발을 이끌었으며, 여기서 화학 모이어티(chemical moiety)는 이용 가능한 하이드록실 그룹에 연결되었다. 일반적인 화학 모이어티는 카복실레이트, 트리알킬옥시 실란 등이다.

[0003] 제WO 2014/070092 A1호는 표면-개질된 셀룰로즈 나노결정의 제조를 개시하고 있으며, 여기서 새로이 가수분해된 셀룰로즈는 치환된 유기 산의 수용액을 사용하여 표면 개질시킴으로써 상응하는 치환된 카보닐 모이어티를 산-촉매된 에스테르화를 통해 도입한다.

[0004] 제WO2012/127110 A1호는 나노결정성 셀룰로즈를 제조하는 방법, 및 또한 이렇게 제조된 나노결정성 셀룰로즈를 팔미토일 클로라이드와 같은 산 할로게나이드의 가스 상(gas phase)에 노출시켜 상기 나노결정성 셀룰로즈를 표면-개질시키는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 수득되는 에스테르화 반응은 고 부식성의, 가스성 염산을 생성한다.

[0005] 제WO2010/066905 A1호는 표면 개질된 셀룰로즈 나노섬유를 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 여기서 셀룰로즈 나노섬유는 무수글루코스 단위의 하이드록실 그룹과 반응할 수 있는 알콕시실란 화합물과 반응한다. 당해 반응은 용액 속에서 또는 순수한(neat) 하이드록시실란 화합물의 상에서 수행할 수 있다. 수득되는 화합물은 셀룰로즈-0-Si(OR)-X(여기서, X는 화합물의 그룹으로부터 선택되지만, 여기서 상기 화합물 중 어느 것도 탄소수 4 미만의 포화된 알칸이 아니다)의 구조를 갖는다.

[0006] 상기 측면에서, 생중합체 입자가 보다 소수성이 되도록 하는 공지된 방법은 따라서 무수글루코즈 단위의 이용가능한 하이드록실 그룹의 에스테르화이다. 그러나, 에스테르화 반응은 카복실산 만을 사용하는 경우 매우 효율적이지 않으며 엄격한 반응 조건을 필요로 한다. 대안적으로, 산 클로라이드 또는 무수물과 같은 보다 공격적인 화학물질이 사용될 수 있으나 이들은 유해한 부산물의 생산을 가져올 수 있다.

[0007] 유리 산(free acid) 또는 산 할로겐화물과의 에스테르화에 대한 대안은 에스테르교환반응이며, 여기서 에스테르화합물은 이의 카복실레이트 잔기(residue)를 이용가능한 하이드록실 모이어티를 특징으로 하는 수용체 분자에 전달한다. 그럼에도 불구하고, 에스테르 교환반응의 반응들은 일반적으로 반응 용매 속에서 수행되며, 여기서 생중합체의 즉각적인 경우는 용매 속의 생중합체의 천연 구조의 부분적인 용해로 인하여 문제가 될 수 있다. 그러나, 생중합체의 천연 구조의 파괴는 바람직하지 않은데, 이는 필수적으로 소수성화(hydrophobization)로 인하여 생중합체의 천연 분자 구조로부터 발생하는 기계적 특성의 감소를 가져오기 때문이다. 별도의 반응 용매, 또는 용매의 혼합물 속에서 반응을 수행하는 것의 다른 단점은, 반응 혼합물의 후처리를 보장하는 것이 용매, 반응물 및 불순물의 분리를 필요로 한다는 것인데, 이는 반응을 작업 집약적이도록 함으로써, 비용-집약적이도록 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 무수글루코즈 단위를 갖는 생중합체의 소수성이 제공된 중합체 매트릭스의 소수성에 대해 미세하게 조정될 수 있지만, 그럼에도 불구하고 생중합체의 분자 구조에 유의적으로 영향을 미치지 않고 특히 반응물 및/또는 용매의 분리 또는 후처리와 관련하여, 전체 공정을 단순화하는 방법을 제공하는 것이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 따라서, 본 발명은 무수글루코즈 단위를 포함하는 생중합체의 소수성이 매트릭스 중합체의 소수성에 대해 조절될 수 있고, 소수성의 변화를 가져오는 화학 반응 동안 용매의 사용을 필요로 하지 않으며 유해한 화학물질을 발생시키지 않고 온화한 조건 하에서 수행될 수 있으며 후처리 공정을 단순화시키는 방법을 제공하는 것이다. 수득되는 입자상이고 아실화되고 개질된 생중합체는 중합체 복합체 속에서 보강제로 사용될 수 있다.

[0010] 제1 국면에서, 본 발명은 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상이고 아실화된 생중합체의 제조 방법을 제공하며, 당해 방법은:

[0011] a. 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양 속에 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 분산시켜, 제1 분산액을 형성시키는 단계,

[0012] b. 촉매 조성물을 상기 제1 분산액에 가하여 제2 분산액을 형성시키는 단계,

[0013] c. 상기 제2 분산액을 주위 온도 이상의 온도로 가열하는 단계,

[0014] d. 상기 제2 분산액을 주위 온도로 냉각시키는 단계,

[0015] e. 상기 수득된 입자상이고 아실화된 생중합체를 분리하는 단계를 포함하며,

[0016] 여기서 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양은 몰 과량의 알케닐 카복실레이트에 상응하며, 당해 몰 과량은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰과 관련하여 정의되며, 여기서 상기 촉매 조성물은 1, 또는 2개 이상의 비-친핵성 염기의 양을 포

함한다.

[0017] 본 발명의 제1 국면의 구현예에서, 무수글루코즈 단위의 아실화는 C2, C3, C4 또는 C6 하이드록실 그룹에서, 보다 바람직하게는 무수글루코즈 단위의 C6 하이드록실 그룹에서 이루어진다.

[0018] 본 발명의 제1 국면의 추가의 구현예에서, 액체 알케닐 카복실레이트는 비닐 카복실레이트의 그룹으로부터 선택되며, 당해 카복실레이트는 바람직하게는 탄소수 4 내지 20의 선형 카복실레이트, 및 보다 바람직하게는 예를 들면 비닐 라우레이트 또는 비닐 부티레이트와 같은 탄소수 4 내지 12의 선형 카복실레이트로부터 선택되고/되거나 여기서 촉매 조성물은 구아닌 유도체 또는 아미딘 유도체인 비-친핵성 염기를 포함하고, 바람직하게는 비사이클릭 아미딘 유도체 또는 비사이클릭 구아닌 유도체이며 가장 바람직하게는 DBU(1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔), TMG(테트라메틸 구아닌) 또는 TBD(1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔)이다.

[0019] 본 발명의 제1 국면의 추가의 구현예에서, 촉매 조성물 속의 비-친핵성 염기의 양은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰당 0.02 내지 0.5몰의 범위이고/이거나 액체 알케닐 카복실레이트의 양은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰당 2 내지 50몰, 바람직하게는 2 내지 25몰, 및 보다 바람직하게는 2 내지 15몰의 범위이다.

[0020] 본 발명의 제1 국면의 추가의 구현예에서, 단계 c.에서 제2 분산액은 50°C 내지 140°C의 온도, 바람직하게는 60°C 내지 120°C의 온도, 보다 바람직하게는 60°C 내지 110°C의 온도로 가열된다.

[0021] 본 발명의 제1 국면의 추가의 구현예에서, 단계 a.에서 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양 속에 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 분산시켜, 제1 분산액을 형성시키는 것은 (i) 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속에 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 제공하는 단계, (ii) 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액을 바람직하게는 물 및/또는 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액과 자유롭게 혼화성이고, 생중합체는 용해되지 않아서 상기 용매 속에서 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 형성하는 용매의 적어도 동량으로 교환하는 단계, (iii) 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양을 가하여 용매와 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 혼합물 속에서 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 중간 분산액을 형성시키는 단계, 및 (iv) 용매를 제거하여 제1 분산액을 형성시키는 단계에 의해 이루어진다. 용매는 양성자성 또는 비양성자성 용매일 수 있으며, 비양성자성 용매가 바람직하다. 예시적인 양성자성 용매는 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올과 같은 알코올이다. 예시적인 비양성자성 용매는 아세톤 또는 부타논과 같은 케톤, 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 메틸옥시프로판, 디프로필 에테르와 같은 에테르, 에탄 니트릴, 프로판 니트릴, 부탄 니트릴과 같은 니트릴, 또는 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 프로필 글리를 부틸 에테르 또는 이들의 상응하는 글리콜 에테르 아세테이트와 같은 글리콜 에테르, 및 메틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트와 같은 에스테르로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 비양성자성 용매는 아세톤 또는 부타논과 같은 케톤이다. 일반적으로, 용매는 온도를 감소시키고/시키거나 알케닐 카복실레이트의 유의적인 손실없이 가열함으로써 중간 분산액으로부터 제거되어 제1 분산액을 형성할 수 있도록 선택되어야 한다.

[0022] 본 발명의 제1 국면의 바람직한 구현예에서, 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물 속의 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체에 대한 전구체 물질 및 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액의 혼합물을 중간 전단(medium shear)에 적용시키고 임의로 고 전단 또는 고압에 적용시켜 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속에 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 형성시킴으로써 제공된다. 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액은 바람직하게는 70 내지 98 중량 퍼센트의 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물을 포함하거나, 이로 이루어지며, 상기 중량 퍼센트는 모르폴린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액의 중량을 기준으로 한다.

[0023] 본 발명의 제1 국면의 추가의 구현예에서, 입자상의 비-표면 개질된 생중합체에 대한 전구체 물질은 셀룰로즈 섬유 펠프이며 바람직하게는 크래프트(Kraft) 또는 설파이트 공정을 통해 수득된 표백된 침엽수 펠프 또는 활엽수 펠프 및/또는 중합도가 500 내지 1100인 셀룰로즈 섬유 펠프로부터 선택된다.

[0024] 본 발명의 제1 국면의 추가의 구현예에서, 입자상의 비-표면 개질된 생중합체는 결정성 나노셀룰로즈(CNC) 또는 나노피브릴화된 셀룰로즈(NFC)와 같은 비-표면 개질된 나노셀룰로즈이다.

- [0025] 제2 국면에서, 본 발명은 카복실레이트 치환도가 0.05 내지 0.75, 바람직하게는 0.05 내지 0.3인 상기 공정을 통해 수득된, 무수글루코즈 단위를 포함하는 아실화된 생중합체의 입자를 제공한다.
- [0026] 제3 국면에서, 본 발명은 또한 아실화된 생중합체의 하나 이상의 매트릭스 중합체 및 입자를 포함하는 중합체 복합체를 제공하며, 여기서 아실화된 생중합체의 입자는 상기 하나 이상의 매트릭스 중합체 속에 분산된다.
- [0027] 본 발명의 추가의 구현예는 독립 청구항에 정해져 있다.
- [0028] 바람직한 구현예의 설명
- [0029] 본 발명의 제1 국면에서, 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 아실화된 생중합체의 제조 방법이 제공되며, 당해 방법은 a. 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양 속에 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 분산시켜, 제1 분산액을 형성시키는 단계, b. 촉매 조성물을 상기 a.의 제1 분산액에 가하여 제2 분산액을 형성시키는 단계, c. 상기 제2 분산액을 주위 온도 이상의 온도로 가열하는 단계, d. 상기 제2 분산액을 주위 온도로 냉각시키는 단계, e. 상기 수득된 입자상의 아실화된 생중합체를 분리하는 단계를 포함하며, 여기서 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양은 몰 과량의 알케닐 카복실레이트에 상응하며, 당해 몰 과량은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰과 관련하여 정의되며, 여기서 상기 촉매 조성물은 1개, 또는 2개 이상의 비-친핵성 염기의 양을 포함한다.
- [0030] 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양 속에 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 분산시켜, 제1 분산액을 형성시키는 것은 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양을 액체 알케닐 카복실레이트의 양과 합하고 이렇게 형성된 혼합물을 예를 들면, 상표명 ULTRA-TURRAX® T25 장치 하에 IKA®-Werke GmbH & Co. KG에 의해 시판되는 세분 장치(comminuting device)와 같이, 생중합체를 액체 속에 분산시킬 수 있는 세분 장치 속에서 세분시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0031] 제1 분산액에서, 액체 알케닐 카복실레이트의 용적은 무수글루코즈 단위를 포함하는 입자상의 비-표면 개질된 생중합체가 액체 알케닐 카복실레이트와 접촉되거나 이 속에 담겨지도록 선택될 수 있다.
- [0032] 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 경우에, 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트는 바람직하게는 또한 비닐 카복실레이트의 그룹으로부터 선택되며, 당해 카복실레이트는 예를 들면, 비닐 라우레이트 또는 비닐 부티레이트와 같은, 바람직하게는 탄소수 4 내지 20의 선형 카복실레이트, 및 보다 바람직하게는 탄소수 4 내지 12의 선형 카복실레이트로부터 선택된다. 어떠한 경우에도, 예를 들면, 메틸 에스테르와 같은 액체 알킬 카복실레이트의 사용은 당해 알킬 카복실레이트가 본 발명에 따른 촉매 화합물을 사용하는 경우에 에스테르화 반응을 야기하지 않기 때문에 본 발명으로부터 배제되어야 함에 주목하여야 한다.
- [0033] 촉매 조성물을 제1 분산액에 첨가하여 제2 분산액을 형성시키는 것은 순수한 촉매 조성물을 제1 분산액에 가하거나 촉매 조성물을 액체 알케닐 카복실레이트의 양 속에 처음 용해시킴으로서 유발시킬 수 있다.
- [0034] 제2 분산액을 주위 온도 이상의 온도로 가열하는 것은 일반적으로 환저 플라스크를 바람직한 온도로 설정된 온도-조절된 오일 욕(oil bath) 내에 위치시킴으로써 실현될 규로로 달성된다.
- [0035] 앞서 가열된 제2 분산액을 주위 온도로 냉각시키는 것은 제2 분산액을 수동 냉각시키거나 이를 능동적으로 냉각시킴으로써 수행될 수 있다. 실험실 규모에서, 수동 냉각이 유용한 것으로 입증되었으나, 산업 공정에서는, 능동적인 냉각이 제공된 생산 속도를 달성하기 위해 필요할 수 있다.
- [0036] 이렇게 수득된 입자상의 아실화된 생중합체의 분리는 다수의 방법으로 달성할 수 있으며, 바람직한 구현예에서, 입자상의 아실화된 생중합체는 (a) 제2 분산액을 여과하여 여과하여 입자상이고 아실화된 생중합체의 습식 여과기 케이크(wet filter cake)를 형성시키는 단계, (b) 습식 여과기 케이크를 용매로 반복적으로 세척하여 액체 알케닐 카복실레이트를 세척제거함으로서 세척된 습식 여과기 케이크를 형성시키는 단계, 및 이어서 (c) 습식 세척된 여과기 케이크 상에 남아있는 용매가 증발하여, 입자상의, 아실화된 중합체가 수득되는 수준으로 압력을 감소시키는 단계에 의해 분리된다. 여과 및 세척 단계는 감압(underpressure)(예컨대, 진공 여과/세척)을 적용하거나 가속화(예컨대, 원심분리 여과/세척)시킴으로서 구동시킬 수 있다.
- [0037] 본 발명은 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 궁극적으로 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양을 선택함으로써 이것이 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 양 속에 포함된 무수글루코즈 단위의 몰과 관련하여 몰 과량의 알케닐 카복실레이트에 상응하도록 함으로써 반응 용매와 반응제 둘 다로서 액체 알케닐 카복실레이

트의 단독 사용을 허용한다. 에스테르화 반응을 가속화하기 위하여, 촉매 조성물은 1개, 또는 2개 이상의 비-친핵성 염기의 양을 포함한다.

[0038] 액체 알케닐 카복실레이트는 비닐 카복실레이트의 그룹으로부터 선택되며, 상기 카복실레이트는 바람직하게는, 예를 들면, 비닐 라우레이트 또는 비닐 부티레이트와 같은 탄소수 4 내지 20의 선형 카복실레이트, 및 보다 바람직하게는 탄소수 4 내지 12의 선형 카복실레이트로부터 선택된다. 본 발명에 따른 촉매량의 화합물을 사용하는 경우, 촉매 카복실레이트를 갖는 알케닐 카복실레이트는 에스테르화 반응을 겪지 않음에 주목하여야 한다.

[0039] 촉매 조성물은 TMG 또는 아미딘 유도체와 같은 구아닌 유도체이고, 바람직하게는 DBU 또는 DBN과 같은 비사이클릭 아미딘 유도체, 또는 TBD와 같은 비사이클릭 구아닌 유도체인 비-친핵성 염기를 포함하거나, 이로 이루어진다. 바람직하게는, 촉매 조성물은 DBU 또는 DBN과 같은 비사이클릭 아미딘 유도체, 또는 TBD와 같은 비사이클릭 구아닌 유도체이다. 바람직하게는, 촉매 조성물은 DBU 또는 DBN과 같은 비사이클릭 아미딘 유도체로 이루어진다.

[0040] 본 발명에 따른 공정은 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속에 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액, 및 특히 70 내지 99%(용적당)의 모르풀린, 피페리딘 또는 이의 혼합물을 갖는 수용액 속의 입자상의 비-표면 개질된 나노셀룰로즈의 분산액을 수득하는, 유럽 특허 제EP 13 735 325.6호에 기술된 공정과 같은, 생산 공정의 라인 내(in-line)에서 생성된 입자상의 비-표면 개질된 생중합체를 수용할 수 있다. 필수적으로, 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속의 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 이러한 분산액은 예를 들면, 셀룰로즈 섬유 펄프와 같은 입자상의 비-표면 개질된 생중합체를 위한 전구체 물질과 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액의 혼합물을 중간 전단, 및 임의로 고 전단 또는 고압을 발휘하는 세분 처리에 적용시켜 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속의 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 형성시킴으로써 수득된다. 적합한 전구체는 예를 들면, 고 순도 화학 셀룰로즈 또는 용해 펄프"이다. 전단은 생중합체 전구체의 원치않는 가장자리 무정형 영역을 제거함으로써 이전에 건조된 적이 없는 입자상 및 결정성인, 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 수득함에 의해 작동한다.

[0041] 따라서, 제1 분산액은 (i) 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액 속에 입자상이고, 바람직하게는 결정성인, 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 제공하는 단계, (ii) 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물의 수용액을 예를 들면, 아세톤과 같은 용매의 적어도 동량으로 교환하여, 상기 용매 속에 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 형성시키는 단계, (iii) 액체 알케닐 카복실레이트 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물의 양을 가하여 용매와 액체 알케닐 카복실레이트, 또는 2개 이상의 액체 알케닐 카복실레이트의 혼합물 속에서 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 중간 분산액을 형성시키는 단계, 및 (iv) 용매를 제거하여 제1 분산액을 형성시키는 단계에 의해 수득된다. 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물을 용매로 교환하는 것은 예를 들면, 공극 크기가 50nm인 PTFE 막을 사용함으로서 한외여과에 의해 수행될 수 있다. 일반적으로, 중간체 분산액 및 세척 둘 다에 대한 용매는 이것이 생중합체의 내부 분자 구조에 손상을 입히지 않도록(즉, 생중합체를 용해시키지 않도록) 선택되어야 하며(반드시 동일한 필요는 없음) 이것이 액체 알케닐 카복실레이트의 유의적인 손실 없이 중간 분산액으로부터 바람직하게는 증발에 의해 제거될 수 있도록(예컨대, 보다 낮은 비등점) 선택되어야 하고 이것이 모르풀린, 피페리딘 또는 이들 둘 다의 혼합물과 혼화성이도록 선택되어야 한다. 예시적인 용매는 아세톤 또는 부탄과 같은 케톤, 또는 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올을 포함한다. 용매의 제거는 예를 들면 중간 분산액을 가열하거나 압력을 강하하거나, 이의 조합에 의해, 용매를 증발시켜 수행할 수 있다. 용매를 제거한 후, 액체 알케닐 카복실레이트 속의 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액이 수득된다.

[0042] 액체 알케닐 카복실레이트 속의 입자상의 비-표면 개질된 생중합체의 분산액을 가열하여 에스테르화 반응을 수행하고 반응 혼합물을 냉각한 후, 입자상이고 아실화된 생중합체는 (a) 제2 분산액의 액체 알케닐 카복실레이트를 여과하는 단계, (b) 필수적으로 알카닐 카복실레이트가 제거될 때까지 보유된 입자상이고 아실화된 생중합체를 용매로 세척하는 단계, 및 (c) 어떠한 남아있는 용매도 증발시켜 입자상이고 아실화된 생중합체를 수득하는 단계에 의해 분리된다. 여과 및 세척 단계들은 감압(예컨대, 진공 여과/세척)을 적용하거나 가속화(예컨대, 원심분리 여과/세척)에 의해 구동될 수 있다. 보유된 입자상이고 아실화된 생중합체를 세척하는데 사용된 용매는 생중합체와 단기간만 접촉하지만, 그럼에도 불구하고, 용매는 생중합체의 천연 분자 구조를 손상시킬 수 없는 용매인 것이 바람직한데, 이는 당해 구조가, 생중합체 입자가 궁극적으로 이들이 사용된 복합 중합체 물질에 부여할 기계적 특성에 중요하기 때문이다.

[0043] 따라서 매우 바람직한 구현예에서, 입자상의 아실화된 나노셀룰로즈의 제조 방법은 a. (i) 70 내지 98중량% 또

는 76 내지 80중량%의 모르폴린의 수용액 속에 건조되지 않은, 나노셀룰로즈의 분산액을 제공하고, (ii) 모르폴린의 수용액을 적어도 동일한 양의 아세톤으로 교환시켜 아세톤 속의 나노셀룰로즈의 분산액을 형성시키며, (iii) 비닐 카복실레이트를 첨가하여 아세톤 및 액체 알케닐 카복실레이트의 액체 혼합물을 속에 나노셀룰로즈의 중간 분산액을 형성시키고, (iv) 아세톤을 제거하여 제1 분산액을 형성시키는 단계, b. 촉매 조성물을 제1 분산액에 가하여 제2 분산액을 형성시키는 단계, c. 제2 분산액을 60 내지 110°C의 온도로 가열하는 단계, d. 제2 분산액을 주위 온도로 냉각시키는 단계, e. 수득된 아실화된 나노셀룰로즈를 분리하는 단계를 포함하며, 여기서 액체 알케닐 카복실레이트의 양은 적어도 2-배 몰 과량의 알케닐 카복실레이트에 상응하고, 상기 몰 과량은 나노셀룰로즈의 양 속에 포함된 무수글루코스 단위의 몰과 관련하여 정의되며, 상기 알케닐 카복실레이트는 비닐 카복실레이트이고, 여기서 당해 카복실레이트는 C4 내지 C12의 직쇄, 바람직하게는 비닐 라우레이트와 같은 포화된, 카복실레이트이고, 여기서 촉매 조성물은 비사이클릭 아미딘 염기로 이루어진다. 건조되지 않은 나노셀룰로즈의 사용은, 나노셀룰로즈의 결정성이 중간 건조 단계에 의해 저하되지 않도록 보장하며 건조에 의한 비가역성 응집이 방지되도록 보장하고 상응하게, 수득되는 아실화된 나노셀룰로즈는 가능한 한 결정성이도록 함으로써 중합체 복합체에 사용되는 경우 탁월한 기계적 특성을 부여한다. 반응제로서 비닐 에스테르의 사용은 또한 수득되는 비닐 알코올을 용이하게 제거하도록 하며, 이는 증발에 의해 아세트알데하이드로 토우토머화된다. 또한, 아미딘 및 구아니딘과 같은 친핵성 염기는 일반적으로 사용된 비닐 카복실레이트 속에서 가용성이며 소비되지 않은 비닐 카복실레이트로 회수될 수 있다.

[0044] 상기 기술된 공정을 통해 수득된 무수글루코스 단위를 포함하는 아실화된 생중합체의 입자는 실시예 단락에 기술된 바와 같이 측정하는 경우, 0.05 내지 0.75, 바람직하게는 0.05 내지 0.3의 치환도를 가질 수 있다.

[0045] 본 발명은 또한 아실화된 생중합체의 하나 이상의 매트릭스 중합체 및 입자를 포함하는 중합체 복합체를 제공하며, 여기서 아실화된 생중합체의 입자는 상기 하나 이상의 매트릭스 중합체 속에 분산된다. 매트릭스 중합체는 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에스테르-에테르 또는 폴리에테르와 같은 중축합물 및 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀과 같은 어떠한 공지된 중합체일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 중합체는 폴리올레핀으로부터 선택되고, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로부터 선택된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 실험 데이터

[0047] 실시예 1

[0048] 나노셀룰로즈 기판은 처음 잘려서 78% w/w 수성 모르폴린의 팽윤 매질(swelling medium) 속에 침지된, 쉬트(sheet) 형태로 수령된, 표백된 유칼립투스 설플라이트 용해 펄프(DP ~ 800)로부터 유도되었다. 팽윤된 펄프 혼탁액을 이후에 200 마이크론 세라믹 보조 프로세싱 유닛 및 100 마이크론 다이아몬드 상호작용 챔버(chamber)(H-10Z)가 장착된 M-110-EH 미세유동화기 프로세서(Microfluidizer Processor)(Idex Corp)를 통해 가공(x5회 통과)하였다. 나노셀룰로즈를 다수의 원심분리/경사여과(decantation) 단계를 통해 물 속으로 세척한 후 동결건조시켜 무수 분말로서 분리하였다.

[0049] 이렇게 수득된 무수 나노셀룰로즈[1.0g, 성분 무수글루코스 단위(AGU)의 측면에서 6.17 mmol와 동일]를 이후에 100ml 환저 플라스크 속에서 필수량의 알케닐 카복실레이트 속에 혼탁시키고, 촉매를 가하고 자기 교반기 및 PTFE 피복된 교반기 바아를 사용하여 교반하면서, 외부 오일 욕을 사용하여 가열하였다. 냉각시, 표면 개질된 생성물을 소결기(sinter) 위에서 펌프에 수집하고 수개 분취량의 아세톤(총 50 ml)으로 세척한 후 감압(22°C, 100 mbar) 하에 건조시켰다. 반응 조건은 표 1에 요약되어 있다.

[0050] 나노셀룰로즈의 표면 아실화 정도는 ATR-FTIR 분광학에 의해 KRS-5 결정이 장착된 퍼킨 엘머 FTIR 프론티어 분광광도계(Perkin Elmer FTIR Frontier spectrophotometer)를 사용하여 측정하였다. 스펙트럼을 16회 스캔, 4 cm^{-1} 의 해상도로, 4000 내지 450 cm^{-1} 의 범위에 걸쳐 기록하였다. 데이터를 퍼킨 엘머 스펙트럼 소프트웨어(PerkinElmer Spectrum software)를 사용하여, 흡광도를 세로 좌표로 플롯팅하면서 가공하였다. 겉보기 치환도(degree of substitution: DS)를 1738 cm^{-1} 에서의 에스테르 카보닐 스트레치 피크(stretch peak) 및 1160 cm^{-1} 에서 사카라이드 단위의 -C-O-C- 변형에 상응하는 피크의 높이의 비로부터 평가하였다. 측정된 피크 비는 시판되는 셀룰로즈 트리아세테이트(보고된 DS = 2.48)의 공지된 보정 표준을 참고로 겉보기 DS 값으로 전환시켰다. 보정 표준에 대한 피크 비 $A_{1738}/A_{1160} = 8.75$.

[0051] 따라서, 겉보기 DS는 다음과 같이 제공된 샘플에 대한 피크 비로부터 평가할 수 있다:

$$DS = (A_{1738}/A_{1160}) \times (2.45/8.75)$$

표 1

실시예 1의 결과 요약					
참고	알케닐 카복실레이트	측매	반응시간/분	반응 온도 /°C	겉보기 DP
실시예 1.1	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	300	100	0.11
실시예 1.2	비닐 라우레이트-12eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	300	100	0.10
실시예 1.3	비닐 라우레이트-15eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	300	100	0.09
실시예 1.4	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	90	100	0.08
실시예 1.5	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	180	100	0.11
실시예 1.6	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	360	100	0.12
실시예 1.7	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	960	100	0.14
실시예 1.8	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.05eq/AGU	300	100	0.05
실시예 1.9	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.1eq/AGU	300	100	0.08
실시예 1.10	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.15eq/AGU	300	100	0.10
실시예 1.11	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.4eq/AGU	300	100	0.20
실시예 1.12	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	180	90	0.13
실시예 1.13	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	180	80	0.12
실시예 1.14	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	180	70	0.14
실시예 1.15	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBU-0.2eq/AGU	3900	20	<0.02
실시예 1.16	비닐 라우레이트-8eq/AGU	DBN-0.2eq/AGU	300	100	0.10
실시예 1.17	비닐 라우레이트-8eq/AGU	TBD-0.2eq/AGU	300	100	~0
실시예 1.18	비닐 라우레이트-8eq/AGU	TMG-0.2eq/AGU	300	100	0.04

[0054] AGU = 무수글루코즈 단위

[0055] DBU = 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔; DBN = 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔

[0056] TBD = 1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔; TMG = 테트라메틸구아니딘

[0057] 실시예 2

[0058] 무수 나노셀룰로즈 기판을 실시예 1에서와 같이 수득하였다. 무수 나노셀룰로즈[20.0 g, 성분 무수글루코즈 단위의 측면에서 0.123 mol과 동일]를 500ml의 환저 플라스크 속의 필수량의 알케닐 카복실레이트[나노셀룰로즈 기판의 무수글루코즈 단위당 8몰 당량과 동일] 속에 혼탁시키고, 3.7ml의 DBU[24.6 mmol과 동일, 0.2 eq/AGU]를 가하고 반응 혼합물을 자기 교반기 및 PTFE 피복된 바이를 사용하여 교반하면서, 외부 오일 욕을 이용하여 가열(70°C, 3 시간)하였다. 냉각시, 표면 개질된 생성물을 소결기 상에서 펌프에서 수집하고 수개 분취량의 아세톤(총 200ml)으로 세척한 후 감압(22°C, 100 mbar) 하에 건조시켰다. 반응 조건은 표 2에 요약되어 있다. 나노셀룰로즈의 표면 아실화 정도는 실시예 1에서와 같이 ATR-FTIR 분광학적으로 측정하였다.

표 2

실시예 2의 결과 요약					
참고	알케닐 카복실레이트	촉매-	반응시간/분	반응 온도/ °C	겉보기 DP
실시예 2.1	비닐 부티레이트-128ml	DBU-3.7ml	180	70	0.25
실시예 2.2	비닐 헥사노에이트-159ml	DBU-3.7ml	180	70	0.20
실시예 2.3	비닐 옥타노에이트-192ml	DBU-3.7ml	180	70	0.17
실시예 2.4	비닐 데카노에이트-225ml	DBU-3.7ml	180	70	0.19
실시예 2.5	비닐 라우레이트-196ml	DBU-3.7ml	180	70	0.15

[0060] 실시예 3

[0061] 무수 고체 함량이 대략 3.1중량%인 물 속의 나노셀룰로즈 혼탁액 300g을 리파인더(refinder) 속에서 제조한 후 공극 크기가 50nm인 PTFE 막을 사용하여 한외여파를 통해 연속 상 교환 공정에 적용시켰으며, 여기서 원래의 수성 연속 상은 동일한 용적의 아세톤으로 교체되었다. 추가의 아세톤을 가하여 점도를 요구되는 바와 같이 낮추었다. 아세톤 중 당해 나노셀룰로즈 혼탁액에 비닐 라우레이트(300 g)를 가하고 아세톤을 감압하에서 제거하였다. 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 2 리터들이 5-구 반응기 속의 알케닐 카복실레이트 중 나노셀룰로즈의 당해 수득되는 혼탁액에 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(2.6 g)을 가하고 시스템을 70°C에서 3시간 동안 연속적으로 교반하면서 유지시켰다. 당해 시간 동안 반응 매질의 색상은 담황색에서 암갈색으로 서서히 변화하였다. 주위 온도로 냉각시, 생성물을 소결기 상의 펌프에서 수집하고 수개 분취량의 헥산(전체)으로 세척하기 전에, 과량의 비닐 라우레이트를 제거하였다. 진공 오븐(20°C, 10mbar) 속에서 건조시 생성물(라우릴 표면 개질된 나노셀룰로즈)을 겉보기 치환도가 0.23 (ATR FTIR, 실시예 1에서와 같은 방법)인 미분된 백색 고체로서 수득하였다.

[0062] 실시예 4

[0063] 실시예 3에서와 같이 제조한 물 속의 나노셀룰로즈 혼탁액은 물을 첨가하여 고체 함량이 대략 1중량%가 되도록 회석시킨 후 200마이크론 세라믹 보조 프로세싱 유닛 및 100 마이크론 다이아몬드 상호작용 챔버(H-10Z)가 장착된 M-110-EH 미세유동화기 프로세서(Microfluidizer Processor)(Idex Corp)를 통해 추가로 가공(x5회 통과)하였다.

[0064] 수득되는 나노셀룰로즈 혼탁액을 이후에 공극 크기가 50nm인 PTFE 막을 통한 연속 상 교환 공정에 적용시켰으며, 여기서 원래의 수성 연속 상은 300g의 아세톤으로 교체되었다. 당해 아세톤 중 나노셀룰로즈 혼탁액에 비닐 라우레이트(300g)를 가하고 아세톤을 감압하에 제거하였다. 알케닐 카복실레이트 중 당해 수득되는 나노셀룰로즈에 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(2.6g)을 가하고 시스템을 70°C에서 3시간 동안 유지시켰다. 당해 시간 동안 반응 매질의 색상은 담황색에서 암갈색으로 서서히 변하였다. 주위 온도로 냉각시, 생성물을 소결기 상의 펌프에 수집하고 수개의 분취량의 헥산으로 세척하기 전에, 과량의 비닐 라우레이트를 제거하였다. 진공 오븐(20°C, 100mbar) 속에서 건조시, 생성물(라우레이트 표면 개질된 나노셀룰로즈)을 겉보기 치환도가 0.21(ATR FTIR, 실시예 1에서와 같은 방법)인 미분된 백색 고체로서 수득하였다.

[0065] 실시예 5

[0066] 실시예 3에서와 같이 제조한 아세톤 중 나노셀룰로즈 혼탁액에 비닐 라우레이트(300 g)를 가하고 아세톤을 감압하에 제거하였다. 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 2 리터들이 5-구 반응기 속에서 알케닐 카복실레이트 중 나노셀룰로즈의 당해 혼탁액에 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(2.6 g)을 가하고 시스템을 70°C에서 3시간 동안 연속 교반하면서 유지시켰다. 당해 시간 동안, 반응 매질의 색상은 담황색으로부터 암갈색으로 서서히 변하였다. 주위 온도로 냉각시, 생성물을 소결기 상의 펌프에 수집하고 수개의 분취량의 헥산(총 100g)으로 세척하기 전에, 과량의 비닐 라우레이트를 감압하에 제거하였다. 진공 오븐(20°C, 100 mbar) 속에서 건조시, 생성물(라우릴 표면 개질된 나노셀룰로즈)을 겉보기 치환도가 0.26(ATR FTIR, 실시예 1에서와 같은 방법)인 미분된 백색 고체로서 수득하였다.

[0067] 실시예 6

정제기 속에서 미리 제조된 78% w/w 수성 모르풀린 속의 나노셀룰로즈 혼탁액(무수 고체 함량 ~ 4.7 %)은 추가의 수성 모르풀린의 첨가로 희석시킨 후(무수 고체 함량 ~ 1%까지) 200마이크론 세라믹 보조 프로세싱 유닛 및 100 마이크론 다이아몬드 상호작용 챔버(H-10Z)가 장착된 M-110-EH 미세유동화기 프로세서(Idex Corp)를 통해 추가로 가공(x5회 통과)하였다. 이후에, 수득되는 혼탁액을 공극 크기가 50nm인 PTFE 막을 통한 연속 상 교환 공정에 적용시켰으며, 여기서 원래의 수성 연속 상은 300g의 아세톤으로 교체되었다. 아세톤 중 당해 나노셀룰로즈 혼탁액에 비닐 라우레이트(300g)를 가하고 아세톤을 감압하에 제거하였다. 알케닐 카복실레이트중 나노셀룰로즈의 당해 수득되는 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(2.6g)을 가하고 시스템을 70°C에서 3시간 동안 유지시켰다. 당해 시간 동안에 반응 매질의 색상은 담황색에서 암갈색으로 서서히 변하였다. 주위 온도로 냉각시, 생성물을 소결기 상의 펌프에 수집하고 수개의 분취량의 헥산으로 세척하기 전에, 과량의 비닐 라우레이트를 제거하였다. 진공 오븐(30°C, 100mbar) 속에서 건조시, 생성물(라우레이트 표면 개질된 나노셀룰로즈)을 겉보기 치환도가 0.27(FTIR, 실시예 1에서와 같은 방법)인 미분된 백색 고체로서 수득하였다.

[0069] 실시예 7

정제기 속에서 미리 제조된 78% w/w 수성 모르풀린 속의 나노셀룰로즈 혼탁액(무수 고체 함량 ~ 4.7 %)은 추가의 수성 모르풀린의 첨가로 희석시킨 후(무수 고체 함량 ~ 1%까지) 200마이크론 세라믹 보조 프로세싱 유닛 및 100 마이크론 다이아몬드 상호작용 챔버(H-10Z)가 장착된 M-110-EH 미세유동화기 프로세서(Idex Corp)를 통해 추가로 가공(x5회 통과)하였다. 이후에, 수득되는 혼탁액을 공극 크기가 50nm인 PTFE 막을 사용하는 한외여과를 통한 연속 상 교환 공정에 적용시켰으며, 여기서 원래의 연속 상은 250g의 아세톤으로 교체되었다. 아세톤 중 당해 나노셀룰로즈 혼탁액에 비닐 부티레이트(250g)를 가하고 아세톤을 감압하에 제거하였다. 알케닐 카복실레이트 중 나노셀룰로즈의 당해 수득되는 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(2.6g)을 가하고 시스템을 70°C에서 3시간 동안 유지시켰다. 당해 시간 동안에 반응 매질의 색상은 담황색에서 암갈색으로 서서히 변하였다. 주위 온도로 냉각시, 생성물을 소결기 상의 펌프에 수집하고 수개의 분취량의 에틸 아세테이트로 세척하기 전에, 과량의 비닐 라우레이트를 감압하에 제거하였다. 진공 오븐(30°C, 100mbar) 속에서 건조시, 생성물(부티레이트 표면 개질된 나노셀룰로즈)을 겉보기 치환도가 0.32(FTIR, 실시예 1에서와 같은 방법)인 미분된 백색 고체로서 수득하였다.