



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월14일
(11) 등록번호 10-2767948
(24) 등록일자 2025년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO8L 1/02 (2006.01) CO8B 3/12 (2006.01)
CO8B 3/20 (2006.01) CO8L 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
CO8L 1/02 (2013.01)
CO8B 15/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7035696
(22) 출원일자(국제) 2019년07월03일
심사청구일자 2022년05월11일

(85) 번역문제출일자 2020년12월11일
(65) 공개번호 10-2021-0030270
(43) 공개일자 2021년03월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/026428
(87) 국제공개번호 WO 2020/013045
국제공개일자 2020년01월16일

(30) 우선권주장
JP-P-2018-133240 2018년07월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2013159866 A*
JP2016094541 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠츠히오시 미시마카미야초 2
반 60고

(72) 발명자
마츠스에 잇코
일본국 에히메켄 시코쿠츠히오시 미시마카미야초 5
반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내

(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **섬유상 셀룰로오스 함유물 및 그의 제조 방법, 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 그의 제조 방법, 그리고 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

셀룰로오스 섬유의 분산성이 뛰어나고, 탈수가 용이하며, 유기 용매의 함유를 필수로 하지 않는 섬유상 셀룰로오스 함유물 및 그의 제조 방법, 그리고 상기 함유물 및 제조 방법을 이용한 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 그리고 이들의 제조 방법으로 한다.

원료 펄프를 평균 섬유 폭이 0.1 μ m 이상에 머무는 범위에서 해섬하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고, 이 분산액과 평균 입자경 1~1500 μ m의 수지 분말을 혼합하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻으며, 이 함유물을 건조하여 섬유상 셀룰로오스 건조체를 얻고, 이 건조체를 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻는다.

(52) CPC특허분류

C08B 3/12 (2013.01)

C08B 3/20 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

평균 섬유 폭 0.1~15 μ m, 평균 섬유 길이 0.02~2.0mm이며, 또한 피브릴화율 1.0~8.37%인 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 입자경 125~1500 μ m의 수지 분말을 포함하며,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수지 분말의 배합 비율이 50~100000질량부인 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 함유물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 길이는 0.2mm 이하의 비율이 12% 이상인, 섬유상 셀룰로오스 함유물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도는 2cps 이상인, 섬유상 셀룰로오스 함유물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스가 다염기산으로 변성되어 있고, 및

상기 섬유상 셀룰로오스 함유물이 다염기산을 포함하는, 섬유상 셀룰로오스 함유물.

청구항 5

평균 섬유 폭 0.1~15 μ m, 평균 섬유 길이 0.02~2.0mm이며, 또한 피브릴화율 1.0~8.37%인 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 입자경 125~1500 μ m의 수지 분말을 포함하며, 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수지 분말의 배합 비율이 50~100000질량부인 섬유상 셀룰로오스 함유물이 건조되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 건조체.

청구항 6

평균 섬유 폭 0.1~15 μ m, 평균 섬유 길이 0.02~2.0mm이며, 또한 피브릴화율 1.0~8.37%인 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 입자경 125~1500 μ m의 수지 분말을 포함하며, 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수지 분말의 배합 비율이 50~100000질량부인 섬유상 셀룰로오스 함유물의 건조체가 혼련되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 7

원료 펄프를 평균 섬유 폭이 0.1~15 μ m, 평균 섬유 길이 0.02~2.0mm이며, 또한 피브릴화율이 1.0~8.37%에 머무르는 범위에서 해섬(解纖)하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고,

이 분산액과 평균 입자경 125~1500 μ m의 수지 분말을 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수지 분말의 배합 비율이 50~100000질량부가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 함유물의 제조 방법.

청구항 8

원료 펄프를 평균 섬유 폭이 0.1~15 μ m, 평균 섬유 길이 0.02~2.0mm이며, 또한 피브릴화율이 1.0~8.37%에 머무르는 범위에서 해섬(解纖)하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고,

이 분산액과 평균 입자경 125~1500 μ m의 수지 분말을 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수

지 분말의 배합 비율이 50~100000질량부가 되도록 혼합하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻으며,
이 섬유상 셀룰로오스 함유물을 함수율이 95% 이하가 되도록 농축한 후에 건조하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 건조체의 제조 방법.

청구항 9

원료 펄프를 평균 섬유 폭이 0.1~15 μ m, 평균 섬유 길이 0.02~2.0mm이며, 또한 피브릴화율이 1.0~8.37%에 머무르는 범위에서 해섬(解纖)하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고,
이 분산액과 평균 입자경 125~1500 μ m의 수지 분말을 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수지 분말의 배합 비율이 50~100000질량부가 되도록 혼합하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻으며,
이 섬유상 셀룰로오스 함유물을 건조하여 섬유상 셀룰로오스 건조체를 얻고,
이 섬유상 셀룰로오스 건조체를 혼련하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 섬유상 셀룰로오스 건조체와 수지 펄릿을 혼련하는 것으로 하고,
상기 수지 분말 100질량부에 대한 상기 수지 펄릿의 배합 비율을 10~100000질량부로 하는, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 마이크로 섬유 셀룰로오스가 다염기산으로 변성되어 있거나, 또는
상기 섬유상 셀룰로오스 함유물이 다염기산을 포함하는, 섬유상 셀룰로오스 함유물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유상 셀룰로오스 함유물 및 그의 제조 방법, 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 그의 제조 방법, 그리고 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 물질을 나노미터 레벨까지 미세화하고, 물질이 가지는 종래의 성상과는 다른 새로운 물성을 얻는 것을 목적으로 한 나노테크놀로지가 주목받고 있다. 화학 처리, 분쇄 처리 등에 의해 셀룰로오스계 원료인 펄프로부터 제조되는 셀룰로오스 나노파이버는 강도, 탄성, 열 안정성 등이 뛰어나기 때문에, 여과재, 여과조제, 이온 교환체의 기재, 크로마토그래피 분석 기기의 충전제, 수지 및 고무의 배합용 충전제 등으로서의 공업상 용도나, 립스틱, 분말 화장료, 유화 화장료 등의 화장품 배합제의 용도에 사용되는 것이 기대되고 있다. 또한, 셀룰로오스 나노파이버는 수계 분산성이 뛰어나기 때문에, 식품, 화장품, 도료 등의 점도 유지제, 식품 원료 생지의 강화제, 수분 유지제, 식품 안정화제, 저칼로리 첨가물, 유화 안정화 조제 등의 많은 용도에서의 이용도 기대되고 있다.

[0003] 그리고 현재에는 식물 섬유를 미세화하여 얻어지는 셀룰로오스 나노파이버를 수지의 보강재로서 사용하는 제안이 되어 있다. 그러나 수지 보강재로 셀룰로오스 나노파이버를 사용하는 경우, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 다당류의 수산기에 유래하는 분자간 수소 결합에 의해 불가역적으로 응집된다. 또한, 수지와와의 혼련 시에 섬유가 찢어져, 수지 중에서 충분한 삼차원 네트워크를 구축할 수 없다. 따라서, 셀룰로오스 나노파이버를 보강재로 사용해도, 수지 중에서의 상기 셀룰로오스 나노파이버의 분산성이 좋지 않아, 충분한 삼차원 네트워크를 구축할 수 없다. 그 결과, 수지의 보강 효과가 충분히 발휘되지 않는다는 문제가 있다.

[0004] 따라서, 특허문헌 1은 셀룰로오스 섬유의 분산성을 높이기 위해, 유기 용매의 사용, 특히 수용성 용매의 사용을 제안하고 있다. 그러나 동(同)문헌 자체가 지적하고 있는 바와 같이, 유기 용매를 사용하면, 생산성 저하나 제

조 비용의 증가 등의 문제가 생긴다. 또한, 유기 용매를 사용하면, 셀룰로오스 섬유를 첨가한 복합 수지에 대해 강도가 불충분해질 우려가 있다.

[0005] 따라서, 특허문헌 2의 제안이 참고가 된다. 동문헌은 유기 용매를 불필요로 하기 때문에, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 분산액에 평균 입자경 1000 μ m 이하의 수지 분말을 첨가하고 혼합하는 것을 제안하고 있다. 동문헌은 이로써 "균질한 혼합 분산액의 조제가 가능해지고, 이를 탈수, 건조함으로써, 수지 중의 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 분산성이 개선되며, 더욱이 고온 또는 유기 용매를 필요로" 하지 않게 된다고 되어 있다(동문헌의 단락 0004). 그러나 동문헌은 분산 후의 탈수·건조에 대한 배려가 이루어져 있지 않다. 동문헌은 수지 분말을 첨가하는 대상인 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 대해, "마이크로피브릴화 셀룰로오스의 섬유 지름은 평균값이 4 nm~400nm인 것이 바람직하고"라고 되어 있고(동문헌의 단락 0009), 셀룰로오스 나노파이버의 사용을 전제로 하고 있다. 그런데, 셀룰로오스 나노파이버는 보수성(保水性)이 높아, 탈수가 곤란하다. 따라서, 분산성과 함께 탈수성에 대해서도 배려한 제안이 필요로 된다. 또한, 셀룰로오스 나노파이버를 탈수·건조하면, 수소 결합을 원인으로 해서 셀룰로오스 섬유가 응집되고, 분산이 곤란해진다는 문제가 있다. 그런데, 이 점에 대해서도, 동문헌에는 해결 방법이 개시되어 있지 않다.

[0006] 단, 이 분산성 문제 자체에 대해서는 예를 들면, 특허문헌 3이 지적하고 있다. 동문헌은 분산성 문제를 해결하기 위해, 평균 섬유 지름 1~200nm의 셀룰로오스 나노파이버와 평균 입경 0.01~500 μ m의 수지 입자를 포함하는 수지 개질용 첨가제를 제안하고 있다. 그러나 동문헌은 탈수성에 대해 배려하는 것은 아니다. 반대로, 동문헌의 셀룰로오스 나노파이버는 카르복실기가 도입되어 있기 때문에, 보다 친수성이 높아지고, 탈수성이 저하되며, 수지에 대한 분산성이 충분하지는 않게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 특허제5863269호
- (특허문헌 0002) 일본 특허공보 특허제5030667호
- (특허문헌 0003) 일본 특허공보 특허제5923370호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 주된 과제는, 셀룰로오스 섬유의 분산성이 뛰어나고, 탈수가 용이하며, 유기 용매의 함유를 필수로 하지 않는 섬유상 셀룰로오스 함유물 및 그의 제조 방법, 그리고 상기 함유물 및 제조 방법을 이용한 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 그리고 이들의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 셀룰로오스 나노파이버(셀룰로오스 미세섬유)에 다양한 처리를 실시하고, 또한 셀룰로오스 나노파이버와 수지의 혼련 방법을 모색했다. 즉, 셀룰로오스 나노파이버의 사용을 전제로 하여 다양한 연구를 실시했다. 그러나 셀룰로오스 나노파이버를 수지에 복합할 때, 예를 들면, 소수(疎水) 변성을 실시하거나, 상용화제(相溶化劑)를 사용해도 셀룰로오스 나노파이버의 수지 중에서의 분산성이 충분한 것으로는 되지 않고, 수지 중에서 충분한 삼차원 네트워크가 형성되지 않기 때문에, 충분한 보강 효과가 얻어지지 않았다. 그런데, 그 연구의 과정에서 원료섬유가 셀룰로오스 나노파이버인 것 보다도 마이크로 섬유 셀룰로오스인 편이 수지 중에서의 분산성이 양호하고, 수지 중에서 충분한 삼차원 네트워크를 형성시키는 것이 가능하며, 양호한 보강 효과가 얻어지는 것을 발견했다. 더욱이, 소정의 섬유 폭을 가지는 마이크로 섬유 셀룰로오스는 소정의 입자경의 수지 분말과 조합함으로써 탈수성이 향상되는 것을 지견했다. 이는, 원래 탈수할 수 없다고 여겨지고 있던 셀룰로오스 나노파이버의 사용 대신에 마이크로 섬유 셀룰로오스를 사용한 것이 그 발견의 전제에 있다. 즉, 마이크로 섬유 셀룰로오스를 사용한 것이 한 요인이 되어, 수지 분말을 혼합하면 탈수성이 개선되는 것이 지견된 것이다. 그리고 이와 같이 하여 얻어진 섬유상 셀룰로오스 함유물은 유기 용매의 사용을 필수로 하는

것인 것도 아니다.

- [0010] 이상과 같은 경위를 기초로, 상기 과제를 해결하기 위해 도달하기에 이른 것이, 하기에 나타내는 수단이다.
- [0011] (청구항 1에 기재된 수단)
- [0012] 평균 섬유 폭 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 입자경 $1\sim 1500\mu\text{m}$ 의 수지 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 함유물.
- [0013] (청구항 2에 기재된 수단)
- [0014] 제1항에 있어서,
- [0015] 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대한 상기 수지 분말의 배합 비율이 $10\sim 100000$ 질량부인, 섬유상 셀룰로오스 함유물.
- [0016] (청구항 3에 기재된 수단)
- [0017] 제1항 또는 제2항에 있어서,
- [0018] 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 평균 섬유 길이 $0.02\sim 3.0\text{mm}$, 피브릴화율 1.0% 이상인, 섬유상 셀룰로오스 함유물.
- [0019] (청구항 4에 기재된 수단)
- [0020] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
- [0021] 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스가 다염기산으로 변성되어 있고, 및/또는,
- [0022] 상기 섬유상 셀룰로오스 함유물이 다염기산을 포함하는, 섬유상 셀룰로오스 함유물.
- [0023] (청구항 5에 기재된 수단)
- [0024] 평균 섬유 폭 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 입자경 $1\sim 1500\mu\text{m}$ 의 수지 분말을 포함하는 섬유상 셀룰로오스 함유물이 건조되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 건조체.
- [0025] (청구항 6에 기재된 수단)
- [0026] 평균 섬유 폭 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 입자경 $1\sim 1500\mu\text{m}$ 의 수지 분말을 포함하는 섬유상 셀룰로오스 함유물의 건조체가 혼련되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.
- [0027] (청구항 7에 기재된 수단)
- [0028] 원료 펄프를 평균 섬유 폭이 $0.1\mu\text{m}$ 이상에 머무르는 범위에서 해섬(解纖)하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고,
- [0029] 이 분산액과 평균 입자경 $1\sim 1500\mu\text{m}$ 의 수지 분말을 혼합하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 함유물의 제조 방법.
- [0030] (청구항 8에 기재된 수단)
- [0031] 원료 펄프를 평균 섬유 폭이 $0.1\mu\text{m}$ 이상에 머무르는 범위에서 해섬하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고,
- [0032] 이 분산액과 평균 입자경 $1\sim 1500\mu\text{m}$ 의 수지 분말을 혼합하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻으며,
- [0033] 이 섬유상 셀룰로오스 함유물을 함수율이 95% 이하가 되도록 농축한 후에 건조하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 건조체의 제조 방법.
- [0034] (청구항 9에 기재된 수단)
- [0035] 원료 펄프를 평균 섬유 폭이 $0.1\mu\text{m}$ 이상에 머무르는 범위에서 해섬하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액을 얻고,
- [0036] 이 분산액과 평균 입자경 $1\sim 1500\mu\text{m}$ 의 수지 분말을 혼합하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻으며,
- [0037] 이 섬유상 셀룰로오스 함유물을 건조하여 섬유상 셀룰로오스 건조체를 얻고,

- [0038] 이 섬유상 셀룰로오스 건조체를 혼련하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.
- [0039] (청구항 10에 기재된 수단)
- [0040] 제9항에 있어서,
- [0041] 상기 섬유상 셀룰로오스 건조체와 수지 펠릿을 혼련하는 것으로 하고,
- [0042] 상기 섬유상 셀룰로오스 건조체는 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여 수지 분말이 10000질량부 이하의 배합 비율로 포함되는 것으로 하며,
- [0043] 상기 수지 분말 100질량부에 대한 상기 수지 펠릿의 배합 비율을 10~100000질량부로 하는, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

발명의 효과

- [0044] 본 발명에 의하면, 셀룰로오스 섬유의 분산성이 뛰어나고, 탈수가 용이하며, 유기 용매의 함유를 필수로 하지 않는 섬유상 셀룰로오스 함유물 및 그의 제조 방법, 그리고 상기 함유물 및 제조 방법을 이용한 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 그리고 이들의 제조 방법이 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 다음으로, 발명을 실시하기 위한 형태를 설명한다. 한편, 본 실시형태는 본 발명의 일례이며, 본 발명의 범위는 본 실시형태의 범위에 한정되지 않는다.
- [0046] 종래의 주요한 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조의 흐름은, 원료섬유를 해섬하여 셀룰로오스 나노파이버 분산액으로 하고, 이 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 건조하여 섬유상 셀룰로오스 건조체로 하며, 이 섬유상 셀룰로오스 건조체와 수지 펠릿을 혼합하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지로 하는 것이었다. 이에 반해, 본 형태에서는 원료섬유를 해섬하여 마이크로 섬유 셀룰로오스 분산액으로 하고, 이 마이크로 섬유 셀룰로오스 분산액에 수지 분말을 첨가(혼합)하여 섬유상 셀룰로오스 함유물로 하며, 이 섬유상 셀룰로오스 함유물을 탈수 및 건조하여 섬유상 셀룰로오스 건조체로 하고, 이 섬유상 셀룰로오스 건조체를 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지로 한다. 즉, 본 형태의 방법은 원료섬유의 해섬의 정도를 셀룰로오스 나노파이버가 아닌 마이크로 섬유 셀룰로오스에 머무르게 하는 점, 섬유상 셀룰로오스 건조체와 수지를 혼합하는 것이 아닌, 마이크로 섬유 셀룰로오스 분산액과 수지를 혼합하는 점, 게다가 그 때에 사용하는 것은 펠릿상 수지가 아닌 분말상 수지인 점, 더욱이 섬유상 셀룰로오스 함유물의 건조에 앞서 탈수를 실시하는 점에서 종래의 방법과 크게 다르다. 따라서, 이하에서는 이들 상이점을 중심으로 본 실시형태를 상세하게 설명한다.
- [0047] (원료섬유)
- [0048] 평균 섬유 폭 0.1 μ m 이상의 마이크로 섬유 셀룰로오스는 원료섬유(펄프 섬유)를 미세화(해섬) 처리하여 얻을 수 있다. 원료가 되는 섬유로는 식물유래의 섬유, 동물유래의 섬유, 미생물유래의 섬유 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 식물섬유인 펄프 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 원료섬유가 펄프 섬유이면, 저렴하고, 또한 서멀 리사이클의 문제를 피할 수 있다.
- [0049] 식물유래의 섬유로는 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚·버개스 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 회수 폐지, 손지 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0050] 목재 펄프로는 활엽수 크라프트 펄프(LKP), 침엽수 크라프트 펄프(NKP) 등의 화학 펄프, 기계 펄프(TMP), 폐지 펄프(DIP) 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 이들 펄프는 제지 용도로 사용되고 있는 펄프이며, 이들 펄프를 사용함으로써, 기존 설비를 효율적으로 활용할 수 있다.
- [0051] 한편, 활엽수 크라프트 펄프(LKP)는 활엽수 표백 크라프트 펄프이어도 되고, 활엽수 미(未)표백 크라프트 펄프이어도 되며, 활엽수 반(半)표백 크라프트 펄프이어도 된다. 마찬가지로, 침엽수 크라프트 펄프(NKP)는 침엽수 표백 크라프트 펄프이어도 되고, 침엽수 미표백 크라프트 펄프이어도 되며, 침엽수 반표백 크라프트 펄프이어도 된다.
- [0052] 또한, 폐지 펄프(DIP)는 잡지 폐지 펄프(MDIP)이어도 되고, 신문 폐지 펄프(NDIP)이어도 되며, 골판지 폐지 펄프(WP)이어도 되고, 기타 폐지 펄프이어도 된다.
- [0053] 더욱이, 기계 펄프로는 예를 들면, 스톤 그라운드 펄프(SGP), 가압 스톤 그라운드 펄프(PGW), 리파이너 그라운

드 펄프(RGP), 케미 그라운드 펄프(CGP), 서모 그라운드 펄프(TGP), 그라운드 펄프(GP), 서모 메카니컬 펄프(TMP), 케미 서모 메카니컬 펄프(CTMP), 리파이너 메카니컬 펄프(RMP), 표백 서모 메카니컬 펄프(BTMP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

- [0054] (전처리)
- [0055] 원료섬유는 해섬에 앞서 화학적 수법에 의해 전처리하는 것이 바람직하다. 미세화 처리(해섬)에 앞서 화학적 수법에 의해 전처리함으로써, 미세화 처리의 횟수를 대폭으로 줄일 수 있고, 미세화 처리의 에너지를 대폭으로 삭감할 수 있다.
- [0056] 화학적 수법에 의한 전처리로는 산에 의한 다당의 가수분해(산 처리), 효소에 의한 다당의 가수분해(효소 처리), 알칼리에 의한 다당의 팽윤(알칼리 처리), 산화제에 의한 다당의 산화(산화 처리), 환원제에 의한 다당의 환원(환원 처리) 등을 예시할 수 있다.
- [0057] 미세화 처리에 앞서 알칼리 처리를 실시함으로써, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 수산기가 일부 해리(解離)되고, 분자가 음이온화함으로써 분자 내 및 분자간 수소 결합이 약해지고, 미세화 처리에서의 펄프 섬유 분산의 촉진하는 효과가 있다.
- [0058] 알칼리로는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 암모니아 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄 등의 유기 알칼리 등을 사용할 수 있는데, 제조 비용의 관점에서, 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0059] 미세화 처리에 앞서 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도(保水度)를 낮게, 결정화도를 높게 할 수 있으면서 균질성을 높게 할 수 있다. 이 점에 관해, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도가 낮을수록 수지에 대한 분산성이 향상되고, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 균질성이 높을수록 복합 수지의 파괴 요인이 되는 결점이 감소된다고 생각되고, 결과적으로 수지의 연성을 유지할 수 있는 강도가 큰 복합 수지가 얻어진다고 생각된다. 또한, 효소 처리나 산 처리, 산화 처리에 의해, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 비결정 영역이 분해되고, 그 결과, 미세화 처리의 에너지를 저감할 수 있으며, 섬유의 균질성이나 분산성을 향상시킬 수 있다. 게다가, 분자쇄가 정렬되어 있어서 강직하면서 보수도가 낮다고 생각되는 셀룰로오스 결정 영역의 섬유 전체에서 차지하는 비율이 올라가면, 분산성이 향상되고, 에스펙트비는 감소된다고 보여지긴 하지만, 연성을 유지하면서 기계적 강도가 큰 복합 수지가 얻어진다.
- [0060] 이상의 각종 처리 중에서는 효소 처리를 실시하는 것이 바람직하고, 추가로 산 처리, 알칼리 처리, 및 산화 처리 중에서 선택된 1 또는 2 이상의 처리를 실시하는 것이 보다 바람직하다. 이하, 알칼리 처리에 대해 자세하게 설명한다.
- [0061] 알칼리 처리의 방법으로는 예를 들면, 알칼리 용액 중에 원료섬유를 침지하는 방법이 존재한다.
- [0062] 알칼리 용액에 포함되는 알칼리 화합물은 무기 알칼리 화합물이어도 되고, 유기 알칼리 화합물이어도 된다. 무기 알칼리 화합물로는 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 인옥소산염 등을 예시할 수 있다. 또한, 알칼리 금속의 수산화물로는 예를 들면, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 예시할 수 있다. 알칼리 토금속의 수산화물로는 예를 들면, 수산화칼슘 등을 예시할 수 있다. 알칼리 금속의 탄산염으로는 예를 들면, 탄산리튬, 탄산수소리튬, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 탄산나트륨, 염화수소나트륨 등을 예시할 수 있다. 알칼리토금속의 탄산염으로는 예를 들면, 탄산칼슘 등을 예시할 수 있다. 알칼리 금속의 인옥소산염으로는 예를 들면, 인산리튬, 인산칼륨, 인산3나트륨, 인산수소2나트륨 등을 예시할 수 있다. 알칼리 토금속의 인산염으로는 예를 들면, 인산칼슘, 인산수소칼슘 등을 예시할 수 있다.
- [0063] 유기 알칼리 화합물로는 예를 들면, 암모니아, 지방족 아민, 방향족 아민, 지방족 암모늄, 방향족 암모늄, 복소환식 화합물 및 그의 수산화물, 탄산염, 인산염 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, 암모니아, 하이드라진, 메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로피라민, 디프로피라민, 부틸아민, 디아미노에탄, 디아미노프로판, 디아미노부탄, 디아미노펜탄, 디아미노헥산, 시클로헥실아민, 아닐린, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 테트라프로필암모늄하이드록시드, 테트라부틸암모늄하이드록시드, 벤질트리메틸암모늄하이드록시드, 피리딘, N,N-디메틸-4-아미노피리딘, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 인산수소2암모늄 등을 예시할 수 있다.
- [0064] 알칼리 용액의 용매는 물 및 유기 용매 중 어느 것이어도 되는데, 극성 용매(물, 알코올 등의 극성 유기 용매)

인 것이 바람직하고, 적어도 물을 포함하는 수계 용매인 것이 보다 바람직하다.

- [0065] 알칼리 용액의 25℃에서의 pH는 바람직하게는 9 이상, 보다 바람직하게는 10이상, 특히 바람직하게는 11~14이다. pH가 9 이상이면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수율이 높아진다. 단, pH가 14를 초과하면, 알칼리 용액의 취급성이 저하된다.
- [0066] (미세화(해섬) 공정)
- [0067] 원료 섬유의 미세화 처리는 예를 들면, 비터, 고압 호모지나이저, 고압 균질화 장치 등의 호모지나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 맷돌식 마찰기, 단축(單軸) 혼련기, 다축 혼련기, 니더 리파이너 등을 사용하여 원료섬유를 고해(叩解)함으로써 실시할 수 있다. 단, 미세화 처리는 리파이너를 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0068] 리파이너란, 펄프 섬유를 고해하는 장치이며, 공지의 것을 사용할 수 있다. 리파이너로는 펄프 섬유에 대하여 효율적으로 전단력을 부여하고, 예비적인 해섬을 진행할 수 있는 것 등의 점에서, 코니컬 타입이나 더블 디스크 리파이너(DDR) 및 싱글 디스크 리파이너(SDR)가 바람직하다. 해섬 처리 공정에서 리파이너를 사용하면, 처리 후의 분리나 세정이 불필요해지는 점에서도 바람직하다.
- [0069] 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스(MFC)는 셀룰로오스나 셀룰로오스의 유도체로 이루어지는 섬유이다. 통상의 마이크로 섬유 셀룰로오스는 강한 수화성(水和性)을 가지며, 수계 매체 중에서 수화함으로써 안정적으로 분산 상태(분산액의 상태)를 유지한다. 마이크로 섬유 셀룰로오스를 구성하는 단섬유는 수계 매체 중에서 복수 조(條)가 집합하여 섬유상을 이루는 경우도 있다.
- [0070] 미세화(해섬) 처리는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수평균 섬유 지름(섬유 폭, 단섬유의 직경 평균.)이 0.1 μ m 이상에 머무르는 범위에서 실시하는 것이 바람직하고, 0.1~15 μ m가 되는 범위에서 실시하는 것이 보다 바람직하며, 0.2~10 μ m가 되는 범위에서 실시하는 것이 특히 바람직하다. 수평균 섬유 지름(폭)이 0.1 μ m 이상이 되는 범위에서 실시함으로써, 수지 분말의 혼합에 의한 탈수가 가능해지고, 또한 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 강도가 향상된다.
- [0071] 구체적으로는, 평균 섬유 지름을 0.1 μ m 미만으로 하면, 셀룰로오스 나노파이버인 것과 다름 없어져, 보강 효과(특히 굽힘 탄성율)가 충분히 얻어지지 않게 된다. 또한, 미세화 처리의 시간이 길어지고, 큰 에너지가 필요해지며, 제조 비용의 증가로 이어진다. 게다가, 본 형태와 같이 수지 분말을 첨가했다고 해도 탈수가 곤란해져 건조에 큰 에너지가 필요해진다. 한편, 평균 섬유 지름이 15 μ m를 초과하면, 섬유의 분산성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 섬유의 분산성이 불충분하면, 보강 효과가 뒤떨어진다.
- [0072] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이)는 0.02~3.0mm로 하는 것이 바람직하고, 0.05~2.0mm로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.5mm로 하는 것이 특히 바람직하다. 평균 섬유 길이가 0.02mm 미만이면, 섬유끼리의 삼차원 네트워크를 형성할 수 없어, 보강 효과가 현저하게 저하될 우려가 있다. 한편, 평균 섬유 길이는 예를 들면, 원료섬유의 선정, 전처리, 해섬 처리에서 임의로 조정 가능하다.
- [0073] 본 형태에서, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 길이는 0.2mm 이하의 비율이 12% 이상인 것이 바람직하고, 16% 이상인 것이 보다 바람직하며, 26% 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 비율이 12% 미만이면, 충분한 보강 효과가 얻어지지 않을 가능성이 있다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 길이는 0.2mm 이하인 비율의 상한이 없고, 모두 0.2mm 이하이어도 된다.
- [0074] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 애스펙트비는 수지의 연성을 어느 정도 유지하면서 기계적 강도를 향상시키기 위해, 2~30000인 것이 바람직하고, 10~10000인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 한편, 애스펙트비란, 평균 섬유 길이를 평균 섬유 폭으로 나눈 값이다. 애스펙트비가 클수록 수지 중에서 걸림이 생기는 부분이 많아지기 때문에 보강 효과가 올라가지만, 한편으로 걸림이 많은 만큼 수지의 연성이 저하될 것으로 생각된다.
- [0076] 본 형태에서, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 피브릴화율은 1.0% 이상인 것이 바람직하고, 1.5% 이상인 것이 보다 바람직하며, 2.0% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 피브릴화율은 30.0% 이하인 것이 바람직하고, 20.0% 이하인 것이 보다 바람직하며, 15.0% 이하인 것이 특히 바람직하다. 피브릴화율이 30.0%를 초과하면, 미세화가 지나치게 진행되어 셀룰로오스 나노파이버가 되어버리기 때문에, 의도하는 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 피브릴화율이 1.0% 미만에서는 피브릴끼리의 수소결합이 적어, 강경한 삼차원 네트워크가 부족해진다. 이 점에 대해서는, 본 발명자는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 피브릴화율을 1.0% 이상으로 하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 피브릴끼리가 수소 결합하여, 보다 강경한 삼차원 네트워크를 구축하는 것을 각종 시험의 과정에서

발견했다. 또한, 피브릴화율을 높게 하면 수지와 접하는 계면이 증가하지만, 후술하는 바와 같이 다염기산을 상용화제로 하거나 소수변성에 이용하면, 보강 효과가 더 향상되는 것도 발견했다. 한편, 피브릴화율의 측정 방법에 대해서는 후술하는 바와 같다.

- [0077] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 50% 이상인 것이 바람직하고, 55% 이상인 것이 보다 바람직하며, 60% 이상인 것이 특히 바람직하다. 결정화도가 50% 미만이면, 수지와와의 상용성(相溶性)은 향상되기는 하지만, 섬유 자체의 강도가 저하되기 때문에, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 보강 효과가 뒤떨어지는 경향이 있다.
- [0078] 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 90% 이하인 것이 바람직하고, 88% 이하인 것이 보다 바람직하며, 86% 이하인 것이 특히 바람직하다. 결정화도가 90%를 초과하면, 분자 내의 강고한 수소 결합 비율이 많아져 섬유 자체는 강직해지지만, 수지와와의 상용성이 저하되고, 수지 조성물의 보강 효과가 뒤떨어지는 경향이 있다. 또한, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 화학 수식을 하기 어려워지는 경향도 있다. 한편, 결정화도는 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 미세화 처리에서 임의로 조정 가능하다.
- [0079] 또한, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도는 2cps 이상인 것이 바람직하고, 4cps 이상인 것이 보다 바람직하다. 펄프 점도가 2cps 미만이면, 마이크로 섬유 셀룰로오스에 수지 분말을 첨가해도, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 충분히 억제할 수 없어, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 보강 효과가 뒤떨어지는 경향이 있다.
- [0080] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 여수도는 500cc 이하가 바람직하고, 300cc 이하가 보다 바람직하며, 100cc 이하가 특히 바람직하다. 500cc를 초과하면 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 폭이 15 μ m를 초과하여, 보강 효과가 충분하지 않다.
- [0081] (분산액)
- [0082] 미세화 처리하여 얻어진 마이크로 섬유 셀룰로오스는 수계 매체 중에 분산하여 분산액으로 한다. 수계 매체는 전량이 물인 것이 특히 바람직한데, 일부가 물과 상용성을 가지는 다른 액체인 수계 매체도 바람직하게 사용할 수 있다. 다른 액체로는 탄소 수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.
- [0083] 분산액은 농축을 실시하여 고형분 농도를 조절하는 것이 바람직하다. 이 분산액의 고형분 농도는 1.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 2.0질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 분산액의 고형분 농도는 70질량% 이하인 것이 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 50질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 고형분 농도가 1.0질량%를 하회하면, 미세화 처리하여 얻어진 마이크로 섬유 셀룰로오스 분산액의 농도보다 열어질 우려가 있다. 한편, 고형분 농도가 70질량%를 상회하면, 그 후 희석하여 분산하는 것이 곤란해지고, 다염기산이나 수지 분말, 기타 조성물과의 혼합도 곤란해질 우려가 있다.
- [0084] 한편, 본 형태의 마이크로 섬유 셀룰로오스는 하이드록실기의 일부 또는 전부가 다염기산에 의해 변성되어 있으면 바람직한 것이 되는데, 이 점에 대해서는 후술한다.
- [0085] (수지 분말 첨가)
- [0086] 다음으로, 마이크로 섬유 셀룰로오스 분산액은 평균 입자경 1~1500 μ m의 수지 분말과 혼합한다. 수지 분말을 혼합하면, 이어서 탈수·건조한 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수소 결합이 저해되고, 분산성이 향상된다. 또한, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 지름이 0.1 μ m 이상인 것과 더불어 탈수가 가능해지고, 건조의 에너지를 크게 줄일 수 있다. 따라서, 수지 분말 첨가는 상술한 분산액 농축 시에 실시할 수도 있다.
- [0087] 첨가하는 수지로는 예를 들면, 펠릿상 수지, 시트상 수지 등도 있을 수 있지만, 본 형태에서는 분말상의 수지(수지 분말)를 사용한다. 한편, 사용 가능한 수지의 종류 등에 대해서는 후술하는 수지 펠릿의 경우와 동일하므로, 여기서의 설명은 생략한다.
- [0088] 수지 분말의 평균 입자경은 1~1500 μ m인 것이 바람직하고, 10~1200 μ m인 것이 보다 바람직하며, 100~1000 μ m인 것이 특히 바람직하다. 평균 입자경이 1500 μ m를 초과하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성이나 탈수성이 향상되지 않을 우려가 있다. 한편, 평균 입자경이 1 μ m 미만이면, 미세하기 때문에 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수소 결합을 저해할 수 없을 우려가 있고, 분산성이 향상되지 않을 우려가 있다. 또한, 평균 입자경이 1 μ m 미만이면, 탈수성도 향상되지 않을 우려가 있다.
- [0089] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 탈수성을 보다 중시하는 경우, 상기 수지 분말의 함유량(첨가량)은 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여 10~100000질량부인 것이 바람직하고, 50~10000질량부인 것이 보다 바람직하며, 100~1000질량부인 것이 특히 바람직하다. 수지 분말의 함유량이 10질량부를 하회하면, 탈수성이 충분히 향상되

지 않을 가능성이 있다. 한편, 수지 분말의 함유량이 100000질량부를 상회하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스 함유에 의한 효과가 얻어지지 않게 될 가능성이 있다.

- [0090] (탈수·건조)
- [0091] 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지 분말을 포함하는 섬유상 셀룰로오스 함유물은 건조하여, 바람직하게는 탈수 및 건조하여 섬유상 셀룰로오스 건조체로 한다. 본 형태의 섬유상 셀룰로오스 함유물은 셀룰로오스 나노파이버가 아닌 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하고 있으므로 탈수할 수 있다. 게다가, 본 형태의 섬유상 셀룰로오스 함유물은 수지 분말을 포함하고 있으므로 탈수를 용이하게 실시할 수 있다. 건조에 앞서 탈수해 두면, 건조에 요하는 에너지가 극히 작은 것이 된다. 또한, 수지 분말을 포함하고 있으므로, 섬유상 셀룰로오스 함유물을 섬유상 셀룰로오스 건조체로 해도 분산되지 않게 될 가능성이 낮다.
- [0092] 본 형태의 마이크로 섬유 셀룰로오스는 다염기산 등에 의해 변성되는 경우와, 변성되지 않는 경우가 있다. 다염기산에 의해 변성되는 경우, 섬유상 셀룰로오스 건조체(탈수·건조한 섬유상 셀룰로오스 함유물)의 수분율(함수율)은 5질량% 이하가 바람직하고, 3질량% 이하가 보다 바람직하며, 1질량% 이하가 더 바람직하고, 0질량%가 특히 바람직하다. 수분율이 5%를 초과하면, 다염기산에 의해 마이크로 섬유 셀룰로오스가 변성되지 않을 가능성이 있다. 또한, 수분율이 높으면, 예를 들면, 이어서 섬유상 셀룰로오스 건조체를 혼련하는 경우에서, 상기 혼련의 에너지가 방대해져, 경제적이지 않다.
- [0093] 한편, 다염기산에 의해 변성되지 않는 경우, 탈수·건조한 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수분율은 5질량% 초과가 바람직하고, 8질량% 이상이 보다 바람직하며, 10질량% 이상이 특히 바람직하다. 함수율이 5질량% 초과이면, 이어서 섬유상 셀룰로오스 건조체를 혼련하는 경우에서 다염기산에 의한 셀룰로오스 섬유의 변성이 진행되지 않게 되고, 얻어지는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 다염기산을 함유하게 된다.
- [0094] 탈수 처리에는 예를 들면, 벨트 프레스, 스크류 프레스, 필터 프레스, 트윈 롤, 트윈 와이어 포머, 벨브리스 필터, 센터디스크 필터, 막 처리, 원심 분리기 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0095] 건조 처리에는 예를 들면, 로터리 킬른 건조, 원판식 건조, 기류식 건조, 매체 유동 건조, 스프레이 건조, 드럼 건조, 스크류 컨베이어 건조, 패들식 건조, 1축 혼련 건조, 다축 혼련 건조, 진공 건조, 교반 건조 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0096] 탈수·건조 처리 후에는 예를 들면, 분쇄 처리를 실시해도 된다. 분쇄 처리에는 예를 들면, 비즈 밀, 니더, 디스크, 트위스트 밀, 커트 밀, 해머 밀 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0097] 탈수·건조한 섬유상 셀룰로오스 건조체의 형상은 분말상, 펠릿상, 시트상 등으로 할 수 있다.
- [0098] 분말상으로 하는 경우, 섬유상 셀룰로오스 건조체의 평균 입자경은 1~10000 μm 가 바람직하고, 10~5000 μm 가 보다 바람직하며, 100~1000 μm 가 특히 바람직하다. 평균 입자경이 10000 μm 를 초과하면, 입자경이 크기 때문에 혼련 장치 내에 들어가지 않을 우려가 있다. 한편, 평균 입자경을 1 μm 미만으로 하기 위해서는 분쇄 처리에 에너지를 요하기 때문에, 경제적이지 않다.
- [0099] 섬유상 셀룰로오스 건조체를 분말상으로 하는 경우, 부피 비중은 0.01~1.5가 바람직하고, 0.04~1이 보다 바람직하며, 0.1~0.5가 특히 바람직하다. 부피 비중이 1.5를 초과한다는 것은 셀룰로오스의 비중이 1.5를 초과한다는 것이기 때문에, 물리적으로 실현이 곤란하다. 한편, 부피 비중을 0.01 미만으로 하는 것은 이송 비용의 면에서 불리하다.
- [0100] (혼련)
- [0101] 섬유상 셀룰로오스 건조체는 필요에 따라 수지 펠릿을 첨가하여 혼련하고, 따라서 섬유상 셀룰로오스 복합 수지로 한다. 한편, 수지 펠릿을 첨가하지 않는 경우는 단순히 열을 가하는 등을 하여 혼련함으로써, 섬유상 셀룰로오스 건조체가 섬유상 셀룰로오스 복합 수지가 된다. 한편, 상술한 바와 같이, 본 형태에서의 수지 펠릿의 종류 등에 관한 설명은 상술한 수지 분말에도 해당된다.
- [0102] 혼련 시에는, 또는 혼련에 앞서, 다염기산을 추가로 첨가하고, 셀룰로오스 섬유를 다염기산에 의해 변성하거나 혼련물이 다염기산을 함유하도록 하면 적합하다. 한편, 혼련 시에서의 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수분율(함수율)이 중요한 것은 상술한 바와 같다.
- [0103] 수지로는 열가소성 수지, 열경화성 수지 중 어느 것이나 사용할 수 있다.

- [0104] 열가소성 수지로는 예를 들면, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 등의 폴리올레핀, 지방족 폴리에스테르 수지나 방향족 폴리에스테르 수지 등의 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트 등의 폴리 아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아세탈 수지 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0105] 단, 폴리올레핀 및 폴리에스테르 수지 중 적어도 어느 한쪽을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀으로는 폴리프로필렌을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌으로는 호모 폴리머, 랜덤 폴리머, 블록 폴리머 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 더욱이, 폴리에스테르 수지로는 지방족 폴리에스테르 수지로서 예를 들면, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 등을 예시할 수 있고, 방향족 폴리에스테르 수지로서 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 예시할 수 있는데, 생분해성을 가지는 폴리에스테르 수지(단순히 "생분해성 수지"라고도 함.)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0106] 생분해성 수지로는 예를 들면, 하이드록시카르복실산계 지방족 폴리에스테르, 카프로락톤계 지방족 폴리에스테르, 이염기산 폴리에스테르 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0107] 하이드록시카르복실산계 지방족 폴리에스테르로는 예를 들면, 락트산, 말산, 글루코오스산, 3-하이드록시부티르산 등의 하이드록시카르복실산의 단독 중합체나, 이들 하이드록시카르복실산 중 적어도 1종을 사용한 공중합체 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 폴리락트산, 락트산과 락트산을 제외한 상기 하이드록시카르복실산의 공중합체, 폴리카프로락톤, 상기 하이드록시카르복실산 중 적어도 1종과 카프로락톤의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하고, 폴리락트산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0108] 이 락트산으로는 예를 들면, L-락트산이나 D-락트산 등을 사용할 수 있고, 이들 락트산을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 선택하여 사용해도 된다.
- [0109] 카프로락톤계 지방족 폴리에스테르로는 예를 들면, 폴리카프로락톤의 단독 중합체나, 폴리카프로락톤 등과 상기 하이드록시카르복실산의 공중합체 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0110] 이염기산폴리에스테르로는 예를 들면, 폴리부틸렌석시네이트, 폴리에틸렌석시네이트, 폴리부틸렌아디페이트 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0111] 생분해성 수지는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0112] 열경화성 수지로는 예를 들면, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 푸란 수지, 불포화 폴리에스테르, 디알릴프탈레이트 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레탄계 수지, 실리콘 수지, 열경화성 폴리이미드계 수지 등을 사용할 수 있다. 이들 수지는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0113] 수지 펠릿에는 무기 충전제가, 바람직하게는 서멀 리사이클에 지장이 없을 비율로 함유되어 있어도 된다.
- [0114] 무기 충전제로는 예를 들면, Fe, Na, K, Cu, Mg, Ca, Zn, Ba, Al, Ti, 규소 원소 등의 주기율표 제I족~제VIII족 중의 금속 원소의 단체(單體), 산화물, 수산화물, 탄소염, 황산염, 규산염, 아황산염, 이들 화합물로 이루어지는 각종 점토광물 등을 예시할 수 있다.
- [0115] 구체적으로는 예를 들면, 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산나트륨, 아황산칼슘, 산화아연, 실리카, 중질탄산칼슘, 경질탄산칼슘, 붕산알루미늄, 알루미늄, 산화철, 티탄산칼슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 클레이 윌라스토나이트, 유리 비즈, 유리 파우더, 규사, 규석, 석영분, 규조토, 화이트 카본, 유리 파이버 등을 예시할 수 있다. 이들 무기 충전제는 복수가 함유되어 있어도 된다. 또한, 폐지 펄프에 포함되는 것이어도 된다.
- [0116] 상술한 바와 같이 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻음에 있어, 수지 펠릿을 사용하지 않는 것도 가능한데, 수지 펠릿을 사용하는 경우, 수지 펠릿의 함유량은 수지 분말을 100질량부로 한 경우, 1~1000000질량부로 하는 것이 바람직하고, 10~100000질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 상대적으로, 수지 분말이 많아지면(수지 펠릿이 적어지면) 부피 비중이 높아지는 경향이기 때문 혼련기에서의 토출량이 저하되어버린다는 경향이 있다. 한편, 수지 분말이 적어지면(수지 펠릿이 많아지면) 수지 중에서의 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성이나 탈수성이 저하된다는 경향이 있다.
- [0117] 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지 전체(수지 분말 또는 수지 분말 및 수지 펠릿)의 배합 비율은 섬유상 셀룰로오스 100질량부로 한 경우, 10~100000질량부로 하는 것이 바람직하고, 100~10000질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 배합 비율이 상기 범위 내이면, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 강도, 특히 굽힘 강도 및 인장 탄성율

의 강도를 현저하게 향상시킬 수 있고, 게다가 탈수성이 뛰어난 것을 이유로써 제조 비용을 낮출 수 있다. 한편, 최종적으로 얻어지는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지에 포함되는 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 함유 비율은, 통상 제조함에 있어 사용하는 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 배합 비율과 동일해진다.

[0118] (다염기산)

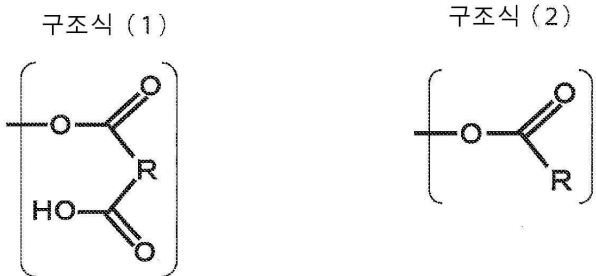
[0119] 여기서 다염기산에 대해 설명을 추가한다.

[0120] 마이크로 섬유 셀룰로오스를 변성하는 경우, 그 방법으로는 예를 들면, 에스테르화, 에테르화, 아미드화, 설피드화 등의 소수 변성을 들 수 있다. 단, 마이크로 섬유 셀룰로오스를 소수 변성하는 방법으로는 에스테르화를 채용하는 것이 바람직하다.

[0121] 에스테르화의 방법으로는 예를 들면, 카르복실산, 카르복실산할로젠화물, 아세트산, 프로피온산, 아크릴산, 메타크릴산, 인산, 설펡산, 무수 다염기산 및 이들의 유도체 등의 소수화제에 의한 에스테르화를 들 수 있다. 단, 소수화제로는 무수 다염기산이나 그의 유도체 등의 다염기산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0122] 셀룰로오스 섬유를 다염기산으로 변성하는 하나의 바람직한 형태는 셀룰로오스 섬유의 하이드록실기의 일부 또는 전부를 하기 구조식(1) 또는 구조식(2)에 나타내는 관능기로 치환하는 방법이다.

[0123] [화학식 1]



[0124]

[0125] 구조식 중의 R은 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 포화 탄화수소기 또는 그의 유도기; 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 불포화 탄화수소기 또는 그의 유도기; 방향족기 또는 그의 유도기; 중 어느 하나이다.

[0126] 이와 같은 변성을 실시하는 다염기산으로는 예를 들면, 옥살산류, 프탈산류, 말론산류, 석신산류, 글루타르산류, 아디프산류, 주석산류, 글루타민산류, 세바스산류, 헥사플루오로구산류, 말레산류, 이타콘산류, 시트라콘산류, 구연산류 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 프탈산, 프탈산염류 및 이들(프탈산류)의 유도체 중 적어도 어느 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0127] 프탈산류(유도체)로는 프탈산, 프탈산수소칼륨, 프탈산수소나트륨, 프탈산나트륨, 프탈산암모늄, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 프탈산디알릴, 프탈산디이소부틸, 프탈산디노말렉실, 프탈산디옥틸, 프탈산디이소노닐, 프탈산디이소데실, 프탈산디트리이소데실 등을 들 수 있다. 알맞게는 프탈산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0128] 무수 다염기산류로는 예를 들면, 무수 말레산류, 무수 프탈산류, 무수 이타콘산류, 무수 시트라콘산류, 무수 구연산류 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 알맞게는 무수 말레산류, 보다 알맞게는 무수 프탈산류를 사용하는 것이 바람직하다.

[0129] 무수 프탈산류로는 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 하이드록시 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 4-에틸닐프탈산 무수물, 4-페닐에틸닐 프탈산 무수물을 들 수 있다. 단, 알맞게는 무수 프탈산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0130] 무수 다염기산을 사용하면, 셀룰로오스 섬유를 변성하는 경우에는 하이드록실기의 일부가 소정의 관능기에 의해 치환되고, 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 상용성이 향상된다.

[0131] 한편, 다염기산에 의해 셀룰로오스 섬유를 변성하지 않고 다염기산을 단순히 함유시키는 경우에는 상기 다염기산이 상용화제로서 기능하여, 상용성이 향상된다. 그 결과, 얻어지는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 강도, 특히 굽힘 강도가 향상된다.

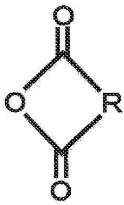
[0132] 한편, 다염기산을 상용화제로서 기능시키는 경우는 셀룰로오스 섬유의 변성의 진행 상태가 문제가 되지 않기 때

문에, 얻어지는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 품질이 안정화된다. 단, 혼련할 때의 마이크로 섬유 셀룰로오스의 함수율에 유의하는 등 하여(이 점에 대해서는 상술한 바와 같음.), 셀룰로오스 섬유가 변성되어 버리지 않도록 주의할 필요가 있다.

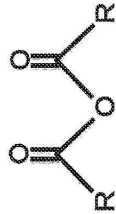
[0133] 무수 다염기산으로는 셀룰로오스 섬유를 변성시키는 경우, 단순히 함유시키는 경우 중 어느 것에서도 하기 구조식(3) 또는 구조식(4)를 나타내는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0134] [화학식 2]

구조식 (3)



구조식 (4)



[0135]

[0136] 구조식 중의 R은 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 포화 탄화수소기 또는 그의 유도기; 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 불포화 탄화수소기 또는 그의 유도기; 방향족기 또는 그의 유도기; 중 어느 하나이다.

[0137] 상기 구조식(3) 또는 구조식(4)를 나타내는 무수 다염기산을 사용함으로써 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 상용성이 향상된다.

[0138] 다염기산의 고형분에서의 배합 질량 비율은 다염기산을 변성에 이용하는 경우, 단순히 함유시키는 경우 중 어느 것에서도 0.1~50질량%인 것이 바람직하고, 1~30질량%인 것이 보다 바람직하며, 2~20질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0139] 혼련 처리에는 예를 들면, 단축 또는 2축 이상의 다축 혼련기, 믹싱 롤, 니더, 롤 밀, 팬버리 믹서, 스크류 프레스, 디스퍼저 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그들 중에서 2축 이상의 다축 혼련기를 사용하는 것이 바람직하다. 2축 이상의 다축 혼련기를 1대 이상, 병렬 또는 직렬로 하여 사용해도 된다.

[0140] 또한, 2축 이상의 다축 혼련기의 스크류의 주속(周速)은 0.2~200m/분이 바람직하고, 0.5~150m/분이 더 바람직하며, 1~100m/분이 특히 바람직하다. 주속이 0.2m/분 미만인 경우는 수지 중에 마이크로 섬유 셀룰로오스를 잘 분산시킬 수 없다. 한편, 주속이 200m/분을 초과하는 경우, 마이크로 섬유 셀룰로오스에 대한 전단력이 과다해져, 보강 효과가 얻어지지 않는다.

[0141] 본 형태에서 사용되는 혼련기의 스크류 지름과 혼련부의 길이 비는 15~60이 바람직하다. 비가 15 미만인 경우는 혼련부가 짧아, 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지를 섞을 수 없을 우려가 있다. 비가 60을 초과하는 경우는 혼련부가 지나치게 길기 때문에, 마이크로 섬유 셀룰로오스에 대한 전단적 부하 및 열부하가 높아져, 보강 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0142] 혼련 처리의 온도는 수지의 유리 전이점 이상이며, 수지의 종류에 따라 다르지만, 80~280℃로 하는 것이 바람직하고, 90~260℃로 하는 것이 보다 바람직하며, 100~240℃로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0143] 혼련 시에는 무수 말레산폴리프로필렌을 첨가해도 된다. 무수 말레산폴리프로필렌의 첨가량은 마이크로 섬유 셀룰로오스의 배합량을 100질량부로 하여, 바람직하게는 1~1000질량부, 보다 바람직하게는 5~500질량부, 특히 바람직하게는 10~200질량부이다. 첨가량이 1질량부를 하회하면 효과가 불충분하다. 한편, 첨가량이 1000질량부를 상회하면 과잉 첨가가 되고, 반대로 수지 매트릭스의 강도를 저하시킬 우려가 있다.

[0144] 혼련 시에는 마이크로 섬유 셀룰로오스 슬러리의 pH를 조정하는 방법으로서 아민류를 첨가해도 된다. 아민류로는 예를 들면, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸프로판-2-아민, 테트라메틸에틸렌아민, 헥사메틸아민, 스페르미딘, 스페르민, 아만타딘, 아닐린, 페네틸아민, 톨루이딘, 카테콜아민, 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 퀴누클리딘, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 옥사졸, 티아졸, 4-디메틸아미노피리딘 등을 예시할 수 있다.

- [0145] 아민류의 첨가량은 마이크로 섬유 셀룰로오스의 배합량을 100질량부로 하여, 바람직하게는 1~1000질량부, 보다 바람직하게는 5~500질량부, 특히 바람직하게는 10~200질량부이다. 첨가량이 1질량부를 하회하면 pH 조정이 불충분하다. 한편, 첨가량이 200질량부를 상회하면 과잉 첨가가 되고, 반대로 수지 매트릭스의 강도를 저하시킬 우려가 있다.
- [0146] 마이크로 섬유 셀룰로오스를 소수 변성하는 경우의 용매로는 용매 없음(용매를 사용하지 않음), 프로톤성 극성 용매, 비프로톤성 극성 용매, 비극성 용매, 수지 등을 들 수 있다. 단, 용매로는 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 본 형태에서는 수지와 혼련할 때에 변성하므로, 용매를 실질적으로 필요로 하지 않을 수 있다.
- [0147] 프로톤성 극성 용매로는 예를 들면, 포름산, 부탄올, 이소부탄올, 니트로메탄, 에탄올, 메탄올, 아세트산, 물 등을 사용할 수 있다.
- [0148] 비프로톤성 극성 용매로는 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로푸란, 아세트산에틸, 아세톤, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 탄산프로필렌 등을 사용할 수 있다.
- [0149] 비극성 용매로는 예를 들면, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 디에틸에테르, 디클로로메탄 등을 사용할 수 있다.
- [0150] 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 용해 파라미터(cal/cm^3)^{1/2}(SP값)의 차는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 SP_{MFC} 값, 수지의 SP_{POL}값으로 하면, SP값의 차=SP_{MFC}값-SP_{POL}값으로 할 수 있다. SP값의 차는 0.1~10이 바람직하고, 0.5~8이 보다 바람직하며, 1~5가 특히 바람직하다. SP값의 차가 10을 초과하면, 수지 중에서 마이크로 섬유 셀룰로오스가 분산되지 않아, 보강 효과를 얻을 수는 없다. 한편, SP값의 차이가 0.1 미만이면 마이크로 섬유 셀룰로오스가 수지에 용해되어 버려, 필러로서 기능하지 않아, 보강 효과가 얻어지지 않는다. 이 점에 관해, 수지(용매)의 SP_{POL}값과 마이크로 섬유 셀룰로오스(용질)의 SP_{MFC}값의 차가 작을수록, 보강 효과가 크다. 한편, 용해 파라미터(cal/cm^3)^{1/2}(SP값)이란, 용매-용질 사이에 작용하는 분자 간 힘을 나타내는 척도이며, SP값이 가까운 용매와 용질일수록 용해도가 증가한다.
- [0151] (기타 원료)
- [0152] 마이크로 섬유 셀룰로오스에는 셀룰로오스 나노파이버, 마이크로 피브릴 셀룰로오스, 마이크로 피브릴상 미세섬유, 미소섬유 셀룰로오스, 마이크로 피브릴화 셀룰로오스, 슈퍼 마이크로 피브릴 셀룰로오스 등이라고 칭해지는 각종 미세섬유 중에서 1종 또는 2종 이상을 포함시킬 수 있고, 또한 이들 미세섬유가 포함되어 있어도 된다. 또한, 이들 미세섬유를 더 미세화한 섬유도 포함시킬 수도 있고, 또한 포함되어 있어도 된다. 단, 전체 원료섬유 중에서의 마이크로 섬유 셀룰로오스의 비율이 10질량% 이상, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상이 되도록 할 필요가 있다.
- [0153] 또한, 이상 외에, 케나프(kenaf), 주트마(jute), 마닐라마, 사이잘마, 안피, 삼아, 닥나무, 바나나, 파인애플, 코코야자나무, 옥수수, 사탕수수, 버개스, 야자나무, 파피루스, 갈대, 에스파르토, 사바이그래스, 보리, 벼, 대나무, 각종 침엽수(삼목 및 노송나무 등), 활엽수 및 면화 등의 각종 식물체로부터 얻어진 식물재료에 유래하는 섬유를 포함시킬 수도 있고, 포함되어 있어도 된다.
- [0154] 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 원료로는 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지 외에, 예를 들면, 대전 방지제, 난연제, 항균제, 착색제, 라디칼 포착제, 발포제 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 사용할 수 있다.
- [0155] 이들 원료는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산액에 혼합해도 되고, 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 수지 펠렛의 혼련 시에 함께 혼련해도 되며, 이들의 혼련물에 혼련해도 되고, 기타 방법으로 혼련해도 된다. 단, 제조 효율의 면에서는 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 수지 펠렛의 혼련 시에 함께 혼련하는 것이 바람직하다.
- [0156] 수지에는 에틸렌- α -올레핀 공중합 엘라스토머 또는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체가 함유되어 있어도 된다. α -올레핀의 예로는 부텐, 이소부텐, 펜텐, 헥센, 메틸-펜텐, 옥텐, 데센, 도데센 등을 들 수 있다.
- [0157] (성형 처리)
- [0158] 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 수지 펠렛의 혼련물은 필요에 따라 다시 혼련 처리를 실시한 후, 원하는 형상으로 성형하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지로 할 수도 있다. 한편, 혼련물에 변성 마이크로 섬유 셀룰로오스가 분산되어 있어도 성형 가공성이 뛰어나다.

- [0159] 성형 크기나 두께, 형상 등은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 시트상, 펠릿상, 분말상, 섬유상 등으로 할 수 있다.
- [0160] 성형 처리 시의 온도는 수지의 유리 전이점 이상이며, 수지의 종류에 따라 다르지만, 80~280℃로 하는 것이 바람직하고, 90~260℃로 하는 것이 보다 바람직하며, 100~240℃로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0161] 성형 처리의 장치로는 예를 들면, 사출 성형기, 취입 성형기, 중공(中空) 성형기, 블로우 성형기, 압축 성형기, 압출 성형기, 진공 성형기, 압공(壓空) 성형기 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0162] 성형 처리는 공지의 성형 방법에 따를 수 있고, 예를 들면, 금형 성형, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 발포 성형 등에 따를 수 있다. 또한, 혼련물들을 방사하여 섬유상으로 하고, 상술한 식물재료 등과 혼섬하여 매트 형상, 보드 형상으로 할 수도 있다. 혼섬은 예를 들면, 에어 레이에 의해 동시 퇴적시키는 방법 등에 따를 수 있다.
- [0163] 한편, 이 성형 처리는 혼련 처리에 이어서 실시할 수도 있고, 혼련물을 일단 냉각하고, 파쇄기 등을 사용하여 칩화한 후, 이 칩을 압출 성형기나 사출 성형기 등의 성형기에 투입하여 실시할 수도 있다.
- [0164] (용어의 정의, 측정 방법 등)
- [0165] 명세서 중의 용어는 특별히 언급이 없는 한, 이하와 같다.
- [0166] (평균 섬유 지름)
- [0167] 고형분 농도 0.01~0.1질량%의 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수분산액 100ml를 테프론(등록상표)제 멤브레인 필터로 여과하고, 에탄올 100ml로 1회, t-부탄올 20ml로 3회 용매 치환한다. 다음으로, 동결 건조하고, 오스뮴 코팅하여 시료로 한다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 5000배, 10000배 또는 30000배 중 어느 하나의 배율로 전자현미경 SEM 화상에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는, 관찰 화상에 2개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 3개 긋는다. 더욱이, 이 3개의 직선과 교차하는 합계 100개의 섬유의 폭을 육안으로 계측한다. 그리고 계측값의 중위 지름을 평균 섬유 지름으로 한다.
- [0168] (평균 섬유 길이 · 피브릴화율)
- [0169] 평균 섬유 길이와 피브릴화율은 발맷사 제품의 섬유 분석계 "FS5"에 의해 측정한다.
- [0170] (에스펙트비)
- [0171] 상기 평균 섬유 길이를 평균 섬유 폭(지름)으로 나눈 값이다.
- [0172] (결정화도)
- [0173] JIS-K0131(1996)의 "X선 회절 분석 통칙"에 준거하여, X선 회절법에 의해 측정된 값이다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스는 비정질 부분과 결정질 부분을 가지며, 결정화도는 마이크로 섬유 셀룰로오스 전체에서의 결정질 부분의 비율을 의미하게 된다.
- [0174] (펠프 점도)
- [0175] JIS-P8215(1998)에 준거하여 측정한다. 한편, 펄프 점도가 높을수록 마이크로 섬유 셀룰로오스의 중합도가 높은 것을 의미한다.
- [0176] (여수도)
- [0177] JIS P8121-2:2012에 준거하여 측정된 값이다.
- [0178] (함수율(수분율))
- [0179] 섬유의 수분율은 정온 건조기를 이용하여, 시료를 105℃에서 6시간 이상 유지하고 질량의 변동이 인정되지 않게 된 시점의 질량을 건조 후 질량으로 하고, 하기 식으로 산출한 값이다.
- [0180] $\text{섬유 수분율(\%)} = [(\text{건조 전 질량} - \text{건조 후 질량}) \div \text{건조 전 질량}] \times 100$
- [0181] **실시예**
- [0182] 다음으로, 본 발명의 실시예를 나타내고, 본 발명의 작용 효과를 분명하게 한다.

- [0183] (실시예 1)
- [0184] 고형분 농도 2.75중량%의 마이크로 섬유 셀룰로오스 수분산액 365g에 폴리프로필렌 수지 분말 83g을 첨가하고, No.2 여과지로 30분간 흡인 여과하여 탈수하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻었다.
- [0185] 탈수한 섬유상 셀룰로오스 탈수물(응집물)을 105℃에서 가열 건조하여 미세상 셀룰로오스 건조체를 얻었다. 상기 섬유상 셀룰로오스 건조체의 함유율은 10% 미만이었다. 상기 섬유상 셀룰로오스 건조체와 프탈산 7g을 180℃, 200rpm의 조건에서 2축 혼련기로 혼련하고, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻었다. 얻어진 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 펠리터(pelleter)로 2mm 지름, 2mm 길이의 원기둥 형상으로 커팅하고, 180℃에서 직방체 시험편(길이 59mm, 폭 9.6mm, 두께 3.8mm)으로 사출 성형했다.
- [0186] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 물성, 수지 분말의 입경, 탈수 시의 여과량, 그리고 마이크로 섬유 셀룰로오스(MFC), 약품(프탈산), 및 수지 분말의 배합 비율은 표 1에 나타냈다.
- [0187] 얻어진 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 성형물에 대해 굽힘 시험을 실시했다. 결과는 표 1에 나타냈다. 한편, 굽힘 시험의 평가 방법은 다음과 같다.
- [0188] (굽힘 시험)
- [0189] 굽힘 탄성율은 JIS K7171:2008에 준거하여 측정했다. 표 중에는 평가 결과를 이하의 기준으로 나타냈다.
- [0190] 수지 자체의 굽힘 탄성율을 1로 하여 복합 수지의 굽힘 탄성율(배율)이 1.5배 이상인 경우: ○
- [0191] 수지 자체의 굽힘 탄성율을 1로 하여 복합 수지의 굽힘 탄성율(배율)이 1.5배 미만인 경우: ×

표 1

	마이크로 섬유 셀룰로오스 (MFC)			탈수 공정	마이크로 섬유 셀룰로오스 복합 수치	검침 시험 평가
	평균 섬유 폭	평균 섬유 길이	피브릴화율			
실시에 1	0.1 μm 이상	1.08mm	4.06	여과량 257ml	MFC:약품 : 수치 10:7:83	○
실시에 2	0.1 μm 이상	1.08mm	4.06	252ml	10:7:83	○
실시에 3	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	223ml	10:7:83	○
실시에 4	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	222ml	10:7:83	○
실시에 5	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	222ml	10:7:83	○
실시에 6	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	221ml	10:7:83	○
비교예 1	0.1 μm 이상	2.10mm	0.50	297ml	10:7:83	×
비교예 2	0.1 μm 이상	2.10mm	0.50	294ml	10:7:83	×
비교예 3	0.1 μm 이상	2.10mm	0.50	285ml	10:7:83	×
비교예 4	0.1 μm 이상	1.08mm	4.06	238ml	10:7:83	×
비교예 5	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	201ml	10:7:83	×
비교예 6	0.1 μm 미만	-	-	1ml	10:7:83	×
비교예 7	0.1 μm 미만	-	-	1ml	10:7:83	×
비교예 8	0.1 μm 미만	-	-	1ml	10:7:83	×

[0192]

[0193] (실시에 2~6 및 비교예 1~8)

[0194] 표 1에 나타내는 바와 같이, 각종 조건을 변화시켜서 실시예 1과 동일한 시험을 실시했다. 결과는 표 1에 나타났다. 한편, 다염기산은 기본적으로 혼련 직전에 첨가하는 것으로 했다.

[0195] (실시에 7)

[0196] 고형분 농도 2.75중량%의 마이크로 섬유 셀룰로오스 수분산액 365g에, 폴리프로필렌 수치 분말 10g을 첨가하고, No.2 여과지로 30분간 흡인 여과하여 탈수하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻었다.

[0197] 탈수한 섬유상 셀룰로오스 탈수물(응집물)을 105℃에서 가열 건조하여 미세상 셀룰로오스 건조체를 얻었다. 상기 섬유상 셀룰로오스 건조체의 함유율은 10% 미만이었다. 상기 섬유상 셀룰로오스 건조체와 프탈산 7g과 폴리프로필렌 펠릿 73g을 180℃, 200rpm의 조건에서 2축 혼련기로 혼련하여, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻었다. 얻어진 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 펠리터로 2mm 지름, 2mm 길이의 원기둥 형상으로 커팅하고, 180℃에서 직방체 시험편(길이 59mm, 폭 9.6mm, 두께 3.8mm)으로 사출 성형했다.

[0198] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 물성, 수지 분말의 입경, 탈수 시의 여과량, 그리고 마이크로 섬유 셀룰로오스 (MFC), 약품(프탈산), 및 수지 분말의 배합 비율은 표 2에 나타났다.

[0199] 얻어진 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 성형물에 대해, 굽힘 시험을 실시했다. 결과는 표 2에 나타났다. 한편, 굽힘 시험의 평가 방법은 상술한 바와 같다.

표 2

	마이크로 섬유 셀룰로오스 건조체			탈수 공정	마이크로 섬유 셀룰로오스 복합 수지	굽힘 시험 평가
	평균 섬유 폭	평균 섬유 길이	피브릴화율			
실시예 7	0.1 μm 이상	1.08mm	4.06	여과량 251ml	MFC: 약품 : 수지 분말 : 수지 펠릿 10:7:10:73	○
실시예 8	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	221ml	10:7:10:73	○
실시예 9	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	217ml	10:7:10:73	○
비교예 9	0.1 μm 이상	1.08mm	4.06	240ml	10:7:1:82	×
비교예 10	0.1 μm 이상	0.20mm	8.37	209ml	10:7:1:82	×
비교예 11	0.1 μm 이상	2.10mm	0.50	289ml	10:7:10:73	×

[0200]

[0201] (실시예 8~9 및 비교예 9~11)

[0202] 표 2에 나타내는 바와 같이, 각종 조건을 변화시켜서 실시예 7과 동일한 시험을 실시했다. 결과는 표 2에 나타났다. 한편, 다염기산은 기본적으로 혼련 직전에 첨가하는 것으로 했다.

산업상 이용가능성

[0203] 본 발명은 섬유상 셀룰로오스 함유물 및 그의 제조 방법, 섬유상 셀룰로오스 건조체 및 그의 제조 방법, 그리고 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법으로 이용 가능하다.