



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월02일

(11) 등록번호 10-1591030

(24) 등록일자 2016년01월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B27K 5/04** (2006.01) **B27M 1/08** (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7018353
- (22) 출원일자(국제) 2009년01월30일  
 심사청구일자 2014년01월21일
- (85) 번역문제출일자 2010년08월18일
- (65) 공개번호 10-2010-0114897
- (43) 공개일자 2010년10월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2009/000268
- (87) 국제공개번호 WO 2009/095687  
 국제공개일자 2009년08월06일
- (30) 우선권주장  
 0801880.6 2008년02월01일 영국(GB)  
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020050009754 A  
 KR1020010041767 A  
 KR1019980024588 A  
 KR1020080059178 A

- (73) 특허권자  
**타이탄 우드 리미티드**  
 영국 윈저 에스엘4 1비이 시트 스트리트 로얄 엘버트 하우스
- (72) 발명자  
**기르트라 카필**  
 네덜란드 더블유제트 위스터비크 엔엘-6862 호계베그 24
- (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 목재의 아세틸화 방법 및 그 산물

**(57) 요약**

본 발명은 가압하에 아세틸화 유체에 목재를 침지한 후 조절된 조건 하에서 가열하여 별개의 2가지 발열 반응을 개시하는 단계를 포함하는 목재의 아세틸화 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 자연적인 내구성인 클래스 4 또는 클래스 5인 상업적인 크기의 다량의 목재를 동시에 내구성 클래스 1 또는 클래스 2의 유익한 산물로 등급을 높인다.

(30) 우선권주장

0814785.2 2008년08월13일 영국(GB)

0823012.0 2008년12월18일 영국(GB)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

목재의 아세틸화 방법으로서,

상기 방법은

- (a) 반응 압력 용기에서, 수분율 6 중량% 내지 20 중량%의 목재를 10 내지 120℃에서 아세틸화 유체에 침지하는 단계,
- (b) 상기 용기의 압력을 10 내지 300분 동안 2 내지 20 bar로 높이는 단계,
- (c) 상기 용기에서 과잉의 아세틸화 유체를 제거하는 단계,
- (d) 상기 용기에 불활성 유체를 넣고, 목재의 내부 온도가 발열을 나타낼 때까지 상기 유체를 순환 및 가열시키고, 발열이 종료될 때까지 목재에 열 공급을 통제하여, 목재의 내부 온도를 170℃ 미만으로 유지하는 단계,
- (e) 상기 순환성 유체를 85 내지 150℃로 10 내지 30분간 가열하여 제2 발열 반응을 개시하고, 발열이 종료될 때까지 목재에 열 공급을 통제하여 목재의 내부 온도를 170℃ 미만으로 유지하는 단계,
- (f) 상기 순환성 유체를 제거하고, 아세틸화된 목재를 주위 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 목재의 수분율은 12 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 목재의 수분율은 8 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 아세틸화 유체는 60 부피% 내지 95 부피%의 무수 아세트산 및 5 부피% 내지 40 부피%의 아세트산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아세틸화 유체는 80 부피% 내지 92 부피%의 무수 아세트산 및 8 부피% 내지 20 부피%의 아세트산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 아세틸 유체는 35 내지 55℃에서 유입되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 반응 용기의 압력은 30 - 90분 동안 10 - 15 bar인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 과잉의 아세틸화 유체는 질소 기체의 가압에 의해 상기 압력 용기로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한항에 있어서, 상기 과잉의 아세틸화 유체는 상기 용기내에서 질소 가스압을 유지하면서 펌핑에 의해 상기 압력 용기로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 (d)에서의 불활성 기체는 질소 기체, 이산화탄소 기체 또는 연도 기체(flue gas)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 불활성 기체는 20 - 120℃로 가열되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 발열은 목재내에 위치한 열전쌍에 의해 검출되고 모니터링되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 목재의 내부 온도가 170℃를 넘지 않도록 상기 순환성 불활성 유체를 냉각시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 목재의 내부 온도가 155℃를 넘지 않도록 상기 순환성 불활성 유체를 냉각시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제10항 내지 제14항 중 어느 한항에 있어서, 상기 질소 기체는 비-불활성 무수 아세트산 및/또는 아세트산으로 부분 또는 전체 포화되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 포화는 20% 내지 100%인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 상기 아세틸화된 목재를 냉각하는 동안에, 잔류 무수 아세트산과 아세트산 부산물을 진공 증발에 의해 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 아세틸화 유체에 침지하기 전에 상기 목재의 수분율을 감소시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 목재를 0.05 내지 0.5 bar 압력에서 10-300분간 두어 상기 목재의 수분율을 감소시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 기간이 30 - 120분인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 상기 목재는 구조적 센터에서 14% 이상의 아세틸기로 아세틸화되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 아세틸화 유체로 침지하여 제2 아세틸화를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 폭이 2 cm - 30 cm이고, 두께가 2 cm - 16 cm이고, 길이가 1.5 m - 6.0 m인, 목재 조각의 아세틸화용으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 상기 목재 조각의 폭은 2 - 10 cm이고, 두께는 2 - 10 cm이고, 길이는 1.5 - 4.0 m인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 상기 아세틸화된 목재를 순환성 불활성 유체(기체성인 경우)로 건조시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 26**

a)  $R_2$ 가 아세틸화 이후의 반경 방향 수축(radial shrinkage)이고,  $R_1$ 이 아세틸화 이전의 수축일때, 반경 방향 수축율  $R_2/R_1$ 이 0.27 - 0.64이고,

b)  $T_2$ 가 아세틸화 이후의 접선 방향 수축(tangential shrinkage)이고,  $T_1$ 이 아세틸화 이전의 수축일 때, 접선 방향 수축율  $T_2/T_1$ 이 0.26 - 0.48인,

아세틸화된 목재.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 상기  $R_2/R_1$ 이 0.30 - 0.58이고,  $T_2/T_1$ 이 0.29 - 0.44인 것을 특징으로 하는 아세틸화된 목재.

**청구항 28**

제26항에 있어서, 습윤 후 건조 강성(dry stiffness)이 10% 미만으로 감소되는 것을 특징으로 하는 아세틸화된 목재.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 상기 건조 강성의 감소는 8.6% 이상인 것을 특징으로 하는 아세틸화된 목재.

**청구항 30**

제26 내지 제29항 중 어느 한항에 있어서, 폭이 2 - 30 cm이고, 두께가 2 - 16 cm이고, 길이가 1.5 - 6.0 m인 것을 특징으로 하는 아세틸화된 목재.

**청구항 31**

제30항에 있어서, 폭이 2 - 10 cm이고, 두께가 2 - 10 cm이고, 길이가 1.5 - 4.0 m인 것을 특징으로 하는 아세틸화된 목재.

**청구항 32**

제26항 내지 제29항 중 어느 한항에 있어서, 구조적 센터에서 14 내지 22 중량%로 아세틸화된 것을 특징으로 하는 아세틸화된 목재.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

본 발명은 목재의 성분 변형, 특히 내구성, 치수 안정성(dimensional stability), 자외선 안정성 및 열 전도성 등의 바람직한 특성을 개선시키기 위하여, 아세틸화에 의해 비-내구성 솔리드 목재 종을 변형시키는 것에 관한 것이다. 비-내구성 목질 종은 일반적으로 침엽수로부터 유래된 연질 목재와 BRE 내구성 클래스 4 및 5에 기재된 것(하기 참조)과 같은 비-내구성의 경질 목재를 지칭한다.

**배경 기술**

[0002]

솔리드 연질 목재, 비-내구성의 솔리드 경질 목재 및 목재 베니어(이하, 총칭하여 목재라 함)를 아세틸화하였을

때의 이점은 실험실 수준에서 광범위하게 연구되고 있으며, 학술 문헌과 상업적인 문헌들에 기록되어 있다. 광의적으로 정의되는 목재의 아세틸화를 통해 목재 성분의 하이드록시기 아세틸기로 변환된다. 따라서, 이러한 화학적 변환은 친수성 하이드록시기를 소수성의 아세틸기로 변환시키는 효과를 발생시킨다.

[0003] 종래 기술 분야의 문헌들은 대부분 주로 실험실 연구에서의 소형 목재 조각의 내구성 및 치수 안정성을 개선시키는데 초점을 맞추고 있으며, 상업적인 의미는 거의 없다. 내구성은 본질적으로 진균에 의한 부패와 같이 자연적인 부패 과정에 대한 목재의 내성이며, 치수 안정성은 목재를 물 또는 습기에 젖게 하는 사이클을 수행한 다음 건조시켰을 때의 팽창 및 수축의 감소로 나타낼 수 있다.

[0004] 초기 목재의 아세틸화 작업(Forest Products Journal, Feb 1964, page 6, Goldstein, Dreher and Cramer)에서, 무수 아세트산을 자일렌 및 톨루엔 등의 희석제에 용해하여, 폰테로사 소나무, 사탕 단풍 및 화이트 오크로의 침투를 돕는다. 엇결(cross-grain) 침투가 내구성 및 치수 안정성 측면에서 필수적인, 상업적으로 사용되는 크기의 목재에 대해서는, 이러한 기법의 이용가능성은 검토되지 않았다. 또한, 부산물 스트림은 분리하기 어려운 무수 아세트산, 아세트산 및 자일렌의 혼합물이었다.

[0005] 유럽 특허 213252에 기술된 방법은 기본적으로 상업적인 크기의 목재가 아닌 목재 섬유와 칩을 아세틸화하는 것에 관한 것이다. 솔리드 목재에 대해 제공된 실시예는 실험실 수준 내지 매우 작은 조각에 이러한 방법을 적용한 것이다.

[0006] 유럽 특허 680810에서는 상업적인 크기의 솔리드 목재에 대한 아세틸화를 검토하고 있지만, 목재에서 발생하는 반응열을 효과적으로 제어하지 않고 무수 아세트산에 의한 침투에만 의존하고 있다. 따라서, 목재의 온도는, 아세틸화된 목재의 강도를 현저하게 낮추게 되는, 내부 균열과 탄화를 초래할 수 있는 수준으로 상승할 수 있다. 또한, EP 680810은 아세틸화 목재를 증기로 후처리하는 특징적인 단계를 이용하고 있다. 본 출원인은 이러한 방법이 잔류 아세트산을 제거하는데 거의 효과가 없는 것으로 확인하였다.

[0007] 국제 특허 공개공보 WO 2005/077626은 주로 오븐에서 건조한 목재, 즉 수분이 거의 없고 수분의 흔적만 있는 목재의 아세틸화에 관한 것이다. 이러한 방법은 보고된 실험들에서 사용한 길이가 짧은 목재에는 적용할 수 있지만, 대개 상업적인 길이, 예컨대 2 내지 4 m 길이의 목재를 강하게 건조시 발생하는 손상으로 인해, 오븐 건조한 목재는 상업 분야에서는 본래 알려져 있지 않다. 전형적으로 수분율이 12 내지 20%인 상업적인 길이의 목재에 과열된 아세틸화 유체를 적용하게 되면, 신속하게 열이 발생되어, 아세틸화 유체의 고온을 더욱 증온시키게 되고, 목재 내부의 전체 온도가 목재 내부 구조의 균열과 탄화를 야기할 수 있는 수준에 이르게 된다.

[0008] 일반적으로 종래 기술의 구체적인 문제점은 이른바 '외막 처리(envelope treatment)'이다. 이러한 처리는 "아세틸화된 목재 방부 시스템의 허용 기준" - ICC 평가 서비스 및 2005년 3월 1일에 공개한 문헌 번호 AC297에 설명되어 있다. 외막 처리는 목재의 표면 인접 부분을 아세틸화하는 것으로, 목재의 내부는 비효과적인 수준의 아세틸화나 또는 아세틸화가 전혀 이루어지지 않은 상태에 있게 된다. 비효과적인 깊이까지 아세틸화된 목재는 아세틸화된 부분이 깎이거나 정리되거나 또는 가로로 잘리는 경우, 수분에 직접 노출될 수 있다. 이러한 아세틸화된 목재에서는 수분이 전체 횡단면의 내외로 드나들 수 있게 된다. 적절하게 아세틸화된 부분에서는, 수분은 보호된 세포벽에 부딪쳐 진균 증식을 지원할 수 없게 된다. 불충분하게 아세틸화되었거나 또는 아세틸화되지 않은 부분에서는, 목재-부패성 진균을 돕는 세포벽에 수분이 붙게 된다. 이러한 부분에 수분이 도달하면, 최종적인 결과로, 목재는 내부에서 외부로 썩게 된다.

[0009] 다른 통상적인 목재의 보존 처리 방법은 크롬 구리 비산염(CCA), 4급 구리 염, 펜타클로로페놀 및 크레오소트를 사용하는 방법이 있지만, 아세틸화와는 다르게, 이러한 처리는 주위 온도에서 수행되며, 발열성 반응은 나타나지 않는다.

[0010] 목재 아세틸화에 대한 간행물들은 일반적으로 기본적인 화학적 성질과 수득되는 목재의 성질을 다루고 있다. 이러한 간행물들은 목재의 아세틸화 반응에서 용적 효율을 달성하는 방법에 대한 일부 지침, 원료에 열 적용을 제외하고 반응을 개시하는 방법에 대한 일부 지침, 발열 반응에 의해 생성되는 열을 해열시키는 방법에 대한 일부 지침을 제공하고는 있지만, 반응조에 쌓인 다량의 목재 조각의 주변 온도를, 반응조내 모든 조각, 전체 조각 및 각각의 조각에서도 균일한 아세틸화가 수득되도록, 조절하는 방법에 대한 지침은 없다.

[0011] 논문과 선행 특허 문헌들에서 언급된 많은 연구들은 오로지 실험실에서 준비한 소형 목재 샘플에 대한 내구성과 치수 안정성에 관한 것일 뿐이다. 이러한 연구들은 건축 산업 및 무역에서 통상적으로 사용되는 것과 같은, 크기가 더 큰 목재를 아세틸화하였을 때, 이러한 바람직한 특성이 부여 또는 달성되는지에 대해서는 기본적으로 언급하고 있지 않다.

**발명의 내용**

- [0012] 따라서, 해결하기 위한 기술적 과제는 나뭇결에 대해 수직으로 이루어지는 침투와 반응 열의 관리만을 이용하여, 상업적인 크기의 목재 조각에 무수 아세트산을 균일하게 침투시키는 것이다. 목재 내부, 특히 코어에서의 열 관리 실패는, 최소한, 아세틸화된 목재나 부분 아세틸화된 목재의 강도를 감소시킬 것이다. 최악의 경우에는, 미방출 반응 열로 인해 목재에 탄화가 뚜렷하게 나타날 수 있다. 열 관리는 각 목재 조각의 횡단면 전체와 각 목재 조각의 전체 길이에 걸쳐 균일하게, 그리고 반응조내 각 조각에 동등하게 적용되어야 한다.
- [0013] 목재의 내구성은 진균 증식으로부터 세포 벽을 보호함으로써 달성되며, 이를 위해서는 하이드록시기 아세틸기로 변환되어야 한다. 이는 전체 목재 조각에서 균일한 양상으로 이루어져야 한다.
- [0014] 치수 안정성은, 킬른-건조한 목재의, 세포 벽의 탄성 한계를 초과하지 않고 미건조시의 부피(green volume)로 팽창되는 것으로 달성된다. 이 또한 전체 목재 조각에서 균일하게 이루어져야 한다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 목재의 아세틸화 방법을 제공한다:
- [0016] (a) 반응 압력 용기에서, 수분율 6 중량% 내지 20 중량%의 목재를 10 내지 120℃에서 아세틸화 유체에 침지하는 단계,
- [0017] (b) 상기 용기의 압력을 10 내지 300분간 2 내지 20 bar로 높이는 단계,
- [0018] (c) 상기 용기에서 과잉의 아세틸화 유체를 제거하는 단계,
- [0019] (d) 상기 용기에 불활성 유체를 넣고, 목재의 내부 온도가 발열을 나타낼 때까지 상기 유체를 순환 및 가열시키고, 발열이 종료될 때까지 목재에 열 공급을 통제하여, 목재의 내부 온도를 170℃ 미만으로 유지시키는 단계,
- [0020] (e) 상기 순환성 유체를 85 내지 150℃로 10 내지 30분간 가열하여 제2 발열 반응을 개시하고, 발열이 종료될 때까지 목재에 열 공급을 통제하고, 목재의 내부 온도를 170℃ 미만으로 유지하는 단계,
- [0021] (f) 상기 순환성 유체를 제거하고, 아세틸화된 목재를 주위 온도로 냉각하는 단계.
- [0022] 상기 (a)에서, 목재의 수분율은 12 중량% 미만이 바람직하고, 적합하게는 8 중량% 미만이다. 상기 아세틸화 유체는 60 내지 95 부피%의 무수 아세트산과 5 내지 40 부피%의 아세트산을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 유체는 80 내지 92 부피%의 무수 아세트산과 8 내지 20 부피%의 아세트산을 포함한다. 적합하게는, 상기 아세트산 유체의 온도는 35 내지 55℃이다.
- [0023] 상기 (b)에서, 상기 용기내 압력은, 처리할 목재의 침투성과 크기에 따라, 바람직하게는 10 내지 15 bar로 30 - 90분간 상승된다. 질소를 이용한 가압이 바람직하지만, 다른 불활성 기체, 예컨대 이산화탄소도 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 (c)에서, 상기 과잉은 목재에 스며들지 못한 아세틸화 유체를 의미한다. 이는 용기 내부로부터 배출되는 압력, 예컨대 질소 가스를 이용하여 상기 유체를 저장 용기로 밀어냄으로써, 또는 용기내 질소 압력을 유지하면서 유체를 펌핑하여 배출시킴으로써, 압력 용기로부터 제거할 수 있다.
- [0025] 상기 (d)에서, 불활성 유체(즉, 무수 아세트산이나 아세트산과 반응하지 않는 유체)는 전형적으로 질소 가스, 이산화탄소 가스 또는 연도 가스(flue gas)이며, 20℃ - 120℃로 가열된다. 발열의 개시, 지속 기간 및 종료는, 목재내에 위치한 열전쌍(thermocouples)에 의해 검출 및 모니터링한다. 일부 경우에는, 기체성 유체, 예컨대 질소를 불활성 무수 아세트산 또는 아세트산으로 부분 또는 전체 포화할 수 있다. 이의 범위는 20% 내지 완전 포화(100%)일 수 있다.
- [0026] (d) 및 (e)에서, 목재의 내부 온도가 170℃, 바람직하게는 155℃를 넘지 않도록(열전쌍으로 검출) 상기 순환성 유체를 냉각시켜야할 수도 있다
- [0027] (e)에서, 상기 순환성 유체의 바람직한 온도는 100℃ 내지 135℃이고, 바람직한 시간은 10 내지 15분이다.
- [0028] 아세틸화된 목재를 냉각시키는 동안, 잔류 무수 아세트산과 아세트산 부산물을 예컨대 진공 증발에 의해 제거할 수 있다.
- [0029] 일부 공정 조건의 경우, "건조"된 목재를 아세틸화 유체에 침지하기 전에, 목재를 먼저 압력 용기에 넣고, 목재의 침투성에 따라 내부 압력을 예컨대 0.05 내지 0.5 bar로 10 - 300분간, 바람직하게는 30 내지 120분간 낮춤으로써, 아세틸화할 목재의 수분율을 낮추는 것이 바람직하다. 상기 아세틸화 유체가 상기 반응 용기에 도입되

게 함으로써, 진공을 간편하게 해제시킨다.

[0030] 본 발명은 특히 균일하고 예측할 수 있는 특성을 가진 아세틸화된 목재를 제공하기 위해, 상업적인 크기의 목재 조각을 아세틸화하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 구조적인 센터에 적어도 14 중량% 이상의 아세틸기로 아세틸화될, 폭이 2 cm - 30 cm이고, 두께가 2 cm - 16 cm이고, 길이가 1.5 m - 6.0 m인, 목재 조각에 적용 가능하다. 바람직하게는, 목재 조각의 폭은 2 - 10 cm이고, 두께는 2 - 10 cm이고, 길이는 1.5 - 4.0 m이다.

[0031] 본 발명의 아세틸화된 목재의 주요 특징은, 기본적으로 본래의 강도와 외양을 모두 보유했다는 점이다. 종래 기분 분야에서 언급된 목재 아세틸화 공정에서는, 공통적으로, 처리된 목재의 표면이 검게 되거나 변색되어, 제품의 미적 외관이 심각하게 손상될 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 이러한 결과는 매우 드물게 나타나며, 발생되더라도 플래닝(planning), 샌딩(sanding) 또는 프로파일링(profileing)에 의해 쉽게 제거할 수 있다. 인지되는 다른 이점은 우수한 습윤 강성(wet stiffness), 치수 안정성 및 장치 활용성이다.

[0032] 아세틸화될 목재가 수분율이 높거나, 침투성이 낮거나 또는 고밀도인 경우, 원하는 아세틸 수준(단계 (a) 내지 (f) - 5페이지)을 달성하기 위해서, 아세틸화 유체로 2차 침지하여 제2 아세틸화하는 단계가 필요할 수 있다. 이러한 경우, 본 발명에 따른, 여전히 무수 아세트산과 아세트산에 일부 젖는 부분 아세틸화된 목재는 예상된 수준 보다 더 많은 양의 아세틸화 유체를 취하는 것으로 확인되었으며, 담체 유체로서의 작용이나 또는 침투를 보조하기 위한 탄화수소 회석제의 작용없이도 행할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명은 독특하고, 즉 지금까지 미공지이며 달성할 수 없었으며, 습윤 강성(탄성률) 및 습윤 강도(파괴 계수)를 가진 아세틸화된 목재를 제공한다. 라디에타파인(radiata pine)의 경우, 아세틸화되지 않은 샘플의 건조 강성은 약 10540 N/mm<sup>2</sup> 이고, 습윤 강성은 6760 N/mm<sup>2</sup>로, 즉 건조 강성의 감소는 36%인 것으로 확인되었지만, 해당 아세틸화를 수행한 동일한 식물의 강성은 각각 10602 N/mm<sup>2</sup> 및 9690 N/mm<sup>2</sup>로, 강성의 감소는 10% 미만, 즉 8.6%이었다 (reference BS EN 408:2006 - British Standards Institute - BSI). 또한, 아세틸화된 목재는, 아세틸화되지 않은 목재와 비교하여, (목재의 반경 방향 및 접선 방향 수축(tangential shrinkage)의 측정 방법이 잘 기록되어 있음) 반경 방향 및 접선 방향 수축 측면에서 현저하게 개선된 치수 안정성을 가질 수 있다. 하기 표 1을 참조하면, 아세틸화된 샘플에서의 수축은 매우 약하게 이루어졌다.

표 1

[0034]

목재 샘플	반경 방향 수축*	R <sub>2</sub> /R <sub>1</sub>	접선 방향 수축*	T <sub>2</sub> /T <sub>1</sub>
<u>라디에타 파인</u> 비-아세틸화 아세틸화 20%	R <sub>2</sub> 1.2 R <sub>1</sub> 0.4	0.33	T <sub>2</sub> 2.2 T <sub>1</sub> 0.7	0.32
<u>스코즈 파인</u> 비-아세틸화 아세틸화 20%	R <sub>2</sub> 1.0 R <sub>1</sub> 0.3	0.30	T <sub>2</sub> 2.4 T <sub>1</sub> 0.7	0.29
<u>너도밤나무</u> 비-아세틸화 아세틸화 20%	R <sub>2</sub> 1.2 R <sub>1</sub> 0.7	0.58	T <sub>2</sub> 2.5 T <sub>1</sub> 1.1	0.44

[0035] \*: 상대 습도 60% - 90%

[0036] 바람직하게는, 아세틸화된 목재 조각은 폭 2 cm - 30 cm, 두께 2 cm - 16 cm, 길이 1.5 m - 6.0 m로 시작한다. 적합하게는, 목재 조각은 폭 2 cm - 10 cm, 두께 2 cm - 10 cm, 길이 1.5 m - 4.0 m로 시작한다.

[0037] 또한, 본 발명은 천연 내구성 클래스 4 또는 클래스 5의 상업용 크기의 목재를 다량으로 내구성 클래스 1 또는 클래스 2로 동시에 등급을 높이는 고유한 잠재력을 제공한다. 영국 가스턴의 the Building Research Establishment Ltd 사에서 고안하고, BRE Digest 296, 1985 (replaced by Digest 429, 1998)에 의해 공개된, 널리 인지되는 "5-레벨" 목재 종의 내구성 등급화를 참조한다:

[0038] - 클래스 1은 내구성이 매우 양호한 것으로서, 강도나 중량의 감소를 최소화하면서 인-그라운드 컨택(in-ground contact)이 25년 또는 그 이상인 것이다. 예: 티크나무, 아카시아 나무

- [0039] - 클래스 2는 내구성이 양호한 것으로서, 강도나 중량의 감소를 최소화하면서 인-그라운드 컨택이 15년 이상 - 25년 미만인 것이다. 예: 미국 화이트 오크, 웨스턴 레드 삼나무
- [0040] - 클래스 3는 내구성이 보통인 것으로서, 강도나 중량의 감소를 최소화하면서 인-그라운드 컨택이 10년 이상 - 15년 미만인 것이다. 예: 유럽 낙엽송, 서필리(sapele)
- [0041] - 클래스 4는 내구성이 없는 것으로서, 강도나 중량의 감소를 최소화하면서 인-그라운드 컨택이 5년 이상 - 10년 미만인 것이다. 예: 라디에타 파인, 옐로우 파인, 더글러스 전나무
- [0042] - 클래스 5는 썩기 쉬운 것으로서, 강도나 중량의 감소를 최소화하면서 인-그라운드 컨택이 최대 5년인 것이다. 예: 포플러, 유럽 너도밤나무
- [0043] 재배장에서 키운 연질 목재의 내구성을 향상시킴으로써, 열대성 목재와, 비소, 구리, 크로뎀 및 펜타클로로페놀 등의 독성 화합물이 처리된 목재를 본 발명의 아세틸화된 목재로 대체할 수 있다. 상업적인 이점 외에도, 환경적인 이점이 명백하며, 즉 천연 열대성 경질 목재의 사용이 감소되고 독성 화합물을 사용한 처리를 피할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 커다란 이점은 아세틸화 반응에 사용되는 동일한 순환성 불활성 유체를 이용하여 아세틸화된 목재를 건조시키는 것이다. 유체(기체형인 경우)를, 아세트산 부산물과 잔류 무수 아세트산의 혼합물을 제거할 수 있는 콘덴서에 통과시킨다.
- [0045] 본 발명의 또다른 커다란 이점은 순환성 불활성 유체로부터 액화된 액체 혼합물에서 물, 고비점 목재 추출물 및 찌꺼기가 제거되므로, 고비용의 회수 공정이 필요하지 않게 된다는 점이다.
- [0046] 회수한 액체 혼합물을 재활용하는데 2가지 이상의 방법을 적용할 수 있다. 한가지 방법은 무수물로부터 아세트산을 예비 분리하기 위해 액체를 플래쉬 증류(flash distil)하는 방법이다. 그런 후 회수되는 아세트산을 케텐 크랙커에 넣고, 회수되는 무수 아세트산을 목재 아세틸화 공정에 재활용할 수 있다.
- [0047] 두번째 방법은 회수되는 액체로부터 아세트산을 증류하고, 이를 공업용 등급(technical grade)으로 판매하는 방법이다. 응축액에서 수거한 미사용 무수 아세트산을 목재 아세틸화 공정에 재투입한다.
- [0048] 본 발명은 아세틸기의 사포닌화로 인한 아세테이트 이온 농도를 정량하기 위해 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용한다. 이는, 일반적인 중량 증가 보다는 아세틸 함량의 직접 측정을 제공한다. 또한, 각각의 아세틸화된 조각의 작은 영역에 적용할 수 있다. 또한, 보정된 푸리에 변환 적외선 분광분석기(FIR) 및 근적외선 분광분석기(FNIR)를 이용하여, 두께 2 mm에 면적 4 mm x 2 mm의 목재 슬라이스의 아세틸 함량을 측정할 수 있다. 이는, 아주 작은 크기의 스팟 상에서의 아세틸화를 검증할 수 있으며, 각 조각 전면의 아세틸화 구배를 조사할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0049] 하기 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이다. 이는 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0050] 실시예 1
- [0051] 0.4 m<sup>3</sup>이고 수분율이 11%인, 거친 톱자국의 칠레산 라디아타 파인 보드를 15 mm 스티커로 수직 및 수평으로 분리하였다. 보드는 길이 3.9 m x 두께 55 mm x 폭 130 mm이고, 대게 변재(sapwood)로 구성되며 일부 심재(heartwood)도 포함되어 있다. 목재를 2.5 입방 미터의 액체 용량의 반응 압력 용기에 넣었다. 용기에는 기체 순환 루프가 장착되어 있다.
- [0052] 선택적으로, 진공을 보드에 적용하였다. 본 실시예에서, 진공은 절대 진공 0.1 내지 0.2 bar이고, 30분간 적용하였다. 아세틸화 유체(90% 무수 아세트산 및 10% 아세트산, 주위 온도에서)을 이용하여 진공을 해제하고, 각 보드를 닫는다. 질소를 이용하여 압력을 절대압 10 bar로 올려 90분간 두었다. 유리 액체를 배출시켜, 목재 1 kg 당 액체 1.5 내지 1.7 kg이 함유된 포화된 보드를 남긴다.
- [0053] 무수 아세트산으로 포화시킨 질소 기체를 아세틸화 반응의 가열 매질로서 사용하였다. 무수 아세트산으로 기체를 포화하는 목적은 아세틸화 전과 아세틸화하는 중에 목재의 표면에서 아세틸화 유체가 증발되지 않도록 하기 위한 것이다. 순환성 루프의 체적은 4 m<sup>3</sup>이고, 반응조의 부피와 합하면, 목재 0.4 m<sup>3</sup>에 대해 약 6 m<sup>3</sup>의 기체를

제공한다. 아세틸화 사이클 동안에, 기체 순환 루프내 압력은 절대압 1.1 내지 1.9에서 변동하였다.

- [0054] 순환성 기체의 온도가 약 60℃가 되었을 때, 무수 아세트산과 목재의 수분 사이의 반응, 그리고 목재의 아세틸화가 시작되었다. 이는, 보드 몇개에 삽입시킨 열전쌍에 의해 측정되는 온도가 점점 빠르게 증가되는 것으로 입증되었다. 이러한 반응에 의해 발생하는 열과 순환성 질소에 의해 일부 추가되는 가열이 합쳐져, 목재 내부 온도를 목재 하이드록시기와 무수 아세트산 사이의 반응이 개시되는 130℃ 내지 140℃로 증가시켰다.
- [0055] 약 90분의 아세틸화 기간 동안에, 아세트산-무수 아세트산 증발 기체 일부를 액화시켜, 순환성 기체의 압력과 온도를 조절할 필요가 있었다. 회수되는 액체는 약 5%의 무수 아세트산과 95%의 아세트산으로 구성된 조성을 가졌다.
- [0056] 아세틸화 기간의 종료시에, 더 많은 미사용 무수 아세트산과 부산물 아세트산이 순환성 기체로부터 액화되었다. 온도는 서서히 약 130℃로 증가되었다. 이러한 작용들이 합쳐져, 보드의 표면에 휘발성 물질을 흘려보내고, 이를 기체 기류로 증발시켰다. 회수되는 액체에는 전체적으로 물이 없고, 3% 내지 4%의 무수 아세트산과 96% 내지 97%의 아세트산으로 구성되어 있었다.
- [0057] 마지막으로, 목재 1 kg 당 약 15 g - 30 g의 아세트산을 함유하게 되는 시점까지 보드를 건조하였다. 모든 표면 결점은 플래닝, 샌딩 또는 프로파일링에 의해 제거하였다.
- [0058] 미사용 무수 아세트산은 물이 시스템에 첨가되지 않기 때문에 회수될 수 있다.
- [0059] 아세틸화된 보드의 아세틸 함량은 표면은 20 내지 21%이고, 코어는 18 내지 20%인 것으로 확인되었다.

[0060] 실시예 2

- [0061] 0.4 m<sup>3</sup>이고 수분율이 12%인, 거친 톱자국의 남부 옐로부 파인 보드를 15 mm 스티커로 수직 및 수평으로 분리하였다. 보드는 길이 3.9 m x 두께 40 mm x 폭 140 mm이고, 대개 변재로 구성되며 일부 심재도 포함되어 있다. 목재를 2.5 m<sup>3</sup>의 액체 용량의 반응 압력 용기에 넣었다. 용기에는 기체 순환 루프가 장착되어 있다.
- [0062] 선택적으로, 진공을 보드에 적용하였다. 본 실시예에서, 진공은 절대압 0.1 내지 0.2 bar이고, 30분간 적용하였다. 아세틸화 유체(92% 무수 아세트산 및 8% 아세트산, 주위 온도에서)를 이용하여 진공을 해제하고, 각 보드를 담근다. 질소를 이용하여 압력을 절대압 10 bar로 올려 60분간 두었다. 유리 액체를 배출시켜, 목재 1 kg 당 액체 1.0 내지 1.2 kg이 함유된 포화된 보드를 남긴다.
- [0063] 무수 아세트산으로 포화시킨 질소 기체를 아세틸화 반응의 가열 매질로서 사용하였다. 무수 아세트산으로 기체를 포화하는 목적은 아세틸화 전과 아세틸화하는 중에 목재의 표면에서 아세틸화 유체가 증발되지 않도록 하기 위한 것이다. 순환성 루프의 체적은 4 m<sup>3</sup>이고, 반응조의 부피와 합하면, 목재 0.4 m<sup>3</sup>에 대해 약 6 m<sup>3</sup>의 기체를 제공한다. 아세틸화 사이클 동안에, 기체 순환 루프내 압력은 절대압 1.1 내지 1.9 사이에서 변동하였다.
- [0064] 순환성 기체의 온도가 약 80℃가 되었을 때, 무수 아세트산과 목재의 수분 사이의 반응이 시작되었다. 이는, 보드 몇개에 삽입시킨 열전쌍에 의해 측정되는 온도가 점점 빠르게 증가되는 것으로 입증되었다. 목재 아세틸화로부터의 제2 발열은 약 120℃에서 시작되었다. 제1 목재 아세틸화 기간, 약 60분간, 아세트산과 무수 아세트산 증발 기체 일부를 액화시켜, 순환성 기체의 압력과 온도를 조절할 필요가 있었다. 회수되는 액체는 약 10%의 무수 아세트산과 90%의 아세트산으로 구성된 조성을 가졌다.
- [0065] 제1 아세틸화 기간의 종료시에, 일부 미사용 무수 아세트산과 부산물 아세트산이 순환성 기체로부터 액화되었다. 반응조에 진공을 적용하여 목재로부터 소모된 아세틸화 유체를 빼냈다. 이 유체를 반응조 외부로 펌핑하고, 2차로 진공을 적용하였다. 새로운 아세틸화 유체를 충전하여 진공을 완화시키고, 각 보드를 침지하여 2차로 목재에 스며들게 하였다. 조성은 91 중량%의 무수 아세트산과 그 나머지는 아세트산이다. 질소 압력을 약 절대압 10 bar로 적용하였다. 60분간 압력을 가한 후, 과량의 유체는 반응조로부터 펌핑 제거하고, 절대압 약 1 bar의 압력에서 시작하여 순환 질소를 무수 아세트산으로 포화시켰다. 포화되는 질소의 온도는 약 90℃로 증가되었다.
- [0066] 보드 몇개의 코어에 있는 열전쌍으로 측정된 온도 증가와 순환성 압력 증가에 의해 확인되는 바와 같이, 제2 목재 아세틸화를 진행한 후, 순환 기체에 추가적인 열을 적용하지 않았다.

- [0067] 온도는 서서히 약 130℃로 증가되었다. 이러한 작용들이 합쳐져, 보드의 표면에 휘발성 물질을 흘러보내고, 이를 기체 기류로 증발시켰다. 회수되는 액체에는 전체적으로 물이 없고, 3% 내지 4%의 무수 아세트산과 96% 내지 97%의 아세트산으로 구성되어 있었다. 압력이 절대압 1.5 - 1.8 bar로 증가되면서, 유체가 순환 기체로부터 액화되어, 압력이 감소되고 및/또는 온도도 감소되었다. 액화된 유체의 조성은 무수 아세트산 30% 내지 40%와 그 나머지는 아세트산이었다.
- [0068] 약 60분의 제2 목재 아세틸화 기간이 끝난 후, 순환 기체의 온도는 서서히 130℃로 증가하였고, 액체가 순환성 기체의 사이드 기류로부터 액화되었다.
- [0069] 이러한 작용들이 조합되어 보드 표면에 휘발성 물질이 흘러들게 하고 이를 기체 기류로 증발시켰다.
- [0070] 보드의 아세틸 함량은 표면은 20 내지 22%이고, 코어는 15 내지 17%인 것으로 확인되었다.
- [0071] 다른 5개의 실시예들은 하기 표에서 상세하게 나타내었다.

표 2

종	라디아타 파인	남부 옐로우 파인	너도밤나무	파플러	메이슨 파인
두께, mm	100	38	25	40	38
폭, mm	150	145	120	140	145
길이, mm	4,000	3,000	2,000	4,000	3,000
반응조내 보드 수	616	2,287	4,687	1,704	2,287
횡간, mm	50	20	15	15	20
종간, mm	15	15	15	15	15
밀도, kg/m <sup>3</sup>	470	505	540	430	540
수분율, 중량%	10	7	8	7	9
진공 적용 기간, 0.2 bar에서 분(선택 단계)	90	45	60	35	90
반응조에 전달되는 아세틸화 유체의 중량, MT	120-125	120-125	124-128	120-125	120-125
전달시의 아세틸화 유체의 온도, ℃	25	28	28	25	30
아세틸화 유체내 무수 아세트산의 농도, 중량%	91	86	92	92	88
아세틸화 유체내 아세트산의 농도, 중량%	9	14	8	8	12
아세틸화 기간, 분	120	90	100	60	100
아세틸화 압력, bar	11	15	12	12	10
물 반응 개시시의 보드 온도, ℃(제1 발열)	50-60	60-65	60-65	55-65	55-65
목재 반응 개시시의 보드 온도, ℃(제2 발열)	120-130	115-135	120-130	115-135	120
수득되는 아세틸 함량, 중량%	20-22	17-20	17-19	16-18	14*
최종 용도	윈도우 프레임	데킹	클래딩	채널 라이닝	데킹

- [0073] \* 1차와 유사한 2차 침지, 아세틸 함량을 20.5%로 증가시킴
- [0074] 0.4 m<sup>3</sup>의 목재를 사용한 2가지 실시예와 37 - 40 m<sup>3</sup>의 목재를 사용한 5가지 실시예들에서, BS EN 350-1 : 1994 (BSI)에 따라 측정된 바와 같이, 클래스 1 내구성을 가진 아세틸화된 목재가 수득되었다.
- [0075] 7가지 실시예들 각각에서, 샘플을 오븐에서 건조하고 90% 습도에 두는 사이클을 수행하였을 때, 아세틸화된 목재는 수축 방지 효능에 의한 측정시 70% 이상의 치수 안정성 향상이 나타났다.
- [0076] 7가지 실시예들 각각에서, 아세틸화된 목재의 UV 안정성에서 BS EN 927-6 (BSI)에 기술된 16주 가속 실험실 테스트 또는 BS EN 927 - 3: 2000 (BSI)에 기재된 1년 외부 노출 테스트에서 측정가능한 수준의 분해는 나타나지 않았다.
- [0077] 7가지 실시예들 모두, 아세틸화된 목재의 열 전도성은 나뭇결에 대해 평행 방향 또는 나뭇결에 대해 직각 방향

에서 측정하였을 때 약 40% 감소되었다.