(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월07일
(11) 등록번호 10-2358824
(24) 등록일자 2022년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/28 (2006.01) *C08B 15/08* (2006.01)
C08J 9/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/28 (2013.01)
C08B 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7023742
(22) 출원일자(국제) 2015년01월29일
심사청구일자 2020년01월23일
(85) 번역문제출일자 2016년08월29일
(65) 공개번호 10-2016-0113706
(43) 공개일자 2016년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/IL2015/050104
(87) 국제공개번호 WO 2015/114630
국제공개일자 2015년08월06일
(30) 우선권주장
61/933,013 2014년01월29일 미국(US)
61/933,011 2014년01월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013110987 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
이섬 리서치 디벨러프먼트 컴파니 오브 더 히브루 유니버시티 오브 예루살렘 엘티디.
이스라엘 9139002 예루살렘 포스트 오피스 박스 39135
멜로디아 리미티드
이스라엘 르호봇 7610001 우드앤 엔바이런먼트 더 히브리 유니버시티 오브 예루살렘 피.오.박스 12 더 인스티튜트 오브 플랜트 사이언시즈 앤 제네틱스 어그리컬쳐 더 로버트 에이치. 스미스 패컬티 오브 어그리컬쳐
(72) 발명자
라피돗, 샤울
이스라엘 키부츠 티조라 9980300 엠.피. 심숀
로스 샬레브, 사이갈
이스라엘 라못트 메이어 7683200 네티브 할리야 스트리트 22
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
허용록

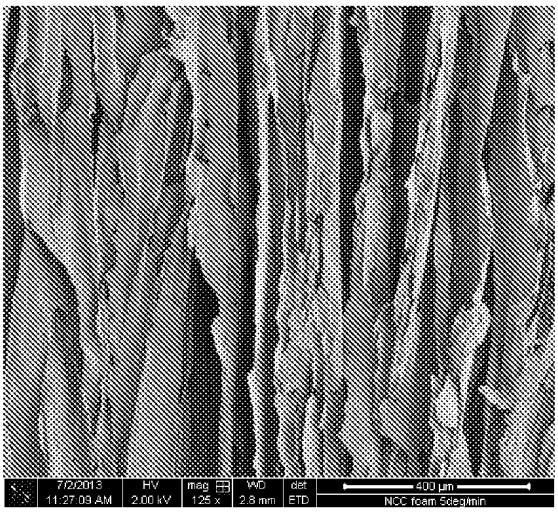
심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 **다공성 나노결정성 셀룰로오스 구조**

(57) 요 약

본원에 개시된 발명은 재료 단방향성의 영역을 특징으로 하는 특이한 등급의 발포제를 제공한다. 발포제는 코어 재료로서, 또는 다층 구조의 건설 재료로서 매우 다양한 최종-사용 어플리케이션에 적합하다. 본 발명의 복합 재료를 제조하기 위한 신규한 및 우수한 공정은 발포제가 임의의 특정 최종 사용에 적합하도록 변형하는 것을 허용한다.

대 표 도 - 도4c



(52) CPC특허분류
C08J 9/405 (2013.01)
C08J 2201/0484 (2013.01)
C08J 2205/04 (2013.01)
C08J 2301/00 (2013.01)
(72) 발명자
슬래트가드, 리카드
이스라엘 네스 자이오나 7405452 오노트 하샤나 스트리트 6
쇼세요브, 오데드
이스라엘 쇼함 6080410 배어켓 스트리트 10
아제라프, 클라리테
이스라엘 아쉬도드 7763247 비알릭 스트리트 48/1
브라슬라브스카이, 이도
이스라엘 7407343 네스 자이오나 한나 스젠느 스트리트 9
야슌스카이, 빅터
이스라엘 9043300 알론-슈벗 티나 스트리트 피.오.박스 140 21/4

(56) 선행기술조사문헌
Jihoon Lee and Yulin Deng. The morphology and mechanical properties of layer structured cellulose microfibril foams from ice-templating methods. Soft Matter. 2011.05.23, Vol. 7, pp. 6034-6040. 사본 1부.*
CN103304824 A
KR1020130141475 A
KR1020130091339 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

나노결정성 셀룰로오스(NCC)의 제조 공정으로서,

상기 공정은

a) 셀룰로오스-함유 재료를 60 내지 63%의 황산을 포함하는 제형으로 처리하고, 상기 처리는 셀룰로오스-함유 재료에 존재하는 셀룰로오스의 형태를 변형하지 않는 단계;

b) 처리된 셀룰로오스-함유 재료를 50℃의 온도로 유지함으로써 셀룰로오스 결정 영역을 손상되지 않게 유지하면서 셀룰로오스 무정형 영역의 우선적 열화를 야기하는 단계; 및

c) 상기 나노결정성 셀룰로오스(NCC) 결정 영역을 분리하는 단계를 포함하는, 공정.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 순수한 셀룰로오스를 분리하기 위해, 상기 셀룰로오스-함유 재료를 처리하는 단계를 더 포함하는, 공정.

청구항 14

삭제

청구항 15

청구항 12에 있어서, 황산 농도는 61%, 62% 또는 63%인 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 16

청구항 12에 있어서, 제조된 나노결정성 셀룰로오스(NCC)는 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는 나노결정을 특징으로 하는, 공정.

청구항 17

청구항 12에 있어서, 제조된 나노결정성 셀룰로오스(NCC)는 ~0.3-0.9 mmol/g의 범위의 전하를 특징으로 하는, 공정.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노결정성 셀룰로오스로 구성된 구조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리머릭(polymeric) 발포체는 복합 재료 분야에서 매우 중요한 재료이고, 여러 어플리케이션, 예를 들어, 절연을 위해, 차 계기판과 같은 구조적 부품뿐 아니라, 고강도, 향상된 에너지 소산, 절연 및 경량을 나타내는 복합재 샌드위치 패널을 제조하는 데 있어 코어 재료로 사용된다. 폴리머릭 발포체는 높은 절연성과 경량 특성을 전달하지만; 일부는 저강도를 갖는다.

[0003] 샌드위치 구조 복합재는 경량의 두꺼운 코어에 부착되어 있는 얇고 단단한 페이싱(facing)에 의해서 기재될 수 있다. 코어 재료는 일반적으로 제한된 강도 재료이지만, 그 큰 두께는 샌드위치 복합재에 전체 저밀도를 갖는 높은 굽힘 강성을 제공한다. 페이싱과 코어의 특성의 조합은 매우 가볍고 강한 구조를 야기한다.

[0004] 샌드위치 구조에서 코어에 사용되는 재료는 강성 발포체 또는 벌집 구조로 구분될 수 있다. 확장형 PVC 및 PET 발포체는 일반적으로 사용되는 강성 발포체를 위한 예시이다. 이들 발포체는 폴리머의 화학적 발포제(blowing)(발포체(foaming))에 의해서 제조되고, 스폰지 유사 강성 등방성 구조를 형성한다. 알루미늄, 케블라, 폴리프로필렌, 또는 판지와 같은 벌집 구조는, 구조의 Z축에서 높은 압축 및 전단 강도를 갖는 이방성 구조를 형성한다. 본래(by nature) 이방성인 벌집 구조는 복합재를 위한 코어로서 매우 유용하다. 이러한 코어는 전단 하중을 견디고, 페이싱 표면을 멀리 유지하는 것에 의해 구조의 강성을 증가시키며, 플랜지 또는 페이싱 표면에 지속적 지원을 제공하여, 균일하게 보강된 구조를 제조한다.

[0005] 최근, 나노-섬유뿐 아니라 나노결정성 셀룰로오스(NCC)는 여러 방법에 의해서 발포체로 가공될 수 있다는 것이 나타났다. NCC는 셀룰로오스로부터 제조된 섬유성 재료이고, 일반적으로 세장형 형상을 갖는 고-순도 단일 결정이다. 이들은 인접 원자의 결합력과 동등한 기계적 강도를 갖는 재료의 일반 등급을 구성한다. 생성된 정렬된 구조는 일반적으로 높은 기계적 강도를 특징으로 하고; NCC의 인장 강도 특성은 현재 이용가능한 다량의 철근의 인장 강도 특성보다 훨씬 높다[1-3].

[0006] 초임계 유체 추출, 미세-유체 등과 같은, 발포체의 제조를 위해 이용된 공정에 관계없이, 이들 발포체는 압축에 대한 낮은 저항성을 나타내고, 따라서 코어 재료로서 그 이용성은 제한된다[3].

[0007] 셀룰로오스 계 발포체 형성을 위한 하나의 이용가능한 방법은 셀룰로오스 펄프 섬유가 세제와 혼합되는 방법에 따라 "발포체 형성"이라고 칭해지고, 발포체는 이후에 제지기에서 표준 제지 방법을 따라서 제조된다. 생성된 산물은 미세다공성 구조와 낮은 배향도를 갖는 경량의 유연성, 및 연성 발포 종이 시트다.

[0008] 셀룰로오스 발포체의 제조를 위한 또 다른 이용가능한 방법은 동결-건조 이후 주형에 NCC 또는 나노-섬유 현탁액을 주조하는 것을 포함한다[4-10]. 이러한 발포체는 NCC 입자들이 서로를 향하게 밀어내는 얼음 형성으로 인해 자가-조립한다. 따라서, 얼음 성장을 제어하는 것은 발포체의 제어된 패턴화를 가져온다. "얼음-형판"라고 칭해지는 이 공정은 다양한 재료의 조립을 제어하기 위해 개발되었고, 콜로이드 현탁액을 고체로 조립하기 위해서 일반적으로 사용된다. 지금까지, 얼음-형판의 사용은 실험실-규모에서 시험되었고, 강성 합성 발포체와 비교했을 때 상당히 불량한 특성의 발포체를 얻는 것으로 밝혀졌다.

[0009] 상술한 바와 같은 일반적인 동결 공정은 주로, 동결 공정 중 얼음 형성 속도를 제어하는 데의 어려움으로 인해, 경량이지만 매우 연성의, 용이하게 분해되며, 낮은 압축 강도의 구조의 형성을 야기할 수 있다. 과-냉각 환경에서의 얼음 성장은, 그 형태가 눈송이와 유사하고, 발포체 형태와 구조에 부정적으로 영향을 주는 수지상을 야기한다. 더욱이, NCC 슬러리가 상이한 방향으로부터 저온에 노출되는 경우, 비-제어된 시스템에서 동결하는 것은 얼음 결정 형성 방향에서 낮은 제어성을 제공하며, 무작위로 결정화된 발포체의 단면적의 결과로서, 형성된 얼

음 결정의 방향과 평행한 상이한 방향을 향하는 평면에서 국부 배향을 나타낼 수 있고; 따라서 불량한 기계적 특성을 가져온다.

[0010] 샌드위치 복합재 어플리케이션을 위한 코어 재료로서 바이오-수지로 강화된 NCC로부터 제조되는 복합 발포체의 제조가 또한 기재되어 있다[11]. 이러한 복합재는 일반적으로 높은 밀도를 가질 수 있고, 따라서, 경량의 복합재료로서 적용 가능성이 낮으며, 고-강도가 더욱 적절하고, 더욱 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) [11] WO 2012/032514

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) [1] De Souza Lima, M. and R. Borsali, Macromolecular Rapid Communications 2004,25(7), 771-787

(비특허문헌 0002) [2] Samir, M., F. Alloin, and A. Dufresne, Biomacromolecules 2005, 6(2), 612-626

(비특허문헌 0003) [3] Eichhorn, S., et al., Journal of Materials Science 2010, 45(1), 1-33

(비특허문헌 0004) [4] Deville S.,J. Mater. Res. 2013, 28(17), 2202-2219

(비특허문헌 0005) [5] Svagan et al, Adv. Mater. 2008, 20, 1263-1269

(비특허문헌 0006) [6] Svagan et al, J. Mater. Chem. 2010, 20, 6646-6654

(비특허문헌 0007) [7] Ali et al., Soft Matter 2013, 9, 580-1588

(비특허문헌 0008) [8] Dash et al,Carbohydrate Polymers 2012, 88(2), 789-792

(비특허문헌 0009) [9] Kohnke et al, GreenChem. 2012, 14, 1864-1869

(비특허문헌 0010) [10] Lee J. et al.,Soft Matter 2011, 7, 6034-6040

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본원에 개시된 본 발명의 본 발명자들은 재료 단방향성의 영역을 특징으로 하는 특이한 등급의 발포제를 개발해 왔다. 발포제는 코어 재료로서, 또는 다층 구조의 건설 재료로서 매우 다양한 최종-사용 어플리케이션에 적절하다. 본 발명의 복합재를 제조하기 위한 신규한 및 우수한 공정은 발포제가 임의의 특정 최종 사용에 적합하도록 변형하는 것을 허용한다.

[0014] 본 발명의 발포제의 특이한 구조는 임의의 하나 또는 그 이상의 이하의 품질을 갖는 재료들을 부여하고:

[0015] - 경량,

[0016] - 높은 압축 및 전단 강도,

[0017] - 열절연,

[0018] - 방음,

[0019] - 난연성,

[0020] - 소수성, 및

[0021] - 구조적 및 기계적 이방성,

[0022] 이들 각각의 특징은 임의의 최종 사용을 위한 재료에 적합하도록 특정하게 및 독립적으로 향상되거나 조절될 수

있다.

[0023] 발포제는 표시된 향상된 기계적 특성을 갖는, 일반적으로 고도로-배향된 NCC-계 구조다.

[0024] 따라서, 그 양태 중 하나에 있어서, 본 발명은 적어도 부분적으로 상호연결된 시트로 구성된 다공성 구조를 제공하고, 시트는 실질적으로 단방향으로 배향되며, 해당 시트는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택되는 셀룰로오스-계 재료를 포함한다.

[0025] 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 적어도 부분적으로 상호연결된 시트로 형성된 다공성 구조를 제공하고, 해당 시트는 복수의 실질적으로 세장형 개방 포어를 정의하며, 해당 포어는 실질적으로 단방향으로 배향되고, 해당 시트는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택되는 셀룰로오스-계 재료를 포함한다.

[0026] 적어도 부분적으로 상호연결된 단방향으로 배향된 시트로 형성된 다공성 구조가 제공되는 추가의 양태에서, 시트는 상기 시트 내에 배치되어 있는 복수의 개방 포어를 정의하고, 시트는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택되는 셀룰로오스-계 재료를 포함한다.

[0027] 본 발명의 셀룰로오스-계 발포제는 복수의 공동을 포함하며, 각각의 상기 복수의 공동은 정의된 바와 같이 단방향으로 배향되어 있는 발포체의 적어도 한 영역을 갖는, 셀룰로오스 재료를 포함하는 (또는 그로 이루어진) 벽면을 갖는다. 일부 실시예에서, 본원에 상세히 나타낸 바와 같이, 단방향성을 갖는 발포체 내의 공동은, 일부 셀이 단방향 배향을 갖는 혼합된 구조를 제공하지만 다른 공동은 등방성 구조를 제공한다.

[0028] 일부 실시예에서, 발포체는 본원에 상세히 나타낸 바와 같이 등방성 구조를 갖는다.

[0029] 셀룰로오스 휘스커(CW) 또는 결정성 나노셀룰로오스(CNC)로도 알려져 있는 나노결정성 셀룰로오스 "**NCC**"는 셀룰로오스, 일반적으로 고-순도의 단일 결정 셀룰로오스로부터 제조되는 섬유 형태의 재료를 정의하기 위해서 사용된다. 나노-소섬유화 셀룰로오스(NFC)로도 종종 칭해지는 미세섬유성 셀룰로오스, "**MFC**"는 일반적으로 주로 표백된 펄프의 화학 또는 효소 처리를 사용하거나 또는 사용하지 않고 제조되고, 이후 주로 표백된 펄프의 전단 및 균질화가 이어지며, 나노-미터의 직경을 갖는 마이크로미터 길이의 섬유를 가져온다.

[0030] 본 분야에 공지된 바와 같이, NCC는 세장형 결정 막대-유사 나노입자("미립 구조")이고, MFC는 결정 및 무정형 세그먼트를 변형하는 것으로 이루어진 세장형 스트링("스파게티" 유사 구조)이다. 본원에 사용된 바와 같이, MFC는 또한 나노소섬유화 셀룰로오스(NFC)를 포함한다. 셀룰로오스 원섬유는 일반적으로 식물 공급원으로부터 얻어진 것보다 결정도와 순도가 높고, 본질적으로 나노-크기의 치수이다.

[0031] 일부 실시예에서, 셀룰로오스-계 재료는 적어도 50%의 결정도를 갖는 것을 특징으로 한다. 추가 실시예에서, 셀룰로오스-계 재료는 단결정이다.

[0032] 일부 실시예에서, 셀룰로오스-계 재료의 나노결정 또는 원섬유는 적어도 약 50 nm의 길이를 갖는다. 다른 실시예에서, 길이가 적어도 약 100 nm이거나, 또는 길이가 최대 1,000 ㎛이다. 다른 실시예에서, 나노결정 또는 원섬유는 길이가 약 100 nm와 1,000 ㎛ 사이, 길이가 약 100 nm와 900 ㎛ 사이, 길이가 약 100 nm와 600 ㎛ 사이, 또는 길이가 약 100 nm와 500 ㎛ 사이이다.

[0033] 일부 실시예에서, 셀룰로오스-계 재료의 나노 결정 또는 원섬유는 길이가 약 10 nm와 100 nm 사이, 길이가 100 nm와 1,000 nm 사이, 길이가 약 100 nm와 900 nm 사이, 길이가 약 100 nm와 800 nm 사이, 길이가 약 100 nm와 600 nm 사이, 길이가 약 100 nm와 500 nm 사이, 길이가 약 100 nm와 400 nm 사이, 길이가 약 100 nm와 300 nm 사이, 또는 길이가 약 100 nm와 200 nm 사이이다.

[0034] 셀룰로오스-계 재료의 나노결정 또는 원섬유는 10 또는 그 이상의 종횡비(길이-대-직경 비)를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 종횡비는 10과 100 사이, 또는 20과 100 사이, 또는 30과 100 사이, 또는 40과 100 사이, 또는 50과 100 사이, 또는 60과 100 사이, 또는 70과 100 사이, 또는 80과 100 사이, 또는 90과 100 사이, 또는 61과 100 사이, 또는 62와 100 사이, 또는 63과 100 사이, 또는 64와 100 사이, 또는 65와 100 사이, 또는 66과 100 사이, 또는 67과 100 사이, 또는 68과 100 사이, 또는 69와 100 사이이다.

[0035] 일부 실시예에서, 종횡비는 67과 100 사이이다.

[0036] NCC 또는 MFC 섬유는 적어도 부분적으로 상호연결되어서, 본 발명의 다공성 구조를 형성하는 시트를 구성한다. 포어는 따라서 시트의 벽에 의해서 정의되고, 그들 사이에 형성된다. 일부 실시예에서, 포어는 실질적으로 세장형이다. 다른 실시예에서, 포어는 실질적으로 원형(거품-유사)이다. 다른 실시예에서, 포어는 세장형 및 원형

포어의 혼합물이다.

[0037] 용어 "**부분적으로 상호연결된**"은 나노-셀룰로오스 시트가, 그 표면 중 하나 또는 그 이상의 노드 또는 지점 또는 영역에 서로 연결되는 관찰(observation)을 나타내고; 그 전체 각각의 표면을 따라서 서로 연관되어 있지 않다. 즉, 본 발명의 문맥 내에 해당 용어는, 그 표면 사이에 적어도 하나의 연결 노드 또는 지점 또는 영역, 및 인접 시트(들)에 연결되지 않은 적어도 하나의 다른 부분을 갖는 인접한 또는 인근의 시트를 포함하는 것을 의미한다. 이론에 구속됨이 없이, 시트는 수소 결합을 통해서 일반적으로 상호연결된다(다른 결합 상호작용은 또한 발포제의 특정한 특성 및 조성물에 따라 제공될 수 있다). 이는 비-연결된 부분이 포어의 벽을 정의하는 반면, 인접한 시트들 사이에 연결 노드 또는 지점 또는 영역에 의해서 정의되는 시트의 네트워크 형성을 허용한다.

[0038] 시트는 **실질적으로 단방향의 배향**의 다공성 구조에 배치되고, 즉, 다수의 시트는 동일한 방향으로 및 실질적으로 서로 평행하게 배치되며, 해당 방향은 시트의 성장면(얼음 결정)에 정방향(normal)이다. 포어에 관련해서, 용어 "**실질적으로 단방향으로 배향된**", 또는 그 임의의 언어적 변화는 그 종방향 축이 실질적으로 동일한 방향으로 유도되도록, 다수의 세장형 또는 존재하는 다른 포어가 배치되는 다공성 구조를 나타낸다.

[0039] 일부 실시예에서, 발포제는 단방향으로 배치된 시트를 갖는 구조를 특징으로 한다. 다른 실시예에서, 일부 영역의 발포제는 완전히 방향성이고, 다른 것들은 이방성이다.

[0040] 셀룰로오스-계 재료는 섬유성 특성이기 때문에, 일부 실시예에서, 시트는 정렬된 셀룰로오스 나노결정 또는 정렬된 셀룰로오스 원섬유로 구성될 수 있다. 용어 "**정렬된**" 또는 그 임의의 언어적 변화는 적어도 한 부분에서, 일부 실시예에서, 다수의 나노결정 또는 원섬유가 실질적으로 서로 평행하게 배치되어서, 정렬된 시트(들)을 형성하는 배치를 나타낸다.

[0041] 일부 실시예에서, 시트는 약 5와 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 10과 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 15와 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 20과 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 25와 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 30과 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 35와 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 40과 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 45와 50 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 5와 40 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 5와 30 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 5와 20 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 5와 10 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 10과 20 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 10과 30 nm 사이의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 시트는 약 10과 40 nm 사이의 두께를 갖는다.

[0042] 다른 실시예에서, 시트는 평면 또는 굴곡면을 정의한다. 다른 실시예에서, 각 시트는 평면, 굴곡될 수 있거나, 또는 다른 영역은 굴곡된 반면에 일부의 평면 영역을 가질 수 있다.

[0043] 본 발명의 다공성 구조는 상기에 상세히 나타낸 바와 같이 향상된 기계적 특성을 특징으로 한다. 상기 인용된 바와 같이, 이러한 특성은 특별한 최종 사용에 적합하도록 조절될 수 있고, 맞춰질 수 있다. 일부 실시예에서, 다공성 구조는 적어도 약 0.1 MPa의 압축 강도를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 압축 강도는 최대 15 MPa이다. 일부 실시예에서, 압축 강도는 0.1 MPa 내지 15 MPa 사이이다.

[0044] 다른 실시예에서, 다공성 구조는 약 10 kg/m^3과 250 kg/m^3 사이의 밀도를 갖고, 이에 의해 그로 제조되는 구조 또는 물품의 기계적 특성을 방해함이 없이 다양한 중량(또는 낮은 자체-무게)을 유지하게 한다.

[0045] 일부 실시예에서, 본 발명의 구조는 NCC로 이루어진다.

[0046] 세제가 본 발명의 다공성 구조를 제조하는 공정에 사용될 때, 구조는 서로 연결되어서, 상호연결된 네트워크를 형성하는 복수의 개방-셀 구형 구조(임의의 형상, 구조 및 크기의 구형 공동 또는 포어)를 나타낸다.

[0047] 본 발명의 구조는 복합재로서 사용될 수 있다. 본 발명의 구조는 추가 특징을 부여하기 위해서, 적어도 하나의 추가 성분이 그 위에 도입될 수 있고 및/또는 그로 도입될 수 있는 발판으로서 작용할 수 있다. 일부 실시예에서, 본 발명의 구조는 천연 또는 합성 열경화성 폴리머 수지 및 열가소성 폴리머 수지 중에서 선택되는 폴리머 수지가 주입될 수 있다.

[0048] 따라서, 본 발명은 적어도 하나의 폴리머 또는 보강재를 추가로 포함하는 본 발명에 따른 구조를 추가로 제공한

다. 폴리머 재료는 가열, 화학 반응, 및/또는 조사에 의한 경화를 경험하는 열경화성 폴리머 및/또는 열가소성 폴리머 중에서 선택될 수 있다.

[0049] 일부 실시예에서, 폴리머는 적어도 하나의 열경화성 폴리머 수지로서, 천연 공급원으로부터 얻어지는 합성의, 반-합성의 또는 바이오-기반(변형되거나, 또는 비-변형된 수지 재료)이다. 이러한 열경화성 수지의 비제한적인 예시는 경화성 실리콘 탄성중합체, 실리콘 겔, 및 실리콘 수지와 같은 열경화성 실리콘 폴리머; 및 푸란 수지, 에폭시 수지 아미노 수지, 폴리우레탄(폴리올 및 이소티오시아네이트), 폴리이미드, 페놀 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 비스말레이미드 수지, 폴리에스테르, 아크릴 수지, 및 기타와 같은 열경화성 유기 폴리머를 포함한다.

[0050] 일부 실시예에서, 적어도 하나의 폴리머는 바이오기반이다. 이러한 바이오기반 수지의 비제한적인 예시는 UV 경화가능한 에폭시화 대두유 아크릴레이트(UCB, Ebecryl 860), 아마인 트리글리세리드 및 폴리카르복시산 무수물(바이오복합재 등, PTP), 트리글리세리드 아크릴레이트(Cogins, Tribest S531), 에폭시화 파인 폐유(Amroy, EPOBIOX™), DSM 팔라프레그^{R} ECO P55-01, 재생가능한 및 재활용된 자원으로부터의 애실런드 엔비레즈^{R} 불포화 폴리에스테르 수지, 두유 불포화 폴리에스테르(Reichhold, POLYLITE 31325-00), 글리세린 계 액체 에폭시 수지(Huntsman) 등을 포함한다.

[0051] 다른 실시예에서, 폴리머는 적어도 하나의 열가소성 수지이다. 이러한 열가소성 수지의 비제한적인 예시는 폴리올레핀, 극성 열가소성 수지, 폴리스티렌, 폴리염화비닐(PVC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 스티렌 코폴리머, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 아세트산비닐 폴리머, 비닐 알코올 폴리머, 셀룰로오스 플라스틱, 열가소성 탄성중합체, 열가소성 폴리우레탄, 폴리에스테르-계 열가소성 탄성중합체, 열가소성 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 상용화 열가소성 블렌드, 폴리아세탈, 폴리에테르, 폴리아릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 방향족 폴리하이드라지드, 및 폴리옥사디아졸, 폴리페닐-퀴녹살린, 폴리페닐렌 황화물, 폴리페닐렌비닐렌, 전도성 열가소성 수지, 전도성 열가소성 복합재, 폴리(아릴에테르술폰), 폴리(아릴에테르케톤), 폴리(아릴에테르케톤-코-술폰), 폴리(아릴에테르케톤 아미드), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물을 포함한다.

[0052] 다른 실시예에서, 적어도 하나의 수지는 표준 폴리에스테르, 에폭시, 및 천연 고무로부터 선택된다.

[0053] 본 발명의 구조에 증가된 기계적 안정성을 부여하기 위해서, 최종 의도한 어플리케이션에 따라서, 본 발명에 따른 다공성 구조는 일부 실시예에서 적층 재료의 적어도 하나의 층과 연관될 수 있어서, 해당 구조의 시트가 상기 층에 정방향으로 배향될 수 있다. 이는 적층 물품을 형성한다. 이러한 배치는 물품 내에 시트 배향의 방향에서 가해지는 압축 로드에 대한 향상된 저항성을 물품에 부여한다.

[0054] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 발포제의 하나 또는 그 이상의 층을 포함하는 물품을 제공하고, 각각의 하나 또는 그 이상의 층은 적층 시트 또는 폴리머릭 필름에 의해서 다른 층으로부터 분리될 수 있다. 일부 실시예에서, 물품은 본 발명에 따른 발포제의 하나 또는 그 이상의 층을 포함하고, 해당 층들은 임의의 매개체가 없이, 또는 필름 또는 시트들을 분리하지 않으며, 상호 적층된다.

[0055] 예를 들어, 물품이 실질적으로 평평한 경우, 하나 또는 그 이상의 적층을 갖는 하나 또는 둘다의 그 면 상에 적층될 수 있다. 물품이 3차원 정육면체로서 구성되는 경우, 모든 그 면 상에 적층될 수 있다. 적층 필름은 목적으로 하는 용도를 위한 임의의 적절한 재료일 수 있다. 일부 실시예에서, 적층 시트의 상부에, 본 발명의 발포제의 또 다른 구조가 배치될 수 있다.

[0056] 일부 실시예에서, 적층 재료는 천연 재료 및 합성 재료로부터 선택된다. 비-제한적인 예시적인 천연 재료는 아마, 사이잘, 나무-섬유 대마, 목화 등을 포함하는 천연 직물로부터 선택될 수 있다. 합성 적층 재료는 미네랄울 섬유, 유리솜, 유리 섬유, 아라미드, 종이 재료, 플라스틱 재료, 탄소 섬유, 금속 시트, 폴리머릭 시트, 폴리머릭 필름 등과 같은 합성 섬유로부터 선택될 수 있다.

[0057] 일반적으로, 본 발명의 물품은 다공성 구조(발포제)의 외부 표면(면) 상에 적어도 하나의 적층 재료의 시트를 결합함으로써 구성될 수 있다. 일반적으로, 평면 물품을 형성할 때, 다공성 구조는 적층 재료의 2개의 층 사이에서 샌드위치되고, 각각은 유사하거나 상이한 재료로 구성될 수 있다. 적층은 압력 및/또는 열을 적용함으로써 달성가능할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 본 발명의 물품은 그 면들 중 하나의 면 상에 종이 재료가 적층되고, 그 면들 중 또 다른 면 상에 아마와 같은 천연 직물이 적층될 수 있다.

[0058] 본 발명의 물품은 임의의 원하는 형상 및 크기로 조작될 수 있다.

[0059] 일부 실시예에서, 본 발명의 구조 또는 물품은 벌집 구조를 갖는다. 벌집 구조는 복수의 실질적으로 세장형 개방 포어로 구성되고, 해당 포어는 실질적으로 단방향으로 배향되며, 셀룰로오스-계 재료는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0060] 일부 실시예에서, 벌집 구조는 복수의 개방 포어로 구성되고, 해당 포어는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택되는 셀룰로오스-계 재료의 벽에 의해 둘러싸여진다.

[0061] 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 임의의 물품, 발포체, 복합재 또는 다른 산물은 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는 NCC 섬유를 포함하거나, 또는 이로 이루어진다. 하기에 추가로 논의된 바와 같은 이러한 섬유는 그 길이가 미리 제조되고 보고된 NCC 섬유보다 훨씬 크기 때문에(더 긴) 특이하다.

[0062] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본원에 정의된 바와 같이, 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는 NCC 섬유를 포함하는 구조 또는 물품 또는 복합재 또는 산물을 추가로 제공한다.

[0063] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 다공성 구조를 포함하는 물품, 구조 또는 산물을 제공한다.

[0064] 그 양태들 중 또 다른 양태에서, 본 발명은 부분적으로 상호연결된 셀룰로오스-계 시트로 구성된 다공성 구조를 제조하기 위한 공정을 제공하고, 해당 시트는 실질적으로 단방향으로 배향되어 있으며, 상기 공정은

[0065] (a) 단부, 예를 들어, 방향성 냉각을 실행하도록 효율적인 열전달을 허용하여, 습식 다공성 구조를 얻는 베이스를 갖는 용기에 셀룰로오스-계 재료의 수성 슬러리를 단방향으로 동결하는 단계;

[0066] (b) 상기 습식 다공성 구조를 제1 용매로 처리하여, 실질적으로 단방향으로 배향된, 셀룰로오스-계 상호연결된 시트로 이루어진 용매-습식 다공성 구조를 얻는 단계; 및

[0067] (c) 용매를 임의로 증발하여, 실질적으로 단방향으로 배향된, 셀룰로오스-계 상호연결된 시트로 이루어진 건식 다공성 구조를 얻는 단계를 포함한다.

[0068] 일부 실시예에서, 공정은:

[0069] (a) 수성 매질에 셀룰로오스-계 재료의 슬러리를 제공하는 단계;

[0070] (b) 단부, 예를 들어, 방향성 냉각을 허용하여 습식 다공성 구조를 얻는 베이스를 갖는 용기에 상기 슬러리를 단방향으로 동결하는 단계;

[0071] (c) 상기 습식 다공성 구조를 제1 용매로 처리하여, 용매-습식 다공성 구조를 얻는 단계; 및

[0072] (d) 용매를 증발하여, 실질적으로 단방향으로 배향된, 셀룰로오스-계 상호연결된 시트로 이루어진 다공성 구조를 얻는 단계를 포함한다.

[0073] 일부 실시예에서, 셀룰로오스-계 재료는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0074] 일부 실시예에서, 용기 또는 수성 매질은 필요함에 따라, 빙핵 시드(seed)로 처리된다. 대안적으로, 빙핵은 물리적 방법, 예를 들어 음향파, 전기 펄스, 또는 기질을 함유하는 얼음의 도입에 의해서 유도될 수 있다.

[0075] 이론에 구속됨이 없이, 본 발명의 다공성 구조는 셀룰로오스-계 재료 내에 포어 영역의 얼음 결정화를 방향성 제어하고, 이후 용매 교환 공정을 이용하여 얼음/물을 제거함으로써 제조된다. 동결-농도 얼음-형판/동결-주조 방법은 다공성 구조를 제조하기 위해서 용매(예를 들어, 물)의 응결을 사용한다. 성장하는 결정은 그 사이에서 현탁된 입자를 제거하고 축소한다. 이러한 방식으로, 입자가 결정의 역모형 형태를 취한다. 한정된 셀룰로오스 나노 입자는 자가-조립하고, 수소 결합 및 반데르발스 결합에 의해서 결합된다. 재료의 최종 미세구조는 여러 인자, 그 중에서도, 원현탁액 상태(예를 들어, 액체, 에멀젼, 발포체), 입자 농도, 냉각의 기하학(온도 구배), 냉각 속도, 얼음 형성 첨가제 등에 의해서 결정될 수 있다.

[0076] 본 발명의 공정에 사용되는 슬러리(또는 현탁액)는 셀룰로오스-계 재료 및 수성 매질(즉, 물 또는 수-계 용액)을 포함한다. 일부 실시예에서, 슬러리는 적어도 하나의 세제, 적어도 하나의 계면활성제 및 적어도 하나의 안정화제로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함한다. 일부 실시예에서, 슬러리는 상기 첨가제 중 임의의 조합을 포함한다.

[0077] 일부 실시예에서, 상기 슬러리에서 상기 셀룰로오스-계 재료의 농도는 약 50%(w/v) 이하이다. 일부 실시예에서,

농도는 25% 이하이다.

[0078] 일부 실시예에서, 농도는 적어도 약 10%(w/v)이다. 추가 실시예에서, 농도는 최대 약 10%이다. 추가 실시예에서, 농도는 약 1과 5 %(w/v) 사이이다.

[0079] 추가 실시예에서, 농도는 약 10% 이하이다. 추가 실시예에서, 농도는 약 5% 이하이다.

[0080] 일부 실시예에서, 상기 슬러리 중 상기 셀룰로오스-계 재료의 농도는 약 1% 와 50%(w/v) 사이, 또는 약 1%와 40%(w/v) 사이, 또는 약 1%와 30%(w/v) 사이, 또는 약 1%와 20%(w/v) 사이, 또는 약 1%와 10%(w/v) 사이, 또는 약 10%와 50%(w/v) 사이, 또는 약 20%와 50%(w/v) 사이, 또는 약 30%와 50%(w/v) 사이, 또는 약 40% 와 50%(w/v) 사이이다.

[0081] 슬러리는 방향성 냉각, 즉 용기의 벽의 단 하나의 방향으로부터의 슬러리의 냉각, 또는 일반적으로 용기의 베이스 또는 상부를 냉각하는 것에 제한되는 것은 아니지만, 방사형 냉각과 같은 임의의 방향성 냉각을 허용하는 용기로 주조된다. 이는 슬러리에서 수성 매질의 방향성 동결을 허용하여, 습식 다공성 구조를 야기하도록 셀룰로오스-계 재료를 점진적으로 배향한다.

[0082] 용기는, 냉각 유닛, 예를 들어 베이스 또는 상부가 구리, 구리 합금, 알루미늄박, 탄소 섬유 등의 높은 열전도성을 갖는 재료, 또는 높은 열전도성을 갖는 것으로 알려진 임의의 다른 재료로 구성될 수 있다. 용기의 다른 벽은 낮은 열전도성의 재료, 일반적으로 폴리머릭 또는 열-절연성 재료, 또는 그 열전도성을 저하시키는(예를 들어, 이중-벽 구조를 절연시키는) 구조를 갖는 재료로 제조될 수 있다.

[0083] 일부 실시예에서, 방향성 냉각은 일정한 냉각 속도에서, 또는 일정한 온도에서 용기, 예를 들어 베이스의 단부를 유지함으로써 수행된다. 이러한 실시예에서, 베이스는 약 -1℃/분(분당 1℃의 감소)과 -40℃/분(분당 40℃의 감소) 사이의 일정한 냉각 속도에서 냉각된다. 다른 실시예에서, 상기 속도는 약 1℃/분과 약 -10℃/분 사이이다. 다른 실시예에서, 상기 속도는 약 -1℃/분과 약 -5℃/분 사이이다.

[0084] 다른 실시예에서, 용기 단부, 예를 들어 베이스는 약 -40과 -80℃ 사이일 수 있는 일정한 온도에서 유지된다. 일부 다른 실시예에서, 베이스의 온도는 약 -50과 -80℃ 사이, 약 -60과 -80℃ 사이, 약 -50과 -70℃ 사이, 또는 -50과 -60℃ 사이에서 유지된다.

[0085] 일부 실시예에서, 용기 단부, 예를 들어 베이스는 일정한 온도에서 유지되고, 약 -80℃와 0℃ 사이이다. 일부 다른 실시예에서, 온도는 약 -50과 0℃ 사이, 약 -60과 0℃ 사이, 약 -50과 0℃ 사이, 약 -40과 0℃ 사이, 약 -30과 0℃ 사이, 약 -20과 0℃ 사이, 약 -10과 0℃ 사이, 또는 0℃에서 유지된다.

[0086] 일부 실시예에서, 용기 단부, 예를 들어 베이스는 일정한 온도에서 유지되고, 약 -10과 0℃ 사이, 또는 약 -5과 0℃ 사이, 또는 약 -5과 +4℃ 사이이다.

[0087] 동결 중 슬러리를 통한 얼음-전면부의 형성 및 진행의 우수한 제어를 허용하기 위해, 용기 단부, 예를 들어, 용기의 저부, 베이스의 내부 표면은 핵형성 시드 또는 이를 포함하는 조성물로 예비-코팅될 수 있다. 이는 과-냉각 조건 하에서는 얼음-전면부 형성 및 진행의 제어가 거의 얻어질 수 없기 때문에, 0℃보다 약간 낮은 온도로, 과-냉각의 저하 및 수성 매질의 일반적인 핵형성 온도의 상승을 가능하게 하여, 매질의 높은 과-냉각을 피할 수 있다.

[0088] 핵형성 시드는 본 분야에 공지된 이러한 재료들 중에서 선택될 수 있다. 일반적으로, 시드는 유기, 무기 재료 및 생물학적 공급원으로부터 얻어질 수 있는 재료 중에서 선택될 수 있다.

[0089] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 핵형성 시드 또는 핵 형성제의 선택은 하기 중 임의의 하나 또는 그 이상에서 인용되거나 개시된다:

[0090] 1. Edwards, G. R., L. F. Evans, 1968: Ice Nucleation by Silver Iodide: III. The Nature of the Nucleating Site. *J. Atmos. Sci.*, 25, 249-256.

[0091] 2. Vali G. Quantitative evaluation of experimental results on the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. J. Atoms Sci. 1971; 28 402-409

[0092] 3. Ice Nucleation Induced by Pseudomonas syringael, Environ. Microbiol.1974, vol. 28 no. 3456-459.

[0093] 4. Identification and purification of a bacterial ice-nucleation protein, PNAS 1986, vol. 83 no.

19, 7256-7260

[0094] 5. The Nucleation of Ice Formation by Silver Iodide, B. Vonnegut J. Appl. Phys. 18, 593 (1947).

[0095] 6. Nucleation Catalysis, David Turnbull and Bernard Vonnegut, Industrial and Engineering Chemistry Vol. 44, No. 6.

[0096] 7. Inactivation of Ice Nucleating Activity of Silver Iodide by Antifreeze Proteins and Synthetic Polymers, J. Phys. Chem. B, 2012, 116 (18), pp 5364-5371.

[0097] 8. Nucleation of ice and its management in ecosystems, Philosophical Transactions of The Royal Society of London, Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, Vol 361, Issue 1804 Pages: 557-574, 2003.

[0098] 9. Improving Ice Nucleation Activity of Zein Film through Layer-by-Layer Deposition of Extracellular Ice Nucleators, Shi, K; Yu, HL; Lee, TC; Huang, QR, ACS Applied Materials& Interfaces, Vol 5, Issue 21, 10456-10464, 2013.

[0099] 10. Li, J., and Lee, Tung-Ching (1995) "Bacterial Ice Nucleation and its Application in the Food Industry" Trends in Food Science and Technology 6: 259-265.

[0100] 일부 실시예에서, 핵형성 시드는 무기 재료 중에서 선택된다. 이러한 재료들은 임의의 하나 또는 그 이상의 요오드화은, 브롬화은, 비스무트 삼요오드화, 및 그 혼합물일 수 있다.

[0101] 일부 실시예에서, 핵형성 시드는 슈도모나스 시린가에, 에르비니아 헐비콜라 (herbicola) 및 크산토모나스와 같은 박테리아 빙핵 인자 중에서 선택된다.

[0102] 다른 실시예에서, 핵형성 시드는 본 분야에 공지된 바와 같이, 박테리아 단백질, 곤충 단백질 및 합성 핵 형성제 중에서 선택된다.

[0103] 대안적으로, 빙핵은 음향파, 전기 펄스 또는 기질을 함유하는 얼음의 도입과 같은 물리적 방법에 의해서 유도될 수 있다.

[0104] 다음, 습식 구조는 포어 내에 함유된 모든 물을 실질적으로 제거하기 위해 제1 용매로 처리하여, 용매-습식 다공성 구조를 얻을 수 있다. 이는 제1 용매를 갖는 구조 내에 함유된 물의 교환을 허용하는 조건 하에서, 습식 구조를 제1 용매, 일반적으로 수용성 용매로 처리함으로써 얻어질 수 있다. 이는 예를 들어, 제1 용매를 함유하는 욕조에 습식 구조를 침지함으로써 수행될 수 있다.

[0105] 일부 실시예에서, 제1 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 아세톤, 아세토니트릴, tert-부탄올, DMF, DMSO, 디옥산, THF, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤 등의 수용성 용매로부터 선택된다.

[0106] 물 교체가 완료된 후, 용매-습식 구조는 예를 들어, 용매의 증발에 의해서 용매로부터 건조될 수 있고; 이러한 건조는 실온에서 발생할 수 있거나, 감소된 압력을 요구할 수 있다.

[0107] 증발 이후, 용매 및 물-비함유 다공성 구조가 얻어지고, 이는 본원에 기재된 바와 같이 추가로 사용될 수 있다.

[0108] 일부 실시예에서, (예를 들어 상기 단계(c)에서 얻어진) 용매-습식 구조는 증발 전에 헥산 또는 t-부탄올과 같은 낮은 표면 장력을 갖는 덜 극성인 제1 용매로 추가로 처리될 수 있다. 일부 실시예에서, 제2 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 아세톤, 헥산, t-부탄올 및 그 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0109] 일부 실시예에서, 제1 및 제2 용매는 동일하다. 다른 실시예에서, 제1 및 제2 용매는 서로 상이하다.

[0110] 공정은 추가 단계를 포함할 수 있고, 상기 단계는:

[0111] - 모노머 또는 프리-폴리머 혼합물에 다공성 구조를 함침하는 단계, 및

[0112] - 상기 모노머 또는 프리-폴리머 혼합물의 가교-결합에 영향을 주는 단계를 포함한다.

[0113] 일부 실시예에서, 프리-폴리머 또는 모노머 혼합물은 말레산 무수물, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 숙신산 무수물, 2,5-푸란 디카르복시산(FDCA), 아디프산, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 식물성 오일, 예를 들어, 피마자유로부터 선택된다.

[0114] 다른 실시예에서, 프리-폴리머 혼합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 아세톤, 아세토니트릴,

tert-부탄올, DMF, DMSO, 디옥산, THF, 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤로부터 선택된다.

[0115] 다른 실시예에 따르면, 가교-결합은 약 80℃와 200℃ 사이의 온도에서 수행된다.

[0116] 가교-결합 속도는 유기산 또는 무기산, 예를 들어 주석산, 구연산, p-톨루엔술폰산(PTSA 또는 pTsOH) 또는 황산과 같은 촉매의 첨가에 의해서 증가될 수 있다. 가교 결합은 또한 아조-비스-이소부티로니트릴(AIBN) 또는 과산화물, 예를 들어, 벤조일 과산화물과 같은 라디칼 개시제의 첨가에 의해서 향상될 수 있다.

[0117] 본 발명의 셀룰로오스-계 발포체/구조는 셀룰로오스-계 재료, 예를 들어 NCC 현탁액을 세제/계면활성제와 혼합함으로써 유사하게 형성될 수 있다. 형성된 건조된 NCC 발포체는 적어도 하나의 영역에서, 본원에 기재된 특징적인 개방-셀 단방향성을 갖고, 일부 실시예에서, 등방성 특징을 나타낼 수 있다.

[0118] 따라서, 일부 실시예에서, 수성 매질에서 셀룰로오스-계 재료의 슬러리는 적어도 하나의 세제 또는 적어도 하나의 계면활성제를 혼합함으로써 형성될 수 있다. 이러한 실시예에서, 슬러리는 세제/계면활성제 기포, 즉, 슬러리 내에 공기를 함유하는 구체의 형성을 유도하도록 혼합될 수 있다.

[0119] 세제가 본 발명의 방법에 사용될 때, 복수의 셀이 특징적인 단방향성을 유지하면서 개방 셀 구형 구조와, 서로 연결되어서 상호연결된 네트워크를 형성하는 포어를 함유하는 추가의 개방-셀 구조(임의의 형상, 구조 및 크기의 구형 공동 또는 포어)를 형성한다.

[0120] 세제 또는 계면활성제를 사용하는 것 대신에, 단방향성을 가지는 것으로 정의된, 발포체의 구조 내의 복수의 포어 또는 공동은 NCC를 포함하는 매질에 가스-충전 영역 또는 액체-충전 영역, 또는 다른 한편으로는 고체 미립자를 형성할 수 있는 적어도 하나의 재료를 이용함으로써 형성될 수 있고, 본원에 명시된 조건 하에서 상기 가스-충전 영역 또는 액체-충전 영역, 또는 다른 한편으로는 고체 미립자로부터 상기 가스, 액체, 또는 고체 재료의 제거는 각각 복수의 공동을 허용하여 본 발명의 다공성 발포체는 모든 방향에서 동일하거나, 실질적으로 동일하거나, 또는 균일하거나, 실질적으로 균일한(등방성인) 물리적 특성을 가질 수 있다.

[0121] 일부 실시예에서, 발포제 내에 공동은 가스, 예를 들어, 공기를 함유하는 복수의 세제 구체를 형성하기 위해서 적어도 하나의 세제/계면활정세 재료 및 NCC를 혼합함으로써 얻어지고, NCC는 세제 구체(기포)의 벽을 코팅한다. 이러한 실시예에서, NCC는 상기 구체의 벽 주위에서 자가-조립이 허용되고, 이후 적어도 하나의 세제가 제거되어서, 복수의 공동은 NCC를 포함하는 각 벽면을 갖는다.

[0122] 일부 실시예에서, 공동은 제조 공정 중 기포의 크기 및 분포에 영향을 주기 위해서 슬러리 매질에, 가스, 또는 가스-형성 재료를 혼합함으로써 형성될 수 있다.

[0123] 일부 실시예에서, NCC를 함유하는 슬러리 매질 및 상기 매질에서 기포에 영향을 주는 재료는 기포의 안정성을 조절하기 위한 적어도 하나의 안정화제를 추가로 포함할 수 있다.

[0124] 다른 실시예에서, 재료는 상기 매질에서 복수의 유적을 형성하기 위해, 적어도 하나의 오일을 NCC를 함유하는 수성 매질에 혼합함으로써 얻어지고, NCC는 유적의 벽을 코팅한다. 이러한 실시예에서, NCC는 상기 액적의 벽 주위에 자가-조립이 허용되고, 이후 적어도 하나의 오일이 제거되어서, NCC를 포함하는 각 벽면을 갖는 복수의 공동이 남게 된다.

[0125] 일부 실시예에서, 공동이 적어도 하나의 세제 또는 계면활성제의 포함에 의해서 형성되는 경우, 본 발명에 따라 이용된 적어도 하나의 세제는 다용도의 수-계 또는 유기-계 발포제로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 적어도 하나의 세제는 수용성 또는 불수용성이다. 일부 실시예에서, 상기 적어도 하나의 세제는 세정제, 액체, 겔 또는 페이스트-유사 형태일 수 있는 강력 세정제 및/또는 세정 세제로부터 선택된다. 일부 실시예에서, 적어도 하나의 세제는 액상 미세-섬유 세제, 식기 세정제, 중량 또는 경량 식기 세정제, 기계식 식기 세정제, 항균성 손-세척형과 같은 액체 세정제, 세정 바, 구강 청결제, 의치 세정제, 차 또는 카펫용 세제, 욕실 세정제, 모발용 샴푸, 샤워젤 및 거품목욕제 등으로부터 선택된다.

[0126] 일부 실시예에서, 계면활성제 재료가 사용될 수 있다. 이러한 계면활성제는 일반적으로 음이온성 계면활성제[에스테르황산(SDS), 카르복실산 또는 인산에스테르, SDS 등]; 양이온성 계면활성제(CTAB 등); 비이온성 계면활성제; 및 임의의 다른 공지의 계면활성제 또는 이러한 두개 또는 그 이상의 계면활성제의 임의의 조합 중으로부터 선택될 수 있다.

[0127] 다른 실시예에서, 발포제는 매질의 빙결과, 비-구형 공극, 구불구불한 채널, 또는 실질적으로 임의의 크기, 형상 또는 구조의 비-구형 공극, 구불구불한 채널, 또는 공극 또는 공동 형태의 공극을 함유하는 구조의 느린 형

성을 허용하기 위해, 하나 또는 그 이상의 첨가제, 예를 들어, 세제 재료, 계면활성제, 글리세롤 또는 오일과 같은 가소제 및 핵 행성제의 존재 또는 부재하에, 본원에 개시된 본 발명의 공정에서 정의된 바와 같이, 감소된 온도 조건 하에서 NCC를 함유하는 수성 매질을 혼합함으로써 얻어질 수 있으며, 공극 또는 공동은 매질로 혼합되는 가스상, 예를 들어, 공기로 혼합된 가스상, 또는 임의의 다른 가스에 의해서 형성된다. 구조는 다양한 크기, 형상 및 구조의 얼음-충전된 공동을 제공하기 위해서 교합되거나 (bitten), 또는 파쇄되거나, 또는 더욱 격렬하게 혼합될 수 있다. 얼음 공동의 크기를 조절 또는 제어하기 위해서, 매질은 얼음 성장을 향상시키거나 저하시키는 시제로 처리될 수 있다.

[0128] 일부 실시예에서, 빙결은 아이스크림 제조기 또는 아이스크림 제조 유닛(대규모 또는 소규모)에서 얻어질 수 있다.

[0129] 또 다른 양태에서, 본 발명은 복수의 공동을 포함하는 발포제를 제공하고, 각각의 상기 복수의 공동은 나노결정성 셀룰로오스(NCC)를 포함하는 벽면을 갖고, NCC는 상기 발포제에 무작위로 배향된다.

[0130] 본 발명에 따라, 또는 본 발명의 공정에 따라 제조된 부분적으로 고형화된 또는 고점성 슬러리는 최종 동결 및 용매-교환 전에 원하는 구조 또는 형상으로 성형될 수 있다.

[0131] 따라서, 본 발명은 본 발명의 발포체/구조를 제조하기 위한 공정을 추가로 제공하고, 공정은:

[0132] - 본원에 기재된 바와 같이, 적어도 하나의 셀룰로오스-계 재료, 예를 들어 NCC를 수성 매질에서 적어도 하나의 재료와 혼합하는 단계;

[0133] - 본원에 기재된 바와 같이, 반-고체 복합재를 허용하는 조건 하에서 형성된 혼합물을 성형하는 단계;

[0134] - 본원에 기재된 바와 같이, 적어도 하나의 유기 용매와의 용매 교환에 영향을 주는 단계;

[0135] - 본 발명의 발포체를 얻기 위해서 상기 유기 용매로부터 상기 복합재를 건조하는 단계; 및

[0136] - 상기 건조 발포체를 폴리머 재료 또는 프리-폴리머로 임의로 처리하고, 상기 폴리머 또는 프리-폴리머를 경화하는 단계를 포함한다.

[0137] 일부 실시예에서, 상기 적어도 하나의 재료는 적어도 하나의 세제/계면활성제, 적어도 하나의 가스성 재료, 가스를 발생시킬 수 있는 적어도 하나의 재료, 적어도 하나의 오일, 또는 에멀젼을 형성할 수 있는 임의의 하나의 시제로부터 선택된다.

[0138] 일부 실시예에서, 적어도 하나의 재료는 세제/계면활성제이다.

[0139] 일부 실시예에서, NCC와 상기 세제의 혼합은 높은 전단 조건 하에서 얻어진다. 일부 실시예에서, 높은 전단 혼합은 복수의 세제 기포를 포함하는 크림-유사 현탁액을 제공하고, 각각은 필름, 코트 또는 NCC 층으로 코팅될 수 있다.

[0140] 본 발명은 본 발명의 발포체를 제조하기 위한 공정을 추가로 제공하고, 해당 공정은:

[0141] - 본원에 기재된 바와 같이, 상기 수성 매질의 빙결에 영향을 주기 위해 감소된 온도 조건 하에서 수성 매질에서 NCC를 혼합하는 단계;

[0142] - 복합재를 허용하는 조건 하에서 빙결된 매질을 성형하는 단계;

[0143] - 적어도 하나의 유기 용매와의 용매 교환에 영향을 주는 단계;

[0144] - 발포체를 얻기 위해 상기 유기 용매로부터 상기 복합재를 건조하는 단계; 및

[0145] - 상기 건조 발포체를 폴리머 재료 또는 프리-폴리머로 임의로 처리하고, 상기 폴리머 또는 프리-폴리머를 경화시키는 단계를 포함한다.

[0146] 본원에 기재된 바와 같이, 성형은 미리결정된 형상의 주형에서 동결-성형 하에서 수행될 수 있다. NCC 현탁액이 주조되는 주형은 임의의 원하는 구조로 형상될 수 있다. 이는 미리결정된 형상의 구조적 부분 및 코어 재료의 제조를 가능하게 한다. 본 발명에 따라, 상이한 주형 형상 및 직물이 가능하고, 자가 세정 재료를 위한 부드러운 표면 및 나노 패턴화를 갖는 표면과 같은 다양한 표면 직물 부분의 제조를 가능하게 한다. 주형 재료의 일부 비제한적인 예시는 알루미늄, 실리콘, 폴리스티렌 및 탄소 섬유/에폭시 복합재 주형이다.

[0147] 일부 실시예에서, 발포성 혼합물은 주형으로 주입되고, 임의의 동결-온도에서 동결된다. 일부 실시예에서, 동결

이 발생하는 온도는 0℃ 이하이다. 다른 실시예에서, 온도는 약 -50℃와 약 -90℃ 사이이다. 추가 실시예에서, 온도는 약 -60℃와 약 -80℃ 사이이고, 추가 실시예에서, 온도를 동결하는 것은 약 -70℃와 약 -80℃ 사이이다. 일부 실시예에서, 온도는 약 -80℃와 0℃ 사이이다. 일부 다른 실시예에서, 온도는 약 -50℃와 0℃ 사이이고, -60℃ 및 0℃, -50℃ 및 0℃, -40℃ 및 0℃, -30℃ 및 0℃, -20℃ 및 0℃, -10℃ 및 0℃, 또는 0℃이다.

[0148] 일부 실시예에서, 온도는 약 -10℃와 0℃ 사이, 또는 -5℃ 및 0℃, 또는 -5℃ 및 +4℃이다.

[0149] 일부 실시예에서, 용매 교환은 수용성 용매와 또는 염과, 발포성 공동 내에 함유된 물의 교환을 허용하는 조건하에서, 수용성 용매, 예를 들어, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 이소-프로판을 등, 또는 수용성 염 용액(NaCl, NaBr, KCl, KBr 등)으로 발포체를 먼저 처리함으로써 얻어진다. 이는 수용성 용매 또는 염-용액을 함유하는 욕조에 발포제를 침지함으로써 얻어질 수 있다. 발포체에 대한 구조적 손상을 최소화하기 위해, 용매는 일반적으로 0℃ 이하의 온도로 냉각된다.

[0150] 일부 실시예에서, 에탄올이 첨가되고, 발포체는 융해하도록 허용된다.

[0151] 또 다른 양태에서, 본 발명은 복합재 물품의 제조에 본원에 기재된 다공성 구조의 사용을 제공한다.

[0152] 일부 실시예에서, 상기 복합재 물품은 패널, 유연성 시트, 타일, 날개-부분, 구조 요소, 벽 패널, 바닥 패널, 보트 및 선박의 벽 부재 등으로부터 선택된다.

[0153] 일부 실시예에서, 복합재는 실질적으로 2차원 구조로부터 선택된다. 다른 실시예에서, 물품은 3차원 구조이다.

[0154] 본 발명은 또한 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 또는 그 혼합물로부터 선택된 재료의 벌집 구조를 제공하고, 해당 구조는 채널 벽에 의해서 형성된 복수의 셀 채널을 포함한다. 일부 실시예에서, 벌집 구조는 본 발명에 따른 공정에 의해서 형성된다.

[0155] 본 발명의 벌집 물품에서, 각 채널 벽은 실질적으로 단방향으로 배향되고; 즉, 벌집은 복수의 실질적으로 세장형 개방 포어를 포함하며, 해당 포어는 나노결정성 셀룰로오스(NCC), 미세섬유성 셀룰로오스(MFC) 및 그 혼합물로부터 선택되는 셀룰로오스-계 재료를 포함하는 채널 벽을 갖는, 실질적으로 단방향으로 배향되어 있다.

[0156] 벌집은 각각이 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 팽창, 파상 및 주형을 포함하여, 본 분야에 공지된 임의의 하나의 공정에 의해서 제조될 수 있다.

[0157] 일부 실시예에서, 벌집은 본 발명의 방법에 따라 제조된다. 이해될 수 있는 바와 같이, 본원에 개시된 방법은 벌크(bulk) 발포체 및 또한 벌집 구조와 같은 복합 내부 구조를 갖는 발포체의 제조를 허용한다. 비-제한적인 실시예에서, 벌집 발포체는 동결 전에, NCC 슬러리에 담금으로써 형성되고, 주형은 복수의 세장형 핀을 가지며, 벌집 형상을 갖는 NCC 구조를 제공하기 위해(벌집 형상을 갖는 발포체가 되게 하기 위한 주형) 일반적으로 각 핀은 임의의 단면 형상, 예를 들어 원형 또는 육각형 형상을 갖는다. 방향성 동결로 인해서, 발포체의 압축 강도는 비-방향성 발포체와 비교했을 때 증가된다.

[0158] 공정에 이용된 NCC 또는 본 발명에 따른 산물은 본 분야에 공지된 임의의 NCC 또는 본원에 정의된 NCC일 수 있다. 특정 경우에, 셀룰로오스 함유 재료를 59%와 63% 사이의 산을 포함하는 수성 용액으로 처리하는 것을 포함하는 미세-조정된공정에 의해서 제조가능한 정교한 NCC 재료를 제공할 필요가 있다. 이 공정은 임의의 순도 및 경도의, 종이 제조 식물부터의 셀룰로오스 슬러지 형태의 폐기물을 포함하는 제지 폐기물과 같은 다양한 셀룰로오스-함유 재료에서 수행될 수 있다.

[0159] 본원에 하기에 입증된 바와 같이, 59%와 63% 사이로 특정하게 선택되는 산 농도를 이용하는 이 공정에 의해서 제조된 NCC는 본 분야에 공지된 공정에 의해서 제조된 NCC와 비교했을 때, 매우 특이하고, 다양한 사용을 위해 보다 적합할 수 있다.

[0160] 따라서, 본 발명은 NCC를 제조하기 위한 공정의 그 양태 중 또 다른 양태를 제공하고, 공정은:

[0161] a) 셀룰로오스-함유 재료를 59%와 63% 사이의 산을 포함하는 제형으로 처리하고, 상기 처리는 셀룰로오스 형태를 변형하지 않는 단계;

[0162] b) 셀룰로오스 결정 영역을 손상되지 않게 유지하면서 셀룰로오스 무정형 영역의 우선적 열화를 야기하는 단계; 및

[0163] c) 결정 영역을 분리하는 단계를 포함한다.

[0164] 일부 실시예에서, 공정은 순수한 또는 실질적으로 순수한 형태의 셀룰로오스를 분리하기 위해, 셀룰로오스-함유

재료를 처리하는 단계를 추가로 포함한다.

[0165] 추가 실시예에서, NCC를 얻기 위해서 단계 c)에서 얻어진 산물을 분산하는 것을 포함한다.

[0166] 일부 실시예에서, 산성화는 H_2SO_4, HCl, HBr 및 HNO_3로부터 선택되는 산에 의해서 얻어질 수 있다. 일부 실시예에서, 산은 H_2SO_4이다.

[0167] 일부 실시예에서, 산 농도는 59, 60, 61, 62 또는 63%이다.

[0168] 일부 실시예에서, 산 농도는 61, 62 또는 63%이다.

[0169] 일부 실시예에서, 산은 H_2SO_4이고, 농도는 59, 60, 61, 62 또는 63%이다.

[0170] 일부 실시예에서, 사용된 산은 62 또는 63%의 농도의 H_2SO_4이다.

[0171] 일부 실시예에서, 셀룰로오스 함유 재료, 예를 들어 펄프의 무게와 산, 예를 들어 황산의 부피 사이의 비는 1과 40 사이이다.

[0172] 일부 실시예에서, 제조된 NCC는 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는 나노 결정을 특징으로 한다.

[0173] 일부 실시예에서, 이 공정에 의해서 제조된 NCC는 ~0.3-0.9 mmol/g의 범위에서 전하(charge)를 특징으로 한다.

[0174] 일부 실시예에서, 산성화는 임의의 온도에서 수행된다. 일부 실시예에서, 온도는 40℃와 60℃ 사이이다.

[0175] 본 발명의 공정은 다양한 셀룰로오스-함유 재료에서 수행될 수 있다. 이러한 재료들은, 예를 들어, 셀룰로오스의 분리가 요구되거나, 또는 의도되는 임의의 "슬러지 셀룰로오스 공급원", 즉, 슬러지 또는 폐기 재료일 수 있다. 슬러지 셀룰로오스 공급원은 (고형물의 총량에 근거해서) 약 5%와 약 60% 사이의 셀룰로오스를 함유할 수 있다. 일부 실시예에서, 슬러지 셀룰로오스 공급원은 제지 슬러지이다. 본 발명의 문맥 내에서, "제지 폐기물" 또는 "제지 슬러지"로도 알려진 "종이 슬러지 셀룰로오스 공급원"은 종이 및 펄프가 제조된 후 남아 있는 셀룰로오스 잔여물을 함유하는, 제지기로부터의 배출을 나타낸다.

[0176] 일부 실시예에서, 슬러지 셀룰로오스 공급원은 종이 펄프, 종이 폐수(셀룰로오스 펄프가 높은 메시 필터망을 통해서 여과된 후 얻어짐)로부터 선택되는 공급원으로부터, 농업 및 산업 부산물, 예를 들어 도시 슬러지(예를 들어, 화장지 폐기물, 식물성 섬유 등으로 제조됨), 도시 하수(낙농장 슬러지 등)까지 선택되는 공급원이고, 밀짚에서부터 줄기까지의 모든 것, 및 다른 농업 셀룰로오스성 폐기물, 의류 산업으로부터의 폐기물, 또는 폐품 및 다른 공급원으로부터 재활용되는 셀룰로오스 폐기물이다.

[0177] 다양한 공급원의 셀룰로오스로부터 NCC의 제조를 위해 지금까지 공지된 공정과 비교하면, 본 발명의 공정에 의해서 얻어진 NCC는 특이하고 우수한 것으로 결정되어왔다. 비교 연구가 하기 표 1에 요약되어 있다:

[0178] **[표 1]** 본 발명에 따른 공정을 NCC를 제조하기 위한 이용가능한 공정과 비교하는 비교 연구.

NCC 매개변수	본 발명의 공정	기존 분야에 따라 제조된 NCC
공정에 이용되는 가수분해 조건	59-63% H_2SO_4, 50 deg, 1-4h, 비율: 1:10/15 gram 펄프/ 부피 H_2SO_4	**64% H_2SO_4**, 40 deg, 45분, 비율: 1:17.5 gram pulp/ 부피 H_2SO_4
NCC 분리	반응 직후 분리된다.	분리 전 물에 희석된다.
NCC (TEM) 길이	250 ± 100 nm	100 ± 40 nm
전하	~0.3-0.9 mmol/g	0.1-0.3 mmol/g
물에 재-분산가능한 NCC	있다	있으며, 보다 쉽게 분산된다.
NCC 로 제조된 필름 색깔	투명하다.	색깔이 있다.
NCC 필름 특성 (XHR-SEM)	섬유는 정렬되어 있다.	섬유는 비틀려지고, 정렬되지 않는다.
발포 특성	높은 발포성을 입증한다.	발포체를 형성하지 않는다.

[0179]

[0180] 상술한 바와 같이, 일부 선택 실시예에서, 본 발명에 따른 공정에서, 하기 조건이 사용된다: 59-63% H_2SO_4, 50℃, 1-4h, 1:10/15 gram 펄프/부피 H_2SO_4의 속도. 일부 실시예에서, 속도는 산의 부피당 15 grams 펄프에 대해 1:40일 수 있다.

[0181] **표 1**이 추가로 입증한 바와 같이, 64%의 산 농도에서 NCC는 분리될 수 없다. 기존 기술과 반대로, 본 발명의 공정은 150과 350 nm 사이의 평균 길이를 갖는 섬유를 특징으로 하는 NCC 재료의 형성 및 분리를 허용한다. 본 분야의 섬유는 보다 짧은 것으로 나타났다.

[0182] 따라서, 또 다른 양태에서, 본 발명은 NCC 섬유로 이루어진 분말을 고려하고, 섬유는 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는다.

[0183] 또 다른 양태에서, NCC 섬유 및 적어도 하나의 용매로 이루어진 용액이 제공되고, NCC 섬유는 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는다. 일부 실시예에서, 용액은 NCC 섬유 및 물로 이루어진다. 일부 실시예에서, 용액은 산 및 NCC 섬유로 이루어지고, 산은 수성 산 용액 또는 순수한(neat) 형태일 수 있다. 일부 실시예에서, 용액은 적어도 하나의 유기 매질 중 NCC 섬유의 분산액이다.

[0184] 본 발명은 본원에 기재된 바와 같이, 물품, 필름 및 그 복합재 제조 공정에 의해서 제조된 NCC의 사용을 추가로 고려한다. 일부 실시예에서, 물품은 발포제 또는 복합재이다.

[0185] 본 발명은 본원에 개시된 바와 같이, 발포제를 추가로 제공하고, 발포제는 250 ± 100 nm의 평균 길이를 갖는 NCC 섬유를 포함한다.

과제의 해결 수단

[0186] **NCC 제조**

[0187] 10 grams의 200㎛의 입자 크기의 미세-결정성 셀룰로오스(MCC, 아비셀)가 유리 플라스크에서 200ml의 DDW에 현탁되었다. 플라스크는 교반 중 얼음물 욕조에 배치되었다. H_2SO_4는 50℃에서 온도를 유지하면서 59%의 최종 농도로 점진적으로 첨가되었다. 현탁액은 60℃의 수조로 이동되었고, 10분 동안 8000 rpm에서 원심분리한 후, 2-4시간 동안 진동하면서 배양되었다. 산이 제거되었고, 펠렛이 DDW에서 재-현탁되었다. 세정 및 재-현탁 사이클은 원심 분리기로부터 나오는 상청액이 혼탁할 때까지 4회 내지 5회 반복되었다. 최종 세정 후, NCC가 (약 5% NCC 농도를 얻기 위해서) 약 90 ml DDW에 현탁되었다. 침전물의 시료는 휘스커 농도를 결정하기 위해서 건조 전후에 칭량되었다.

[0188] 동일한 품질 및 순도의 NCC을 얻기 위해서 60과 63% 사이의 산 농도로 필요 부분만 약간 수정하여 동일한 공정이 반복되었다.

[0189] 산 농도가 64% 이상 또는 58% 이하일 때, NCC는 분리되지 않았다. 이 조건 하에서 얻어진 재료들은 상이하고 다양한 구성의 셀룰로오스 재료를 함유했다. 비교 데이터가 표 1에 제공된다.

[0190] **NCC 슬러리 제조**

[0191] NCC 현탁액은 셀룰로오스 섬유의 산성 가수분해에 의해서, 또는 기계적 파괴에 의해서 제조되었다. 사용된 셀룰로오스 공급원은 여러 가지가 있었다. 모든 경우에, NCC 제조는 이하에 기재된 공정을 필요한 부분만 약간 수정하여 따랐다. 본 발명의 예시는 미세-결정성 셀룰로오스로부터의 NCC 제조를 특정하게 기재하였지만, NCC는 펄프 및 제지 폐기물과 같은 다른 공급원으로부터 유사하게 얻어졌다는 것을 인식해야 한다.

[0192] 가수분해:

[0193] 가수분해는 예열된 50℃, 60% H_2SO_4 용액에서 얻어졌다. 건식 펄프는 15 L 산/1kg 건조 고체 비율에서 이 산 용액에 첨가되었다. 현탁액은 2시간 동안 기계 교반기에 의해서 혼합되었다. 현탁액이 15℃로 냉각되었고, 5분 동안 5,000g에서 원심분리기로 옮겨졌다. 산이 제거되었고, 펠렛이 DDW에서 재-현탁되었다. 세정 및 재-현탁 사이클을 원심 분리기로부터 나오는 상청액이 혼탁해질 때까지 4회 내지 5회 반복해서, 농축물이 ph 3에 도달했다.

[0194] 동일한 공정이 59와 63% 사이의 산 농도에서 반복되었다.

[0195] 최종 세정 후, NCC가 요구된 양의 DDW에 현탁되어서 최종 NCC 농도(1%-40%)를 얻었다. NCC의 중화가 1M NaOH에 의해 행해졌다. 침전물의 시료가 NCC 농도를 결정하기 위해 건조 전후에 칭량되었다. 수중 0.1-10% NCC 현탁액

이 제조되었고, 용액이 광학적으로 투명해질 때까지 프로브 초음파발생장치에 의해 초음파처리를 했다. 액정 현탁액의 최종 벌꿀 유사 점도가 몇 시간 동안 냉각된 후 얻어졌다.

[0196] **냉각 시스템**

[0197] 수직으로 정렬된 포어를 갖는 발포체를 제조하기 위해서, 높은 압축 및 전단 강도를 결합하는 미세구조, NCC 슬러리의 냉각 속도를 제어하기 위한 시스템이 구성되어 있다(**도 1**). 시스템은 열전도성 플레이트(**104**), 예를 들어, 강철, 알루미늄, 구리로부터 제조되고, 냉각재 유량, 예를 들어 액체/가스 질소(**102**)를 가능하게 하는 내부 순환 시스템을 갖는 냉각 단계를 포함했다. 냉각재(액체 또는 가스)는 냉각 시스템을 통해서 흘렀고, 이 때문에 플레이트의 온도를 제어할 수 있었다. 시스템은 냉각 단계의 온도 제어를 허용하기 위해서, 적어도 하나의 온도 측정 유닛을 추가로 포함했다.

[0198] NCC 발포체를 제조하기 위해 사용된 주형은 높은 열-전도성 금속, 예를 들어, 구리로 제조된 열-전도성 저부(**106**); 및 낮은 열전도성(고온 저항성)을 갖는 Delrin® 사로부터 제조된 것들과 같은 방음벽(**108**)을 결합했다.

[0199] 다른 비-제한적인 예시에서, 동결은 표준 -80℃의 냉동기에서 수행되었다. 냉각 제어는 구리와 같은 전도성 재료로부터 제조되는 주형 저부를 갖는, 열적으로 절연된 주형의 조립에 의해서 얻어졌다. NCC 휘핑성 슬러리의 주입 후, 주형이 -80℃ 냉동기에 배치되었다. 동결된 발포체는 상술한 바와 같이 처리되었다.

[0200] **발포체 제조 공정**

[0201] 주조 및 동결 전, 주형은 빙핵 인자, 예를 들어, 약 -3℃에서 동결을 개시하는 빙핵 단백질(SNOMAX®)을 함유한 분말형 박테리아 추출물로 코팅함으로써 예비-처리되었다. 분말은 물에 용해되었고, 주형의 쿠퍼(cooper) 저부에 분포되었다. 이후 주형이 건조되어서, 저부를 핵형성 인자로 코팅했다. 핵형성 인자의 사용은, 원하는 온도 구배를 따라서 얼음 결정의 점진적인 동결 및 제어된 진행을 유지하면서 NCC 슬러리에서 과-냉각수의 감소를 허용했다.

[0202] NCC 슬러리가 주형에 주조되었고, 주형은 슬러리가 4℃에서 안정화될 때까지 냉동기로 옮겨졌다. 이후, 주형은 예비냉각된 냉각 단계(0℃) 상에 배치되었고, 온도는 1-40℃/분의 속도에서, 또는 -30℃ 이하의 일정한 온도에서 냉각 단계를 유지함으로써 감소되었다.

[0203] 동결이 완료된 후, 냉각 에탄올(4℃)이 첨가되었고, 동결된 발포체는 밤새 융해하도록 허용되었다. 에탄올이 제거되었고, 용매 교환이 신규 에탄올로 2회 반복되었다.

[0204] 글리세롤 및 말레산 무수물(1:1.5몰의 비율)이 에탄올에 용해되었다. 20g의 글리세롤/말레산 무수물 혼합물에 80 mL의 에탄올이 사용되었다. 가교-결합된 발포체의 밀도는 글리세롤 및 말레산 무수물 혼합물의 총량과 비교했을 때 사용된 에탄올 양에 의해서 결정되었다. 피마자유는 가교-결합된 발포체에 대해 보다 소수성을 유도하도록 모노머에 첨가되었다. 20g의 글리세롤 말레산 무수물 혼합물에, 모노머 혼합물, 예를 들어, 4g의 피마자유와 비교했을 때 일반적으로 20 중량%의 피마자유가 사용되었다.

[0205] 모노머를 함유하는 용액이 건조 NCC 발포체 또는 용매, 예를 들어 에탄올을 함유하는 NCC 발포체를 침지하기 위해 사용되었다. NCC 발포체가 용매를 함유한 경우, 침지는 남아 있는 모노머 용액의 배수 후 8-24시간 동안 약한 교반 중 수행되었다. 발포체는 이후 6-12 시간 동안 약 100℃에서 처음 저온에서 경화되었고, 이후 1-4시간 동안 130-160℃의 고온에서 경화되었다.

[0206] **단방향 발포체의 제조를 위한 동결 건조의 최적화**

[0207] 최적의 동결 조건을 조사하기 위해서, 주로 일정한 온도 및 감소하는 온도의 동결에, 상이한 동결 속도 및 온도가 시도되었다.

[0208] 얼음 전면부 속도의 냉각 속도 효과는 동결 공정 중 얼음 전면부 진행의 영상 이미지에 의해서 평가되었다. 얼음 전면부 진행을 시각화하고 기록하기 위해서, 투명한 주형 프레임이 사용되었다. 동결은 약 -0.5와 -40℃/분 사이의 상이한 냉각 속도에서 수행되었다. 동결은 또한 열-전도성 저부(**106, 도 1**)에서 -50과 -70℃ 사이의 일정한 온도의 단계에서 수행되었다. **도 2-3**의 비교 결과를 참조한다.

[0209] 동결 후, 시료는 동결-건조되었고, 전자 현미경(SEM)에 의해서 분석되었다. 3% NCC 슬러리를 위해서 가장 잘 정렬된 포어 구조는 3과 5℃/분 사이의 냉각 속도에서 얻어졌다는 것으로 결론낼 수 있다(**도 4**). 높은 냉각 속도(예를 들어, 10-40℃/분)에서, 포어 구조의 많은 상호연결이 발생했다.

[0210] 형태의 효과를 측정하기 위해, 시료가 인장 시험기를 사용하여 압축 강도가 시험되었다. 3-5℃/분의 냉각 속도는 Z방향에서 보다 정렬된 구조를 얻었고, 따라서, 이 방향에서 보다 높은 압축 강도를 얻었다는 것을 결론낼 수 있다(**도 5**). 발포체는 1.3 mm/분의 속도에서 압축 모드로 인스트론 인장 시험기 세트를 사용하여 압축 테스트에 의해서 분석되었다. 힘(N) 및 변위(mm) 곡선이 압축 동안 기록되었다. 응력/변형 곡선은 힘을 시료의 표면적과 구분함으로써, 그리고 변위를 시료의 높이와 구분함으로써 형성되었다(**도 6**). 발포체는 2cm 직경의 셀 주형으로 주조되었고, 인스트론 기계 모델 3345를 사용하여 압축 강도가 측정되었으며; 로드 셀 5,000N. 측정이 2.5 mm/분의 속도에서 수행되었다.

[0211] **30 X 20 X 2 cm의 단방향의 발포체 패널의 제조**

[0212] 3%의 1,500ml NCC 슬러리가 구리 Delrin® 주형으로 주입되었고, 온도가 4℃에서 안정화될 때까지 냉동기로 옮겨졌다. 예비-냉각된 주형은 이후 -150℃에 도달할 때까지 3℃/분의 속도에서 온도를 감소시키는 액체 질소 유량을 갖는 냉각 단계에 배치되었다. 동결이 완료된 후, 냉각 에탄올의 동결된 슬러리의 상부에 주입되었고, 융해를 위해 남겨졌다. 융해 후, 유체는 제거되었고, 또 다른 2회의 에탄올 세정이 수행되었다. 본 발명에 따른 발포 보드의 압축 강도가 **도 6**에 주어진다. 언급될 수 있는 바와 같이, 압축 강도는 밀도 변화로 인해서 약 2와 0.4 MPa 사이에서 변화할 수 있다. 200 kg/m^{3}의 발포체가 약 2 MPa의 압축 강도를 얻는 반면에 100 kg/m^{3}의 발포체는 약 0.4 MPa의 압축 강도를 얻는다.

[0213] **벌집 발포체**

[0214] 상기 방법은 벌크 발포체뿐만 아니라 벌집 구조와 같은 복합 내부 구조를 갖는 발포체의 제조를 허용한다. 이는 동결 전 NCC 슬러리로 침지되는 제2 주형을 제조함으로써 가능해진다(**도 7**). 주형은 벌집 형상을 갖는 발포체를 제공하며, 발포체의 건조 중 제거된다. 방향성 동결로 인해, 발포체의 압축 강도는 비-방향성 발포체와 비교했을 때 증가된다. 5 mm/분 이상의 얼음 전면부 진행을 야기하는 동결 속도에서, 발포체가 Z축을 따라서 수축하는 것이 관찰되었고; 그럼에도 불구하고, 이는 벌집 세포 주위에 필름-유사 벽의 형성을 허용하여, 상당히 증가된 압축 강도를 야기할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

[0215] 본원에 개시된 구성을 보다 잘 이해하고, 실제로 어떻게 수행될 수 있는지 예시하기 위해서, 실시예들은 첨부하는 도면을 참고로 하여 단지 비제한적으로 예시하기 위한 목적으로 기재될 것이다:

도 1은 본 발명의 공정에 사용된 제어-냉각 시스템의 예시의 개략도를 도시하고 있다.

도 2는 다양한 냉각 계획 하에서 3%의 NCC 슬러리의 단방향 동결 중 얼음 전면부의 운동을 도시하고 있다.

도 3은 3%의 NCC 슬러리의 열유속에 대한 얼음 전면부 속도의 의존도를 도시하고 있다.

도 4A는 -3℃/분, -5℃/분에서, 및 -50℃의 일정한 온도에서 냉각된 시료의 비교 이미지이다. **도 4B-4C**는 -3℃/분 및 -5℃/분에서 각각 냉각된 NCC 시료의 고도로-배향된 구조의 SEM 이미지이다.

도 5는 -3℃/분, -4.8℃/분 및 -5℃/분에서 냉각된 시료의 압축 강도-변형 곡선을 제공한다.

도 6는 본 발명에 따른 발포 보드의 압축 강도의 그래프 표현을 제공한다.

도 7A-7D는 본 발명의 NCC 벌집 구조 제조의 순서를 나타내는 이미지다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0216] **구체적인 실시예**

[0217] **실시예 1:** 2-5% NCC를 포함하는 1.0 L 현택액을 2% 크실로글루칸 용액으로 혼합했다. 물과 상업용 세제의 1:1 혼합물을 제조했고, 교반 중 혼합물에 첨가했다. 2 mL의 세제 첨가 후, 교반을 부피가 1.3 L에 도달할 때까지 유지했다. 핵형성 인자 용액(50 ml의 DDW에 용해된 1 펠렛의 스노우맥스(Snomax) 눈 유도 인자)을 플라스틱 벽(12x12 mm)을 갖는 360x260 mm의 구리 플레이트의 상부에 첨가했다. 핵형성 인자 용액을 플레이트 상에 균등하게 분포했고, 건조시켰다. 발포된 NCC 현탁액을 구리 플레이트 표면에 첨가했고, 발포 표면을 스파클링에 의해서도 제조했다. 동결 단계는 -80℃로 예비-건조했고, NCC 발포체를 함유하는 주형을 상부에 도포했다.

[0218] 동결 후, 냉각 에탄올을 동결된 NCC 발포체에 첨가했다. 융해 후, 많은 에탄올을 교반 중 남아 있는 물을 제거

하기 위해서 발포체에 첨가했다. 발포체는 가교결합하기에 충분한 상태가 되었다. 100g 글리세롤(1.086 mol), 160g 말레산 무수물(1.629 mol) 및 50g 피마자유(0.056 mol)를 발포체에 첨가했던 0.5-1L 에탄올에 용해했다. 에탄올 양으로 발포체의 최대 밀도를 측정했다. 모노머 용액을 제거했고, 침지한 발포체를 밤새 110℃에서 경화했다. 1-2시간 동안 150℃에서의 추가 경화는 견고한 황색 발포체를 얻었다.

[0219] 기계적 강도 및 난연적 특성을 향상시키기 위해서, 발포체를 아세톤 또는 에탄올 중 푸르푸릴 알코올, 푸란 수지, 붕산 및 트리페닐 인산 용액으로 침지했다. 침지한 발포체를 강성 흑색 발포체를 얻을 때까지 130-150℃에서 경화했다.

[0220] **실시예 2:** 이하의 실험을 위해서 아이스크림 제조기를 NCC 및 상이한 첨가제와 함께 사용했다.

[0221] NCC를 NCC의 소르베(sorbet) 또는 슬러시 유사 직물을 얻기 위해서 아이스크림 제조기에서 혼합하기 전 에탄올 또는 글리세롤과 혼합했다. 하나의 실험에서, 5% NCC 현탁액을 5%의 에탄올 농도를 얻기 위해서 에탄올과 혼합했다. 예비동결 전, NCC를 저온에서의 최종 동결을 위해 주형에 주입했다.

[0222] 또 다른 실험에서, 아이스크림 제조기에서 글리세롤을 NCC와 함께 시험했다. 10% 글리세롤을 사용할 때 유사한 소르베 유사 직물을 얻었다. 제3 실험에서, 5% 에탄올의 예비제조된 소르베를 빙냉 NCC에 첨가했다. 혼합물을 이후 저온에서 완전히 동결했다.

[0223] **실시예 3:** 또 다른 접근법은 NCC 내에 유동체를 형성하기 위해서 높은 동결점을 갖는 용매, 예를 들어 빙초산 및 DMSO를 사용하는 것이었다. 아세트산 또는 DMSO를 처음 동결했고, 이후 상이한 양의 빙냉 NCC로 혼합했다. 동결된 용매를 함유하는 NCC를 NCC의 침전을 위해 에탄올에 직접 담그거나, 동결된 용매를 침출했다. 대안적으로, 아세트산 또는 DMSO 결정을 갖는 NCC를 용매 교환 및 건조 전 완전히 동결했다.

[0224] **실시예 4:** 피마자유를 갖는 NCC의 에멀젼을 또한 미셀 형성으로 인해 NCC 내에 폐쇄된 셀 구조의 형성 가능성을 조사하기 위해서 제조했다. 세제를 에멀젼을 안정화하기 위해서 사용했다. 피마자를 사용하는 이유는 에탄올에서 오일의 높은 용해성 때문이었다. 에멀젼을 직접 동결하거나, 또는 에탄올에 담궜다.

[0225] **실시예 5:** 실험 중 NCC를 세제로 격렬하게 혼합할 때 섬유성 계면활성제로 작용하고 발포체를 안정화시키는 기포 벽으로 농축했다는 것이 밝혀졌다. 그 결과, 두꺼운 발포체를 휘핑성 크림 또는 에그(egg)와 유사하게 형성했다.

[0226] 상이한 세제를 시험했다. 초기 실험에서, NCC/세제 혼합물을 균일한 발포체를 얻을 때까지 균질기(UIltra Turrax)에서 격렬하게 휘핑했다. 발포를 세제 양 및 혼합 속도에 의해서 제어했다. 초기 실험 후, NCC 농도를 부피 증가를 고려하여 정렬된 NCC 발포체와 동일한 발포체 밀도를 부여하기 위해서 5%로 조정했다. 혼합을 균일한 발포성을 보장하기 위해서 저속으로 세팅했다. 세제-물(1:1) 혼합물의 5% 2 mL 농도를 갖는 1 L NCC를 사용했다. 1.3 L의 부피에 도달함으로써, 발포체가 동결하기에 충분한 상태가 되었다.

[0227] 휘핑을 완료한 후, 시료를, 정렬된 발포체를 동결하기 위해 이전에 사용한 동일한 동결 단계에서 동결했다. 동결 실험 중, 휘핑성 발포체가 이전에 제조된 발포체에서 관찰한 임의의 수축 없이 저온에 저항성이라는 것을 알았다. 더욱이, 발포체 구조는 동결 조건에서 차이가 덜 발생할 수 있고, 따라서 온도 구배에서 동결이 더 이상 필요하지 않았고, 발포체는 일정한 온도, 예를 들어, -80℃에서 제조될 수 있다는 것을 알았다. 이는 비교적 빠르게 동결했고(완료를 위해 15-20분), 또한 연속으로 여러 개의 발포체를 동결할 가능성을 야기했다. 이 단계를 각 동결 사이클 전 동결을 0℃로 재가열하기 위한 시간 소모 요건을 생략하는 일정한 온도에서 유지할 수 있었다.

[0228] 공기 동결(냉동기)에서, 발포체를 동결하기 위한 시도를 또한 수행했다. 본 발명의 공정에 따른 동결과 비교했을 때, 공기 동결은 상이한 방향으로부터 여러 개의 얼음 전면부의 진행을 허용했고, 동결 속도를 향상시켜야 한다. 저부로부터의 동결을 유지했기 때문에, 발포체는 상당히 향상된 균질성, 굽힘성 및 전단 강도를 갖게 하는 구형 등방성 구조와 결합하여 약간의 Z 방향의 배향도를 여전히 유지한다.

[0229] **본 발명에 따른 발포체 구조 및 다른 산물의 특징**

[0230] 발포체 시료가 절단되었고, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해서 분석되었다. SEM 분석은 발포체의 명확한 구조를 나타냈다. NCC가 방향성 동결에서 건조되거나 동결될 때, 본원에 기재된 바와 같이, 적층 구조로 자가-조립한다. 흥미롭게도 이 구조는 본 발명에 따른 산물에서 유지된다.

[0231] 발포체가 기재된 바와 같이 세제를 이용하여 제조될 때, 시트는 구형 구조를 야기하는 비누 기포 주위에 형성되

었다. 구조는 물, NCC, 크실로글루칸 및 세제의 액체 용액이 기포 벽에 농축될 때 휘핑 중 형성되었다. 동결 중 기포형 구조가 유지되었고, 최종 발포체가 구형 구조로 명기되었다. SEM 이미지는 "ImageJ" 영상 처리 소프트웨어[Rasband, W.S., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, http://rsb.info.nih.gov/ij/, 1997-2014]에 의해서 분석되었다. 평균 포어 크기는 100 ㎛ ± 32 ㎛에서 측정되었다. 단일 시트 두께는 적층된 방향성 발포체와 유사한 5 ㎛였다. 더욱이, 구체는 개방 셀 구조를 나타냈고, 발포체 전체적으로 상대적으로 균일했다. 발포체의 구형 구조는 수축 및 굽힘에 대한 저항성을 향상시켰다.

[0232] 발포체 밀도의 시험을 위한 제조의 초기 단계는 발포체 에지의 제거였다. 발포체는 실톱을 이용하여 20 X 30 X 1 cm의 치수로 절단되었고, 칭량되었으며, 밀도가 기록되었다. 칠판 분필을 이용하여 발포체는 구분되었고, 톱으로 5 X 5 cm로 절단되었다. 각 시료는 압축 시험 이후 밀도 계산을 위해 칭량되었다.

[0233] 2개의 제1 발포체가 준비되면, 상술한 바와 같이 압축 시험을 위해 절단되었다. 모든 발포체의 통계 분석이 JMP 11 소프트웨어(JMP 11 Statistical Discovery™)을 이용하여 변량 분석(ANOVA) 절차에 의해서 수행되었다.

[0234] 하기에 **표 2**에 나타낸 바와 같이, 제1 및 제2의 발포체는 밀도 요건을 따랐지만, 그 압축 강도는 1 MPa 약간 아래였다. 이 결과는 주로 가교결합의 최종 단계의 제조 방법에서의 추가적인 개선을 필요로 했다. 푸르푸릴 알코올 및 난연제의 최종 가교결합 형성의 조정은 발포체 강도의 상당한 향상을 허용했다. 이하에 나타낸 바와 같이, 가장 양호한 제제가 얻어질 때까지 향상이 여러 단계에서 수행되었다. 제1 향상 후, 한 세트의 3개의 신규 발포체(제3-제5 발포체)가 시험을 위해 제조되었다. 시험 결과는, 발포체가 향상되었고, 모든 최종 3개의 발포체는 기계적 매개변수를 충족시켰다는 것을 나타냈다.

[0235] 추가 발포체가 높은 압축 강도 결과를 시도하고, 그에 도달하기 위해서 제조되었다. 향상이 가교결합 반응, 성분들 사이의 비율의 최적화 및 가교결합 시간 및 온도를 주로 변형함으로써 수행되었다. 이전 발포체와 비교했을 때 촉감에 의해서 상당히 견고한 것으로 감지된 한 세트의 2개의 발포체가 제조되었다. 시험은, 이들이(제7 및 제8 발포체) 밀도가 200 Kg/m^3이상 상승했기 때문에 상당히 견고하지만 또한 약간 무겁다는 것을 나타냈다. 따라서, 가교결합은 제1-제5 발포체와 비교했을 때, 향상된 강도 및 요건을 충족시키는 밀도를 갖는 한 세트의 4개의 신규 발포체를 생성하기 위해서 1회 이상 조정되었다. 더욱이, 발포체들(제8-제11 발포체)은 그 밀도 및 압축 강도에서 상대적으로 균일했다.

[0236] **[표 2]** 발포체 압축 연구 요약

발포체 번호.	시험한 5X5 cm 시료 번호.	밀도(Kg/m^3) ± 표준 오차	신뢰 구간 95%		압축 강도 (MPa)	신뢰 구간 95%	
			초과 (Kg/m^3)	미만 (Kg/m^3)		초과 (MPa)	미만 (MPa)
1	21	172.0 ± 2.1	176.1	167.8	0.73 ± 0.04	0.80	0.66
2	22	190.0 ± 2.4	194.9	185.2	0.88 ± 0.03	0.94	0.81
3	21	193.0 ± 2.4	197.6	188.1	1.00 ± 0.03	1.06	0.94
4	18	187.0 ± 2.7	192.4	181.6	1.12 ± 0.04	1.19	1.05
5	22	190.6 ± 2.4	195.5	185.8	1.14 ± 0.03	1.20	1.08
6	24	197.7 ± 3.1	203.9	191.5	1.84 ± 0.04	1.93	1.76
7	24	204.8 ± 3.1	210.9	198.6	1.86 ± 0.04	1.95	1.77
8	21	190.0 ± 1.4	193.2	187.8	1.58 ± 0.03	1.64	1.52
9	15	197.2 ± 1.6	200.0	194.0	1.60 ± 0.04	1.68	1.53
10	20	197.3 ± 1.4	200.0	194.5	1.68 ± 0.03	1.74	1.61
11	17	192.8 ± 1.5	195.8	189.7	1.68 ± 0.03	1.74	1.60

[0237]

[0238] 발포체 난연 특성이 상업용 확장형 경질 PVC 발포체와 비교하여 평가되었다. 난연성 제제의 개발 중, 발포체 시료의 정성적인 평가가 60초 동안 분젠 버너 화염을 적용하여 강한 화염 조건 하에서 수행되었다. 시험 중, 확장형 PVC 발포체는 상대적으로 큰 화염을 생성했고, 다량의 흑연을 생성한다는 것이 관찰되었다. 연소 후 시료 검사는, 발포체가 변형되었고, 상당한 질량 손실이 있다는 것을 나타냈다. 더욱이 화염이 진행되었고, 많은 부분의 발포체를 소모했다. 다른 한편으로는, NCC 발포체가 화염에 노출되었을 때, 상당히 덜 강력한 화염이 상당히

감소된 연기 생성과 함께 관찰되었다. 더욱이 화염 손상은 국부적이였고, 약간의 구조적 변형이 관찰되었다.

[0239] 정량적 시험이 EN ISO 11925-2:2010 표준 "ignitability test of building products subjected to direct impingement of flame"에 따라서 수행되었다. 표준에 따라 시험된 발포체가 8 X 30 X 1 cm 스트립으로 절단되었다. 시험은 30초 동안 시료 상에 소량의 화염을 도포하는 것을 포함했다. 시험되었던 모든 시료가 모두 연소되지 않았다. 관찰된 액적은 없었고, 열카메라 관찰은 발포체가 매우 급격히 냉각되고, 화염의 제거로부터 1분 후 터치(touched)될 수 있다는 것을 나타냈다. 이 시험은 유사 결과에 의해 120초로 연장되었다.

[0240] 화염 시험 전에 추가로, 발포성 시료는 연소되었고, 비파과적인 열 특성화가 수행되었다. 발포체의 평균 열저항은 180 kg/m^3(0.043 W/mK)의 밀도에서 미네랄 울과 같은 절연 재료와 유사한 0.044 W/mK였다.

[0241] **표 3**은 ISO 11925-2:2010 화염 시험 결과의 요약을 제공한다.

[0242] NCC 발포체와 상업용 확장형 PVC 발포체를 비교하는 많은 시험이 수행되었다. 시험 중, 상이한 매개변수가 시료 특성을 결정하기 위해서 측정되었다. 확장형 PVC 발포체 상에 화염을 도포하는 것은 확장형 오렌지색 화염 및 확장형 흑연의 즉시 형성으로 이어졌다. 확장형 PVC 발포체는 몇 초 후에 발생했던 "150 ㎜에 도달하기 위한 화염 팁(tip)의 시험 시작 시간"의 기준에 도달하지 못했다.

[0243] **[표 3]** ISO 11925-2:2010 화염 시험 결과의 요약

발포제	시료 번호.	점화 예/아니오	150mm 에 도달하기 위한 화염 팁 시험의 시작으로부터의 시간	화염 전파 범위(mm)	화염 잔해	성장	손상 영역 범위(mm)	
							높이	폭
확장형 PVC	1	아니오	즉시	광범위	없다	없다	191.5	34.9
	2	아니오	즉시	광범위	없다	없다	192	37.9
	3	아니오	즉시	광범위	없다	없다	175.5	51.1
	4	아니오	즉시	광범위	없다	없다	176.9	45
	5	아니오	즉시	광범위	없다	없다	171.8	45.9
	6	아니오	즉시	광범위	없다	없다	160.1	28
평균							178	40.5
NCC 발포체	1	아니오	도달하지 않았다	작다	없다	없다	93.2	30.8
	2	아니오	도달하지 않았다	작다	없다	없다	81.7	20.6
	3	아니오	도달하지 않았다	작다	없다	없다	88.5	24.6
	4	아니오	도달하지 않았다	작다	없다	없다	111.4	31.7
	5	아니오	도달하지 않았다	작다	없다	없다	110	26
평균							97	26.7

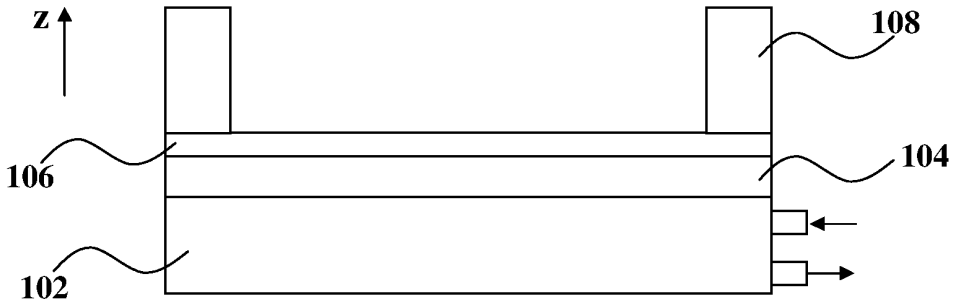
[0244]

[0245] NCC의 성능은 상당히 우수했다. 화염은 제한되었고, 생성된 연기는 거의 없었으며, 화염 팁은 전체 시험 동안 150 ㎜ 상당히 아래로 유지되었다.

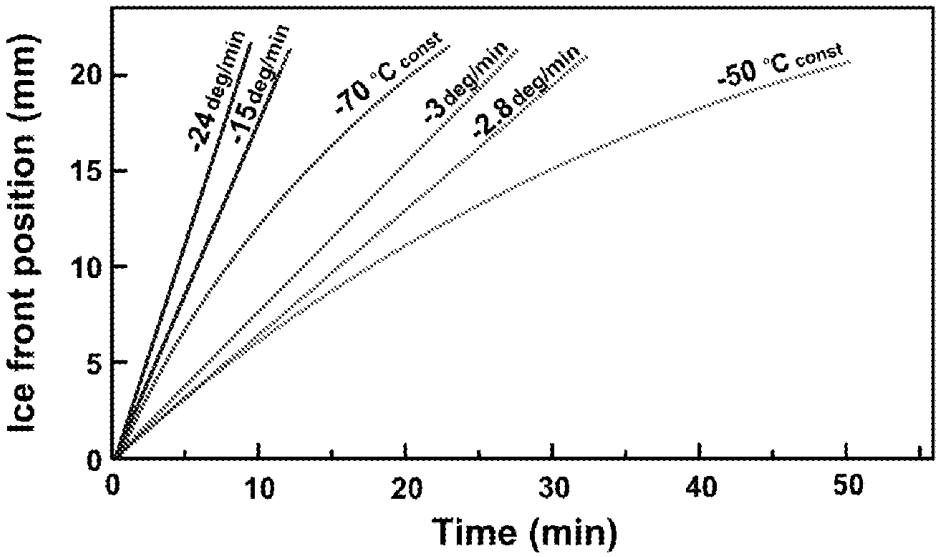
[0246] 화염 제거 후, 발포체가 검사되었고, 손상 표면적이 측정되었다. 확장형 PVC 발포체의 손상 표면적은 NCC-발포체와 비교했을 때 상당히 높았다. 사실상, 상당한 구조적 손상 및 변형이 관찰된 확장형 PVC 발포체와 비교했을 때 발포체는 구조적 일체성을 유지하면서 NCC 발포체의 손상 면적은 표면으로 제한되었다.

도면

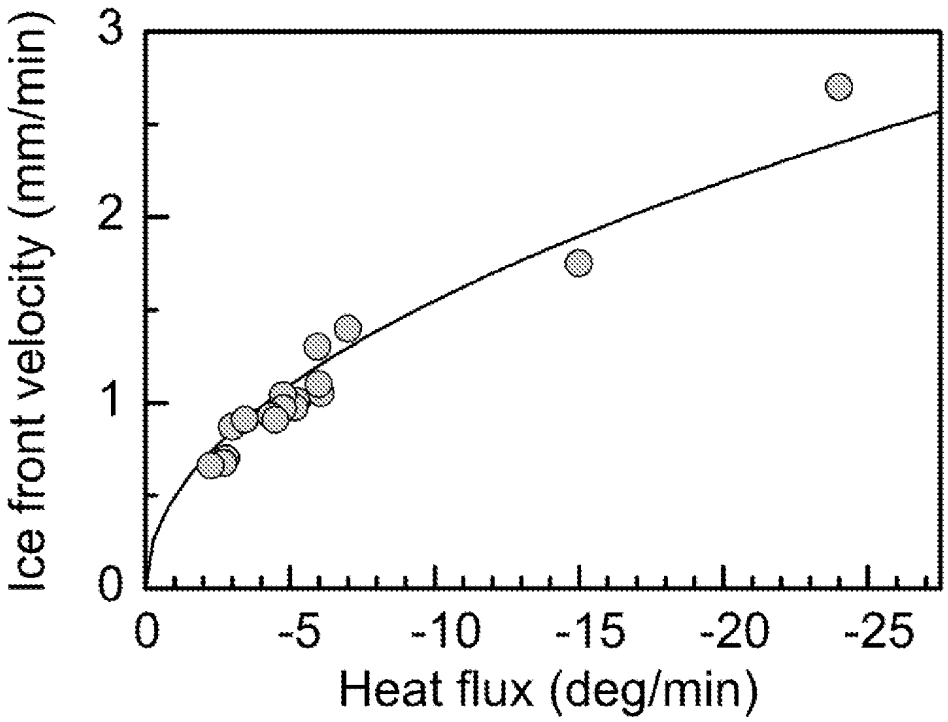
도면1


z
108
106
104
102

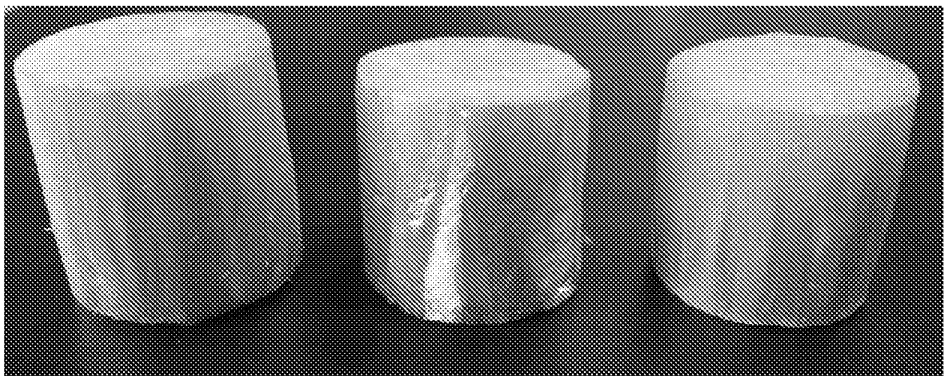
도면2


Ice front position (mm)
Time (min)
0
5
10
15
20
0
10
20
30
40
50
-24 deg/min
-15deg/min
-70 °C const
-3deg/min
-2.8deg/min
-50 °C const

도면3

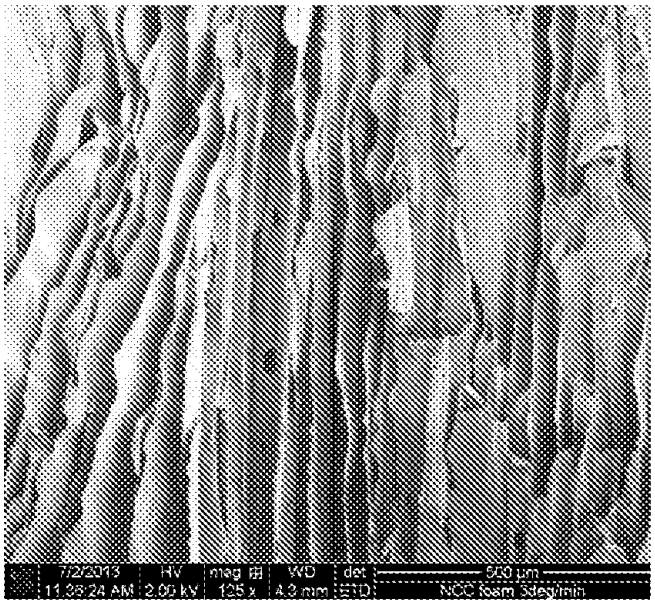


도면4a

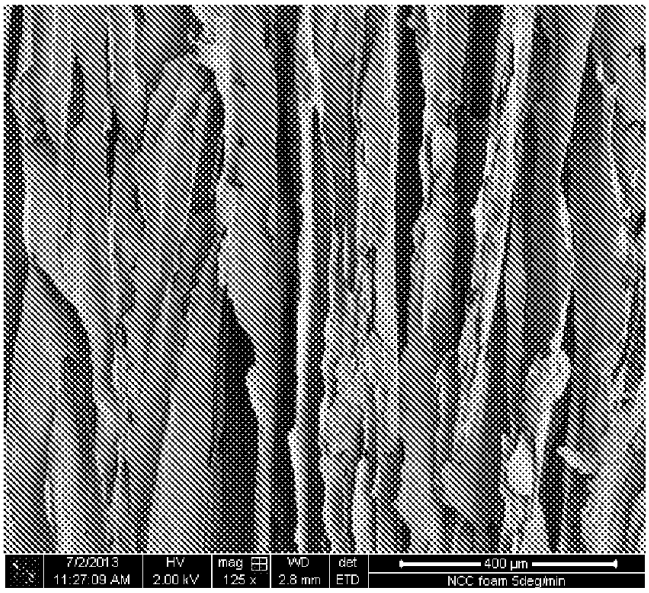


-5 °C/min -3 °C/min -50 °C const.

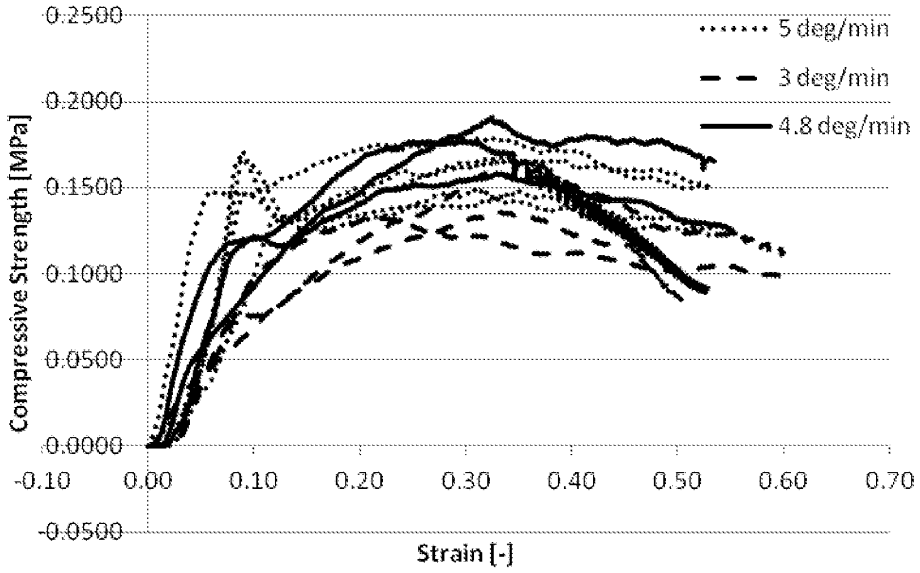
도면4b


7/2/2013
11:38:24 AM
HV
2.00 kV
mag
125 x
WD
4.3 mm
det
ETD
500 µm
NCC foam 5deg/min

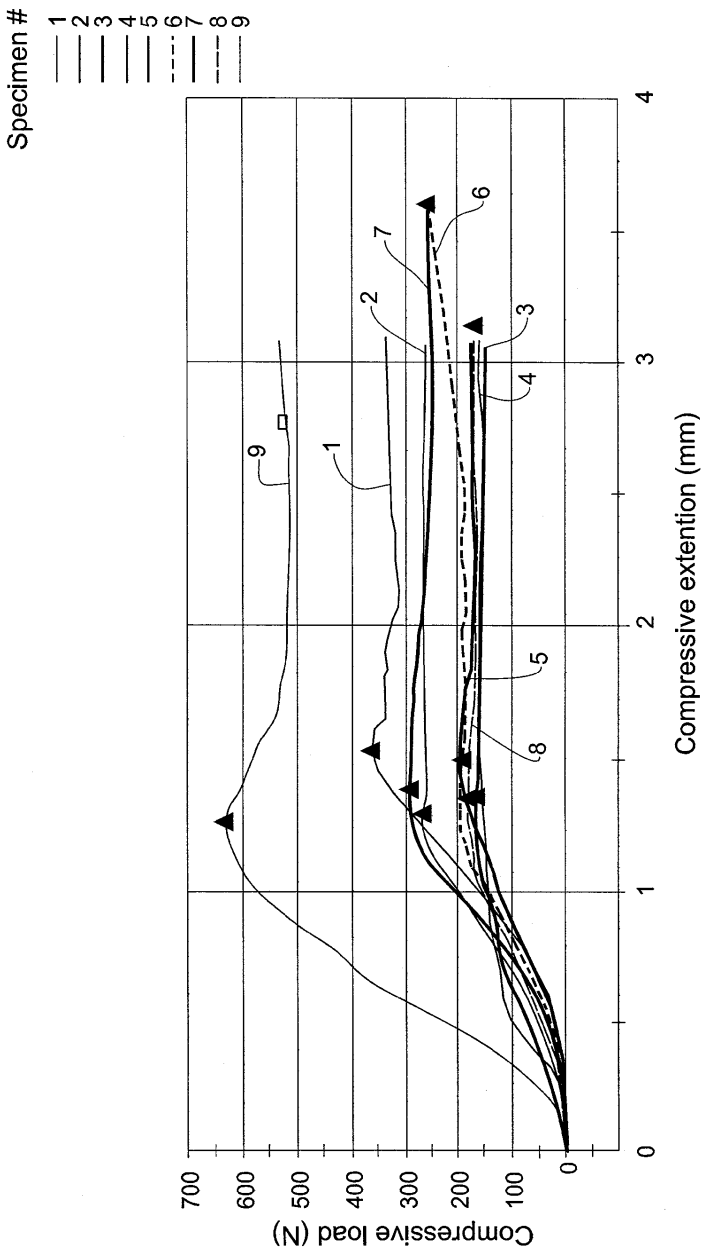
도면4c


7/2/2013
11:27:09 AM
HV
2.00 kV
mag
125 x
WD
2.8 mm
det
ETD
400 µm
NCC foam 5deg/min

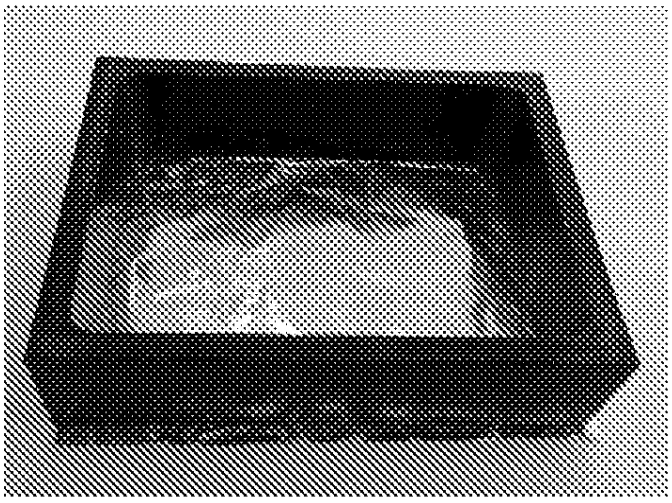
도면5


0.2500
0.2000
0.1500
0.1000
0.0500
0.0000
-0.0500
-0.10
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
Compressive Strength [MPa]
Strain [-]
5 deg/min
3 deg/min
4.8 deg/min

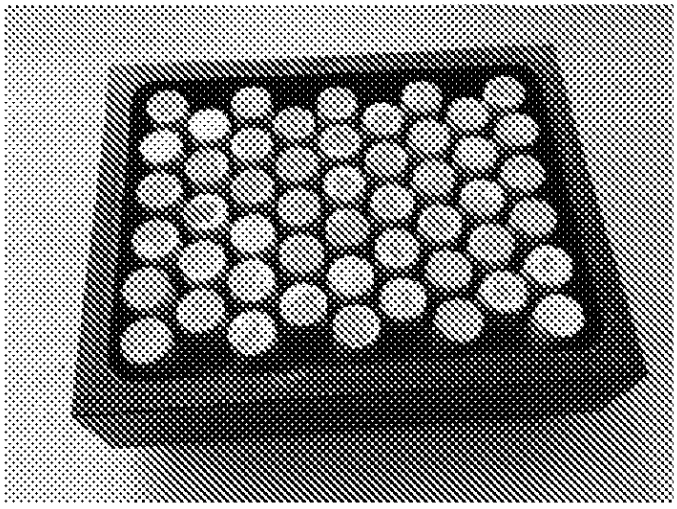
도면6


Specimen #
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Compressive load (N)
700
600
500
400
300
200
100
0
Compressive extention (mm)
0
1
2
3
4

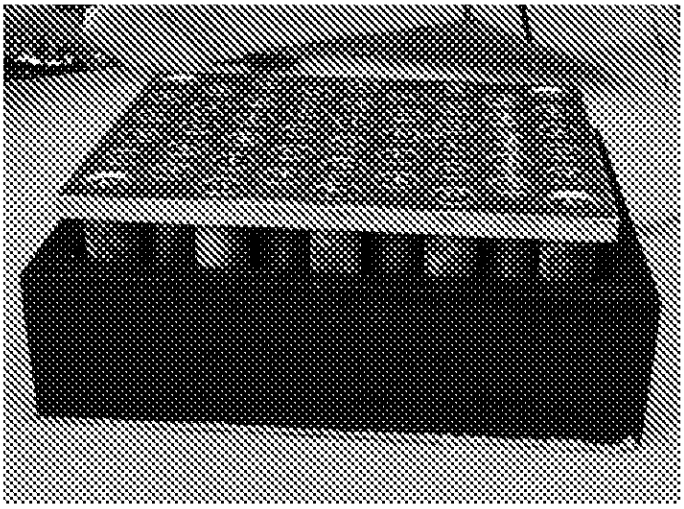
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

