



공개특허 10-2025-0023976



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0023976
(43) 공개일자 2025년02월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 15/06 (2006.01) *D06L 4/13* (2017.01)
D06M 11/50 (2006.01) *D21H 11/18* (2006.01)
D21H 11/20 (2006.01) *D21H 15/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08B 15/06 (2013.01)
D06L 4/13 (2017.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7036884
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월01일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년11월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/007627
- (87) 국제공개번호 WO 2023/238458
국제공개일자 2023년12월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-094568 2022년06월10일 일본(JP)

- (71) 출원인
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 2
반 60고
- (72) 발명자
아오키 류노스케
일본국 에히메켄 7990492 시코쿠츄오시 미시마카
미야쵸 5-1 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
마츠스에 잇코
일본국 에히메켄 7990492 시코쿠츄오시 미시마카
미야쵸 5-1 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
이마이 타카아키
일본국 에히메켄 7990492 시코쿠츄오시 미시마카
미야쵸 5-1 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
- (74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법 및 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유의 제조 방법**

(57) 요 약

<과제>

수지의 보강 효과를 손상시키지 않으면서, 백색도가 높은 카바메이트화 셀룰로오스 섬유나 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유를 제조하는 방법을 제공한다.

<해결 수단>

카바메이트화 셀룰로오스 섬유에 표백제를 첨가하여, 반응 온도 90도 이하, 및 pH 7 이하의 조건하에서 표백한다. 또한, 이 방법으로 얻어진 카바메이트기 도입량이 0.5mmol/g 이상의 카바메이트화 셀룰로오스 섬유를 미세화하고, 이 미세화를 평균 섬유 폭이 0.1~20μm, 평균 섬유 길이가 0.1~2.0mm, Fine율 A가 10~90%가 되도록 수행한다.

(52) CPC특허분류

D06M 11/50 (2013.01)

D21H 11/18 (2013.01)

D21H 11/20 (2013.01)

D21H 15/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

카바메이트화 셀룰로오스 섬유에 표백제를 첨가하고, 반응 온도 90도 이하, 및 pH 7 이하의 조건하에서 표백하는,

것을 특징으로 하는 카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표백제로 모노과황산염을 사용하는,

카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유에 대한 상기 모노과황산염의 첨가량을 1~100kg/pt로 하는,

카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법.

청구항 4

카바메이트화 셀룰로오스 섬유를 미세화하여 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유를 제조하는 방법으로,

상기 카바메이트화 셀룰로오스 섬유로 제1항에 기재된 방법에 의해 수득한 카바메이트기 도입량이 0.5mmol/g 이 상의 카바메이트화 셀룰로오스 섬유를 사용하고,

상기 미세화를 평균 섬유 폭이 0.1~20 μm , 평균 섬유 길이가 0.1~2.0mm, Fine율 A가 10~90%가 되도록 수행하는,

것을 특징으로 하는 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법 및 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 셀룰로오스 나노파이버, 마이크로 섬유 셀룰로오스(미크로피브릴화 셀룰로오스) 등의 미세 섬유는 수지의 보강재로 사용되는 것이 주목받고 있다. 그러나, 미세 섬유가 친수성인 반면 수지는 소수성이기 때문에, 미세 섬유를 수지의 보강재로 사용(복합화)하는 데에는 해당 미세 섬유의 분산성이 문제가 있었다. 이에 본 발명의 발명자들은 미세 섬유의 히드록시기를 카바메이트기로 치환(카바메이트화)할 것을 제안하였다(특허문현 1 참조). 이 제안에 따르면, 미세 섬유의 분산성이 향상되고, 따라서 수지의 보강 효과가 향상된다.

[0003] 그러나, 셀룰로오스 섬유를 카바메이트화하면 착색(갈색)이 생기고, 수지에 복합화했을 때에도 갈색이 잔존한다는 문제가 있다. 이러한 점에서, 착색을 방지하려면 셀룰로오스 섬유를 표백하는 것이 고려될 수 있지만, 단순히 표백을 하면 카바메이트기의 도입량이 감소하여 수지의 보강 효과가 저하된다고 하는 문제가 있다.

선행기술문현

특허문현

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2019-1876호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수지의 보강 효과를 저해하지 않으면서, 높은 백색도를 지닌 카바메이트화 셀룰로오스 섬유 및 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은, 카바메이트화 셀룰로오스 섬유에 표백제를 첨가하고, 반응 온도 90도 이하, 및 pH 7 이하의 조건하에서 표백하는 것을 특징으로 하는 카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법이다. 또한, 카바메이트화 셀룰로오스 섬유를 미세화하여 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유를 제조하는 방법으로, 상기 카바메이트화 셀룰로오스 섬유로 상기 방법에 의해 수득한 카바메이트기 도입량이 0.5mmol/g 이상의 카바메이트화 셀룰로오스 섬유를 사용하고, 상기 미세화를 평균 섬유 폭이 0.1~20 μm , 평균 섬유 길이가 0.1~2.0mm, Fine율 A가 10~90%가 되도록 수행하는 것을 특징으로 하는 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0007] 본 발명에 따르면, 수지의 보강 효과를 저해하지 않으면서, 높은 백색도를 지닌 카바메이트화 셀룰로오스 섬유 및 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유를 제조하는 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 다음으로, 발명을 실시하기 위한 형태에 대해 설명한다. 참고로, 본 실시형태는 본 발명의 하나의 예시이다. 본 발명의 범위는 본 실시형태의 범위에 한정되지 않는다.

[0009] 본 형태의 제조 방법은, 카바메이트화 셀룰로오스 섬유에 표백제를 첨가하고, 반응 온도를 90도 이하, 및 pH 7 이하의 조건 하에서 표백하는 것을 특징으로 한다. 또한, 이렇게 얻어진 카바메이트화 셀룰로오스 섬유를 평균 섬유 폭이 0.1~20 μm , 평균 섬유 길이가 0.1~2.0mm, Fine율 A가 10~90%가 되도록 미세화하여 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유를 얻는 것을 특징으로 한다. 이때, 카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 카바메이트기 도입량은 0.5mmol/g 이상이다. 이하, 상세히 설명한다.

[0010] (셀룰로오스 섬유)

[0011] 셀룰로오스 섬유(섬유상 셀룰로오스)는 펠프를 원료로 한다. 이 펠프 원료로는, 예를 들어, 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펠프, 짚·바가스·면·마·인피(韌皮)섬유 등을 원료로 하는 비목재 펠프, 회수된 폐지나 손상된 종이를 원료로 하는 폐지 펠프(DIP) 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 각종 원료는 예를 들어, 셀룰로오스계 파우더 등으로 불리는 분쇄물(분상물) 상태 등이어도 좋다.

[0012] 다만, 불순물의 혼입을 가급적 피하기 위해, 원료 펠프로는 목재 펠프를 사용하는 것이 바람직하다. 목재 펠프로는, 예를 들어, 활엽수 크라프트 펠프(LKP), 침엽수 크라프트 펠프(NKP) 등의 화학 펠프, 기계 펠프(TMP) 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0013] 활엽수 크라프트 펠프는 활엽수 표백 크라프트 펠프여도 좋고, 활엽수 비표백 크라프트 펠프여도 좋으며, 활엽수 반표백 크라프트 펠프여도 좋다. 마찬가지로, 침엽수 크라프트 펠프는 침엽수 표백 크라프트 펠프여도 좋고, 침엽수 비표백 크라프트 펠프여도 좋으며, 침엽수 반표백 크라프트 펠프여도 좋다.

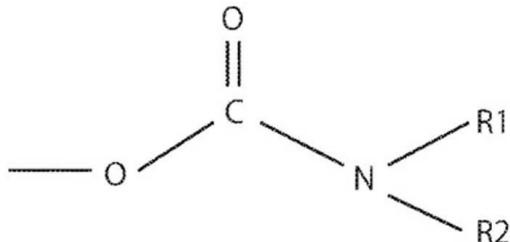
[0014] 기계 펠프로는, 예를 들어, 스톤 그라운드 펠프(SGP), 가압 스톤 그라운드 펠프(PGW), 리파이너 그라운드 펠프(RGP), 케미그라운드 펠프(CGP), 서모그라운드 펠프(TGP), 그라운드 펠프(GP), 서모메카니컬 펠프(TMP), 케미서모메카니컬 펠프(CTMP), 리파이너 메카니컬 펠프(RMP), 표백 서모메카니컬 펠프(BTMP) 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0015] (카바메이트화)

[0016] 셀룰로오스 섬유는 카바메이트화, 즉 카바메이트기를 갖도록 처리되어 카바메이트화 셀룰로오스 섬유가 된다.

[0017] 참고로, 카바메이트기를 가진다는 것은, 섬유상 셀룰로오스에 카바메이트기(카바민산의 에스터)가 도입된 상태를 의미한다. 카바메이트기는 $-O-CO-NH-$ 로 나타내어지는 기이며, 예를 들어 $-O-CO-NH_2$, $-O-CONHR$, $-O-CONR_2$ 등으로 나타내어지는 기이다. 즉, 카바메이트기는 하기 구조식 (1)로 나타낼 수 있다.

화학식 1



[0018]

[0019] 여기서 R은 각각 독립적으로, 포화 직쇄형 탄화수소기, 포화 분지쇄형 탄화수소기, 포화 환형 탄화수소기, 불포화 직쇄형 탄화수소기, 불포화 분지쇄형 탄화수소기, 방향족기, 및 이들의 유도체 중 적어도 하나이다.

[0020] 포화 직쇄형 탄화수소기로는 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 수 1~10의 직쇄형 알킬기를 들 수 있다.

[0021] 포화 분지쇄형 탄화수소기로는 예를 들어, 이소프로필기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 탄소 수 3~10의 분지쇄형 알킬기를 들 수 있다.

[0022] 포화 환형 탄화수소기로는 예를 들어, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기 등의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0023] 불포화 직쇄형 탄화수소기로는 예를 들어, 에테닐기, 프로펜-1-일기, 프로펜-3-일기 등의 탄소 수 2~10의 직쇄형 알케닐기, 에티닐기, 프로핀-1-일기, 프로핀-3-일기 등의 탄소 수 2~10의 직쇄형 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0024] 불포화 분지쇄형 탄화수소기로는 예를 들어, 프로펜-2-일기, 부텐-2-일기, 부텐-3-일기 등의 탄소 수 3~10의 분지쇄형 알케닐기, 부틴-3-일기 등의 탄소 수 4~10의 분지쇄형 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0025] 방향족기로는 예를 들어, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

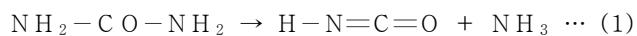
[0026] 유도기로는 상기 포화 직쇄형 탄화수소기, 포화 분지쇄형 탄화수소기, 포화 환형 탄화수소기, 불포화 직쇄형 탄화수소기, 불포화 분지쇄형 탄화수소기 및 방향족기가 갖는 1개 또는 복수의 수소 원자가 치환기(예를 들어, 히드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자 등.)로 치환된 기를 들 수 있다.

[0027] 카바메이트기를 갖는(카바메이트기가 도입된) 셀룰로오스 섬유에서는, 극성이 높은 히드록시기의 일부 또는 전부가 상대적으로 극성이 낮다고 여겨지는 카바메이트기로 치환되어 있다. 그 결과, 극성이 낮은 수지 등과의 친화성이 높아진다. 따라서, 카바메이트기를 갖는 셀룰로오스 섬유는 수지와의 균일한 분산성이 뛰어나다. 또한, 카바메이트기를 갖는 셀룰로오스 섬유의 슬러리는 점성이 낮고 취급이 용이하다.

[0028] 셀룰로오스 섬유의 히드록시기에 대한 카바메이트기의 치환율(카바메이트기 도입량)은, 바람직하게는 0.1~5.0mmol/g, 보다 바람직하게는 0.6~3.0mmol/g, 특히 바람직하게는 0.7~2.0mmol/g이다. 치환율을 0.5mmol/g 이상으로 하면, 카바메이트기를 도입한 효과, 특히 수지의 굴곡성 향상 효과가 확실하게 나타난다. 반면, 치환율이 5.0mmol/g을 초과하면 셀룰로오스 섬유가 섬유 형태를 유지하지 못하게 되어 수지의 보강 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 치환율이 5.0mmol/g을 초과하면 백색도가 저하되어 표백 후에도 백색도가 70% 미만으로 낮아지게 될 가능성이 있다. 아울러, 카바메이트기의 치환율이 2.0mmol/g을 초과하면 펄프 원료의 평균 섬유 길이가 짧아져, 결과적으로 미세 섬유의 평균 섬유 길이가 0.1mm 미만이 되어 충분한 수지 보강 효과를 낼 수 없게 될 우려가 있다.

- [0029] 또한, 카바메이트기의 도입은 표백 후의 카바메이트기 도입량의 저하율이 표백 전의 카바메이트기 도입량에 대해 10% 미만이 되도록 하는 것이 바람직하다. 저하율이 10% 미만이면, 카바메이트기를 갖는 섬유가 현저하게 저하하는 경우가 없어, 카바메이트기를 갖는 섬유가 수지 중에 분산함으로써 수지와 섬유의 접착성이 향상되며, 수지에 복합화했을 때 충분한 보강 효과를 얻을 수 있다.
- [0030] 참고로, 상기 저하율은, (표백 후의 카바메이트기 도입량 - 표백 전의 카바메이트기 도입량) / 표백 후의 카바메이트기 도입량 × 100(%)으로 구한 값이다.
- [0031] 또한, 카바메이트기의 치환율(mmol/g)이란, 카바메이트기를 갖는 셀룰로오스 원료 1g당 포함되는 카바메이트기의 물질량을 의미한다. 카바메이트기의 치환율은, 카바메이트화된 펄프 내에 존재하는 N 원자를 켈달법으로 측정하여, 단위 질량당 카바메이트화율을 산출한다. 또한, 셀룰로오스는 무수 글루코스를 구조 단위로 하는 중합체로, 한 구조 단위당 3개의 히드록시기를 가진다.
- [0032] 셀룰로오스 섬유를 카바메이트화하는 공정은 예를 들어, 혼합 처리, 제거 처리, 및 가열 처리로 크게 구분할 수 있다. 또한, 혼합 처리 및 제거 처리는 합쳐서, 가열 처리에 제공되는 혼합물을 조제 처리로도 설명할 수 있다.
- [0033] 혼합 처리에 있어서는, 셀룰로오스 섬유와 요소 또는 요소의 유도체(이하, 단순히 「요소 등」이라고도 함.)을 분산매 내에서 혼합한다. 또는, 시트 상태 등의 셀룰로오스 섬유의 건조체에 요소 등을 함침하거나 도포하는 등의 방법으로 혼합할 수도 있다.
- [0034] 요소나 요소의 유도체로는, 예를 들어, 요소, 티오 요소, 비우렛, 페닐 요소, 벤질 요소, 디메틸 요소, 디에틸 요소, 테트라메틸 요소, 요소의 수소 원자를 알킬기로 치환한 화합물 등을 사용할 수 있다. 이를 요소 또는 요소의 유도체는 각각을 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다. 단, 요소를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 셀룰로오스 섬유에 대한 요소 등의 혼합 질량비(요소 등/셀룰로오스 섬유)의 하한은, 바람직하게는 10kg/pt, 보다 바람직하게는 20kg/pt이다. 반면, 상한은 바람직하게는 300kg/pt, 보다 바람직하게는 200kg/pt이다. 혼합 질량비를 10kg/pt 이상으로 함으로써, 카바메이트화 효율이 향상된다. 반면, 혼합 질량비가 300kg/pt를 초과하더라도 카바메이트화의 효율이 더 이상 증가하지 않는다.
- [0036] 분산매는 일반적으로 물이다. 그러나, 알코올, 에테르 등의 다른 분산매나, 물과 다른 분산매의 혼합물을 사용해도 좋다.
- [0037] 혼합 처리에 있어서는, 예를 들어, 물에 셀룰로오스 섬유 및 요소 등을 첨가하거나, 요소 등의 수용액에 셀룰로오스 섬유를 첨가하거나, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 슬러리에 요소 등을 첨가할 수 있다. 또한, 균일한 혼합을 위해 첨가 후에 교반해도 좋다. 아울러, 셀룰로오스 섬유와 요소 등을 포함하는 분산액에는 다른 성분이 포함될 수도 있다. 한편, 셀룰로오스 섬유를 시트 상태 등의 건조체로 만들어, 이 시트 상태 등의 셀룰로오스 섬유의 건조체에 요소 등을 도포하는 등의 방법으로 첨가할 수도 있다. 또한, 이때, 시트 상태 등의 셀룰로오스 섬유는 감겨있는 룰 형태의 원단 상태이거나 펼쳐진 상태여도 좋지만, 요소 등을 균일하게 첨가할 수 있는 것은 펼쳐진 상태이다.
- [0038] 제거 처리에 있어서는, 혼합 처리에서 얻어진 셀룰로오스 섬유 및 요소 등을 포함하는 분산액에서 분산매를 제거한다. 분산매를 제거함으로써, 여기에 이어지는 가열 처리에서 요소 등을 효율적으로 반응시킬 수 있다.
- [0039] 분산매의 제거는 가열에 의해 분산매를 휘발시키는 방법으로 하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의하면, 요소 등의 성분을 남긴 상태에서 분산매만을 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0040] 제거 처리에서의 가열 온도의 하한은, 분산매가 물인 경우, 바람직하게는 50°C, 보다 바람직하게는 70°C, 특히 바람직하게는 90°C이다. 가열 온도를 50°C 이상으로 함으로써 분산매를 효율적으로 휘발시킬(제거할) 수 있다. 반면, 가열 온도의 상한은 바람직하게는 120°C, 보다 바람직하게는 100°C이다. 가열 온도가 120°C를 초과하면, 분산매와 요소가 반응하여 요소가 단독으로 분해될 우려가 있다.
- [0041] 제거 처리에서의 가열 시간은, 분산액의 고형분 농도 등에 따라 적절히 조절할 수 있다. 구체적으로는 예를 들어, 6~24시간이다.
- [0042] 제거 처리에 이어지는 가열 처리에서는, 셀룰로오스 섬유와 요소 등의 혼합물을 가열 처리한다. 이 가열 처리에서 셀룰로오스 섬유의 히드록시기의 일부 또는 전부가 요소 등과 반응하여 카바메이트기로 치환된다. 보다 구체적으로는, 요소 등이 가열되면 하기 반응식 (1)에 나타내는 바와 같이 이소시안산과 암모니아로 분해된다. 그리

고 이소시안산은 매우 반응성이 높아, 예를 들어 하기 반응식 (2)에 나타내는 바와 같이 셀룰로오스의 수산기에 카바메이트기를 형성한다.



[0045] 가열 처리에서의 가열 온도의 하한은 바람직하게는 120°C , 보다 바람직하게는 130°C , 특히 바람직하게는 요소의 융점(약 134°C) 이상, 더욱 바람직하게는 150°C , 가장 바람직하게는 160°C 이다. 가열 온도를 120°C 이상으로 함으로써 카바메이트화가 효율적으로 이루어진다.

[0046] 가열 온도의 상한은 바람직하게는 280°C , 보다 바람직하게는 260°C 이다. 가열 온도가 280°C 를 초과하면 요소 등이 열분해될 가능성이 있으며, 또한, 착색이 현저하게 될 가능성이 있다.

[0047] 가열 처리에서의 가열 시간은, 가열 온도나 방법에 따라 다르지만, 바람직하게는 1초~5시간, 보다 바람직하게는 3초~3시간, 특히 바람직하게는 5초~2시간이다. 가열 시간이 5시간을 초과하면 착색이 현저해질 가능성이 있으며, 또한, 생산성이 저하된다.

[0048] 가열 처리에 대해서는 가열 롤에 접촉시키는 방식 등으로 접촉식으로 수행할 수도 있다. 이 경우 가열 처리에서의 가열 온도는 $180\sim280^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 $200\sim270^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 $220\sim260^{\circ}\text{C}$ 로 수행할 수 있으며, 가열 시간은 바람직하게는 1~60초, 보다 바람직하게는 1~30초, 특히 바람직하게는 1~20초이다.

[0049] 또한, 가열 처리는 열풍식 가열이나 원적외선 가열과 같은 비접촉 가열 방법으로 수행할 수도 있다. 이 경우 반응 온도를 높게 함으로써 카바메이트화 반응을 효율적으로 진행시킬 수 있다.

[0050] 다만, 가열 시간의 장기화는, 셀룰로오스 섬유의 열화를 초래한다. 따라서, 가열 처리에서의 pH 조건이 중요해진다. pH는 바람직하게는 9 이상, 보다 바람직하게는 9~13, 특히 바람직하게는 10~12의 알칼리성 조건이다. 또한, 차선책으로서, pH 7 이하, 바람직하게는 pH 3~7, 특히 바람직하게는 pH 4~7의 산성 조건 또는 중성 조건이다. pH 7~8의 중성 조건에서는 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이가 짧아져 수지 보강 효과가 떨어질 가능성이 있다. 이에 대해, pH 9 이상의 알칼리성 조건에서는 셀룰로오스 섬유가 팽윤함으로써 섬유 내부까지 분산매에 용해한 요소가 침투하여 효율적으로 카바메이트화 반응을 하기 때문에, 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이를 충분히 확보할 수 있다. 한편, pH 7 이하의 산성 조건에서는 요소 등으로부터 이소시안산과 암모니아로 분해되는 반응이 진행되어 셀룰로오스 섬유와의 반응이 촉진되어 카바메이트화 반응이 효율적으로 이루어지기 때문에, 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이를 충분히 확보할 수 있다. 단, 가능하다면 알칼리성 조건에서 가열 처리하는 것이 바람직하다. 이는 산성 조건에서는 셀룰로오스의 산 가수분해가 진행될 우려가 있기 때문이다.

[0051] pH의 조정은 혼합물에 산성 화합물(예를 들어, 아세트산, 구연산 등.)이나 알칼리성 화합물(예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼슘 등.)을 첨가하는 방식 등으로 이루어질 수 있다.

[0052] 가열 처리에서 가열하는 장치로는 예를 들어, 열풍 건조기, 초지기, 드라이 펠프 머신 등을 사용할 수 있다.

[0053] 가열 처리 후의 혼합물은 탈수·세척해도 좋다. 상기 탈수·세척은 물 등으로 실시하면 된다. 상기 탈수·세척을 통해 미반응으로 잔류하고 있는 요소 등을 제거할 수 있다.

[0054] 여기에서, 세척이 충분히 이루어졌는지 여부는 여과액(슬러리)의 질소 농도나 투명도를 측정하여 확인할 수 있으나, 하기 정의되는 「치환 세척율」을 평가 기준으로 삼는 것이 바람직하다. 참고로, 이하의 「초단(初段)」 이란, 탈수 전(해리 후)의 펠프 슬러리를 탈수 공정에 제공한 1회째의 것을 의미한다. 또한, 「2단계 이후」란, 상기 초단이 전량 완료되어 희석수를 첨가하고 교반한 후 동일한 탈수 공정을 다시 수행하는 것을 의미한다.

[0055] 치환 세척율 $D_0(\text{초단}) = (A_0) / (X_0 + Y_0)$

[0056] X_0 : 탈수 전의 펠프 중에 포함되는 물의 양 = 탈수 전의 펠프 수분산액의 양 - 탈수 전의 펠프 농도 \times 탈수 전의 펠프 수분산액의 양

[0057] Y_0 : 탈수 후의 펠프 중에 포함되는 물의 양 = 탈수 후의 펠프 수분산액의 양 - 탈수 후의 펠프 농도 \times 탈수 후의 펠프 수분산액의 양

[0058] A_0 : 탈수 후의 여과액의 양

- [0059] 치환 세척율 $D_n(2\text{단계 이후}) = D_{n-1} + A_n \times (1 - D_{n-1}) / (X_n + Y_n)$
- [0060] D_{n-1} : 이전 단계의 치환 세척율
- [0061] X_n : 탈수 전의 펄프 중에 포함되는 물의 양 = 탈수 전의 펄프 수분산액의 양 - 탈수 전의 펄프 농도 × 탈수 전의 펄프 수분산액의 양
- [0062] Y_n : 탈수 후의 펄프 중에 포함되는 물의 양 = 탈수 후의 펄프 수분산액의 양 - 탈수 후의 펄프 농도 × 탈수 후의 펄프 수분산액의 양
- [0063] A_n : 탈수 후의 여과액의 양
- [0064] 본 형태에서 치환 세척율은 80% 이상이 되는 것이 바람직하다. 1회의 탈수 세척으로 세척율을 80% 이상 달성하는 것이 곤란한 경우는, 80% 이상이 될 때까지 탈수 세척을 수회 반복하여 회석 탈수 세척을 하는 것이 바람직하다.
- [0065] (표백)
- [0066] 카바메이트화된 셀룰로오스 섬유는 표백제를 첨가하여 표백한다.
- [0067] 표백제로는 예를 들어, 차아염소산나트륨, 디클로로이소시아누르산나트륨, 과산화수소, 과탄산나트륨, 과붕산나트륨, 오존, 이산화염소, 모노과황산, 과망간산칼륨, 퍼옥소디파황산암모늄, 과황산나트륨, 모노과황산칼륨(일과황산칼륨) 등의 과황산염, 하이드로설파이트, 이산화티오푸로소 등을 사용할 수 있다. 단, 모노과황산칼륨을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 표백제를 병용해도 좋다.
- [0068] 이러한 점에서, 차아염소산나트륨은 잔존 리그닌 등의 방향환을 갖는 화합물과 반응해 염소화다이옥신을 생성할 가능성이 있기 때문에 환경면에서도 모노과황산칼륨 쪽이 바람직하다. 또한, 과산화수소는 산화력이 모노과황산칼륨보다 낮기 때문에 첨가량을 많게 하거나, 반응 시간을 길게 하거나, 반응 온도를 올리거나 할 필요가 있어, 모노과황산칼륨 쪽이 바람직하다. 또한, 과산화수소는 계 내에 금속염이 존재하면 불균화가 발생해 히드록시 라디칼이 생겨 셀룰로오스를 공격해 펄프 점도에 영향을 미칠 가능성이 있다. 셀룰로오스는 가열에 의해 변성되며 공액 이중결합이 생성되어 가시광선을 흡수함으로써 변색이 나타나는 것 외에도, 카바메이트화 반응으로 인해 아미노산과 환원당이 함께 메틸라드 반응을 일으켜 갈색 물질을 생성한다. 차아염소산나트륨 등의 염소계 표백제는 착색의 원인인 이중 결합뿐 아니라 카바메이트기가 탈리되어 도입량이 저하할 우려가 있다. 과산화수소를 사용하여 표백하는 경우, pH 10 이상의 강알칼리 조건화로 할 필요가 있기 때문에 마찬가지로 카바메이트기가 탈리될 우려가 있다. 즉, 중성으로부터 산성 영역에서 사용할 수 있는 오존, 이산화염소, 모노과황산, 과황산나트륨, 과망간산칼륨, 퍼옥소디파황산암모늄이 바람직하며, 라디칼 반응에서는 원하지 않는 부반응을 고려해야 하기 때문에, 라디칼 반응이 아닌 모노과황산칼륨이 바람직하다.
- [0069] 표백제를 사용하여 표백할 때는 반응 온도 90도 이하, 및 pH 7 이하의 조건으로 하는 것이 바람직하며, 반응 온도 10~90도, 및 pH 2~7의 조건으로 하는 것이 보다 바람직하고, 반응 온도 30~90도, 및 pH 4~7의 조건으로 하는 것이 특히 바람직하다. 반응 온도가 90°C를 초과하면 표백제가 분해되어 표백 효과가 저하될 수 있으며, 반응 효율이 한계에 도달할 우려가 있다. 이에 더해, 고압 하에서의 반응이 되기 때문에 많은 에너지를 필요로 한다. 또한, 반응 온도가 10도 미만이면, 표백제가 용해되지 않고 용매 중에 잔존할 우려가 있다. 나아가, 반응 속도가 현저히 저하되기 때문에 긴 반응 시간을 필요로 할 우려가 있다. 한편, pH 7을 초과하면 카바메이트기가 탈리되어 카바메이트기 도입량이 저하할 우려가 있다.
- [0070] 표백제로 모노과황산칼륨을 사용하는 경우, 이 모노과황산칼륨의 첨가량은 1~100kg/pt로 하는 것이 바람직하며, 3~80kg/pt로 하는 것이 보다 바람직하고, 5~50kg/pt로 하는 것이 특히 바람직하다. 모노과황산칼륨의 첨가량이 1kg/pt 미만이면 표백 효과가 불충분하게 될 가능성이 있다. 반면, 모노과황산칼륨의 첨가량이 100kg/pt를 초과하면 첨가에 상응하는 효과를 얻을 수 없을 뿐만 아니라, 섬유 길이가 짧아져 수지의 보강 효과가 저하할 가능성이 있다.
- [0071] (전처리)
- [0072] 표백한 카바메이트화 셀룰로오스 섬유는 미세화(해섬)하기 전에 화학적 방법으로 전처리할 수 있다. 화학적 방법에 의한 전처리로는, 예를 들어, 산에 의한 다당류의 가수분해(산 처리), 효소에 의한 다당류의 가수분해(효소 처리), 알칼리에 의한 다당류의 팽윤(알칼리 처리), 산화제에 의한 다당류의 산화(산화 처리), 환원제에 의한 다당류의 환원(환원 처리) 등을 예시로 들 수 있다. 단, 화학적 방법에 의한 전처리로는 효소 처리를 실시하

는 것이 바람직하며, 여기에 산 처리, 알칼리 처리 및 산화 처리 중에서 선택된 1개 또는 2개 이상의 처리를 실시하는 것이 보다 바람직하다. 이하, 효소 처리에 대해 자세히 설명한다.

[0073] 아울러, 전술한 표백은 착색의 원인 물질(주로 공액 이중 결합을 가진 분자(리그닌, 카라멜 반응물 등))을 산화 또는 환원하여 물에 용해된 상태로 하고, 여과액과 함께 계 밖으로 배출함으로써 백색화를 하는 것이다. 반면, 이하에서 설명하는 효소 처리는 미세화를 용이하게 하기 위한 처리로, 단순히 셀룰로오스를 글루코스로 분해하는 것이다.

[0074] 효소 처리에 사용하는 효소로는 셀룰라아제 계열 효소 및 헤미셀룰라아제 계열 효소 중 적어도 어느 한쪽을 사용하는 것이 바람직하며, 양쪽을 병용하는 것이 보다 바람직하다. 이를 효소를 사용하면 셀룰로오스 섬유의 해성이 보다 용이해진다. 아울러, 셀룰라아제 계열 효소는 물의 공존하에서 셀룰로오스의 분해를 일으킨다. 또한, 헤미셀룰라아제 계열 효소는 물의 공존하에서 헤미셀룰로오스의 분해를 일으킨다.

[0075] 셀룰라아제 계열 효소로는, 예를 들어, 트리코델마(*Trichoderma*, 사상균) 속, 아크레모늄(*Acremonium*, 사상균) 속, 아스페르길루스(*Aspergillus*, 사상균) 속, 파네로케에테(*Phanerochaete*, 담자균) 속, 트라메테스(*Trametes*, 담자균) 속, 후미콜라(*Humicola*, 사상균) 속, 바실러스(*Bacillus*, 세균) 속, 스에히로타케(*Schizophyllum*, 담자균) 속, 스트렙토미세스(*Streptomyces*, 세균) 속, 슈도모나스(*Pseudomonas*, 세균) 속 등이 생산하는 효소를 사용할 수 있다. 이를 셀룰라아제 계열 효소는 시약이나 시판품으로서 구입 가능하다. 시판품으로는, 예를 들어 셀로이신 T2(HBI사 제품), 메이셀라아제(메이지제과사 제품), 노보자임 188(노보자임사 제품), 멀티팩트 CX10L(제넨코어사 제품), 셀룰라아제 계열 효소 GC220(제넨코어사 제품) 등을 예시로 들 수 있다.

[0076] 또한, 셀룰라아제 계열 효소로는, EG(엔도글루카나아제) 및 CBH(셀로비오하이드롤라아제) 중 어느 하나를 사용할 수도 있다. EG 및 CBH는 각각을 단독으로 사용해도 좋고, 혼합하여 사용해도 좋다. 또한, 헤미셀룰라아제 계열 효소와 혼합하여 사용해도 좋다.

[0077] 헤미셀룰라아제 계열 효소로는, 예를 들어, 크실란을 분해하는 효소인 크실라나아제(*xylanase*), 만난을 분해하는 효소인 만나아제(*mannase*), 아라반을 분해하는 효소인 아라바나아제(*arabanase*) 등을 사용할 수 있다. 또한, 펙틴을 분해하는 효소인 펙티나아제도 사용할 수 있다.

[0078] 헤미셀룰로오스는 식물 세포벽의 셀룰로오스미크로피브릴 사이에 있는 펙틴류를 제외한 다당류이다. 헤미셀룰로스는 다종다양하며, 목재의 종류나 세포벽의 벽층간에서도 다르다. 침엽수의 2차벽에서는 글루코만난이 주성분이며, 활엽수의 2차벽에서는 4-O-메틸글루쿠로녹실란이 주성분이다. 따라서, 침엽수 표백 크라프트 펄프(NBK P)로부터 미세 섬유를 얻는 경우는, 만나아제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 활엽수 표백 크라프트 펄프(LBKP)로부터 미세 섬유를 얻는 경우는, 크실라나아제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0079] 셀룰로오스 섬유에 대한 효소의 첨가량은, 예를 들어, 효소의 종류, 원료가 되는 목재의 종류(침엽수인지 활엽수인지), 기계 펄프의 종류 등에 따라 달라진다. 단, 셀룰로오스 섬유에 대한 효소의 첨가량은 바람직하게는 0.1~3질량%, 보다 바람직하게는 0.3~2.5질량%, 특히 바람직하게는 0.5~2질량%이다. 효소 첨가량이 0.1질량% 미만이면 효소 첨가에 의한 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 반면, 효소 첨가량이 3질량%를 초과하면 셀룰로오스가 당화되어 미세 섬유 수율이 저하될 우려가 있다. 또한, 첨가량 증량에 상응하는 효과의 향상을 인정할 수 없다고 하는 문제도 있다.

[0080] 효소로서 셀룰라아제 계열 효소를 사용하는 경우, 효소 처리 시의 pH는 효소 반응의 반응성 관점에서 약산성 영역(pH=3.0~6.9)인 것이 바람직하다. 한편, 효소로서 헤미셀룰라아제 계열 효소를 사용하는 경우, 효소 처리 시의 pH는 약알칼리성 영역(pH=7.1~10.0)인 것이 바람직하다.

[0081] 효소 처리 시의 온도는 효소로서 셀룰라아제 계열 효소 및 헤미셀룰라아제 계열 효소 중 어느 것을 사용하는 경우에도, 바람직하게는 30~70°C, 보다 바람직하게는 35~65°C, 특히 바람직하게는 40~60°C이다. 효소 처리 시의 온도가 30°C 이상이면 효소 활성이 저하하기 어려워져 처리 시간의 장기화를 방지할 수 있다. 한편, 효소 처리 시의 온도가 70°C 이하이면 효소의 실활(失活)을 방지할 수 있다.

[0082] 효소 처리의 시간은, 예를 들어 효소의 종류, 효소 처리의 온도, 효소 처리 시의 pH 등에 따라 달라진다. 단, 일반적인 효소 처리의 시간은 0.5~24시간이다.

[0083] 효소 처리 후에는 효소를 실활시키는 것이 바람직하다. 효소를 실활시키는 방법으로는, 예를 들어, 알칼리 수용액(바람직하게는 pH 10 이상, 보다 바람직하게는 pH 11 이상)을 추가하는 방법, 80~100°C의 열수를 첨가하는

방법 등이 존재한다.

[0084] 다음으로, 알칼리 처리 방법에 대해 설명한다.

[0085] 해섬 전에 알칼리 처리를 하면, 펠프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 수산기가 일부 해리되어 분자가 음이온화함으로써 분자 내 및 분자 간 수소 결합이 약화되고, 해섬에서의 셀룰로오스 섬유의 분산이 촉진된다.

[0086] 알칼리 처리에 사용하는 알칼리로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 암모니아 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄 등의 유기 알칼리 등을 사용할 수 있다. 단, 제조 비용의 관점에서는, 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[0087] 해섬 전에 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면 셀룰로오스 섬유의 보수도(保水度)를 낮추고 결정화도를 높일 수 있으며, 또한, 균질성을 높일 수 있다. 이러한 점에서, 셀룰로오스 섬유의 보수도가 낮으면 탈수가 용이해져 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 향상된다.

[0088] 셀룰로오스 섬유를 효소 처리나 산 처리, 산화 처리하면 셀룰로오스 섬유가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 비결정 영역이 분해된다. 그 결과, 해섬에 필요한 에너지를 출일 수 있으며, 셀룰로오스 섬유의 균질성이나 분산성을 향상시킬 수 있다. 다만, 전처리는 셀룰로오스 섬유의 아스펙트비를 저하시키므로, 수지의 보강재로 사용하는 경우에는 과도한 전처리를 피하는 것이 바람직하다.

[0089] (미세화)

[0090] 표백 및 전처리 등을 한 셀룰로오스 섬유는 미세화(해섬)한다. 이 미세화는, 예를 들어, 비터, 고압 호모게나이저, 고압 균질화 장치 등의 호모게나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 들분쇄식 마찰기, 단축 혼련기, 다축 혼련기, 니더리파이너, 제트밀 등을 사용해 셀룰로오스 섬유를 고해(叩解)하여 실시할 수 있다. 단, 리파이너나 제트밀을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0091] 본 형태에서 미세 섬유인 섬유상 셀룰로오스(셀룰로오스 섬유)는 평균 섬유 직경이 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 마이크로 섬유 셀룰로오스(마이크로피브릴화 셀룰로오스)인 것이 바람직하다. 마이크로 섬유 셀룰로오스라면, 수지의 보강 효과가 현저히 향상된다.

[0092] 보다 구체적으로는, 마이크로 섬유 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노파이버보다 평균 섬유 폭이 두꺼운 섬유를 의미한다. 구체적으로는 평균 섬유 직경이 예를 들어, $0.1\sim20\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.2\sim15\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.5\text{초파}\sim10\mu\text{m}$ 이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 직경이 $0.1\mu\text{m}$ 을 하회하면(미만이면), 셀룰로오스 나노파이버인 것과 차이가 없어 수지의 강도(특히 굽힘 탄성률) 향상 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 해섬 시간이 길어지게 되어 큰 에너지가 필요하게 된다. 나아가, 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 악화된다. 탈수성이 악화되면 건조에 큰 에너지가 필요하게 되고, 많은 에너지를 건조에 사용하게 되면, 마이크로 섬유 셀룰로오스가 열에 의해 열화되어 강도가 저하될 우려가 있다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 직경이 $20\mu\text{m}$ 을 상회하면(초과하면), 펠프인 것과 다를 바가 없게 되어 보강 효과가 충분하지 않을 우려가 있다.

[0093] 미세 섬유(마이크로 섬유 셀룰로오스 및 셀룰로오스 나노파이버)의 평균 섬유 직경 측정 방법은 다음과 같다.

[0094] 우선, 고형분 농도 $0.01\sim0.1$ 질량%의 미세 섬유의 수분산액 100ml 를 테플론(등록상표) 제품의 맴브레인 필터로 여과한 후, 에탄올 100ml 로 1회, t-부탄올 20ml 로 3회 용매 치환을 한다. 그 후 동결 건조하고 오스뮴 코팅을 하여 시료로 사용한다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 3,000배~30,000배 중 어느 하나의 배율로 전자 현미경 SEM 이미지에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는, 관찰 이미지에 두 개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 세 개 긋는다. 아울러, 이 세 개의 직선과 교차하는 합계 100개의 섬유 폭을 육안으로 계측한다. 그리고, 계측값의 중위 직경을 평균 섬유 직경으로 한다.

[0095] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이의 평균)는 바람직하게는 $0.1\sim2.0\text{mm}$, 보다 바람직하게는 $0.2\sim1.5\text{mm}$, 특히 바람직하게는 $0.3\sim1.2\text{mm}$ 이다. 평균 섬유 길이가 0.1mm 미만이면, 섬유 간의 3차원 네트워크를 형성할 수 없어 복합 수지의 보강 효과(특히 굽힘 탄성률)가 저하될 우려가 있다. 한편, 평균 섬유 길이가 2.0mm 를 초과하면, 원료 펠프와 다르지 않는 길이로 인해 보강 효과가 불충분하게 될 우려가 있다.

[0096] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료가 되는 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이는 바람직하게는 $0.50\sim5.00\text{mm}$, 보다 바람직하게는 $1.00\sim3.00\text{mm}$, 특히 바람직하게는 $1.50\sim2.50\text{mm}$ 이다. 셀룰로오스 원료의 평균 섬유 길이가 0.50mm 미만이면 해섬 처리했을 때의 수지의 보강 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성성이 있다. 한편, 평균 섬

유 길이가 5.00mm를 초과하면 해섬 시 제조 비용 면에서 불리하게 될 우려가 있다.

[0097] 또한, 표백 전후에서는 섬유 길이의 저하율이 50% 이하인 것이 바람직하다고 생각된다.

[0098] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이는, 예를 들어 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등을 통해 임의로 조정 가능하다.

[0099] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 Fine율 A(파인율 A)는 10~90%인 것이 바람직하고, 20~60%인 것이 보다 바람직하며, 25~50%인 것이 특히 바람직하다. Fine율 A가 10% 이상이면 균질한 섬유의 비율이 많아 복합 수지의 과정 진행을 방지할 수 있다. 다만, Fine율 A가 90%를 초과하면 굽힘 탄성률이 충분하지 않게 될 가능성이 있다.

[0100] 이상은 마이크로 섬유 셀룰로오스의 Fine율 A에 관한 것이지만, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료가 되는 셀룰로오스 섬유의 Fine율 A도 소정의 범위 내로 둔다면 보다 바람직한 것이 된다. 구체적으로는, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료가 되는 셀룰로오스 섬유의 Fine율 A가 1% 이상인 것이 바람직하고, 3~25%인 것이 보다 바람직하며, 5~20%인 것이 특히 바람직하다. 해섬 전의 셀룰로오스 원료의 Fine율 A가 상기 범위 내에 있으면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 Fine율 A가 10% 이상이 되도록 해섬했다고 하더라도 섬유 손상이 적고, 수지 보강 효과가 향상된다고 생각된다.

[0101] 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 Fine율 B(파인율 B)는 1~75%가 바람직하고, 10~75%인 것이 보다 바람직하며, 35~75%인 것이 특히 바람직하다. Fine율 B가 1% 미만이면 섬유 길이가 짧은 섬유가 많거나, 또는 섬유 폭이 큰 섬유가 많다는 점에서 보강 효과가 충분하게 되지 않을 가능성이 있다. 반면, Fine율 B가 75%를 초과하면 가늘고 긴 섬유가 많아지고, 섬유끼리 얹히게 되어, 외부로부터의 충격이 가해졌을 때에 섬유가 얹힌 부분이 이물질처럼 작용하여 그 지점에서 파단을 일으켜, 복합 수지의 굽힘 물성이나 내충격성이 저하될 가능성이 있다.

[0102] Fine율 A, B의 조정은 전술한 모노파황산칼륨의 첨가 과정에서 표백과 동시에 수행할 수 있다. 단, 모노파황산칼륨의 첨가가 과다하면 셀룰로오스 분자량이 감소해 강직성이 떨어질 것으로 생각되기 때문에, 수지의 보강 효과가 저하될 가능성이 있다. 따라서, 이러한 관점에서의 모노파황산칼륨의 첨가량은, 바람직하게는 1~100kg/pt, 보다 바람직하게는 3~80kg/pt, 특히 바람직하게는 5~50kg/pt이다.

[0103] 본 형태에서 「파인율 A(Fine율 A)」란, 섬유 길이가 0.2mm 이하이고, 또한 섬유 폭이 75 μm 이하인 셀룰로오스 섬유의 질량 기준 비율을 말한다. 또한, 「파인율 B(Fine율 B)」란, 섬유 길이가 0.2mm를 초과하고, 또한 섬유 폭이 10 μm 이하인 셀룰로오스 섬유의 질량 기준 비율을 말한다.

[0104] 셀룰로오스 섬유의 섬유 길이 등은 발멧사 제품의 섬유 분석계 「FS5」로 측정한다.

[0105] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 아스펙트비는 바람직하게는 2~15,000, 보다 바람직하게는 10~10,000이다. 아스펙트비가 2 미만이면, 3차원 네트워크를 구축할 수 없기 때문에, 비록 평균 섬유 길이가 0.02mm를 초과했다고 하더라도 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다. 반면, 아스펙트비가 15,000을 초과하면 마이크로 섬유 셀룰로오스 간의 얹힘이 강해져 수지 중에서의 분산이 불충분하게 될 우려가 있다.

[0106] 아스펙트비란, 평균 섬유 길이를 평균 섬유 폭으로 나눈 값이다. 아스펙트비가 클수록 얹힘이 생기는 개소가 많아지기 때문에 보강 효과는 향상되지만, 다른 한편으로는 얹힘이 많아지는 만큼 수지의 연성이 저하될 것으로 생각된다.

[0107] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 피브릴화율은 바람직하게는 1.0~30.0%, 보다 바람직하게는 1.5~20.0%, 특히 바람직하게는 2.0~15.0%이다. 피브릴화율이 30.0%를 초과하면 물과의 접촉 면적이 너무 넓어지기 때문에, 비록 평균 섬유 폭이 0.1 μm 이상으로 유지되는 범위에서 해섬하더라도 탈수가 어려워질 가능성이 있다. 반면에, 피브릴화율이 1.0% 미만이면, 피브릴 간의 수소 결합이 적어져, 강력한 3차원 네트워크를 형성할 수 없게 될 우려가 있다.

[0108] 피브릴화율이란, 셀룰로오스 섬유를 JIS-P-8220:2012 「펄프-해리 방법」에 준거하여 해리하고, 얻어진 해리 펄프를 FiberLab.(Kajaani사)를 사용하여 측정한 값을 말한다.

[0109] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 55% 이상, 특히 바람직하게는 60% 이상이다. 결정화도가 50% 미만이면, 펄프나 셀룰로오스 나노파이버와의 혼합성은 향상되지만, 섬유 자체의 강도가 저하하기 때문에 수지의 강도를 향상할 수 없게 될 우려가 있다. 반면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 90% 이하, 특히 바람직하게는 85% 이하이다. 결정화도가 95%를 초과하면, 분자 내의 강한 수소 결합 비율이 많아져 섬유 자체가 강직해지고, 분산성이 떨어지게 된

다.

[0110] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 예를 들어, 원료 펄프의 선정, 전처리, 미세화 처리에 따라 임의로 조정할 수 있다.

[0111] 결정화도는 JIS K 0131(1996)에 준거하여 측정한 값이다.

[0112] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도는 바람직하게는 2cps 이상, 보다 바람직하게는 4cps 이상이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도가 2cps 미만이면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 억제하기가 곤란하게 될 우려가 있다.

[0113] 펄프 점도는 TAPPI T 230에 준거하여 측정한 값이다.

[0114] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 자유도(freeness)는 바람직하게는 500ml 이하, 보다 바람직하게는 300ml 이하, 특히 바람직하게는 100ml 이하이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 자유도가 500ml를 초과하면 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하여 수지의 강도 향상 효과가 충분히 얻어지지 않게 될 우려가 있다.

[0115] 자유도는 JIS P8121-2(2012)에 준거하여 측정한 값이다.

[0116] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 제타 전위는 바람직하게는 $-150\sim-20\text{mV}$, 보다 바람직하게는 $-100\sim-0\text{mV}$, 특히 바람직하게는 $-80\sim-10\text{mV}$ 이다. 제타 전위가 -150mV 미만이면 수지와의 상용성이 현저하게 저하되어 보강 효과가 불충분하게 될 우려가 있다. 한편, 제타 전위가 20mV 를 초과하면 분산 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0117] (슬러리)

[0118] 마이크로 섬유 셀룰로오스는 필요에 따라 수계 매체 중에 분산하여 분산액(슬러리)으로 한다. 수계 매체는 전량이 물인 것이 특히 바람직하지만, 일부가 물과 상용성을 갖는 다른 액체인 수계 매체도 사용할 수 있다. 다른 액체로는 탄소 수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.

[0119] 슬러리의 고형분 농도는 바람직하게는 $0.1\sim10.0$ 질량%, 보다 바람직하게는 $0.5\sim5.0$ 질량%이다. 고형분 농도가 0.1 질량% 미만이면 탈수나 건조 시에 과도한 에너지가 필요하게 될 우려가 있다. 반면, 고형분 농도가 10.0 질량%를 초과하면 슬러리 자체의 유동성이 저하해버려 분산제를 사용하는 경우에 있어서 균일하게 혼합할 수 없게 될 우려가 있다.

[0120] (기타)

[0121] 셀룰로오스 섬유에는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 함께 셀룰로오스 나노파이버가 포함될 수 있다. 셀룰로오스 나노파이버는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 마찬가지로 미세 섬유로서, 수지의 강도 향상에 있어 마이크로 섬유 셀룰로오스를 보완하는 역할을 가진다. 다만, 가능하다면 미세 섬유로서 셀룰로오스 나노파이버를 포함하지 않고 마이크로 섬유 셀룰로오스만 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 직경(평균 섬유 폭. 단섬유의 직경 평균.)은 바람직하게는 $4\sim100\text{nm}$, 보다 바람직하게는 $10\sim80\text{nm}$ 이다.

[0122] 또한, 셀룰로오스 섬유에는 펄프가 포함될 수도 있다. 펄프는 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성을 큰 폭으로 향상시키는 역할을 가진다. 다만, 펄프에 대해서도 셀룰로오스 나노파이버의 경우와 마찬가지로 배합하지 않는 것이, 즉 함유율 0질량%인 것이 가장 바람직하다.

[0123] 실시예

[0124] 다음으로, 본 발명의 실시예에 대해 설명한다.

[0125] 시험예 1~9 및 15, 16은 다음 절차에 따라 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻었다.

[0126] 우선, 펄프 슬러리에 사이즈제를 첨가하여, 소정의 코브 사이즈도(Cobb sizing degree), 평량이 되도록 펄프 시트를 제조하였다. 그 후, 도포 설비를 이용하고 고형분 농도 40%의 요소 수용액을 이용하여 고형분 환산의 질량비로 펄프 : 요소가 소정의 비율이 되도록 도포하고, 후속 건조기로 건조시켜 요소 도포지를 얻었다. 얻어진 요소 도포지는 롤투를 반응 장치에서 소정의 온도·시간 동안 반응시켜 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻었다.

[0127] 한편, 시험예 10~14 및 17은 다음 절차에 따라 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻었다.

[0128] 먼저, 수분율 10% 이하의 침엽수 크라프트 펄프와 농도 30%의 요소 수용액을 소정의 비율이 되도록 함침하여 혼합물로 하고, 이를 105°C 에서 건조시켜, 반응 온도 160°C , 반응 시간 1시간으로 가열 처리하여 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻었다. 또한, 이 과정의 자세한 내용은 표 2에도 나타내었다.

표 1

	약품명	약품 원단위	반응온도	반응시간	pH	표백 후의 백색도		변성 전의 백색도	백색도 평균	표백 전의 카바메이트기 도입량 mmol / g	표백 후의 카바메이트기 도입량 mmol / g	도입량 차하율 %
						%	%					
시험예1	모노고형산칼륨	kg/pt	5	70	3	6	75.5	82.1	0.92	0.81	0.80	-0.3
시험예2	모노고형산칼륨		10	70	3	6	76.0	82.1	0.93	0.81	0.78	-3.0
시험예3	모노고형산칼륨		50	70	3	6	82.8	82.1	1.01	0.81	0.79	-2.5
시험예4	모노고형산칼륨		10	70	3	4	80.1	82.1	0.98	0.81	0.77	-4.4
시험예5	모노고형산칼륨		10	70	3	8	72.7	82.1	0.89	0.75	0.67	-9.9
시험예6	모노고형산칼륨		10	70	3	9	75.3	82.1	0.92	0.75	0.66	-12.1
시험예7	모노고형산칼륨		10	100	3	6	76.2	82.1	0.93	0.78	0.68	-12.1
시험예8	없음		-	70	3	-	67.6	82.1	0.82	0.75	0.75	0.0
시험예9	없음		-	70	3	-	68.5	82.1	0.83	0.81	0.81	0.0
시험예10	과산화수소		40	70	3	7	70.5	76.7	0.92	1.52	1.43	-5.9
시험예11	과산화수소		40	70	3	8	74.3	76.7	0.97	1.52	1.53	0.5
시험예12	과산화수소		40	70	3	9	74.0	76.7	0.96	1.52	1.07	-29.6
시험예13	과산화수소		40	70	3	10	73.8	76.7	0.96	1.52	1.21	-20.5
시험예14	과산화수소		40	70	3	11	81.6	76.7	1.06	1.52	0.91	-40.0
시험예15	과산화수소		40	100	3	7	77.9	82.1	0.95	0.78	0.72	-6.9
시험예16	없음		-	100	3	7	70.2	82.1	0.86	0.78	0.78	0.0
시험예17	없음		-	70	3	-	61.1	76.7	0.80	1.52	1.52	0.0

표 2

	반응 조건				
	펄프 배합비 (%)	평량(坪量)	코브사이즈도	반응 온도	반응 시간
	NBKP	LBKP	g/m ²	g	°C
시험예1	80	20	100	150	260
시험예2	80	20	100	150	260
시험예3	80	20	100	150	260
시험예4	80	20	100	150	260
시험예5	80	20	100	150	260
시험예6	80	20	100	150	260
시험예7	80	20	100	150	260
시험예8	80	20	100	150	260
시험예9	80	20	100	150	260
시험예10	100	0	100	150	1시간
시험예11	100	0	100	150	1시간
시험예12	100	0	100	150	1시간
시험예13	100	0	100	150	1시간
시험예14	100	0	100	150	1시간
시험예15	80	20	100	150	260
시험예16	80	20	100	150	260
시험예17	100	0	100	150	1시간

[0130]

[0131] 이상과 같이 시험하여 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻은 후에는, 다음 절차에 따라 표백한 카바메이트 변성 셀룰로오스를 제조하였다.

[0132]

우선, 카바메이트 변성 셀룰로오스를 고형분 농도 5%가 되도록 물로 희석하고 해리기를 사용하여 해리하였다. 해리하여 얻어진 카바메이트 변성 셀룰로오스의 수분산액은 탈수 세척을 2회 반복하였다.

[0133]

상기 방법으로 얻어진 각각의 카바메이트 변성 셀룰로오스는 다음 방법으로 표백하였다. 세척한 카바메이트 변성 셀룰로오스를 소정의 펄프 농도가 되도록 조정하고, 소정의 첨가량이 되도록 표백제를 첨가하고, 워터베스를 사용하여 소정 온도의 물 내에 소정 시간 동안 정치하여 표백된 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻었다. 이 표백 과정에서 pH는 수산화나트륨 수용액을 이용하여 조절하였다. 얻어진 표백 카바메이트 변성 셀룰로오스에 대하여 중류수로 희석하여 교반한 후 탈수 세척을 2회 반복하여 세척 후의 표백 카바메이트 변성 셀룰로오스를 얻었다.

[0134]

얻어진 각 표백 카바메이트화 셀룰로오스 섬유에 대해, 백색도 복귀율 및 카바메이트기 도입량 저하율을 표 1에 나타냈다. 또한, 백색도 복귀율이란, 「표백 후의 백색도/변성 전의 백색도」로 산출한 값이다. 백색도는 JIS P8148에 준거하여 측정하였다. 또한, 도입량 저하율이란, 「(표백 전 도입량 - 표백 후 도입량) / 표백 전 도입량 × 100」으로 산출한 값이다. 또한, 모노과황산칼륨으로는 옥순(제조사: TCI, 모델번호: O0164)을 사용하였다. 아울러, 시험 예 11에서 도입량 저하율이 플러스로 되어 있는 것은 측정 오차인 것으로 추정된다.

[0135]

(고찰)

[0136]

이상의 결과로부터, 반응 온도의 상한은 90°C인 것으로 생각된다. 이는 다음과 같은 이유에서이다.

[0137]

즉, 반응 온도의 제어는 온도가 너무 낮으면 가열하고, 너무 높으면 가열을 멈추는 방식으로 제어된다. 결론적으로, 90°C를 초과한 경우에는 적극적으로 온도를 낮추는 것이 아니라 소극적으로 온도가 내려가도록 한다. 따라서 반응 온도의 상한을 90°C를 초과하도록 설정하면, 순간적으로 반응 온도 100°C에 도달하는 경우가 있어, 계내의 압력이 올라감으로써 원하는 표백 반응 이외의 섬유의 분해 등의 원치않는 반응이 일어날 가능성이 있다. 그러나, 반응 효율을 높이기 위해서는 가능한 한 높은 반응 온도가 바람직하지만, 반응 온도가 100°C 이상 일 경우 발생하는 불이익이 매우 크다. 따라서, 반응 온도가 100°C에 도달하지 않는 영역에서의 관리가 필요하게 되어, 반응 온도의 상한은 90°C인 것으로 생각된다. 참고로, 반응 온도가 100°C 이상에서는 카바메이트기의 도입량이 저하할 뿐만 아니라, 압력 용기가 필요해지는 등의 불이익도 있다. 또한, 반응 온도 100°C 이상이 바람직하지 않다는 것은 상기 시험 결과로부터 명확하다.

[0138]

[산업상 이용가능성]

[0139]

본 발명은 카바메이트화 셀룰로오스 섬유의 제조 방법 및 카바메이트화 셀룰로오스 미세 섬유의 제조 방법으로

이용 가능하다.