(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월09일
(11) 등록번호 10-2831628
(24) 등록일자 2025년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 1/10 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C08L 101/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 1/10 (2013.01)
C08K 7/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7026963
(22) 출원일자(국제) 2020년03월12일
심사청구일자 2023년01월06일
(85) 번역문제출일자 2021년08월24일
(65) 공개번호 10-2021-0148087
(43) 공개일자 2021년12월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/010872
(87) 국제공개번호 WO 2020/203147
국제공개일자 2020년10월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-065313 2019년03월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2019001876 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 2반 60고
(72) 발명자
마츠스에 잇코
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 5반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
오치아이 유
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 5반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 하승규

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

(57) 요 약

강도가 높은 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법, 그리고 수지의 강도를 현저하게 향상시킬 수 있는 수지의 보강재를 제공한다. 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를, 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하는 섬유상 셀룰로오스, 수지, 및 산 변성 수지를 포함하고, 마이크로 섬유 셀룰로오스는 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상이면서 하이드록실기가 카바메이트기로 치환되며, 카바메이트기가 산 변성 수지의 산기와 이온 결합되어 있는 것으로 한다. 또한, 셀룰로오스 원료를 해섬하여 마이크로 섬유 셀룰로오스로 하고, 이 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지를 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 제조함에 있어, 해섬은 마이크로 섬유 셀룰로오스가 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상이 되도록 실시하고, 셀룰로오스 섬유의 하이드록실기를 카바메이트기로 치환하고, 산 변성 수지를 첨가한다.

(52) CPC특허분류
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 101/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

섬유상 셀룰로오스, 수지, 및 산 변성 수지를 포함하고,

상기 섬유상 셀룰로오스로서, 하이드록실기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하며,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상으로 되어 있고,

상기 하이드록실기에 대한 상기 카바메이트기의 치환도가 0.05~0.5이며,

상기 카바메이트기의 일부 또는 전부가 상기 산 변성 수지의 산기와 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산 변성 수지가 무수말레산 변성 수지인, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여 상기 무수말레산 변성 수지가 1~200질량부 포함되어 있는, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 4

셀룰로오스 원료를 해섬(解纖)하여 하이드록실기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 마이크로 섬유 셀룰로오스로 하고, 이 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지를 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 제조함에 있어서,

상기 하이드록실기에 대한 상기 카바메이트기의 치환도를 0.05~0.5로 하고,

상기 해섬은 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스가 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상이 되도록 실시하고,

상기 혼련에 앞서, 또는 상기 혼련 시에 산 변성 수지를 첨가하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 치환은 상기 해섬에 앞서 실시하는, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

청구항 6

열가소성 수지 및 열경화성 수지의 보강재이며,

섬유상 셀룰로오스 및 산 변성 수지를 포함하고,

상기 섬유상 셀룰로오스로서, 하이드록실기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하며,

상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상으로 되어 있고,

상기 하이드록실기에 대한 상기 카바메이트기의 치환도가 0.05~0.5이며,

상기 카바메이트기의 일부 또는 전부가 상기 산 변성 수지의 산기와 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 수지의 보강재.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법, 그리고 수지의 보강재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 셀룰로오스 나노파이버, 마이크로 섬유 셀룰로오스(마이크로피브릴화 셀룰로오스) 등의 미세섬유는 수지의 보강재로서의 사용이 각광을 받고 있다. 다만, 미세섬유가 친수성인 것에 반해 수지는 소수성이기 때문에, 미세섬유를 수지의 보강재로서 사용하기 위해서는 상기 미세섬유의 분산성에 문제가 있었다. 따라서, 본 발명자들은 미세섬유의 하이드록실기를 카바메이트기로 치환하는 것을 제안했다(특허문헌 1 참조). 이 제안에 따르면, 미세섬유의 분산성이 향상되고, 그로써 수지의 보강 효과가 향상된다. 물론, 현재에도 한층 더한 보강 효과의 향상이 기대되고 있으며, 다양한 연구가 계속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2019-1876호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 주된 과제는, 강도가 높은 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법, 그리고 수지의 강도를 현저하게 향상시킬 수 있는 수지의 보강재를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 종래의 개발, 예를 들면, 상기 특허문헌의 개발에서는 미세섬유의 변성에 주안이 놓여, 에스테르화, 에테르화, 아미드화, 설피드화 등, 수많이 존재하는 변성 방법 중에서 카바메이트의 도입(카바메이트화)이 뛰어나다는 것을 찾아낸 것이었다. 이에 반해, 본 발명은 카바메이트의 도입을 주안으로 하는 것이 아닌, 카바메이트의 도입을 전제로 수많은 시험을 실시하는 중에 미세섬유의 물성이나 미세섬유나 수지에 혼입하는 다른 물질의 추구로 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알게 되어 도달하기에 이른 것이다. 이와 같이 하여 도달하기에 이른 수단은 다음과 같다.

[0006] (청구항 1에 기재된 수단)

[0007] 섬유상 셀룰로오스, 수지, 및 산 변성 수지를 포함하고,

[0008] 상기 섬유상 셀룰로오스의 일부 또는 전부로서 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하며,

[0009] 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상이면서 하이드록실기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환되어 있고,

[0010] 상기 카바메이트기의 일부 또는 전부가 상기 산 변성 수지의 산기와 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

[0011] (청구항 2에 기재된 수단)

[0012] 제1항에 있어서,

[0013] 상기 하이드록실기에 대한 상기 카바메이트기의 치환도가 0.05~0.5인, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

[0014] (청구항 3에 기재된 수단)

[0015] 제1항 또는 제2항에 있어서,

[0016] 상기 산 변성 수지가 무수말레산 변성 수지인, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

[0017] (청구항 4에 기재된 수단)

[0018] 제3항에 있어서,

[0019] 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여 상기 무수말레산 변성 수지가 1~200질량부 포함되어 있는, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

[0020] (청구항 5에 기재된 수단)

[0021] 셀룰로오스 원료를 해섬(解纖)하여 마이크로 섬유 셀룰로오스로 하고, 이 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지를 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 제조함에 있어,

[0022] 상기 해섬은 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스가 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상이 되도록 실시하며,

[0023] 상기 해섬 전후로 셀룰로오스 섬유의 하이드록실기의 일부 또는 전부를 카바메이트기로 치환하고,

[0024] 상기 혼련에 앞서, 또는 상기 혼련 시에 산 변성 수지를 첨가하는 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

[0025] (청구항 6에 기재된 수단)

[0026] 제5항에 있어서,

[0027] 상기 변성은 상기 해섬에 앞서 실시하는, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지의 제조 방법.

[0028] (청구항 7에 기재된 수단)

[0029] 열가소성 수지 및 열경화성 수지의 보강재이며,

[0030] 섬유상 셀룰로오스 및 산 변성 수지를 포함하고,

[0031] 상기 섬유상 셀룰로오스의 일부 또는 전부로서 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하며,

[0032] 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 평균 섬유 폭 0.1㎛ 이상, 평균 섬유 길이 0.02~2.0㎜, 피브릴화율 1.0% 이상이면서 하이드록실기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환되어 있고,

[0033] 상기 카바메이트기의 일부 또는 전부가 상기 산 변성 수지의 산기와 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 수지의 보강재.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 의하면, 강도가 높은 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법, 그리고 수지의 강도를 현저하게 향상시킬 수 있는 수지의 보강재가 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 다음으로, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 설명한다. 한편, 본 실시형태는 본 발명의 일례이다. 본 발명의 범위는 본 실시형태의 범위에 한정되지 않는다.

[0036] 본 형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 섬유상 셀룰로오스(이하, "셀룰로오스 섬유"라고도 함.), 수지, 및 산 변성 수지를 포함한다. 또한, 섬유상 셀룰로오스의 일부 또는 전부로서 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함한다. 이 마이크로 섬유 셀룰로오스는 소정의 물성이 되면서 하이드록실기(-OH기)의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환되어 있다. 그리고 카바메이트기의 일부 또는 전부는 산 변성 수지의 산기와 이온 결합되어 있다. 이

섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻기에 있어서는, 셀룰로오스 원료를 해섬하여 마이크로 섬유 셀룰로오스로 하고, 이 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지를 혼련한다. 또한, 해섬은 마이크로 섬유 셀룰로오스가 소정의 물성이 되도록 실시한다. 더욱이, 마이크로 섬유 셀룰로오스는 해섬 전후로 하이드록실기의 일부 또는 전부를 카바메이트기로 변성한다. 그리고 수지와의 혼련에 앞서, 또는 혼련 시에 산 변성 수지를 첨가한다. 이하, 상세하게 설명한다.

[0037] (마이크로 섬유 셀룰로오스)

[0038] 본 형태에서는 섬유상 셀룰로오스의 일부 또는 전부로서 미세섬유인 마이크로 섬유 셀룰로오스(마이크로피브릴화 셀룰로오스)를 사용한다. 마이크로 섬유 셀룰로오스를 사용하면, 수지의 보강 효과가 현저하게 향상된다. 또한, 마이크로 섬유 셀룰로오스는, 마찬가지로 미세섬유인 셀룰로오스 나노파이버보다도 카바메이트기로 변성하는 것이 용이하다는 특성을 가진다.

[0039] 본 형태에서 마이크로 섬유 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노파이버보다도 평균 섬유 지름이 굵은 섬유를 의미한다. 구체적으로는 예를 들면 0.1~15㎛, 바람직하게는 0.2~10㎛이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 지름이 0.1㎛를 하회하면(미만이 되면), 셀룰로오스 나노파이버인 것과 다름 없어져 수지의 강도(특히 굽힘 탄성률) 향상 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 해섬 시간이 길어져, 큰 에너지가 필요해진다. 더욱이, 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 악화된다. 탈수성이 악화되면, 건조에 큰 에너지가 필요해지고, 건조에 큰 에너지를 들이면 마이크로 섬유 셀룰로오스가 열 열화(劣化)되어 강도가 저하될 우려가 있다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 지름이 15㎛를 상회하면(초과하면) 펄프인 것과 다름 없어져 보강 효과가 충분하지 않게 될 우려가 있다.

[0040] 마이크로 섬유 셀룰로오스는 셀룰로오스 원료(이하, "원료 펄프"라고도 함.)를 해섬(미세화)함으로써 얻을 수 있다. 원료 펄프로는 예를 들면, 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚·버개스·면·삼·인피 섬유 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 회수 폐지, 손지(損紙) 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 한편, 이상의 각종 원료는 예를 들면, 셀룰로오스계 파우더 등으로 불리는 분쇄물(분상물(粉狀物))의 상태 등이어도 된다.

[0041] 단, 불순물의 혼입을 가급적으로 피하기 위해, 원료 펄프로는 목재 펄프를 사용하는 것이 바람직하다. 목재 펄프로는 예를 들면, 활엽수 크라프트 펄프(LKP), 침엽수 크라프트 펄프(NKP) 등의 화학 펄프, 기계 펄프(TMP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0042] 활엽수 크라프트 펄프는 활엽수 표백 크라프트 펄프이어도 되고, 활엽수 미표백 크라프트 펄프이어도 되며, 활엽수 반(半)표백 크라프트 펄프이어도 된다. 마찬가지로, 침엽수 크라프트 펄프는 침엽수 표백 크라프트 펄프이어도 되고, 침엽수 미표백 크라프트 펄프이어도 되며, 침엽수 반표백 크라프트 펄프이어도 된다.

[0043] 기계 펄프로는 예를 들면, 스톤 그라운드 펄프(SGP), 가압 스톤 그라운드 펄프(PGW), 리파이너 그라운드 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.

[0044] 원료 펄프는 해섬하기에 앞서 화학적 수법에 의해 전처리할 수 있다. 화학적 수법에 의한 전처리로는 예를 들면, 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. 단, 화학적 수법에 의한 전처리로는 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, 효소 처리에 대해 상세하게 설명한다.

[0045] 효소 처리에 사용하는 효소로는 셀룰라아제계 효소 및 헤미셀룰라아제계 효소 중 적어도 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하고, 양쪽을 병용하는 것이 보다 바람직하다. 이들 효소를 사용하면 셀룰로오스 원료의 해섬이 보다 용이해진다. 한편, 셀룰라아제계 효소는 물 공존하에서 셀룰로오스의 분해를 야기한다. 또한, 헤미셀룰라아제계 효소는 물 공존하에서 헤미셀룰로오스의 분해를 야기한다.

[0046] 셀룰라아제계 효소로는 예를 들면, 트리코데르마(Trichoderma, 사상균) 속, 아크레모늄(Acremonium, 사상균) 속, 아스페르길루스(Aspergillus, 사상균) 속, 파네로차에테(Phanerochaete, 담자균) 속, 트라메테스(Trametes, 담자균) 속, 후미콜라(Humicola, 사상균) 속, 바실루스(Bacillus, 세균) 속, 치마버섯(Schizophyllum, 담자균) 속, 스트렙토미세스(Streptomyces, 세균) 속, 슈도모나스(Pseudomonas, 세균) 속 등

이 산생(産生)하는 효소를 사용할 수 있다. 이들 셀룰라아제계 효소는 시약이나 시판품으로서 구입 가능하다. 시판품으로는 예를 들면, 셀로이신 T2(에이치비아이사 제품), 메이세라제(메이지 세이카사 제품), 노보자임 188(노보자임사 제품), 멀티펙트 CX10L(제넨코사 제품), 셀룰라아제계 효소 GC220(제넨코사 제품) 등을 예시할 수 있다.

[0047] 또한, 셀룰라아제계 효소로는 EG(엔도글루카나아제) 및 CBH(셀로비오하이드롤라아제) 중 어느 쪽이나 사용할 수 있다. EG 및 CBH는 각각을 단체(單體)로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 헤미셀룰라아제계 효소와 혼합하여 사용해도 된다.

[0048] 헤미셀룰라아제계 효소로는 예를 들면, 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.

[0049] 헤미셀룰로오스는 식물 세포벽의 셀룰로오스 마이크로피브릴 사이에 있는 펙틴류를 제외한 다당류이다. 헤미셀룰로오스는 다종다양하여 목재의 종류나 세포벽의 벽층 간에서도 다르다. 침엽수의 2차 벽에서는 글루코만난이 주성분이며, 활엽수의 2차 벽에서는 4-O-메틸글루쿠로노크실란이 주성분이다. 따라서, 침엽수 표백 크라프트 펄프(NBKP)로부터 미세섬유를 얻는 경우는 만나아제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 활엽수 표백 크라프트 펄프(LBKP)로부터 미세섬유를 얻는 경우는 크실라나아제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 셀룰로오스 원료에 대한 효소의 첨가량은 예를 들면, 효소의 종류, 원료가 되는 목재의 종류(침엽수인지 활엽수인지), 기계 펄프의 종류 등에 따라 결정된다. 단, 셀룰로오스 원료에 대한 효소의 첨가량은, 바람직하게는 0.1~3질량%, 보다 바람직하게는 0.3~2.5질량%, 특히 바람직하게는 0.5~2질량%이다. 효소의 첨가량이 0.1질량%를 하회하면, 효소의 첨가에 의한 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 효소의 첨가량이 3질량%를 상회하면 셀룰로오스가 당화되고, 미세섬유의 수율이 저하될 우려가 있다. 또한, 첨가량의 증량에 상응하는 효과의 향상을 인정할 수 없다는 문제도 있다.

[0051] 효소로서 셀룰라아제계 효소를 사용하는 경우, 효소 처리 시의 pH는 효소 반응의 반응성의 관점에서 약산성 영역(pH=3.0~6.9)인 것이 바람직하다. 한편, 효소로서 헤미셀룰라아제계 효소를 사용하는 경우, 효소 처리 시의 pH는 약알카리성 영역(pH=7.1~10.0)인 것이 바람직하다.

[0052] 효소 처리 시의 온도는 효소로서 셀룰라아제계 효소 및 헤미셀룰라아제계 효소 중 어느 것을 사용하는 경우에도 바람직하게는 30~70℃, 보다 바람직하게는 35~65℃, 특히 바람직하게는 40~60℃이다. 효소 처리 시의 온도가 30℃ 이상이면 효소 활성이 저하되기 어려워져 처리 시간의 장기화를 방지할 수 있다. 한편, 효소 처리 시의 온도가 70℃ 이하이면 효소의 불활성화를 방지할 수 있다.

[0053] 효소 처리의 시간은 예를 들면, 효소의 종류, 효소 처리의 온도, 효소 처리 시의 pH 등에 의해 결정된다. 단, 일반적인 효소 처리의 시간은 0.5~24시간이다.

[0054] 효소 처리한 후에는 효소를 불활성화시키는 것이 바람직하다. 효소를 불활성화시키는 방법으로는 예를 들면, 알칼리 수용액(바람직하게는 pH 10 이상, 보다 바람직하게는 pH 11 이상)을 첨가하는 방법, 80~100℃의 열수를 첨가하는 방법 등이 존재한다.

[0055] 다음으로, 알칼리 처리의 방법에 대해 설명한다.

[0056] 해섬에 앞서 알칼리 처리하면, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 수산기가 일부 해리(解離)되고, 분자가 음이온화됨으로써 분자 내 및 분자 간 수소 결합이 약해지며, 해섬에서의 셀룰로오스 원료의 분산이 촉진된다.

[0057] 알칼리 처리에 사용하는 알칼리로는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 암모니아 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄 등의 유기 알칼리 등을 사용할 수 있다. 단, 제조 비용의 관점에서는 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[0058] 해섬에 앞서 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도(保水度)를 낮추고, 결정화도(結晶化度)를 높일 수 있으며, 또한 균질성을 높일 수 있다. 이 점에서, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도가 낮으면 탈수되기 쉬워져, 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 향상된다.

[0059] 원료 펄프를 효소 처리나 산 처리, 산화 처리하면, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 비정(非晶) 영역이 분해된다. 그 결과, 해섬의 에너지를 저감할 수 있으며, 셀룰로오스 섬유의 균일성이나 분산성을 향상시

킬 수 있다. 단, 전처리는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 종횡비(aspect ratio)를 저하시키기 때문에, 수지의 보강재로서 사용하는 경우에는 과도한 전처리는 피하는 것이 바람직하다.

[0060] 원료 펄프의 해섬은 예를 들면, 비터, 고압 호모지나이저, 고압 균질화 장치 등의 호모지나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 맷돌식 마찰기, 단축(單軸) 혼련기, 다축 혼련기, 니더 리파이너, 제트밀(jet mill) 등을 사용하여 원료 펄프를 고해(叩解)함으로써 실시할 수 있다. 단, 리파이너나 제트밀을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0061] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이 평균)는, 바람직하게는 0.02~2.0㎜, 보다 바람직하게는 0.05~1.5㎜, 특히 바람직하게는 0.1~1.0㎜이다. 평균 섬유 길이가 0.02㎜를 하회하면, 섬유들의 3차원 네트워크를 형성할 수 없어, 수지의 보강 효과가 저하될 우려가 있다. 한편, 평균 섬유 길이가 2.0㎜를 상회하면, 원료 펄프와 다름 없는 길이이기 때문에 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다.

[0062] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정할 수 있다.

[0063] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 길이는 0.2㎜ 이하의 비율이 바람직하게는 20% 이상, 보다 바람직하게는 40% 이상, 특히 바람직하게는 60% 이상이다. 상기 비율이 20%를 하회하면, 수지의 보강 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 길이는 0.2㎜ 이하의 비율의 상한이 없고, 전부 0.2㎜ 이하이어도 된다.

[0064] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 종횡비는 바람직하게는 2~15,000, 보다 바람직하게는 10~10,000이다. 종횡비가 2를 하회하면, 3차원 네트워크를 구축할 수 없기 때문에 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 종횡비가 15,000을 상회하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 뒤얽힘이 높아져, 수지 중에서의 분산이 불충분해질 우려가 있다.

[0065] 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 상회하면 물과의 접촉 면적이 지나치게 넓어지기 때문에, 가령 평균 섬유 폭이 0.1㎛ 이상에 머무르는 범위에서 해섬할 수 있었다고 해도 탈수가 곤란해질 가능성이 있다. 한편, 피브릴화율이 1.0%를 하회하면, 피브릴끼리의 수소 결합이 적어, 강고한 3차원 네트워크를 형성할 수 없게 될 우려가 있다.

[0066] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 55% 이상, 특히 바람직하게는 60% 이상이다. 결정화도가 50%를 하회하면, 펄프나 셀룰로오스 나노파이버와의 혼합성은 향상되긴 하지만, 섬유 자체의 강도가 저하되기 때문에 수지의 강도를 향상시킬 수 없게 될 우려가 있다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 90% 이하, 특히 바람직하게는 85% 이하이다. 결정화도가 95%를 상회하면, 분자 내의 강고한 수소 결합 비율이 많아지고, 섬유 자체가 강직해지며, 분산성이 떨어지게 된다.

[0067] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 미세화 처리로 임의로 조정 가능하다.

[0068] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도는 바람직하게는 2cps 이상, 보다 바람직하게는 4cps 이상이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도가 2cps를 하회하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 억제하는 것이 곤란해질 우려가 있다.

[0069] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 여수도는 바람직하게는 500㎖ 이하, 보다 바람직하게는 300㎖ 이하, 특히 바람직하게는 100㎖ 이하이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 여수도가 500㎖를 상회하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 지름이 10㎛를 초과하여 수지의 강도 향상 효과가 충분하게 얻어지지 않게 될 우려가 있다.

[0070] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 제타전위는 바람직하게는 -150~20㎷, 보다 바람직하게는 -100~0㎷, 특히 바람직하게는 -80~-10㎷이다. 제타전위가 -150㎷를 하회하면, 수지와의 상용성이 현저하게 저하되어 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 제타전위가 20㎷를 상회하면, 분산 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0071] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도는 바람직하게는 80~400%, 보다 바람직하게는 90~350%, 특히 바람직하게는 100~300%이다. 보수도가 80%를 하회하면, 원료 펄프와 다름 없기 때문에 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 보수도가 400%를 상회하면, 탈수성이 떨어지는 경향이 있고, 또한 응집되기 쉬워진다. 이 점에서, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도는 상기 섬유의 하이드록시기가 카바메이트기로 치환되어 있음으로써, 보다 낮게

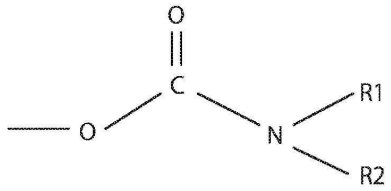
할 수 있고, 탈수성이나 건조성을 높일 수 있다.

[0072] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정 가능하다.

[0073] 셀룰로오스 섬유 중에서의 마이크로 섬유 셀룰로오스의 함유율은 바람직하게는 60~100질량%, 보다 바람직하게는 70~99질량%, 특히 바람직하게는 80~98질량%이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 함유율이 60질량%를 하회하면, 충분한 보강 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 함유율이 60질량%를 하회하면, 상대적으로 펄프나 셀룰로오스 나노파이버의 함유율이 증가하게 되고, 마이크로 섬유 셀룰로오스를 함유하는 것에 따른 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0074] 마이크로 섬유 셀룰로오스는 예를 들면, 후술할 방법에 의해 카바메이트기를 가지는 것으로 한다. 즉, 마이크로 섬유 셀룰로오스에 카바메이트(카바민산의 에스테르)가 도입된 상태로 한다. 카바메이트기는 -O-CO-NH-로 나타내는 기이며, 예를 들면, $-O-CO-NH_2$, -O-CONHR, $-O-CO-NR_2$ 등으로 나타내는 기이다. 즉, 카바메이트기는 하기의 구조식(1)로 나타낼 수 있다.

[0075] [화학식 1]



[0076]

[0077] 여기서 R은 각각 독립적으로 포화 직쇄상 탄화수소기, 포화 분기쇄상 탄화수소기, 포화 환상 탄화수소기, 불포화 직쇄상 탄화수소기, 불포화 분기쇄상 탄화수소기, 방향족기, 및 이들의 유도기 중 적어도 어느 하나이다.

[0078] 포화 직쇄상 탄화수소기로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 수 1~10의 직쇄상 알킬기를 들 수 있다.

[0079] 포화 분기쇄상 탄화수소기로는 예를 들면, 이소프로필기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 탄소 수 3~10의 분기쇄상 알킬기를 들 수 있다.

[0080] 포화 환상 탄화수소기로는 예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기 등의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0081] 불포화 직쇄상 탄화수소기로는 예를 들면, 에테닐기, 프로펜-1-일기, 프로펜-3-일기 등의 탄소 수 2~10의 직쇄상 알케닐기, 에티닐기, 프로핀-1-일기, 프로핀-3-일기 등의 탄소 수 2~10의 직쇄상 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0082] 불포화 분기쇄상 탄화수소기로는 예를 들면, 프로펜-2-일기, 부텐-2-일기, 부텐-3-일기 등의 탄소 수 3~10의 분기쇄상 알케닐기, 부틴-3-일기 등의 탄소 수 4~10의 분기쇄상 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0083] 방향족기로는 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0084] 유도기로는 상기 포화 직쇄상 탄화수소기, 포화 분기쇄상 탄화수소기, 포화 환상 탄화수소기, 불포화 직쇄상 탄화수소기, 불포화 분기쇄상 탄화수소기 및 방향족기가 가지는 1 또는 복수의 수소 원자가 치환기(예를 들면, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자 등.)로 치환된 기를 들 수 있다.

[0085] 카바메이트기를 가지는(카바메이트가 도입된) 마이크로 섬유 셀룰로오스에서는 극성이 높은 하이드록시기의 일부 또는 전부가 상대적으로 극성이 낮은 카바메이트기로 치환되어 있다. 따라서, 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 친수성이 낮아, 극성이 낮은 수지 등과의 친화성이 높다. 그 결과, 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스는 수지와의 균일 분산성이 뛰어나다. 또한, 상기 마이크로 섬유 셀룰로오스의 슬러리는 점성이 낮고, 핸들링성이 좋다.

[0086] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 하이드록시기에 대한 카바메이트기의 치환도의 하한은 바람직하게는 0.05, 보다 바람직하게는 0.1, 특히 바람직하게는 0.2이다. 치환도를 0.05 이상으로 하면, 카바메이트를 도입한 효과가 확실하게 발휘된다. 한편, 치환도의 상한은 바람직하게는 1, 보다 바람직하게는 0.5, 특히 바람직하게는 0.4이다.

이 점에서, 치환도가 높은 마이크로 섬유 셀룰로오스는 고가라는 문제가 있다.

[0087] 한편, 셀룰로오스는 무수글루코오스를 구조 단위로 하는 중합체이며, 1구조 단위당 3개의 하이드록시기를 가진다. 따라서, 모든 하이드록시기가 카바메이트기로 치환되면, 치환도는 3이 된다.

[0088] <카바메이트화>

[0089] 마이크로 섬유 셀룰로오스(해섬 전에 카바메이트화하는 경우는 셀룰로오스 원료.)에 카바메이트를 도입하는(카바메이트화) 점에 대해서는 셀룰로오스 원료를 카바메이트화한 후에 미세화하는 방법과, 셀룰로오스 원료를 미세화한 후에 카바메이트화하는 방법이 있다. 이 점에 대해서는, 본 명세서에서는 먼저 셀룰로오스 원료의 해섬에 대해 설명하고, 그 후에 카바메이트화(변성)에 대해 설명하고 있다. 그러나 해섬 및 카바메이트화는 어느 쪽이나 먼저 실시할 수 있다. 단, 먼저 카바메이트화를 실시하고, 그 후에 해섬을 하는 쪽이 바람직하다. 해섬하기 전의 셀룰로오스 원료는 탈수 효율이 높고, 또한 카바메이트화에 따른 가열에 의해 셀룰로오스 원료가 해섬되기 쉬운 상태가 되기 때문이다.

[0090] 마이크로 섬유 셀룰로오스를 카바메이트화하는 공정은 예를 들면, 혼합 공정, 제거 공정, 및 가열 공정으로 주로 구분할 수 있다. 한편, 혼합 공정 및 제거 공정은 합쳐서 가열 공정에 제공되는 혼합물을 조제하는 조제 공정이라고 할 수도 있다.

[0091] 혼합 공정에서는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 요소(尿素) 또는 요소의 유도체(이하, 단순히 "요소 등"이라고도 함.)를 분산매 중에서 혼합한다.

[0092] 요소나 요소의 유도체로는 예를 들면, 요소, 티오요소, 뷰렛, 페닐요소, 벤질요소, 디메틸요소, 디에틸요소, 테트라메틸요소, 요소의 수소 원자를 알킬기로 치환한 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 요소 또는 요소의 유도체는 각각을 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다. 단, 요소를 사용하는 것이 바람직하다.

[0093] 셀룰로오스 원료 등에 대한 요소 등의 혼합 질량비(요소 등/셀룰로오스 원료)의 하한은 바람직하게는 10/100, 보다 바람직하게는 20/100이다. 한편, 상한은 바람직하게는 300/100, 보다 바람직하게는 200/100이다. 혼합 질량비를 10/100 이상으로 함으로써, 카바메이트화의 효율이 향상된다. 한편, 혼합 질량비가 300/100을 상회해도, 카바메이트화는 한계점에 이른다.

[0094] 분산매는 통상, 물이다. 단, 알코올, 에테르 등의 다른 분산매나, 물과 다른 분산매의 혼합물을 사용해도 된다.

[0095] 혼합 공정에서는 예를 들면, 물에 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 요소 등을 첨가해도 되고, 요소 등의 수용액에 마이크로 섬유 셀룰로오스를 첨가해도 되며, 마이크로 섬유 셀룰로오스를 포함하는 슬러리에 요소 등을 첨가해도 된다. 또한, 균일하게 혼합하기 위해, 첨가 후에 교반해도 된다. 더욱이, 마이크로 섬유 셀룰로오스와 요소 등을 포함하는 분산액에는 기타 성분이 포함되어 있어도 된다.

[0096] 제거 공정에서는 혼합 공정에서 얻어진 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 요소 등을 포함하는 분산액으로부터 분산매를 제거한다. 분산매를 제거함으로써, 이에 이어지는 가열 공정에서 효율적으로 요소 등을 반응시킬 수 있다.

[0097] 분산매의 제거는 가열에 의해 분산매를 휘발시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의하면, 요소 등의 성분을 남긴 채 분산매만을 효율적으로 제거할 수 있다.

[0098] 제거 공정에서의 가열 온도의 하한은, 분산매가 물인 경우는 바람직하게는 50℃, 보다 바람직하게는 70℃, 특히 바람직하게는 90℃이다. 가열 온도를 50℃ 이상으로 함으로써 효율적으로 분산매를 휘발시킬(제거할) 수 있다. 한편, 가열 온도의 상한은 바람직하게는 120℃, 보다 바람직하게는 100℃이다. 가열 온도가 120℃를 상회하면, 분산매와 요소가 반응하고, 요소가 단독 분해될 우려가 있다.

[0099] 제거 공정에서의 가열 시간은 분산액의 고형분 농도 등에 따라 적절히 조절할 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, 6~24시간이다.

[0100] 제거 공정에 이어지는 가열 공정에서는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 요소 등의 혼합물을 가열 처리한다. 이 가열 공정에서 마이크로 섬유 셀룰로오스의 하이드록시기의 일부 또는 전부가 요소 등과 반응하여 카바메이트기로 치환된다. 보다 상세하게는 요소 등이 가열되면 하기의 반응식(1)에 나타내는 바와 같이 이소시안산 및 암모니아로 분해된다. 그리고 이소시안산은 반응성이 매우 높아, 예를 들면, 하기의 반응식(2)에 나타내는 바와 같이 셀룰로오스의 수산기를 카바메이트기로 변성한다.

[0101] $NH_2-CO-NH_2 \rightarrow H-N=C=O + NH_3$ … (1)

[0102] $Cell\text{-}OH + H\text{-}N=C=O \rightarrow Cell\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH_2$ … (2)

[0103] 가열 공정에서의 가열 온도의 하한은 바람직하게는 120℃, 보다 바람직하게는 130℃, 특히 바람직하게는 요소의 융점(약 134℃) 이상, 더 바람직하게는 140℃, 가장 바람직하게는 150℃이다. 가열 온도를 120℃ 이상으로 함으로써, 카바메이트화가 효율적으로 실시된다. 가열 온도의 상한은 바람직하게는 200℃, 보다 바람직하게는 180℃, 특히 바람직하게는 170℃이다. 가열 온도가 200℃를 상회하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스가 분해되어, 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다.

[0104] 가열 공정에서의 가열 시간의 하한은 바람직하게는 1분, 보다 바람직하게는 5분, 특히 바람직하게는 30분, 더 바람직하게는 1시간, 가장 바람직하게는 2시간이다. 가열 시간을 1분 이상으로 함으로써, 카바메이트화의 반응을 확실하게 실시할 수 있다. 한편, 가열 시간의 상한은 바람직하게는 15시간, 보다 바람직하게는 10시간이다. 가열 시간이 15시간을 상회하면 경제적이지 않아, 15시간으로 충분히 카바메이트화를 실시할 수 있다.

[0105] 이상의 가열 처리는 산성하에서 실시하는 것이 바람직하다. 산성하에서 실시함으로써 카바메이트화가 보다 확실하게 진행된다. 가열 공정에서의 혼합물의 pH의 상한은 바람직하게는 6, 보다 바람직하게는 5, 특히 바람직하게는 4이다. 한편, pH의 하한은 바람직하게는 1, 보다 바람직하게는 2, 특히 바람직하게는 3이다. 이 pH의 조정은 혼합물에 산성 화합물(예를 들면, 아세트산, 구연산 등.)이나 알카리성 화합물(예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼슘 등.)을 첨가하는 것 등에 의해 실시할 수 있다.

[0106] 가열 공정에서 가열하는 장치로는 예를 들면, 열풍 건조기, 초지기, 드라이 펄프 머신 등을 사용할 수 있다.

[0107] 가열 처리 후의 혼합물은 세정해도 된다. 이 세정은 물 등으로 실시하면 된다. 이 세정에 의해 미반응으로 잔류하고 있는 요소 등을 제거할 수 있다.

[0108] (셀룰로오스 나노파이버)

[0109] 본 형태에서는 섬유상 셀룰로오스로서 마이크로 섬유 셀룰로오스와 함께 셀룰로오스 나노파이버를 포함할 수 있다. 셀룰로오스 나노파이버는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 마찬가지로 미세섬유이며, 수지의 강도 향상에 있어 마이크로 섬유 셀룰로오스를 보완하는 역할을 가진다. 단, 가능하면 미세섬유로서 셀룰로오스 나노파이버를 포함하지 않고 마이크로 섬유 셀룰로오스만에 의한 편이 바람직하지만, 만약 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 경우는 이하의 셀룰로오스 나노파이버를 추장한다.

[0110] 우선, 셀룰로오스 나노파이버는 원료 펄프(셀룰로오스 원료)를 해섬(미세화)함으로써 얻을 수 있다. 원료 펄프로는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 동일한 것을 사용할 수 있고, 마이크로 섬유 셀룰로오스와 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0111] 셀룰로오스 나노파이버의 원료 펄프는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 경우와 마찬가지의 방법으로 전처리나 해섬을 할 수 있다. 단, 해섬의 정도는 다르고, 예를 들면, 평균 섬유 지름이 0.1㎛를 하회하도록 실시할 필요가 있다. 이하, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 경우와 다른 점을 중심으로 설명한다.

[0112] 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 지름(평균 섬유 폭. 단섬유의 직경 평균.)은 바람직하게는 4~100㎚, 보다 바람직하게는 10~80㎚이다. 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 지름이 4㎚를 하회하면, 탈수성이 악화될 우려가 있다. 또한, 셀룰로오스 나노파이버를 분산제와 혼합하는 본 형태에서는 분산제가 셀룰로오스 나노파이버를 충분히 덮지 않게 되어(에 충분히 달라 붙지 않게 되어), 분산성이 충분히 향상되지 않을 우려가 있다. 한편, 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 지름이 100㎚를 상회하면, 셀룰로오스 나노파이버라고는 할 수 없게 된다.

[0113] 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 지름은 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다.

[0114] 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이)는 바람직하게는 0.1~1,000㎛, 보다 바람직하게는 0.5~500㎛이다. 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 길이가 0.1㎛를 하회하면, 셀룰로오스 나노파이버들의 3차원 네트워크를 구축할 수 없어, 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 길이가 1,000㎛를 상회하면, 섬유들이 얽히기 쉬워져, 분산성이 충분히 향상되지 않을 우려가 있다.

[0115] 셀룰로오스 나노파이버의 평균 섬유 길이는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다.

[0116] 셀룰로오스 나노파이버의 보수도는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다.

[0117] 셀룰로오스 나노파이버의 결정화도는 바람직하게는 95~50%, 보다 바람직하게는 90~60%이다. 셀룰로오스 나노파이버의 결정화도가 이상의 범위 내이면 수지의 강도를 확실하게 향상시킬 수 있다.

[0118] 결정화도는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정할 수 있다.

[0119] 셀룰로오스 나노파이버의 펄프 점도는 바람직하게는 1.0cps 이상, 보다 바람직하게는 2.0cps 이상이다. 펄프 점도는 셀룰로오스를 구리에틸렌디아민액에 용해시킨 후의 용해액의 점도이며, 펄프 점도가 클수록 셀룰로오스의 중합도가 큰 것을 나타내고 있다. 펄프 점도가 1.0cps 이상이면, 슬러리에 탈수성을 부여하면서 수지와 혼련할 때에 셀룰로오스 나노파이버의 분해를 억제할 수 있어, 충분한 보강 효과를 얻을 수 있다.

[0120] 해섬하여 얻어진 셀룰로오스 나노파이버는 필요에 따라, 다른 셀룰로오스 섬유와 혼합하기에 앞서 수계 매체 중에 분산하여 분산액으로 해둘 수 있다. 수계 매체는 전량이 물인 것이 특히 바람직하다(수용액). 단, 수계 매체는 일부가 물과 상용성을 가지는 다른 액체이어도 된다. 다른 액체로는 예를 들면, 탄소 수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.

[0121] 셀룰로오스 나노파이버의 분산액(농도 1%)의 B형 점도는 바람직하게는 10~2,000cp, 보다 바람직하게는 30~1,500cp이다. 분산액의 B형 점도를 이상의 범위 내로 하면, 다른 셀룰로오스 섬유와의 혼합이 용이해지고, 또한 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 향상된다.

[0122] 셀룰로오스 섬유 중에서의 셀룰로오스 나노파이버의 함유율은 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하이다. 셀룰로오스 나노파이버의 함유율이 40질량%를 초과하면, 셀룰로오스 나노파이버들의 응집이 강하고, 수지 중에서 분산하지 못하여, 보강 효과가 충분해지지 않을 우려가 있다. 한편, 전술한 바와 같이 셀룰로오스 나노파이버는 배합하지 않는 것이, 즉 함유율 0질량%인 것이 가장 바람직하다.

[0123] 셀룰로오스 나노파이버는 필요에 따라 마이크로 섬유 셀룰로오스와 마찬가지의 방법에 따르는 것 등을 하여 카바메이트화할 수 있다. 단, 셀룰로오스 나노파이버의 카바메이트화는 통상 곤란하다.

[0124] (펄프)

[0125] 섬유상 셀룰로오스에는 마이크로 섬유 셀룰로오스에 추가로 펄프를 포함시킬 수 있다. 펄프는 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성을 대폭적으로 향상시키는 역할을 가진다. 단, 펄프는 함유율을 소정의 범위 내(하기)로 하는 것이 바람직하다.

[0126] 셀룰로오스 섬유 중에서의 펄프의 함유율은 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하이다. 펄프의 함유율이 40질량%를 상회하면, 결과적으로 마이크로 섬유 셀룰로오스의 함유율이 줄어들기 때문에, 수지의 강도가 담보되지 않을 우려가 있다. 한편, 펄프에 대해서도 셀룰로오스 나노파이버의 경우와 마찬가지로 배합하지 않는 것이, 즉 함유율 0질량%인 것이 가장 바람직하다.

[0127] 펄프로는 마이크로 섬유 셀룰로오스 등의 원료 펄프와 마찬가지의 것을 사용할 수 있고, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료 펄프와 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 펄프로서 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료 펄프와 동일한 것을 사용하면, 셀룰로오스 섬유의 친화성이 향상되고, 그 결과 셀룰로오스 섬유 슬러리의 균질성이 향상된다.

[0128] (슬러리)

[0129] 미세섬유를 포함하는 섬유상 셀룰로오스는 필요에 따라, 수계 매체 중에 분산하여 분산액(슬러리)으로 한다. 수계 매체는 전량이 물인 것이 특히 바람직하지만, 일부가 물과 상용성을 가지는 다른 액체인 수계 매체도 사용할 수 있다. 다른 액체로는 탄소 수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.

[0130] 슬러리의 고형분 농도는 바람직하게는 0.1~10.0질량%, 보다 바람직하게는 0.5~5.0질량%이다. 고형분 농도가 0.1질량%를 하회하면, 탈수나 건조할 때 과대한 에너지가 필요하게 될 우려가 있다. 한편, 고형분 농도가 10.0질량%를 상회하면, 슬러리 자체의 유동성이 저하되어 분산제를 균일하게 혼합할 수 없게 될 우려가 있다.

[0131] (산 변성 수지)

[0132] 산 변성 수지는 그의 산기가 카바메이트기의 일부 또는 전부와 이온 결합한다. 이 이온 결합에 의해, 수지의 보강 효과가 향상된다.

[0133] 산 변성 수지로는 예를 들면, 산 변성 폴리올레핀 수지, 산 변성 에폭시 수지, 산 변성 스티렌계 엘라스토머 수지 등을 사용할 수 있다. 단, 산 변성 폴리올레핀 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 산 변성 폴리올레핀 수지

는 불포화 카르복실산 성분과 폴리올레핀 성분의 공중합체이다.

[0134] 폴리올레핀 성분으로는 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌 등의 알켄의 중합체 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 적합하게는 프로필렌의 중합체인 폴리프로필렌 수지를 사용하는 것이 바람직하다

[0135] 불포화 카르복실산 성분으로는 예를 들면, 무수말레산류, 무수프탈산류, 무수이타콘산류, 무수시트라콘산류, 무수구연산류 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 적합하게는 무수말레산류를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0136] 산 변성 수지의 혼합량은 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~1,000질량부, 보다 바람직하게는 1~500질량부, 특히 바람직하게는 10~200질량부이다. 특히 산 변성 수지가 무수말레산 변성 폴리프로필렌 수지인 경우는 바람직하게는 1~200질량부, 보다 바람직하게는 10~100질량부이다. 산성 변성 수지의 혼합량이 0.1질량부를 하회하면 강도의 향상이 충분하지 않다. 한편, 혼합량이 1,000질량부를 상회하면 과잉이 되어 강도가 저하되는 경향이 된다.

[0137] 무수말레산 변성 폴리프로필렌의 중량평균 분자량은 예를 들면 1,000~100,000, 바람직하게는 3,000~50,000이다.

[0138] 또한, 무수말레산 변성 폴리프로필렌의 산가는 0.5mgKOH/g 이상, 100mgKOH/g 이하가 바람직하고, 1mgKOH/g 이상, 50mgKOH/g 이하가 보다 바람직하다.

[0139] (분산제)

[0140] 마이크로 섬유 셀룰로오스 등을 포함하는 섬유상 셀룰로오스는 분산제와 혼합하면 보다 바람직한 것이 된다. 분산제로는 방향족류에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물, 지방족류에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물이 바람직하다.

[0141] 방향족류에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물로는 예를 들면, 아닐린류, 톨루이디엔류, 트리메틸아닐린류, 아니시딘류, 티라민류, 히스타민류, 트립타민류, 페놀류, 디부틸하이드록시톨루엔류, 비스페놀A류, 크레졸류, 오이게놀류, 몰식자산류, 구아야콜류, 피크린산류, 페놀프탈레인류, 세로토닌류, 도파민류, 아드레날린류, 노르아드레날린류, 티몰류, 티로신류, 살리실산류, 살리실산메틸류, 아니스알코올류, 살리실알코올류, 시나필알코올류, 디페니돌류, 디페닐메탄올류, 신나밀알코올류, 스코폴라민류, 트립토폴류, 바닐릴알코올류, 3-페닐-1-프로판올류, 페네틸알코올류, 페녹시에탄올류, 베라트릴알코올류, 벤질알코올류, 벤조인류, 만델산류, 만델로니트릴류, 안식향산류, 프탈산류, 이소프탈산류, 테레프탈산류, 멜리트산류, 신남산류 등을 들 수 있다.

[0142] 또한, 지방족류에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물로는 예를 들면, 카프릴알코올류, 2-에틸헥사놀류, 펠라르곤알코올류, 카푸린알코올류, 운데실알코올류, 라우릴알코올류, 트리데실알코올류, 미리스틸알코올류, 펜타데실알코올류, 세탄올류, 스테아릴알코올류, 엘라이딜알코올류, 올레일알코올류, 리놀레일알코올류, 메틸아민류, 디메틸아민류, 트리메틸아민류, 에틸아민류, 디에틸아민류, 에틸렌디아민류, 트리에탄올아민류, N,N-디이소프로필에틸아민류, 테트라메틸에틸렌디아민류, 헥사메틸렌디아민류, 스페르미딘류, 스페르민류, 아만타딘류, 포름산류, 아세트산류, 프로피온산류, 부티르산류, 길초산류, 카프론산류, 에난트산류, 카프릴산류, 펠라르곤산류, 카프린산류, 라우린산류, 미리스틴산류, 팔미트산류, 마르가린산류, 스테아르산류, 올레산류, 리놀산류, 리놀렌산류, 아라키돈산류, 에이코사펜타엔산류, 도코사헥사엔산류, 소르브산류 등을 들 수 있다.

[0143] 이상의 분산제는 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수소 결합을 저해한다. 따라서, 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 혼련 시에 마이크로 섬유 셀룰로오스가 수지 중에서 확실하게 분산(재분산)되도록 된다. 또한, 이상의 분산제는 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 상용성을 향상시키는 역할도 가진다. 이 점에서 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수지 중에서의 분산성이 향상된다.

[0144] 한편, 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 혼련 시에 별도로 상용제(약제)를 첨가하는 것도 생각할 수 있는데, 이 단계에서 약제를 첨가하는 것 보다도 미리 섬유상 셀룰로오스와 분산제(약제)를 혼합하는 편이, 섬유상 셀룰로오스에 대한 약제의 달라 붙음이 균일해져, 수지와의 상용성 향상 효과가 높아진다.

[0145] 또한, 예를 들면, 폴리프로필렌은 융점이 160℃이며, 따라서 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 혼련은 180℃ 정도에서 실시한다. 그런데, 이 상태에서 분산제(액)를 첨가하면 한순간에 건조되어 버린다. 따라서, 융점이 낮은 수지를 사용하여 마스터 배치(마이크로 섬유 셀룰로오스의 농도가 진한 복합 수지)를 제작하고, 그 후에 통상의 수지로 농도를 낮추는 방법이 존재한다. 그러나 융점이 낮은 수지는 일반적으로 강도가 낮다. 따라서, 상기 방

법에 의하면, 복합 수지의 강도가 낮아질 우려가 있다.

[0146] 분산제의 혼합량은 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~1,000질량부, 보다 바람직하게는 1~500질량부, 특히 바람직하게는 10~200질량부이다. 분산제의 혼합량이 0.1질량부를 하회하면, 강도의 향상이 충분하지 않다고 여겨질 우려가 있다. 한편, 혼합량이 1,000질량부를 상회하면, 과잉이 되어 강도가 저하되는 경향이 된다.

[0147] 이 점에서, 전술한 산 변성 수지는 산기와 마이크로 섬유 셀룰로오스의 카바메이트기가 이온 결합함으로써 상용성을 향상시키고 보강 효과를 높이기 위한 것이며, 분자량이 크기 때문에 수지와도 섞이기 쉬워, 강도 향상에 기여하고 있다고 생각할 수 있다. 한편, 상기 분산제는 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수산기들 사이에 개재되어 응집을 막고, 그로써 수지 중에서의 분산성을 향상시키는 것이며, 또한 분자량이 산 변성 수지에 비해 작기 때문에 산 변성 수지가 파고들 수 없는 것 같은 마이크로 섬유 셀룰로오스간의 좁은 공간에 들어갈 수 있고, 분산성을 향상시켜 강도를 향상시키는 역할을 다한다. 이상과 같은 관점에서, 상기 산 변성 수지의 분자량은 분산제의 분자량의 2~2,000배, 바람직하게는 5~1,000배이면 적합하다.

[0148] 이 점을 보다 상세하게 설명하면, 수지 분말은 물리적으로 마이크로 섬유 셀룰로오스들 사이에 개재됨으로써 수소 결합을 저해하고, 그로써 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성을 향상시킨다. 이에 반해, 산 변성 수지는 산기와 마이크로 섬유 셀룰로오스의 카바메이트기를 이온 결합함으로써 상용성을 향상시키고, 그로써 보강 효가를 높인다. 이 점에서, 분산제가 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수소 결합을 저해하는 점은 동일하나, 수지 분말은 마이크로 오더이기 때문에, 물리적으로 개재하여 수소 결합을 억제한다. 따라서, 분산성이 분산제에 비교해 낮긴 하지만, 수지 분말 자신이 용융되어 매트릭스가 되기 때문에 물성 저하에 기여하지 않는다. 한편, 분산제는 분자 수준이며, 극히 작기 때문에 마이크로 섬유 셀룰로오스를 덮도록 하여 수소 결합을 저해하고, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성을 향상시키는 효과는 높다. 그러나 수지 중에 남아 물성 저하로 작용할 가능성이 있다.

[0149] (제조 방법)

[0150] 섬유상 셀룰로오스 및 산 변성 수지, 분산제 등의 혼합물은 수지와 혼련하기에 앞서 건조 및 분쇄하여 분상물로 할 수 있다. 이 형태에 의하면, 수지와의 혼련 시에 섬유상 셀룰로오스를 건조시킬 필요가 없어, 열 효율이 좋다. 또한, 혼합물에 분산제가 혼합되어 있는 경우는 상기 혼합물을 건조했다고 해도 마이크로 섬유 셀룰로오스 등의 미세섬유가 재분산되지 않게 될 우려가 낮다.

[0151] 혼합물은 필요에 따라 건조하기에 앞서 탈수하여 탈수물로 한다. 이 탈수는 예를 들면, 벨트 프레스, 스크류 프레스, 필터 프레스, 트윈 롤, 트윈 와이어 포머, 밸브리스 필터, 센터디스크 필터, 막 처리, 원심 분리기 등의 탈수 장치 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택 사용하여 실시할 수 있다.

[0152] 혼합물의 건조는 예를 들면, 로터리 킬른 건조, 원판식 건조, 기류식 건조, 매체유동 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 선택 사용하여 실시할 수 있다.

[0153] 건조한 혼합물(건조물)은 분쇄시켜 분상물로 만든다. 건조물의 분쇄는 예를 들면, 비드밀, 니더, 디스퍼, 트위스트밀, 커트밀, 해머밀 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택 사용하여 실시할 수 있다.

[0154] 분상물의 평균 입자경은 바람직하게는 1~10,000㎛, 보다 바람직하게는 10~5,000㎛, 특히 바람직하게는 100~1,000㎛이다. 분상물의 평균 입자경이 10,000㎛를 상회하면, 수지와의 혼련성이 뒤떨어지는 것이 될 우려가 있다. 한편, 분상물의 평균 입자경이 1㎛를 하회하는 것으로 하기 위해서는 큰 에너지가 필요지기 때문에 경제적이지 않다.

[0155] 분상물의 평균 입자경의 제어는 분쇄의 정도를 제어하는 것 외에, 필터, 사이클론 등의 분급 장치를 사용한 분급에 의할 수 있다.

[0156] 혼합물(분상물)의 부피비중은 바람직하게는 0.03~1.0, 보다 바람직하게는 0.04~0.9, 특히 바람직하게는 0.05~0.8이다. 부피비중이 1.0을 초과한다는 것은 섬유상 셀룰로오스끼리의 수소 결합이 보다 강고하고, 수지 중에서 분산시키는 것은 용이하지 않게 되는 것을 의미한다. 한편, 부피비중이 0.03을 하회하는 것으로 하는 것은 이송 비용의 면에서 불리하다.

[0157] 부피비중은 JIS K7365에 준하여 측정한 값이다.

[0158] 혼합물(분상물)의 수분율은 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하, 특히 바람직하게는 10% 이하이다. 수분율이 50%를 상회하면, 수지와 혼련할 때의 에너지가 방대해져 경제적이지 않다.

[0159] 수분율은 정온 건조기를 이용하여, 시료를 105℃에서 6시간 이상 유지하고 질량의 변동이 인정되지 않게 된 시점의 질량을 건조 후 질량으로 하여, 하기 식으로 산출한 값이다.

[0160] 섬유 수분율(%) = [(건조 전 질량-건조 후 질량)÷건조 전 질량]×100

[0161] 탈수·건조한 마이크로 섬유 셀룰로오스에는 수지가 포함되어 있어도 된다. 수지가 포함되어 있으면 탈수·건조한 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수소 결합이 저해되고, 혼련 시의 수지 중에서의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0162] 탈수·건조한 마이크로 섬유 셀룰로오스에 포함되는 수지의 형태로는 예를 들면, 분말상, 펠릿 형상, 시트 형상 등을 들 수 있다. 단, 분말상(분말 수지)이 바람직하다.

[0163] 분말상으로 하는 경우, 탈수·건조한 마이크로 섬유 셀룰로오스에 포함되는 수지 분말의 평균 입자경은 1~10,000㎛가 바람직하고, 10~5,000㎛가 보다 바람직하며, 100~1,000㎛가 특히 바람직하다. 평균 입자경이 10,000㎛를 초과하면, 입자경이 크기 때문에 혼련 장치 내에 들어가지 않을 우려가 있다. 한편, 평균 입자경이 1㎛ 미만이면, 미세하기 때문에 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 수소 결합을 저해할 수 없을 우려가 있다. 한편, 여기서 사용하는 분말 수지 등의 수지는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 혼련하는 수지(주원료로서의 수지)와 동종이어도 되고 이종이어도 되는데, 동종인 편이 바람직하다.

[0164] 평균 입자경 1~10,000㎛의 수지 분말은 탈수·건조 전의 수계 분산 상태에서 혼합하는 것이 바람직하다. 수계 분산 상태에서 혼합함으로써, 수지 분말을 마이크로 섬유 셀룰로오스 사이로 균일하게 분산시킬 수 있고, 혼련 후의 복합 수지 중에 마이크로 섬유 셀룰로오스를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 강도 물성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0165] 이상과 같이 하여 얻은 분상물(수지의 보강재)은 수지와 혼련하고, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻는다. 이 혼련은 예를 들면, 펠릿 형상의 수지와 분상물을 서로 섞는 방법에 의한 것 외에, 수지를 우선 용융하고, 이 용융물 중에 분상물을 첨가하는 방법에 의할 수도 있다. 한편, 산 변성 수지나 분산제 등은 이 단계에서 첨가할 수도 있다.

[0166] 혼련 처리에는 예를 들면, 단축 또는 2축 이상의 다축 혼련기, 믹싱 롤, 니더, 롤 밀, 반바리 믹서, 스크류 프레스, 디스포저 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그들 중에서 2축 이상의 다축 혼련기를 사용하는 것이 바람직하다. 2축 이상의 다축 혼련기를 2대 이상, 병렬 또는 직렬로 하여 사용해도 된다.

[0167] 또한, 2축 이상의 다축 혼련기의 스크류의 둘레 속도는 0.2~200m/분이 바람직하고, 0.5~150m/분이 더 바람직하며, 1~100m/분이 특히 바람직하다. 둘레 속도가 0.2m/분 미만인 경우는 수지 중에 마이크로 섬유 셀룰로오스를 잘 분산시킬 수 없을 우려가 있다. 한편, 둘레 속도가 200m/분을 초과하는 경우, 마이크로 섬유 셀룰로오스에 대한 전단력이 과다해져, 보강 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0168] 본 형태에서 사용되는 혼련기의 스크류 지름과 혼련부의 길이의 비는 15~60이 바람직하다. 비가 15 미만인 경우는 혼련부가 짧아, 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지를 섞을 수 없을 우려가 있다. 한편, 비가 60을 초과하는 경우는 혼련부가 지나치게 길기 때문에, 마이크로 섬유 셀룰로오스에 대한 전단적 부하가 높아져 보강 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0169] 혼련 처리의 온도는 수지의 유리 전이점 이상이며, 수지의 종류에 따라 다르나, 80~280℃로 하는 것이 바람직하고, 90~260℃로 하는 것이 보다 바람직하며, 100~240℃로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0170] 수지로는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 중 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0171] 열가소성 수지로는 예를 들면, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 등의 폴리올레핀, 지방족 폴리에스테르 수지나 방향족 폴리에스테르 수지 등의 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트 등의 폴리아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아세탈 수지 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0172] 단, 폴리올레핀 및 폴리에스테르 수지 중 적어도 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀으로는 폴리프로필렌을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱이, 폴리에스테르 수지로는 지방족 폴리에스테르 수지로서, 예를 들면, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 등을 예시할 수 있고, 방향족 폴리에스테르 수지로서, 예를 들면, 폴리

에틸렌테레프탈레이트 등을 예시할 수 있는데, 생분해성을 가지는 폴리에스테르 수지(단순히 "생분해성 수지"라고도 함.)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0173] 생분해성 수지로는 예를 들면, 하이드록시카르복실산계 지방족 폴리에스테르, 카프로락톤계 지방족 폴리에스테르, 이염기산폴리에스테르 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0174] 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.

[0175] 이 락트산으로는 예를 들면, L-락트산이나 D-락트산 등을 사용할 수 있고, 이들 락트산을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 선택하여 사용해도 된다.

[0176] 카프로락톤계 지방족 폴리에스테르로는 예를 들면, 폴리카프로락톤의 단독 중합체나, 폴리카프로락톤 등과 상기 하이드록시카르복실산의 공중합체 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0177] 이염기산폴리에스테르로는 예를 들면, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리부틸렌아디페이트 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0178] 생분해성 수지는 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0179] 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.

[0180] 수지에는 무기 충전제가 바람직하게는 서멀 리사이클에 지장이 없는 비율로 함유되어 있어도 된다.

[0181] 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.

[0182] 구체적으로는, 예를 들면, 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산나트륨, 아황산칼슘, 산화아연, 실리카, 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 붕산알루미늄, 알루미나, 산화철, 티탄산칼슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 클레이월라스토나이트, 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.

[0183] 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 배합 비율은, 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 1질량부 이상, 수지가 99질량부 이하, 보다 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 2질량부 이상, 수지가 98질량부 이하, 특히 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 3질량부 이상, 수지가 97질량부 이하이다. 또한, 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 50질량부 이하, 수지가 50질량부 이상, 보다 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 40질량부 이하, 수지가 60질량부 이상, 특히 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 30질량부 이하, 수지가 70질량부 이상이다. 특히 섬유상 셀룰로오스가 10~50질량부이면, 수지 조성물의 강도, 특히 굽힘 강도 및 인장 탄성률의 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0184] 한편, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물에 포함되는 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 함유 비율은 통상 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 상기 배합 비율과 동일해진다.

[0185] 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 용해 파라미터$(cal/cm^3)^{1/2}$(SP값)의 차, 즉, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 SP_{MFC}값, 수지의 SP_{POL}값으로 하면, SP값의 차=SP_{MFC}값-SP_{POL}값으로 할 수 있다. SP값의 차는 10~0.1이 바람직하고, 8~0.5가 보다 바람직하며, 5~1이 특히 바람직하다. SP값의 차가 10을 초과하면, 수지 중에서 마이크로 섬유 셀룰로오스가 분산되지 않아, 보강 효과를 얻을 수는 없다. 한편, SP값의 차가 0.1 미만이면 마이크로 섬유 셀룰로오스가 수지에 용해되어 필러로서 기능하지 않아, 보강 효과가 얻어지지 않는다. 이 점에서, 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)란 용매-용질 간에 작용하는 분자 간 힘을 나타내는 척도이며, SP값이 가까운 용매와 용질일수록 용해도가 증가된다.

[0186] (기타 조성물)

[0187] 수지 조성물에는 전술한 미세섬유나 펄프 등 외에, 케나프, 주트마, 마닐라마, 시살마, 안피, 삼아, 닥나무, 바나나, 파인애플, 코코야자, 옥수수, 사탕수수, 버개스, 야자, 파피루스, 갈대, 에스파르토, 사바이 그라스, 보리, 벼, 대나무, 각종 침엽수(삼목 및 노송나무 등), 활엽수 및 면화 등의 각종 식물체로부터 얻어진 식물 재료에서 유래하는 섬유를 포함시킬 수도 있고, 포함되어 있어도 된다.

[0188] 수지 조성물에는 예를 들면, 대전 방지제, 난연제, 항균제, 착색제, 라디칼 포착제, 발포제 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 이들 원료는 섬유상 셀룰로오스의 분산액에 첨가해도 되고, 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 혼련 시에 첨가해도 되며, 이들의 혼련물에 첨가해도 되고, 기타 방법으로 첨가해도 된다. 단, 제조 효율의 면에서는 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 혼련 시에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0189] 수지 조성물에는 고무 성분으로서 에틸렌-α올레핀 공중합 엘라스토머 또는 스티렌-부타디엔블록 공중합체가 함유되어 있어도 된다. α-올레핀의 예로는 예를 들면, 부텐, 이소부텐, 펜텐, 헥센, 메틸-펜텐, 옥텐, 데센, 도데센 등을 들 수 있다.

[0190] (제2 첨가제: 에틸렌글리콜 등)

[0191] 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 수지의 혼련 시에는 다염기산 등의 첨가제 외에, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜의 유도체, 에틸렌글리콜 중합체, 및 에틸렌글리콜 중합체의 유도체 중에서 선택된 적어도 어느 1종 이상의 첨가제(제2 첨가제)를 첨가할 수 있다. 이 제2 첨가제를 첨가함으로써, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성이 현저하게 향상된다. 이 점에서, 본 발명자들은 셀룰로오스 섬유가 셀룰로오스 나노파이버인 경우는 상기 셀룰로오스 섬유의 분산성이 향상되기 어려운 것을 알게 되었다. 그러나 제2 첨가제가 마이크로 섬유 셀룰로오스들 사이에 들어감으로써, 수지 중에서의 응집이 억제되고 분산성을 향상시킨다고 추측한다. 한편, 셀룰로오스 나노파이버는 마이크로 섬유 셀룰로오스보다도 현저하게 비표면적이 높아지기 때문에, 제2 첨가제를 과잉으로 첨가해도 셀룰로오스 나노파이버들 사이에 들어가지 않는 것으로 추정된다.

[0192] 제2 첨가제의 첨가량은 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대하여 0.1~1, 000질량부인 것이 바람직하고, 1~500질량부인 것이 보다 바람직하며, 10~200질량부인 것이 특히 바람직하다. 제2 첨가제의 첨가량이 0.1질량부를 하회하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성 향상에 기여하지 않을 우려가 있다. 한편, 제2 첨가제 첨가량이 1,000질량부를 상회하면, 과잉이 되어 역으로 수지 강도를 저하시킬 우려가 있다.

[0193] 제2 첨가제의 분자량은 1~20,000인 것이 바람직하고, 10~4,000인 것이 보다 바람직하며, 100~2,000인 것이 특히 바람직하다. 제2 첨가제의 분자량이 1을 하회하는 것은 물리적으로 불가능하다. 한편, 제2 첨가제의 분자량이 20,000을 상회하면, 부피가 높아지기 때문에 마이크로 섬유 셀룰로오스들 사이에 들어가지 않을 우려가 있다.

[0194] (성형 처리)

[0195] 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 혼련물은 필요에 따라 다시 혼련 등을 한 후, 원하는 형상으로 성형할 수 있다. 이 성형의 크기나 두께, 형상 등은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 시트 형상, 펠릿 형상, 분말상, 섬유상 등으로 할 수 있다.

[0196] 성형 처리 시의 온도는 수지의 유리 전이점 이상이며, 수지의 종류에 따라 다른데, 예를 들면 90~260℃, 바람직하게는 100~240℃이다.

[0197] 혼련물의 성형은 예를 들면, 금형 성형, 사출 성형, 압출 성형, 중공(中空) 성형, 발포 성형 등에 의할 수 있다. 또한, 혼련물을 방사하여 섬유상으로 하고, 전술한 식물재료 등과 혼섬하여 매트 형상, 보드 형상으로 할 수도 있다. 혼섬은 예를 들면, 에어 레이에 의해 동시 퇴적시키는 방법 등에 의할 수 있다.

[0198] 혼련물을 성형하는 장치로는 예를 들면, 사출 성형기, 취입 성형기, 중공 성형기, 블로우 성형기, 압축 성형기, 압출 성형기, 진공 성형기, 압공 성형기 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0199] 이상의 성형은 혼련에 이어서 실시할 수도 있고, 혼련물을 일단 냉각하고 파쇄기 등을 사용하여 칩화한 후, 이 칩을 압출 성형기나 사출 성형기 등의 성형기에 투입하여 실시할 수도 있다. 물론, 성형은 본 발명의 필수 요건은 아니다.

[0200] (정의, 측정 방법 등)

[0201] (평균 섬유 지름)

[0202] 미세섬유(마이크로 섬유 셀룰로오스 및 셀룰로오스 나노파이버)의 평균 섬유 지름의 측정 방법은 다음과 같다.

[0203] 우선, 고형분 농도 0.01~0.1질량%의 미세섬유의 수분산액 100㎖를 테프론(등록상표)제 멤브레인 필터로 여과하고, 에탄올 100㎖로 1회, t-부탄올 20㎖로 3회 용매 치환한다. 다음으로, 동결 건조하고, 오스뮴 코팅하여 시료로 만든다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 3,000배~30,000배 중 어느 하나의 배율로 전자현미경 SEM 화상에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는, 관찰 화상에 2개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 3개 긋는다. 또한, 이 3개의 직선과 교착하는 합계 100개의 섬유의 폭을 육안으로 계측한다. 그리고 계측값의 중위 지름을 평균 섬유 지름으로 한다.

[0204] 펄프의 평균 섬유 지름의 측정 방법은 다음과 같다.

[0205] 우선, 고형분 농도 0.01~0.1질량%의 펄프의 수분산액 100㎖를 테프론(등록상표)제 멤브레임 필터로 여과하고, 에탄올 100㎖로 1회, t-부탄올 20㎖로 3회 용매 치환한다. 다음으로, 동결 건조하고, 오스뮴 코팅하여 시료로 만든다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 100배~1000배 중 어느 하나의 배율로 전자현미경 SEM 화상에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는, 관찰 화상에 2개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 3개 긋는다. 또한, 이 3개의 직선과 교착하는 합계 100개의 섬유의 폭을 육안으로 계측한다. 그리고 계측값의 중위 지름을 평균 섬유 지름으로 한다

[0206] (종횡비)

[0207] 종횡비란 평균 섬유 길이를 평균 섬유 폭으로 나눈 값이다. 종횡비가 클수록 걸림이 발생하는 부분이 많아지기 때문에 보강 효과가 오르나, 한편으로 걸림이 많아지는 만큼 수지의 연성이 저하되는 것으로 생각된다.

[0208] (보수도)

[0209] 보수도는 JAPAN TAPPI No.26(2000)에 준거하여 측정한 값이다.

[0210] (섬유 분석)

[0211] 섬유 길이 0.2㎜ 이하의 비율과 피브릴화율과 평균 섬유 길이는 발메트사 제품인 섬유 분석계 "FS5"에 의해 측정한다.

[0212] (결정화도)

[0213] 결정화도는 JIS K 0131(1996)에 준거하여 측정한 값이다.

[0214] (점도)

[0215] 펄프 점도는 TAPPI T 230에 준거하여 측정한 값이다.

[0216] (B형 점도)

[0217] 분산액의 B형 점도(고형분 농도 1%)는 JIS-Z8803(2011)의 "액체의 점도 측정 방법"에 준거하여 측정한 값이다. B형 점도는 분산액을 교반했을 때의 저항 토크이며, 높을수록 교반에 필요한 에너지가 많아지는 것을 의미한다.

[0218] (여수도)

[0219] 여수도는 JIS P8121-2(2012)에 준거하여 측정한 값이다.

[0220] (치환도)

[0221] 카바메이트기의 치환도는 킬달법에 의한 질소 정량에 의해 측정했다.

[0222] **실시예**

[0223] 다음으로, 본 발명의 실시예를 설명한다.

[0224] 고형분 농도 2.75중량%의 마이크로 섬유 셀룰로오스(MFC) 수분산액 365g에 요소 6g 및 폴리프로필렌 분말(PP) 79g을 첨가하고, 105℃에서 가열 건조하여 섬유상 셀룰로오스 혼합물을 얻었다. 이 섬유상 셀룰로오스 혼합물의 함수율은 10% 미만이었다. 이 섬유상 셀룰로오스 혼합물을 140℃, 4시간 가열 처리하여 마이크로 섬유 셀룰로오스를 카바메이트화(카바메이트 변성)했다.

[0225] 이 카바메이트화한 혼합물 95g과 무수말레산 변성 폴리프로필렌(MAPP) 5g을 180℃, 200rpm의 조건에서 2축 혼련

기로 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻었다. 이 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 펠리터로 2㎜ 지름, 2㎜ 길이의 원기둥 형상으로 커팅하고, 180℃에서 직방체 시험편(길이 59㎜, 폭 9.6㎜, 두께 3.8㎜)으로 사출 성형했다(시험예 1). 표 1에 나타내는 바와 같이, 혼합물의 배합 비율 등을 다양하게 변화시켜 기타 시험을 실시했다(기타 시험예). 굽힘 시험의 결과를 표 1에 나타냈다.

[0226] 한편, 굽힘 시험에서는, 우선 JIS K7171:2008에 준거하여 굽힘 탄성률을 조사했다. 그리고 표 중에는 수지 자체의 굽힘 탄성률을 1로 하여 복합 수지의 굽힘 탄성률(배율)이 1.3배 이상인 경우를 "○", 1.3배 미만인 경우를 "×"로 했다.

표 1

[0227]

	배합 비율	섬유				가열 처리	굽힘 시험
	섬유:오소:MAPP:PP (질량비)	종류	평균 섬유 길이	피브릴화율	카바메이트 치환도		
		μm	mm	%	-	℃	-
시험예 1	10:4:5:81	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
시험예 2	10:6:5:79	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
시험예 3	10:8:5:77	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
시험예 4	10:10:5:75	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
시험예 5	10:4:1:85	MFC	0.16	10.17	0.05~0.5	140	○
시험예 6	10:4:3:83	MFC	0.16	10.17	0.05~0.5	140	○
시험예 7	10:6:5:79	CNF	-	-	0.05~0.5	140	×
시험예 8	10:6:5:79	MFC	2.10	0.50	0.05~0.5	140	×
시험예 9	10:6:0:84	MFC	0.16	2.49	0.05~0.5	140	×
시험예 10	10:0:5:85	MFC	0.16	2.49	0.05~0.5	140	×
시험예 11	10:0:0:90	MFC	0.16	2.49	0.05~0.5	140	×
시험예 12	10:6:5:79	MFC	0.16	2.49	0.05 미만	90	×

산업상 이용가능성

[0228] 본 발명은 섬유상 셀룰로오스 복합 수지 및 그의 제조 방법, 그리고 수지의 보강재로 이용할 수 있다. 예를 들면, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 자동차, 전차, 선박, 비행기 등의 수송기기의 내장재, 외장재, 구조재 등; 컴퓨터, TV, 전화, 시계 등의 전자제품 등의 하우징, 구조재, 내부 부품 등; 휴대전화 등의 이동 통신기기 등의 하우징, 구조재, 내부 부품 등; 휴대 음악재생 기기, 영상재생 기기, 인쇄 기기, 복사 기기, 스포츠 용품, 오피스 기기, 완구, 스포츠 용품 등의 하우징, 구조재, 내부 부품 등; 건축물, 가구 등의 내장재, 외장재, 구조재 등; 문구 등의 사무 기기 등; 그 밖에 포장체, 트레이 등의 수용체, 보호용 부재, 파티션 부재 등에 이용 가능

하다.