

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 4일 (04.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/080335 A1

- (51) 국제특허분류:
D01C 1/02 (2006.01) *C08B 15/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011874
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 19일 (19.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0144890 2013년 11월 26일 (26.11.2013) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 임대영 (LIM, Dae Young); 446-916 경기도 용인시 기흥구 중동 어은목마을 한라비발디 4001 동 2004 호, Gyeonggi-do (KR). 김기영 (KIM, Ki Young); 448-172 경기도 용인시 수지구 풍덕천 2 동 진흥아파트 624 동 1202 호, Gyeonggi-do (KR). 이진아 (LEE, Jin Ah); 426-171 경기도 안산시 상록구 천문로 9 302 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울특별시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).

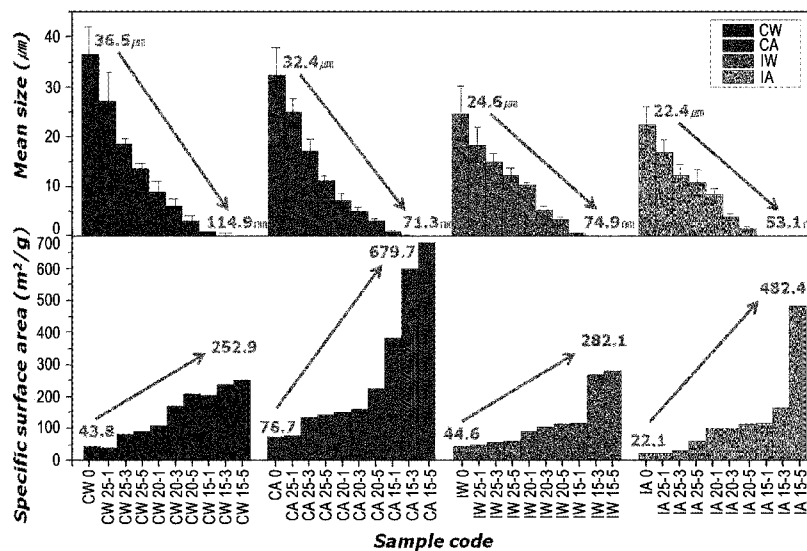
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NANOFIBRILLATED CELLULOSE

(54) 발명의 명칭: 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing nanofibrillated cellulose, which allows the production of excellent cellulose nanofibrils through a simple process without an enzymatic treatment step as in the conventional art, in a manner where a cellulose aqueous dispersion is homogenized by adding an alkaline aqueous solution having a pH between 8 and 14 so that the alkaline aqueous solution aids the swelling of an amorphous region of cellulose, thereby promoting fibrillation of cellulose during the homogenizing process.

(57) 요약서: 본 발명은 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법에 관한 것으로, 셀룰로오스 수분산액에 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액을 첨가하여 균질화시킴으로써 알칼리 수용액이 셀룰로오스의 비결정 영역의 팽윤에 도움을 줌으로써 호모게나이징 과정에서 셀룰로오스의 나노피브릴화를 촉진시켜 종래의 효소처리 단계를 거치지 않고도 간단한 공정으로 우수한 셀룰로오스 나노피브릴을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.



WO 2015/080335 A1



규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의
예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법에 관한 것으로, 셀룰로오스 수분산액에 pH 8~14인 알칼리 수용액을 첨가하여 균질화시킴으로써 알칼리 수용액이 셀룰로오스의 비결정 영역의 팽윤에 도움을 줘 호모게나이징 과정에서 셀룰로오스의 나노피브릴화를 촉진시켜 종래의 효소처리 단계를 거치지 않고도 간단한 공정으로 우수한 셀룰로오스 나노피브릴을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 셀룰로오스는 β -1,4-글루코오스(glucose)를 기본단위로 하는 가장 범용적인 천연고분자이며, 자연계에 존재하는 모든 유기화합물 중 가장 풍부하고 재생가능한 자원으로서 펄프, 건축자재, 에너지원 등의 형태로 사용되고 있다. 최근 친환경 고분자 재료의 필요성이 증가하면서 각종 화학원료 기반의 기능성 고분자를 대체하기 위해 박테리아 셀룰로오스 또는 목재로부터 초고순도의 셀룰로오스가 연구되고 있다(G. Siqueira et al., Polymer, 2010, 2, 728-765).
- [3]
- [4] 특히, 나노섬유 복합재료의 보강재로 셀룰로오스 미세소섬유 (microfibrils)를 이용하기 위해 식물로부터 셀룰로오스의 미세소섬유를 분리하는 연구가 활발하게 진행되고 있다(M. Paakko et al., Biomacromolecules, 2007, 8, 1934-1941).
- [5]
- [6] 나노크기로 피브릴화된 셀룰로오스는 150~200 GPa의 고탄성률과 5 GPa 이상의 고강도를 갖는 것으로 알려져 있으며, 이는 일반적인 탄소섬유와 유리섬유의 물성보다 우수한 결과이다. 또한, 작은 평균크기, 낮은 열팽창계수, 경량성, 환경친화성 및 재사용성 등의 장점을 가지며 제조공정의 최적화를 통해 셀룰로오스의 나노피브릴화를 유도한다면 복합재료 산업에서 유리섬유를 대체할 가능성이 매우 크다고 할 수 있다(T. Zimmermann et al., Advanced Engineering Materials, 2004, 6, 754-761).
- [7]
- [8] 이에, 영국, 독일, 미국, 일본 등에서 천연섬유 소재에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 특히 스웨덴의 Innventia사에서는 효소처리에 의한 가수분해와 기계적 처리에 의해 셀룰로오스 나노섬유를 제조하여 연구결과를 발표하고 있다(M. Paakko et al., Biomacromolecules, 2007, 8, 1934-1941). 그러나, 셀룰로오스의 나노피브릴화와 이를 응용한 복합재료에 대한 연구개발은 아직 초기 단계이다.
- [9]

- [10] 평균크기 100 nm 이하의 미세소섬유는 주로 수분산액 상태에서 리파이닝(refining) 또는 호모게나이징(homogenizing)과 같은 기계적 균질화로 제조된다. 균질화란 불균질한 혼합물의 각 성분을 미세한 입자상으로 분산시켜 전체를 균질하게 하는 방법으로, 기계적 처리방법과 화학적 처리방법이 있다. 기계적 또는 화학적 처리방법에 따라 셀룰로오스 섬유의 구조와 형태가 달라질 수 있다. 특히 고압 호모게나이저(high pressure homogenizer)를 이용하여 수분산된 셀룰로오스를 고압의 미세노즐을 통과시킬 때 발생하는 충격력, 전단력, 캐비테이션(cavitation) 및 이러한 공정의 반복으로 셀룰로오스를 피브릴화 할 수 있다(J. Flourey et al., Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2000, 1, 127-134). 이러한 피브릴화 정도는 고압 호모게나이저의 통과횟수 조절로 일부 제어된다.
- [11]
- [12] 그러나, 호모게나이저 통과횟수의 증가에 따라 셀룰로오스의 나노피브릴화가 계속적으로 진행되는 것은 아니며, 반복적인 기계적 처리에 따른 결정화도 감소와 같은 단점이 발생하므로 이를 최소화하기 위한 제조공정 최적화가 요구된다.
- [13]
- [14] 셀룰로오스의 알칼리 처리는 주로 암모니아 수용액과 수산화나트륨을 사용하여 진행된다(A. N. Nakagaito et al., Cellulose, 2008, 15, 323-331). 알칼리 수용액에 셀룰로오스를 침지시키면 세로 방향으로 수축하고 가로 방향으로 팽윤한다. 이러한 암모니아 수용액은 기존의 바이오메스 전환공정에서 셀룰로오스의 팽윤제로 주로 사용된다(T. T. T. Ho et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2013, 51, 638-648). 팽윤제로 사용된 암모니아 분자는 셀룰로오스 내부로 침투하여 셀룰로오스와 암모니아 사이에 상호 결합되어 있는 셀룰로오스 분자 사이의 수소결합(O-H...O)을 셀룰로오스와 암모니아 분자사이의 수소결합(O-H...N)으로 치환한다. 이러한 O-H...N 결합은 수세과정에서 해체된다. 천연의 셀룰로오스는 셀룰로오스 I의 구조를 갖지만 암모니아 처리 후에는 셀룰로오스 III의 결정구조를 나타낸다. 셀룰로오스 III의 기본구조의 부피와 분자간 거리는 셀룰로오스 I에 비해 크고 밀도는 작다.
- [15]
- [16] 이에 본 발명자들은, 기존의 바이오메스 전환공정을 활용하여 고압의 호모게나이저 내부에서 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액에 의한 셀룰로오스 분자쇄 간 팽윤을 유도함으로써 간단한 공정으로 나노피브릴화를 촉진하는 기술을 개발하였고, 기존의 수분산액 상태에서 제조된 셀룰로오스 나노피브릴과 결정특성, 평균크기, 비표면적 및 형태학적 구조를 비교하여 알칼리 수용액이 셀룰로오스의 나노피브릴화에 도움을 줄 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명의 목적은 효소처리 단계를 거치지 않고도 간단한 공정으로 우수한 셀룰로오스 나노피브릴을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법을 제공한다.
- [19] 1) 펄프를 물에 분산시키는 단계(단계 1);
- [20] 2) 상기 펄프 수분산액에 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액을 첨가하여 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 얻는 단계(단계 2); 및
- [21] 3) 상기 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 균질화시키는 단계(단계 3).
- [22]
- [23] 바람직하기로, 상기 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법은 상기 단계 1) 이후에 상기 펄프 수분산액을 기계적으로 고해시키는 단계(단계 1-1)를 추가로 포함할 수 있다.
- [24]
- [25] 바람직하기로, 상기 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법은 상기 단계 2) 이후에 상기 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 교반하는 단계(단계 2-1)를 추가로 포함할 수 있다.
- [26]
- [27] 바람직하기로, 상기 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법은 상기 단계 3) 이후에 상기 균질화물을 건조시키는 단계(단계 3-1)를 추가로 포함할 수 있다.
- [28]
- [29] 종래 셀룰로오스의 피브릴화는 수분산액 상태에서 리파이닝(refining) 또는 호모게나이징(homogenizing)과 같은 기계적 방법으로 제조되어 왔다. 또한, 이러한 기계적 방법과 함께 효소 처리에 의한 화학적 방법에 따라 셀룰로오스 섬유 구조와 형태를 조절할 수 있었다. 특히 고압 호모게나이저(high pressure homogenizer)를 이용하는 경우 고압의 미세노즐을 통과시키는 공정의 반복으로 셀룰로오스를 피브릴화 할 수 있으며, 이러한 피브릴화 정도는 고압 호모게나이저의 통과횟수와 미세노즐의 사이즈를 조절하여 일부 제어된다. 그러나, 상기와 같은 기계적 방법은 셀룰로오스의 피브릴화 수준이 만족스럽지 못하고, 일정 수준의 평균크기를 갖는 피브릴화 셀룰로오스를 얻기까지 고압 호모게나이저의 통과횟수를 높여야 하는 등 효율적이지 못한 단점이 있다. 또한, 효소 처리 방법의 경우 처리 공정에 시간이 많이 소요되고 비용이 상승하는 단점이 있다.
- [30]
- [31] 본 발명에서는 셀룰로오스 수분산액에 알칼리 수용액을 첨가하여

균질화시킴으로써 나노 수준으로 피브릴화된 셀룰로오스를 제조하는 것을 특징으로 한다.

- [32] 본 발명의 나노피브릴화 방법은 알칼리 수용액이 셀룰로오스의 비결정 영역의 팽윤에 도움을 줌으로써 호모게나이징 과정에서 셀룰로오스의 나노피브릴화를 촉진시켜 종래의 효소처리 단계를 거치지 않고도 간단한 공정으로 우수한 셀룰로오스 나노피브릴을 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

[33]

- [34] 이하, 본 발명의 구성을 상세히 설명한다.

[35]

- [36] 상기 단계 1은, 펄프를 물에 분산시켜 펄프 수분산액을 제조하는 단계이다.

[37]

- [38] 본 발명에서, 상기 단계 1)의 펄프는 활엽수 펄프 및 침엽수 펄프 등의 목재 펄프일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[39]

- [40] 상기 단계 1-1은, 상기 단계 1)에서 얻은 펄프 수분산액을 기계적으로 고해시켜 펄프를 수 중에 더욱 분산시키고 해리시키는 단계이다.

[41]

- [42] 본 발명에서, 상기 기계적 고해는 습식부직포 라인의 펄퍼(pulper)를 사용하여 수행할 수 있다. 또한, 상기 기계적 고해는 바람직하기로 20 분 내지 1 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 범위의 시간 동안 기계적 고해를 수행함으로써 펄프를 효율적으로 충분히 해리시킬 수 있는 이점이 있다.

[43]

- [44] 상기 단계 2는, 상기 펄프 수분산액에 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액을 첨가하여 알칼리 수용액 중에 펄프가 분산되어 있는 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 얻는 단계이다. 바람직하게는, 상기 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액은 암모니아 수용액이다.

[45]

- [46] 본 발명의 제조방법은 상기와 같이 펄프 수분산액에 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액을 첨가하여 균질화시킴으로써 나노피브릴화를 촉진할 수 있는 효과가 있다.

[47]

- [48] 구체적으로, 본 발명의 일실험예에서는 펄프 수분산액 또는 펄프 암모니아 수용액 분산액 상태에서 균질화시켜 각각 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조한 후, 상기 제조 방법에 따라 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 평균크기를 조사한 결과, 수분산액 사용시에 비해 암모니아 수용액 분산액 사용시 더욱 작은 평균크기의 나노피브릴화 셀룰로오스를 얻을 수 있어, 결과적으로 암모니아 수용액 사용이 나노피브릴화를 촉진할 수 있음을 확인하였다(실험예 2).

[49]

- [50] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 펄프 수분산액은 바람직하기로 0.01 내지 1 중량%의 펄프 고형분 농도를 갖는 것일 수 있다. 상기 단계 2)에서는 펄프 고형분 농도가 상기와 같이 0.01 내지 1 중량% 정도로 저농도 수준인 수분산액을 사용함으로써 펄프의 해리를 용이하게 할 수 있다.
- [51]
- [52] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액의 첨가량은 펄프 수분산액 대비 0.1 내지 20 부피%일 수 있다. 상기 알칼리 수용액의 첨가량이 0.1 부피% 미만인 경우 나노피브릴화 수준이 낮아 셀룰로오스의 나노피브릴 평균크기가 커지고, 상기 알칼리 수용액의 첨가량이 20 부피% 초과인 경우 나노피브릴화가 지나치게 일어나 셀룰로오스 나노피브릴이 주변의 나노피브릴과 엉겨붙어 오히려 셀룰로오스의 나노피브릴 평균크기가 커질 수 있다.
- [53]
- [54] 상기 단계 2-1은, 상기 단계 2) 이후에 얻은 상기 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 교반하여 펄프를 알칼리 수용액 중에서 더욱 균일하게 분산시키는 단계이다.
- [55]
- [56] 본 발명에서, 상기 교반은 바람직하기로 20분 내지 1시간 동안 수행할 수 있다. 상기 범위의 시간 동안 교반을 수행함으로써 효율적으로 충분한 교반을 수행할 수 있는 이점이 있다.
- [57] 상기 단계 3은, 상기 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 균질화시켜 나노피브릴화 셀룰로오스를 얻는 단계이다.
- [58]
- [59] 본 발명에서, 상기 단계 3)의 균질화는 상기 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 호모게나이저로 통과시켜 수행할 수 있다. 이때 상기 균질화를 위하여 마이크플루이다이저(Microfluidizer)와 같은 고압 호모지나이저를 사용할 수 있다. 특히 Z모양의 챔버를 사용하는 경우, 피브릴 효과가 극대화되므로, Z모양 챔버를 사용하는 것이 바람직하다.
- [60]
- [61] 본 발명에서, 상기 호모게나이저 내부의 압력은 70 내지 310 MPa일 수 있다. 상기 범위의 호모게나이저 내부의 압력에서 피브릴화가 효율적이고 용이하게 수행될 수 있는 이점이 있다.
- [62]
- [63] 본 발명에서, 상기 호모게나이저의 노즐 직경은 50 내지 250 μm 일 수 있다. 호모게나이저의 노즐 직경이 50 μm 미만인 경우 펄프의 암모니아 수분산액의 통과시 압력이 너무 높아 공정 효율이 떨어지고 250 μm 초과인 경우 피브릴화 정도가 감소할 수 있다.
- [64]

[65] 상기의 노즐은 호모게나이저에 부착된 것을 사용할 수 있다.

[66]

[67] 본 발명에서, 상기 호모게나이저의 통과 횟수는 3 내지 20회일 수 있다. 호모게나이저의 통과 횟수가 3회 미만인 경우 피브릴화 정도가 떨어질 수 있고 20회 초과인 경우 소요 에너지가 높은 단점이 있다.

[68]

[69] 본 발명에서, 상기 단계 3) 이후 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 평균크기는 100 nm 이하 일 수 있다.

[70]

[71] 본 발명의 일 실험예에서는 상기 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법에 따라 제조될 경우, 즉 수분산액 대신 암모니아 수분산액을 사용하여 균질화시키는 경우 나노피브릴화 셀룰로오스의 평균크기는 100 nm 이하 일 수 있음을 확인하였다(실험예 2 및 실험예 4).

발명의 효과

[72] 본 발명의 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법은 셀룰로오스 수분산액에 알칼리 수용액을 첨가하여 균질화시킴으로써 암모니아가 셀룰로오스의 비결정 영역의 팽윤에 도움을 줘 호모게나이징 과정에서 셀룰로오스의 나노피브릴화를 촉진시켜 종래의 효소처리 단계를 거치지 않고도 간단한 공정으로 우수한 셀룰로오스 나노피브릴을 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[73] 도 1은 호모게나이징 공정과 분산액의 종류에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 XRD 분석결과이다.

[74] 도 2는 호모게나이징 공정과 분산액의 종류에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 평균크기와 비표면적 분석결과이다.

[75] 도 3은 호모게나이징 공정과 분산액의 종류에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 형태학적 구조 분석결과이다.

[76] 도 4는 암모니아 수용액의 첨가량과 수세여부에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 평균크기 분석결과이다.

[77] 도 5는 암모니아 수용액의 첨가량과 수세여부에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 형태학적 구조 분석결과이다.

[78] 도 6은, 셀룰로오스 나노피브릴의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

[79] 도 7은, 셀룰로오스 나노피브릴의 비표면적 분석결과를 나타낸 것이다.

[80] 도 8은, 셀룰로오스 나노피브릴의 형태학적 구조를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[81] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 실시예 등을 들어 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로

해석되어서는 안 된다.

[82]

[83] 실시예 1: 암모니아 수용액 상에서 셀룰로오스의 나노피브릴화

[84] 활엽수와 침엽수 펄프를 각각 물에 분산하여 호모게나이저를 통과시키기 전에 습식부직포 라인의 펄퍼(pulper)에서 30분 동안 기계적 고해과정을 거쳐 분산 및 해리시켰다. 제조된 분산액 상의 펄프 고형분의 중량을 기준으로 0.2 wt.%의 저농도로 분산액을 제조하고 0.3 부피%의 암모니아 수용액을 첨가하여 수분산액과 암모니아 수용액 분산액을 각각 30분 교반한 후 호모게나이저를 통과시켰다. 이때, 호모게나이저 내부의 압력은 70~310 MPa이었고, 사용된 노즐직경은 250 μm , 200 μm 과 150 μm 였다. 펄프 분산액을 직경이 큰 노즐부터 순차적으로 5회씩 통과시켜 셀룰로오스의 피브릴 효과를 극대화 하였다. 사용된 시료의 시료명을 하기 표 1에 나타내었다.

[85] 표 1

[Table 1]

펄프	분산액	호모게나이저 내부의 노즐크기 ⁵⁾ -통과횟수 ⁶⁾									
		0	25-1	25-3	25-5	20-1	20-3	20-5	15-1	15-3	15-5
C ¹⁾	W ³⁾	CW0	CW2 5-1	CW2 5-3	CW2 5-5	CW2 0-1	CW2 0-3	CW2 0-5	CW1 5-1	CW1 5-3	CW1 5-5
	A ⁴⁾	CA0	CA25 -1	CA25 -3	CA25 -5	CA20 -1	CA20 -3	CA20 -5	CA15 -1	CA15 -3	CA15 -5
I ²⁾	W	IW0	IW25 -1	IW25 -3	IW25 -5	IW20 -1	IW20 -3	IW20 -5	IW15 -1	IW15 -3	IW15 -5
	A	IA0	IA25- 1	IA25- 3	IA25- 5	IA20- 1	IA20- 3	IA20- 5	IA15- 1	IA15- 3	IA15- 5

[86] [주] 1) 침엽수 펄프, 2) 활엽수 펄프, 3) 물, 4) 암모니아 수용액, 5) 노즐크기 $\times 10$ μm , 6) 회

[87]

[88] 실험예 1: 암모니아 수용액 상에서 나노피브릴화 셀룰로오스의 결정특성 평가

[89] 상기 실시예 1의 과정을 통해 제조된 셀룰로오스 피브릴의 결정특성 평가를 위해 Wide angle X-ray diffraction(XRD)을 사용하였고, 하기 수학식 1로 결정지수(crystalline index, CI)를 결정하였다(L.Y.Mwaikambo et al., Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84, 2222-2234).

[90] [수학식 1]

[91]

$$CI = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}}$$

- [92] 사용된 셀룰로오스의 결정영역을 나타내는 $I_{(002)}$ 피크와 비결정영역을 나타내는 $I_{(am)}$ 피크는 각각 $2\theta=28^\circ$ 와 16° 에서 나타났다.
- [93]
- [94] 상기 과정을 통해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 XRD 분석결과를 도 1에 나타내었다. 도 1을 통해, 호모게나이징 공정 횟수가 증가함에 따라 결정피크의 2θ 는 작은 각으로 이동하였고 피크강도 또한 감소하는 것을 알 수 있었다.
- [95]
- [96] 또한, 호모게나이징 공정과 분산액의 종류에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 XRD 피크강도(결정영역과 비결정영역)와 XRD 분석을 통해 계산된 결정지수는 하기 표 2에 나타내었다.
- [97] 표 2

[Table 2]

구분		$I_{(002)}$	$I_{(am)}$	결정지수
일반 펄프 ¹⁾		-	-	1.26~1.13
CW	0	1259	367	0.71
	25-1	1196	379	0.68
	25-3	815	261	0.68
	25-5	890	290	0.67
	20-1	764	270	0.65
	20-3	840	346	0.59
	20-5	707	335	0.53
	15-1	553	273	0.51
	15-3	493	274	0.44
	15-5	336	230	0.32
CA	0	1047	329	0.69
	25-1	820	286	0.65
	25-3	906	317	0.65
	25-5	888	326	0.63
	20-1	775	305	0.61
	20-3	704	335	0.52
	20-5	568	295	0.48
	15-1	443	273	0.38
	15-3	499	309	0.38
	15-5	263	199	0.24

IW	0	1156	306	0.74
	25-1	876	248	0.72
	25-3	1307	442	0.66
	25-5	1028	370	0.64
	20-1	653	261	0.60
	20-3	692	277	0.60
	20-5	611	248	0.59
	15-1	533	220	0.59
	15-3	520	253	0.51
	15-5	425	257	0.40
IA	0	1460	362	0.75
	25-1	1333	332	0.75
	25-3	1340	351	0.74
	25-5	1356	384	0.72
	20-1	1377	391	0.72
	20-3	1294	386	0.70
	20-5	1043	319	0.69
	15-1	6576	2064	0.69
	15-3	1338	435	0.68
	15-5	272	204	0.25

[98] [주] 1) A. E. S. I. Ahmed et al., Pigment & Resin Technology, 2013, 42, 68-78

[99]

[100] 상기 표 2를 통해, 일반 펄프의 결정지수가 1.26~1.13인 것에 비해 물 또는 암모니아 수용액에 분산하여 기계적으로 해리시킨 펄프의 결정지수는 0.69~0.75 사이의 값을 가짐을 알 수 있었다. 반면, 호모게나이징 공정 15회 반복 후 셀룰로오스의 결정지수는 0.24~0.40으로 감소하였다. 이는 기계적 해리과정과 호모게나이징 공정의 반복에 의한 셀룰로오스의 결정영역의 붕괴를 확인한 결과이다. 수분산액에 비해 암모니아 수용액에서 셀룰로오스의 결정지수 감소가 크게 나타났는데, 이를 통해 암모니아 분자가 셀룰로오스의 분자쇄에 침투하여 물만 사용한 경우에 비해 셀룰로오스 분자쇄를 효과적으로 팽윤시켜 기계적 해리과정과 호모게나이징 공정에 의한 피브릴화에 도움을 주었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 활엽수의 결정지수가 침엽수에 비해 높고 호모게나이징 공정에 의한 감소 또한 적었는데, 이는 활엽수가 침엽수에 비해

결정영역이 발달되어 있는 구조를 갖는 고유 특성에 기인한 것으로 판단된다.

[101]

[102] 실험예 2: 암모니아 수용액 상에서 나노피브릴화 셀룰로오스의 비표면적 분석

[103] 셀룰로오스 피브릴의 비표면적(specific surface area, SSA)은 Congo red 염료흡착법을 사용하여 분석하였다(M. Ksibi et al., Materials Letters, 2008, 62, 4204-4206). 비표면적 계산을 위해 pH가 6인 인산용액(phosphate solution) 상에 Congo red 염료의 농도를 0.01~0.16 mg/ml로 달리하여 제조한 용액에 셀룰로오스의 고형분을 각각 5 mg 넣고 오븐에서 50°C로 24시간 동안 염색하였다. 제조된 분산액은 500 nm의 UV-VIS 파장에서 각각의 염료 흡착농도를 측정하여 다음의 Langmuir식 (수학식 2)로 염료 흡착량을 계산하였다.

[104] [수학식 2]

$$[105] \quad \frac{1}{A} = \left(\frac{1}{K_{ads} [A]_{max}} \right) \left(\frac{1}{C} \right) + \left(\frac{1}{[A]_{max}} \right)$$

[106] 상기 수학식 2에서, A는 염료흡착량(염료량(mg)/셀룰로오스고형분 (g)), $[A]_{max}$ 는 셀룰로오스에 흡착된 염료의 최대값(염료량(mg)/셀룰로오스 고형분(g)), C는 흡착되지 않은 염료량(mg/ml), K_{ads} 는 Langmuir 상수이다.

[107]

[108] 상기 수학식 2로 계산된 $[A]_{max}$ 를 사용하여 비표면적은 하기 수학식 3으로 계산하였다(S. H. Lee, Bioresource Technology, 2010, 101, 769-774).

[109] [수학식 3]

$$[110] \quad SSA_{substrate} = [A]_{max} \times N_A \times \frac{SA_{CR}}{CR}$$

[111] 상기 수학식 3에서, N_A 는 Avogadro 상수($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), SA_{CR} 은 Congo red 염료분자의 표면적(1.73 nm^2)이고 CR은 Congo red 염료의 분자량 (696.7 g/mol)이다.

[112]

[113] 한편, 셀룰로오스 피브릴의 평균크기는 주사전자현미경을 통해 분석하였다.

[114]

[115] 상기 과정으로 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 평균크기와 비표면적 분석결과는 도 2에 나타내었다.

[116]

[117] 호모게나이징 공정 전과 후의 활엽수 펄프 셀룰로오스 피브릴의 평균크기가 침엽수 펄프의 평균크기에 비해 작게 나타났다. 이는 수분산과 암모니아 수용액 상에서 호모게나이징 공정을 통해 셀룰로오스 나노피브릴을 제조할 때 침엽수

펄프에 비해 활엽수 펄프가 더 효과적임을 확인한 결과이다. 또한, 호모게나이징 공정 전 수분산된 활엽수 펄프의 평균크기는 $24.6 \mu\text{m}$ 였고 15회 호모게나이징 공정 후의 셀룰로오스 피브릴은 74.9 nm 로 감소한데 반해, 암모니아 수용액을 사용한 경우 $22.4 \mu\text{m}$ 에서 53.1 nm 로 감소하였다. 이를 통해 물을 분산액으로 사용한 경우에 비해 암모니아 수용액을 사용한 경우에 셀룰로오스 나노피브릴화가 촉진됨을 알 수 있었다.

[118]

[119] 또한, 호모게나이징 공정의 횟수가 증가할수록 셀룰로오스 피브릴의 비표면적이 증가하였다. 특히, 활엽수 펄프를 암모니아 수용액 상에 분산하여 호모게나이징 공정을 거친 시료의 비표면적이 22.1에서 $482.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 크게 증가하였다. 이러한 현상은 평균크기 감소와 같은 경향을 보였다. 결과적으로, 호모게나이징 공정으로 마이크론(micron) 사이즈의 셀룰로오스 피브릴의 평균크기가 나노(nano) 사이즈로 감소하였고, 비표면적은 약 500%에서 2,000%까지 증가함을 확인하였다. 또한, 호모게나이징 공정에 암모니아 수용액을 분산액으로 사용한 경우 수분산액을 사용한 경우에 비해 평균크기는 더 감소하고 비표면적은 증가함을 확인하였다.

[120]

[121] **실험예 3: 암모니아 수용액 상에서 나노피브릴화 셀룰로오스의 형태학적 구조 분석**

[122] 셀룰로오스 피브릴의 형태학적 구조는 주사전자현미경을 통해 분석하였다. 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 형태학적 구조는 도 3에 나타내었다.

[123] 도 3을 통해, 호모게나이징 공정 횟수가 증가할수록 셀룰로오스가 피브릴화되었고, 피브릴화는 수분산액보다 암모니아 수용액에서 더 효과적으로 나타남을 알 수 있었다. 이를 통해, 호모게나이징 공정을 통한 나노피브릴화는 침엽수에 비해 활엽수 펄프에 더 효과적이며, 암모니아 수용액 첨가시 나노피브릴화 공정을 더 빠르고 효율적으로 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[124]

[125] **실시예 2: 암모니아 수용액 첨가량과 수세여부에 따른 셀룰로오스의 나노피브릴화**

[126] 암모니아 수용액의 첨가량과 수세여부가 셀룰로오스의 나노피브릴화에 미치는 영향을 알아보기 위해, 실시예 1의 기계적 해리방법을 따라 활엽수 펄프를 펄퍼로 해리하여 0.2 중량%의 펄프 수분산액을 제조하였다. 펄프 수분산액에 각각 0, 0.6, 2.0, 4.0과 20.0 부피%의 암모니아 수용액을 첨가하여 각각 30분 교반한 후 수세 전과 후에 각각 호모게나이저를 통과시켰다. 이때, 호모게나이저 내부의 압력, 노즐직경, 통과횟수 및 실험방법은 실시예 1과 동일하였고, 사용된 시료명은 하기 표 3에 나타내었다.

[127] 표 3

[Table 3]

펠프	분산액	수세여부	암모니아 첨가량(%)	호모게나이저 내부의 노즐크기 ⁶⁾ -통과횟수 ⁷⁾			
				0	25-5	20-5	15-5
I ¹⁾	W ²⁾	U ⁴⁾	0	IWU0	IWU0-25 -5	IWU0-20 -5	IWU0-15 -5
			0.6	IAU0.6-0	IAU0.6-2 5-5	IAU0.6-2 0-5	IAU0.6-1 5-5
	8A ³⁾	8U	2	IAU2-0	IAU2-25- 5	IAU2-20- 5	IAU2-15- 5
			4	IAU4-0	IAU4-25- 5	IAU4-20- 5	IAU4-15- 5
			20	IAU20-0	IAU20-2 5-5	IAU20-2 0-5	IAU20-1 5-5
			0.6	IAS0.6-0	IAS0.6-2 5-5	IAS0.6-2 0-5	IAS0.6-1 5-5
		S ⁵⁾	2	IAS2-0	IAS2-25- 5	IAS2-20- 5	IAS2-15- 5
			4	IAS4-0	IAS4-25- 5	IAS4-20- 5	IAS4-15- 5
			20	IAS20-0	IAS20-25 -5	IAS20-20 -5	IAS20-15 -5
			0.6	IAS0.6-0	IAS0.6-2 5-5	IAS0.6-2 0-5	IAS0.6-1 5-5
			2	IAS2-0	IAS2-25- 5	IAS2-20- 5	IAS2-15- 5
			4	IAS4-0	IAS4-25- 5	IAS4-20- 5	IAS4-15- 5
			20	IAS20-0	IAS20-25 -5	IAS20-20 -5	IAS20-15 -5

[128] [주] 1) 활엽수 펄프, 2) 물, 3) 암모니아 수용액, 4) 수세안함, 5) 수세함, 6) 노즐크기×10 μm , 7) 회

[129]

[130] 실험예 4: 암모니아 수용액 첨가량과 수세여부에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스의 평균크기 분석

[131] 상기 실시예 2의 과정으로 제조된 암모니아 수용액의 첨가량별 셀룰로오스 나노피브릴의 평균크기 주사전자현미경을 통해 분석하였다. 그 분석결과는 도 4에 나타내었다.

[132] 도 4를 통해, 수분산액에 비해 암모니아 수용액을 분산액으로 사용하였을 때 셀룰로오스의 나노피브릴화가 촉진되었고 평균크기의 편차 또한 작게 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 직경이 250 μm 인 노즐을 5회 통과시켰을 때 평균크기 감소가 가장 크게 나타났다. 2 부피%의 암모니아 수용액을 분산액으로 사용하고 수세하지 않은 경우에 평균크기가 가장 작은 셀룰로오스 나노피브릴이

제조되었고, 그 평균크기는 최소 10 nm 수준까지 감소하였다. 그러나, 4 부피%와 20 부피%의 암모니아 수용액에서는 0.6과 2 부피%에 비해 오히려 평균크기가 증가하는 현상이 나타났다. 이는 과도한 암모니아 첨가량으로 나노피브릴의 형태가 유지되지 않고 주변의 나노피브릴과 엉겨붙어 나타나는 현상으로 판단된다. 암모니아 분산 후 호모게나이징 공정 전 수세한 시료에 비해 수세하지 않은 시료의 평균크기가 더 큰 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 암모니아 분자가 호모게나이징 공정 중에 고압과 고온의 조건에서 효과적으로 셀룰로오스 분자쇄 사이를 팽윤시켜 나타나는 것으로 판단된다. 따라서, 평균크기가 작으면서 균일한 셀룰로오스 나노피브릴은 2 부피%의 첨가량으로 암모니아 처리 후 수세하지 않고 호모게나이징 공정을 거친 경우에 얻을 수 있었다.

[133]

[134] **실험예 5: 암모니아 수용액 첨가량과 수세여부에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스의 형태학적 구조 분석**

[135] 상기 실시예 2의 과정으로 제조된 암모니아 수용액의 첨가량과 수세여부에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 형태학적 구조를 주사전자 현미경을 통해 분석하였다. 그 분석결과는 도 5에 나타내었다.

[136] 도 5를 통해, 암모니아 수용액상에 분산 후 호모게나이징 공정 전 수세하지 않은 시료에 비해 수세한 시료의 평균크기가 약간 크게 나타남을 알 수 있었다. 그러나, 수세한 시료의 나노피브릴 표면이 매끈하고 뭉침이 덜 발생하였고, 호모게나이징 공정 횟수가 증가할수록 피브릴 표면에 뭉침의 크기가 작아지는 것을 확인하였다. 또한, 0.6 부피%와 2 부피%의 암모니아 수용액에서 4 부피%와 20 부피%의 암모니아 수용액에 비해 나노피브릴화는 효과적으로 진행되었다. 이는 과도한 첨가량의 암모니아 수용액이 오히려 셀룰로오스의 피브릴화를 방해하고, 호모게나이징 공정에 의해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴이 서로 엉겨붙는 현상을 초래하여 나타나는 현상으로 판단된다. 이를 통해, 적절한 첨가량의 암모니아 처리로 셀룰로오스의 나노피브릴화를 촉진시킬 수 있음을 확인하였다.

[137]

[138] **실시예 3: 수산화나트륨 수용액상에서 셀룰로오스의 나노피브릴화**

[139] 활엽수 펄프를 물에 분산하여 실시예 1과 동일하게 기계적 고해과정을 거쳐 분산 및 해리하여, 펄프 고형분의 중량을 기준으로 0.2 중량%의 분산액을 제조하였다. 제조된 펄프 분산액에 25% 수산화나트륨 수용액을 펄프 고형분 중량의 1,000 중량%를 첨가하여 30분 동안 교반한 후 호모게나이저를 통과시켰다. 이때, 호모게나이저 내부의 압력과 사용된 노즐직경 및 실험방법을 실시예 1과 동일하게 하였다. 사용된 시료의 시료명은 하기 표 4에 나타내었다.

[140] 표 4

[Table 4]

펄프	분산액	호모게나이저 내부의 노즐크기 ⁵⁾ -통과횟수 ⁶⁾									
		0	25 ³⁾ -1 ⁴⁾	25-3	25-5	20-1	20-3	20-5	15-1	15-3	15-5
I ¹⁾	N ²⁾	IN0	IN25-1	IN25-3	IN25-5	IN20-1	IN20-3	IN20-5	IN15-1	IN15-3	IN15-5

[141] [주] 1) 활엽수 펄프, 2) 수산화나트륨 수용액, 3) 노즐크기($\times 10 \mu\text{m}$), 4) 통과횟수(회), 5) 노즐크기($\times 10 \mu\text{m}$), 6) 회

[142]

[143] 실험예 5: 수산화나트륨 수용액상에서 나노피브릴화 셀룰로오스의 결정특성 평가

[144] 상기 실시예 3의 과정을 통해 제조된 셀룰로오스 피브릴의 결정특성 평가는 실험예 1과 동일하게 수행하였다.

[145] 상기 과정을 통해 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 XRD 분석결과를 도 6에 나타내었다. 도 6을 통해, 호모게나이징 공정 횟수가 증가함에 따라 결정피크의 2 θ 가 약간 작은 각으로 이동한 것을 알 수 있었다.

[146] 또한, 호모게나이징 공정과 수산화나트륨 수용액 사용에 따른 셀룰로오스 나노피브릴의 XRD 피크강도(결정영역과 비결정영역)와 XRD 분석을 통해 계산된 결정지수는 하기 표 5에 나타내었다.

[147] 표 5

[Table 5]

구분		I ₍₀₀₂₎	I _(am)	결정지수
일반 펄프 ¹⁾		-	-	1.26~1.13
IN	0	263	991	0.73
	25-0	369	1341	0.72
	20-5	246	734	0.66
	15-5	230	519	0.56

[148] [주] 1) A. E. S. I. Ahmed et al., Pigment & Resin Technology, 2013, 42, 68-78

[149]

[150] 상기 표 5를 통해, 일반 펄프의 결정지수가 1.26~1.13인 것에 비해 수산화나트륨 수용액에 분산하여 기계적으로 해리시킨 펄프의 결정지수는 0.73이었고, 호모게나이징 공정 15회 반복 후 셀룰로오스의 결정지수는 0.56으로 감소하였다. 이는 기계적 해리과정과 호모게나이징 공정의 반복에 의한 셀룰로오스의 결정영역의 붕괴를 확인한 결과이다. 상기 실험예 1의 결과에서

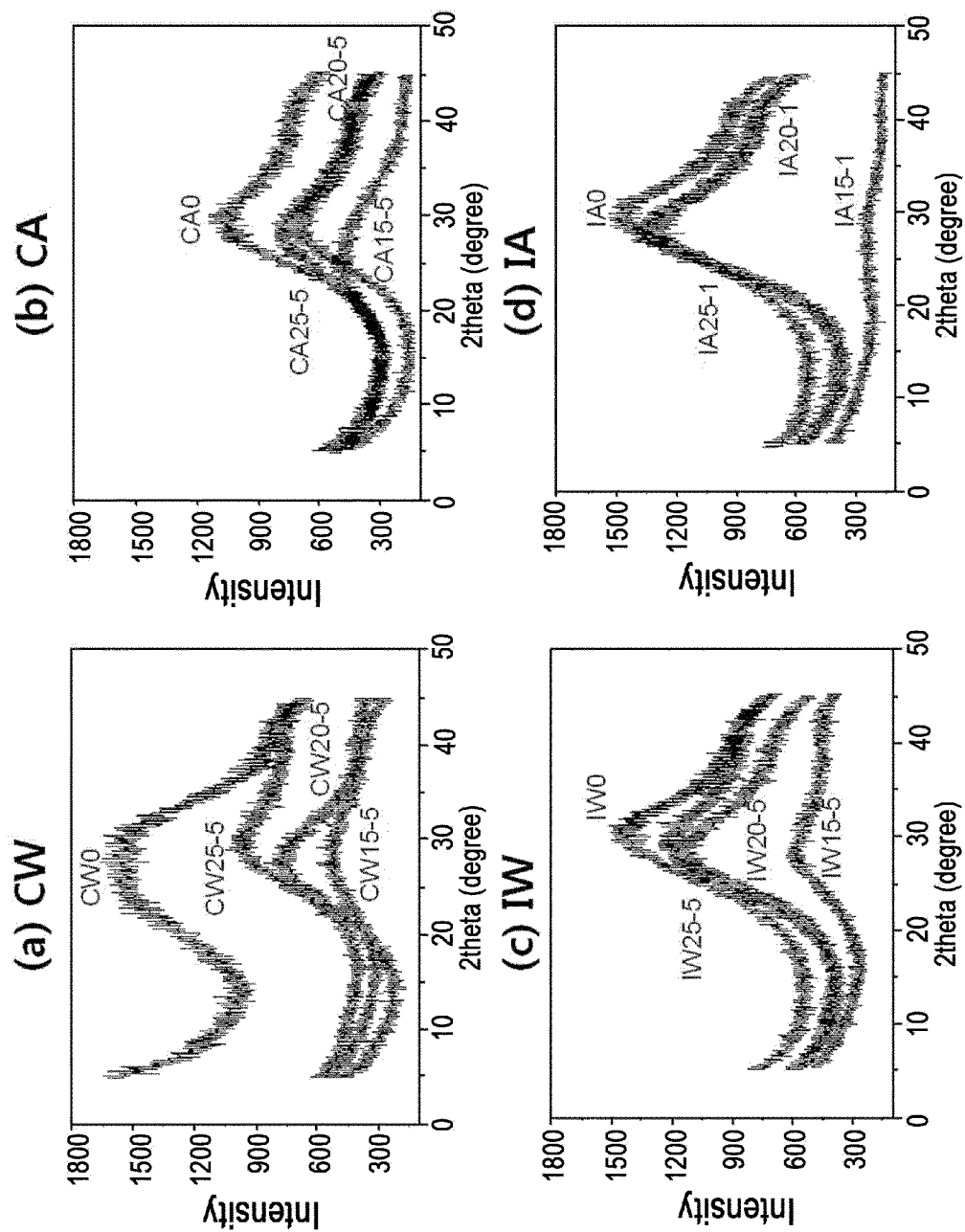
동일한 활엽수 펄프를 수분산과 암모니아수용액 상에 분산한 시료 (IW)와 (IA)의 결정지수가 각각 0.40과 0.25로 감소한 것에 비해 수산화나트륨 수용액을 사용한 경우에는 결정지수 감소가 적게 나타났다.

- [151] 이는 고체의 수산화나트륨을 물에 용해시킨 수산화나트륨 수용액이 호모게나이징 공정 중 고온과 고압에 의해 시스템에 고체상으로 잔류하여 셀룰로오스 분자에 효과적으로 침투하지 못하기 때문에 결과적으로 팽윤을 효과적으로 유도하지 못해 나타나는 현상으로 판단된다.
- [152]
- [153] **실험예 6: 수산화나트륨 수용액상에서 나노피브릴화 셀룰로오스의 비표면적 분석**
- [154] 수산화나트륨 수용액상에서 제조된 셀룰로오스 피브릴의 비표면적은 실험예 2와 동일한 방법으로 분석하였다.
- [155] 상기 과정으로 수산화나트륨 수용액상에서 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 비표면적 분석결과는 도 7에 나타내었다.
- [156] 호모게나이징 공정의 횟수가 증가할수록 수산화나트륨 수용액상에 분산된 셀룰로오스 피브릴의 비표면적이 증가하였다. 호모게나이징 공정 전 수산화나트륨 수용액상에 분산된 활엽수 펄프의 비표면적은 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었던 것에 반해 호모게나이징 공정을 거친 후 시료의 비표면적은 약 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가하였다.
- [157] 이는 상기 실험예 2에서 호모게나이징 공정을 통해 동일한 활엽수 펄프를 수분산과 암모니아수용액 상에 분산한 시료 IW와 IA를 처리하였을 때 비표면적이 각각 $282.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $482.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 였던 것에 비해 낮은 결과이다.
- [158] 따라서, 호모게나이징 공정에 암모니아 수용액을 분산액으로 사용한 경우 수분산액과 수산화나트륨 수용액을 사용한 경우에 비해 비표면적이 크게 증가함을 확인하였다.
- [159]
- [160] **실험예 7: 수산화나트륨 수용액 상에서 나노피브릴화 셀룰로오스의 형태학적 구조 분석**
- [161] 수산화나트륨 수용액 상에서 셀룰로오스 피브릴의 형태학적 구조는 상기 실험예 3과 동일하게 분석하였고, 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 형태학적 구조는 도 8에 나타내었다.
- [162] 도 8을 통해, 호모게나이징 공정 횟수가 증가할수록 셀룰로오스는 피브릴화되었으나, 섬유표면에 고체화된 수산화나트륨이 잔류하는 것을 확인할 수 있었다. 실험예 3과 7의 결과를 통해, 호모게나이징 공정을 통한 나노피브릴화는 물과 수산화나트륨 수용액 상에서 진행하는 것 보다 암모니아 수용액 상에서 진행하였을 때 나노피브릴화 공정을 더 빠르고 효율적으로 개선할 수 있음을 확인하였다.

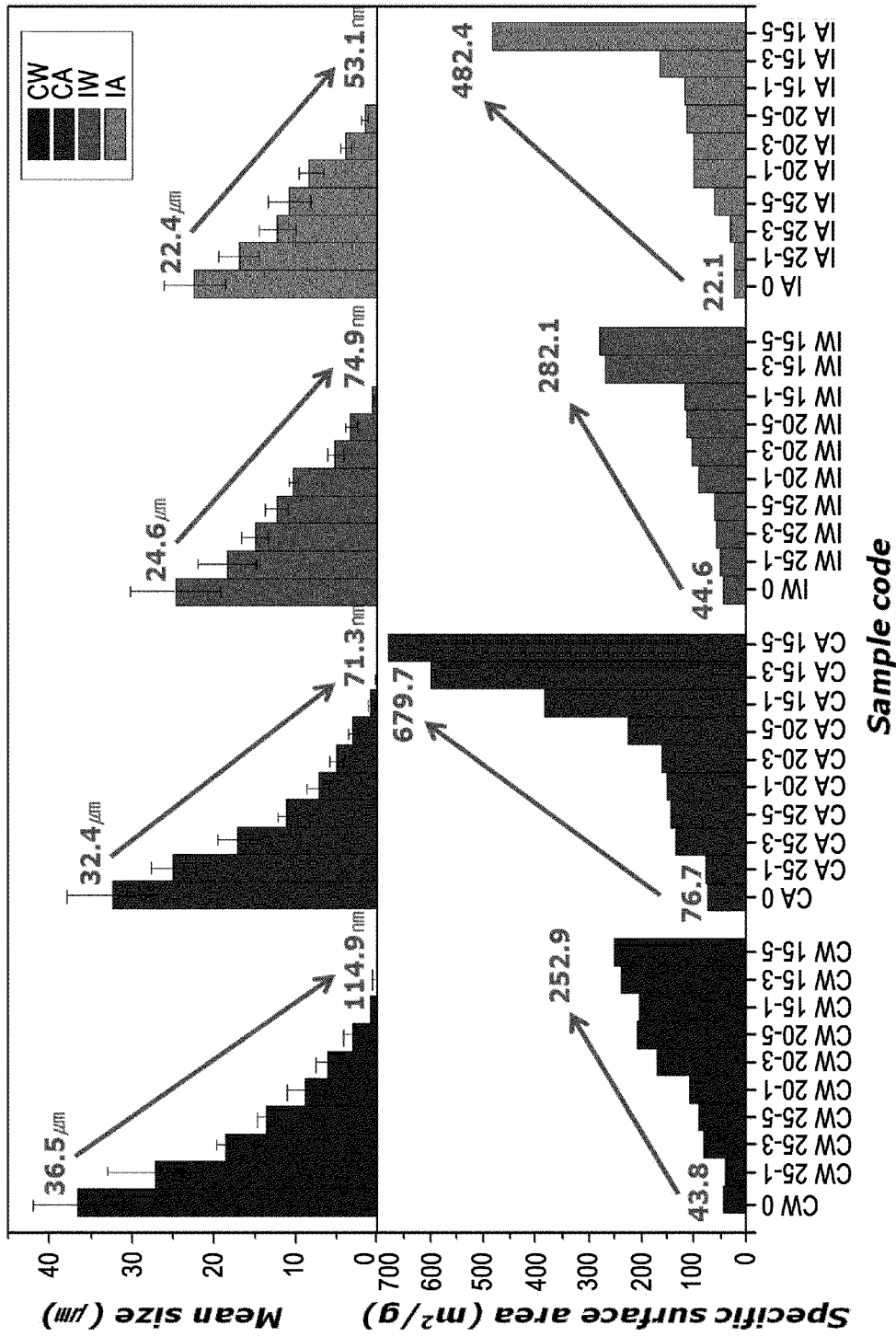
청구범위

- [청구항 1] 하기 단계를 포함하는 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 방법:
펄프를 물에 분산시키는 단계(단계 1);
상기 펄프 수분산액에 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액을 첨가하여
펄프의 알칼리 수용액 분산액을 얻는 단계(단계 2); 및
상기 펄프의 알칼리 수용액 분산액을 균질화시키는 단계(단계 3).
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 1) 이후에 상기 펄프 수분산액을
기계적으로 교해시키는 단계(단계 1-1)를 추가로 포함하는, 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 pH 8 내지 14의 알칼리 수용액은 암모니아
수용액인 것을 특징으로 하는, 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 단계 2) 이후에 상기 펄프의 알칼리 수용액
분산액을 교반하는 단계(단계 2-1)를 추가로 포함하는 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단계 3) 이후에 상기 균질화물을 건조시키는
단계(단계 3-1)를 추가로 포함하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 단계 1)의 펄프는 목재 펄프인 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 알칼리 수용액의 첨가량은 펄프
수분산액 대비 0.1 내지 20 부피%인 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 단계 3)의 균질화는 상기 펄프의 알칼리
수용액 분산액을 호모게나이저로 통과시켜 수행하는 것인 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 호모게나이저 내부의 압력은 70 내지 310
MPa인 방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 호모게나이저의 노즐 직경은 50 내지 250
 μm 인 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 단계 3) 이후 제조된 나노피브릴화
셀룰로오스의 평균크기가 100 nm 이하인 방법.

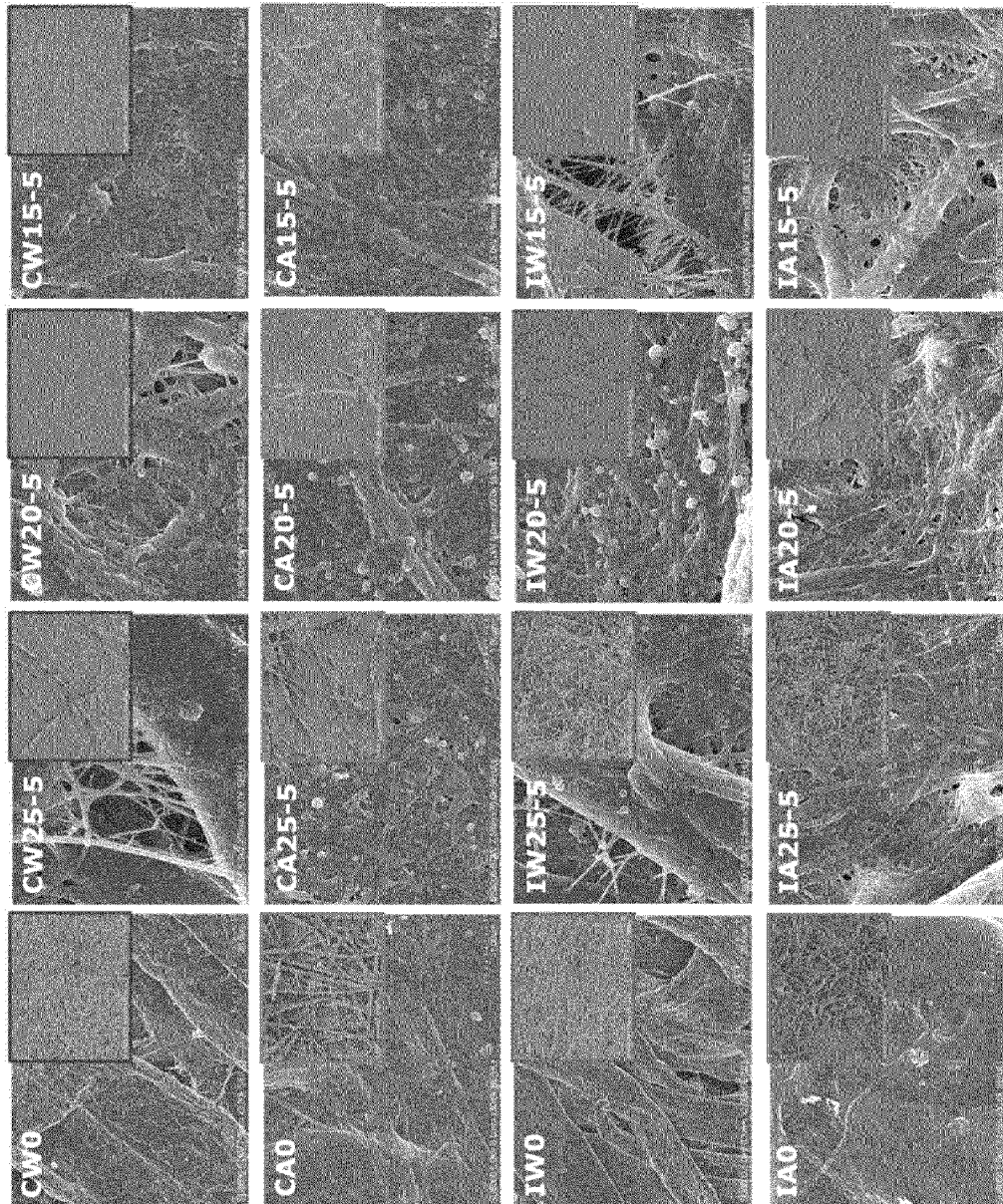
[Fig. 1]



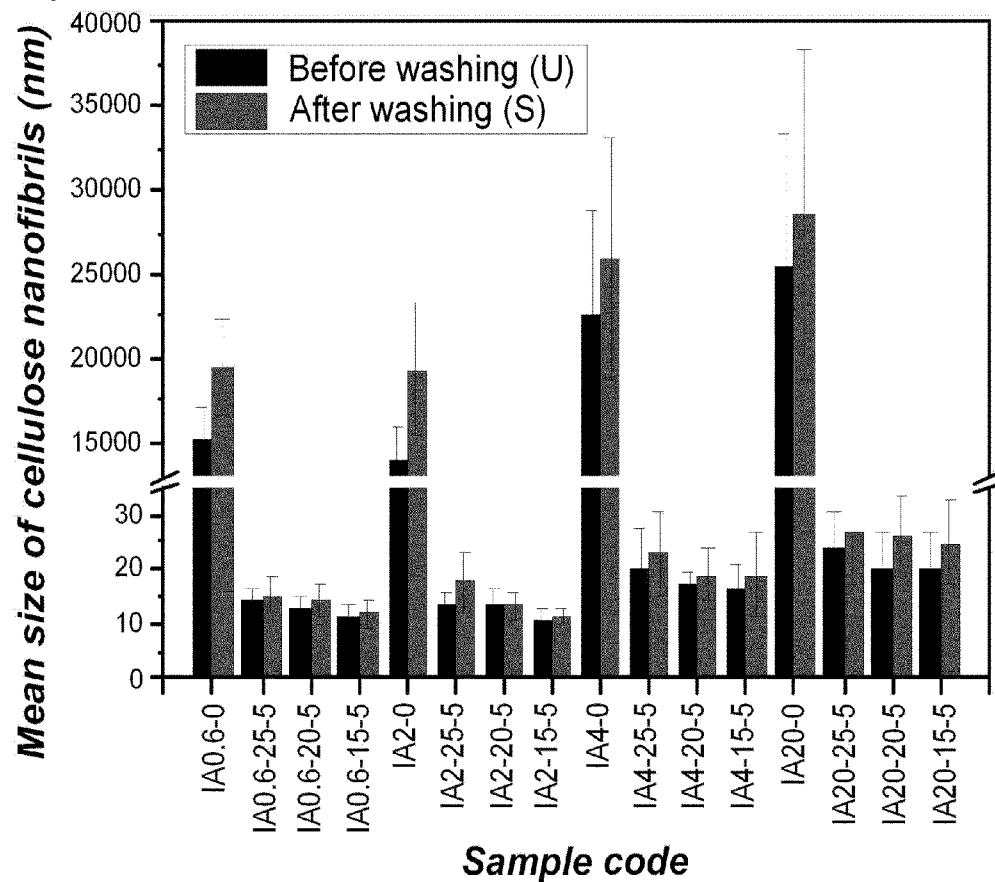
[Fig. 2]



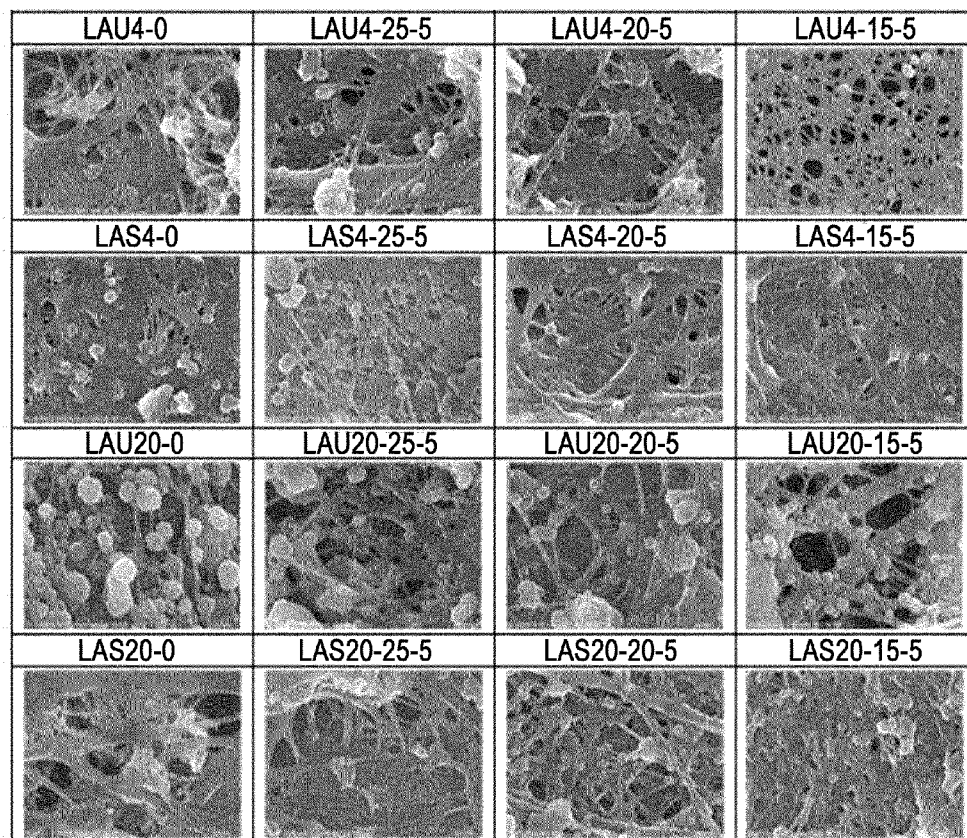
[Fig. 3]



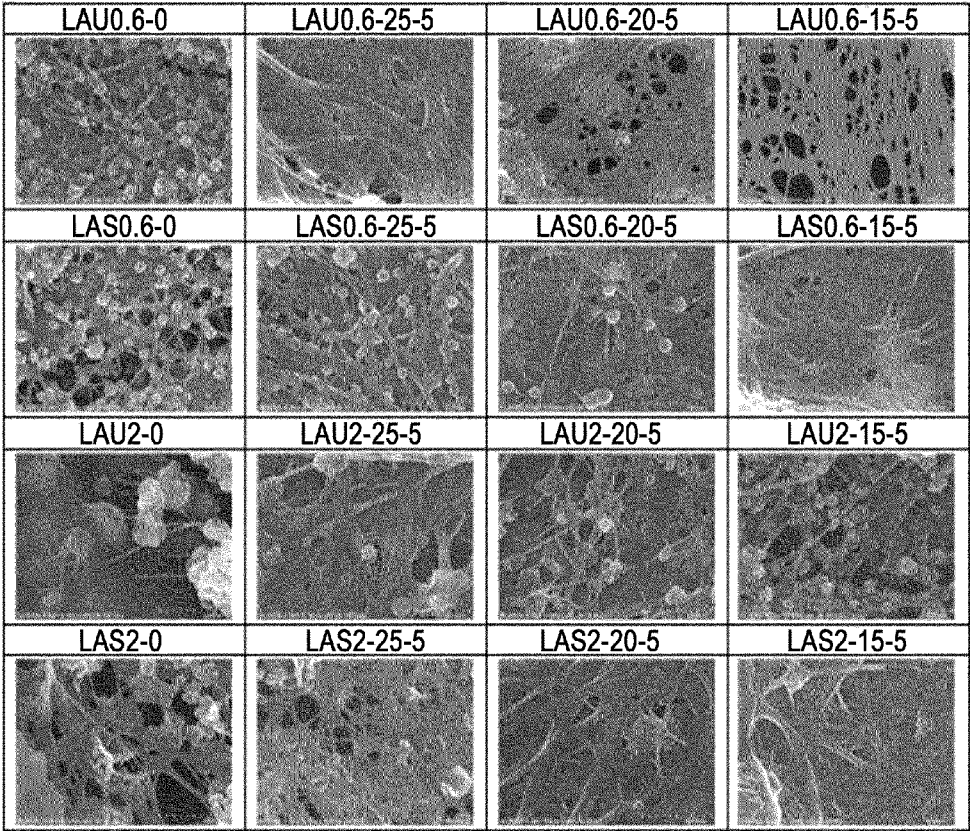
[Fig. 4]



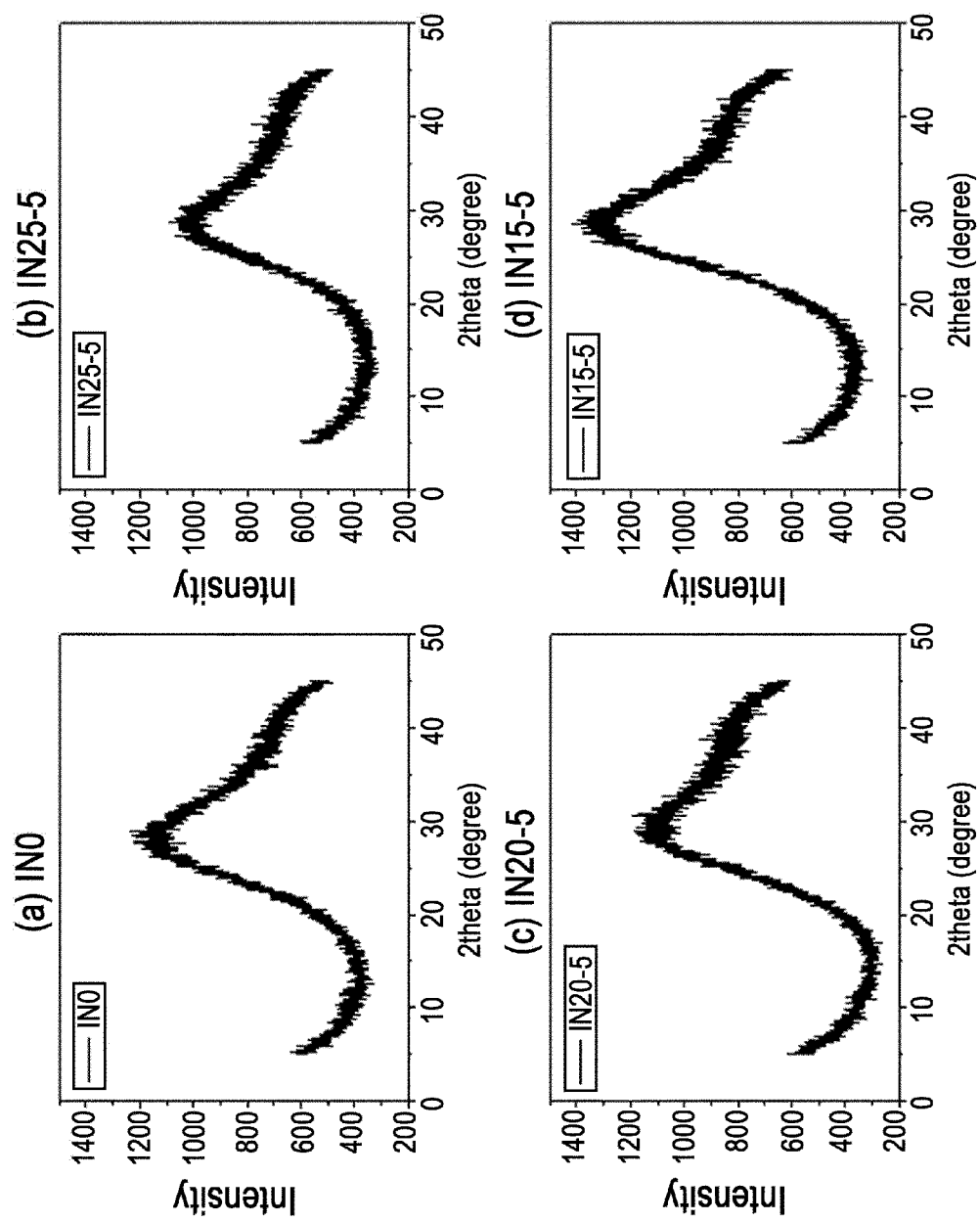
[Fig. 5a]



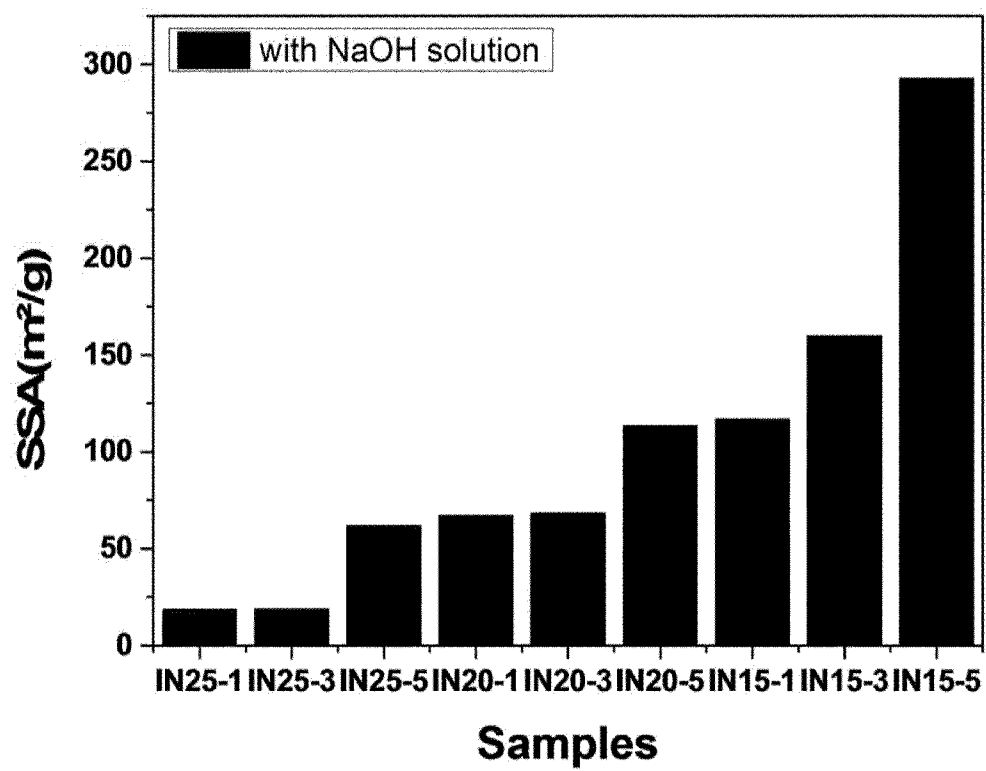
[Fig. 5b]



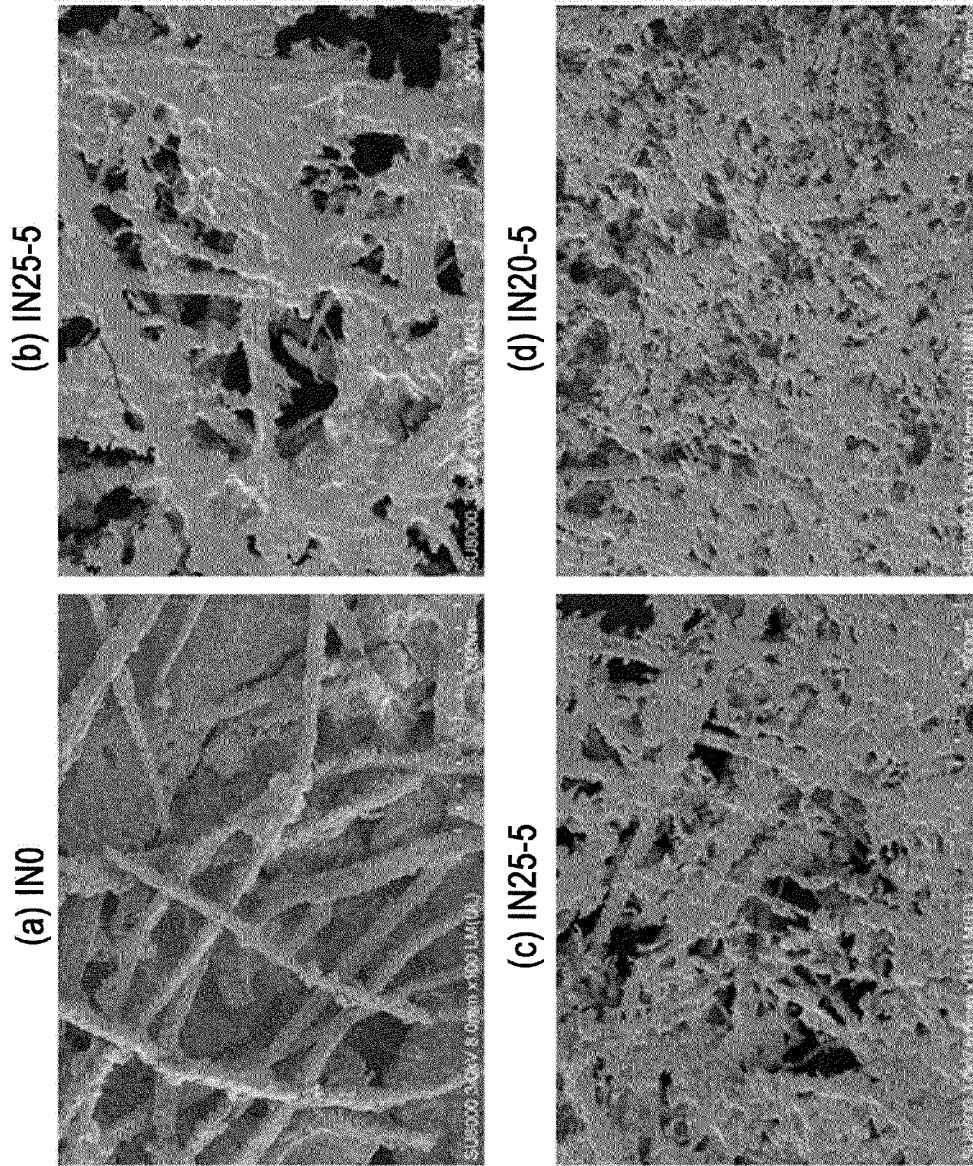
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01C 1/02(2006.01)i, C08B 15/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01C 1/02; D06M 101/06; C08B 15/04; D21H 17/13; D21C 3/02; D01F 2/00; D21H 11/22; C08B 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nanofibrillated cellulose, pulp, water dispersion, alkaline solution, leavening agent, homogenization, homogenizer, swelling agent, amorphous, refinement

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0946630 B1 (KOREA FOREST RESEARCH INSTITUTE) 12 March 2010 See abstract; claims 1-3; paragraphs [0005], [0006], [0008], [0018]-[0023], [0035], [0036], [0044]-[0046], [0079].	1-11
Y	JP 2011-184825 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 22 September 2011 See abstract; claim 1; paragraphs [0009], [0010], [0015]-[0017], [0031]-[0033], [0050]-[0053], [0063].	1-11
A	P 2012-214717 A (JUJO PAPER CO., LTD.) 08 November 2012 See abstract; claim 1; paragraphs [0025]-[0028], [0045], [0046].	1-11
A	JP 2012-012713 (A OJI PAPER CO.) 19 January 2012 See abstract; claims 1, 2, 4, 5; paragraphs [0027], [0028], [0031], [0037].	1-11
A	JP 2013-185284 A (JUJO PAPER CO., LTD.) 19 September 2013 See abstract; claims 1, 2; paragraphs [0006]-[0009], [0012], [0013], [0016].	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011874

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0946630 B1	12/03/2010	NONE	
JP 2011-184825 A	22/09/2011	JP 5440276 B2	12/03/2014
JP 2012-214717 A	08/11/2012	CA 2831897 A1	04/10/2012
		EP 2692739 A1	05/02/2014
		JP 05178931 B2	10/04/2013
		JP 05179616 B2	10/04/2013
		JP 2012-207135 A	25/10/2012
		US 2014-0053828 A1	27/02/2014
		WO 2012-132903 A1	04/10/2012
JP 2012-012713 A	19/01/2012	NONE	
JP 2013-185284 A	19/09/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D01C 1/02(2006.01)i, C08B 15/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01C 1/02; D06M 101/06; C08B 15/04; D21H 17/13; D21C 3/02; D01F 2/00; D21H 11/22; C08B 15/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노피브릴화 셀룰로오스, 펄프, 수분산, 알칼리 수용액, 팽창제, 균질화, 호모게나이저, 팽윤제, 비결정성, 미세화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0946630 B1 (대한민국) 2010.03.12 요약; 청구항 1-3; 단락 [0005], [0006], [0008], [0018]-[0023], [0035], [0036], [0044]-[0046], [0079] 참조.	1-11
Y	JP 2011-184825 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 2011.09.22 요약; 청구항 1; 단락 [0009], [0010], [0015]-[0017], [0031]-[0033], [0050]-[0053], [0063] 참조.	1-11
A	P 2012-214717 A (JUJO PAPER CO., LTD.) 2012.11.08 요약; 청구항 1; 단락 [0025]-[0028], [0045], [0046] 참조.	1-11
A	JP 2012-012713 (A OJI PAPER CO.) 2012.01.19 요약; 청구항 1, 2, 4, 5; 단락 [0027], [0028], [0031], [0037] 참조.	1-11
A	JP 2013-185284 A (JUJO PAPER CO., LTD.) 2013.09.19 요약; 청구항 1, 2; 단락 [0006]-[0009], [0012], [0013], [0016] 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 08월 25일 (25.08.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 08월 25일 (25.08.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

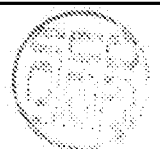
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0946630 B1	2010/03/12	없음	
JP 2011-184825 A	2011/09/22	JP 5440276 B2	2014/03/12
JP 2012-214717 A	2012/11/08	CA 2831897 A1	2012/10/04
		EP 2692739 A1	2014/02/05
		JP 05178931 B2	2013/04/10
		JP 05179616 B2	2013/04/10
		JP 2012-207135 A	2012/10/25
		US 2014-0053828 A1	2014/02/27
		WO 2012-132903 A1	2012/10/04
JP 2012-012713 A	2012/01/19	없음	
JP 2013-185284 A	2013/09/19	없음	