



등록특허 10-2032035



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월08일
(11) 등록번호 10-2032035
(24) 등록일자 2019년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 15/04 (2006.01) *C08B 15/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08B 15/04 (2013.01)
A61K 8/0241 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7004362
(22) 출원일자(국제) 2015년07월27일
심사청구일자 2018년04월09일
(85) 번역문제출일자 2017년02월16일
(65) 공개번호 10-2017-0063527
(43) 공개일자 2017년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2015/050707
(87) 국제공개번호 WO 2016/015148
국제공개일자 2016년02월04일
(30) 우선권주장
62/029,761 2014년07월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
JP5285197 B1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이예리

(54) 발명의 명칭 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법 및 이로써 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스

(57) 요약

관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법으로서, 셀룰로스를 제공하는 단계, 상기 셀룰로스를 과산화물과 혼합하여 반응 혼합물을 제조하는 단계, 및 반응 혼합물을 가열하는 단계, 및/또는 반응 혼합물을 UV 방사선에 노출시키는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 이러한 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스가 또한 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61K 8/731 (2013.01)
A61Q 1/02 (2013.01)
C08B 15/08 (2013.01)
A61K 2800/413 (2013.01)
A61K 2800/654 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

CN102675475 A*
US06193843 B1*
KR1020050025637 A*
WO2011072365 A1*
Fukuzumi 등, Biomacromolecules. 17 April 2013,
제1705-1710면*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

너비가 2nm 내지 20nm이고 길이가 80nm 내지 250nm인 셀룰로스 나노결정 형태의 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법으로서,

(a) 셀룰로스를 제공하는 단계,

(b) 상기 셀룰로스를 과산화물과 혼합함으로써 반응 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 과산화물이 10 내지 40wt%의 농도로 존재하는 단계; 및

(c)/(c') 다음 중 어느 하나에 의한 단일 단계로서 상기 셀룰로스로부터 상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 제조하는 단계:

(c) 70°C 내지 환류 온도 사이의 온도에서 상기 셀룰로스 및 과산화물을 포함하는 반응 혼합물을 가열하는 단계; 및

(c') 상기 셀룰로스 및 과산화물을 포함하는 반응 혼합물을 UV 방사선에 노출시키는 단계,

여기서 상기 단계(c) 및 (c') 중 적어도 어느 하나는 상기 셀룰로스가 가수분해되고 상기 과산화물에 의해 산화되어 카르복실화된 나노결정질 셀룰로스가 될 때까지 지속하며,

여기서 상기 단계 (c) 및 (c') 중 적어도 어느 하나는 무기산 및 무기 퍼설페이트의 부재하에서 수행되고,

상기 단계(c) 및 (c') 중 적어도 어느 하나에 의해 상기 셀룰로스로부터 직접적으로 카복실화된 나노결정질 셀룰로스를 제조하고,

상기 카르복실화된 나노결정질 셀룰로스는 표면 설페이트기를 함유하지 않는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 과산화물이 과산화수소, 유기 과산화물, 또는 이의 혼합물인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 과산화물이 수성 과산화수소인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 단계 (c)에서 100°C 및 환류온도 사이의 온도에서 가열되는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 단계 (c')에서 200 내지 350nm 범위의 UV 방사선에 노출되는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 단계 (c') 동안 15 내지 30°C 범위의 온도에서 존재하는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

- 단계 (c)가 수행되고, 단계 (c')가 수행되지 않거나,
- 단계 (c')가 수행되고, 단계 (c)가 수행되지 않거나,
- 단계 (c) 및 단계 (c')가 연속적으로 수행되거나,
- 단계 (c) 및 단계 (c')의 적어도 부분이 동시에 수행되거나, 또는
- 단계 (c) 및 단계 (c')의 모두가 동시에 수행되는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 염화시킴으로써 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염을 추가의 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 제조하는 단계 (d)를 추가로 포함하는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

- (e') 상기 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 제공하는 단계,
 - (e'') 상기 혼탁액을 수용성 양이온성 고분자전해질과 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및
 - (e''') 상기 반응 혼합물을 초음파 처리함으로써 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 추가의 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 제조하는 단계
- 에 의해 상기 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 표면을 양성으로 하전시키는 단계 (e)를 추가로 포함하는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서, 상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스가 카복실화된 나노결정질 셀룰로스 또는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트 염이고, 여기서 상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스는 너비가 2nm 내지 20nm이고 길이가 80nm 내지 250nm이고,

여기서 상기 카르복실화된 나노결정질 셀룰로스는 표면 살레이트기를 함유하지 않는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 나노결정질 셀룰로스 카르복실레이트 염이 나노결정질 셀룰로스 나트륨 카르복실레이트인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.

청구항 12

제10항에 있어서, 음성 표면 전하 또는 양성 표면 전하를 갖는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.

청구항 13

제10항에 있어서, 너비가 5nm 내지 10nm이고 길이가 100nm 내지 150nm인 셀룰로스 나노결정을 포함하는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.

청구항 14

제10항에 있어서, 구형 입자 형태로 응집된, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 구형 입자가 1μm 내지 9μm 크기인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

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

발명의 설명

기술 분야

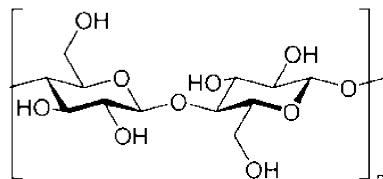
[0001] 관련 출원에 대한 교차 참고

[0002] 본 출원은, 35 U.S.C. § 119(e) 하에, 2014년 7월 28일자로 출원된 미국 특허 출원 제62/029,761호의 이득을 주장한다. 상기 모든 문서는 그 전문이 본 명세서에 참고로 포함된다.

발명 분야

[0004] 본 발명은 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법 및 당해 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 미가공 바이오매스로부터 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 셀룰로스는 생물권에서 자연적으로 생성되는 친수성 반결정질 유기 중합체인 다당류이다. 이는 식물, 다수의 조류, 난균류라고 지칭되는 진균류 유사 미생물의 세포벽의 구조 물질이다. 산업적으로, 셀룰로스는 목재 펄프 및 면으로부터 주로 유래된다. 셀룰로스는 연결된 폴리(β -1,4-글루코파라노스) 단위의 선형 장쇄로 자연적으로 조직된다. 이들 쇄는 강한 분자내 및 분자간 수소 결합에 의해 고결정성 1.5 내지 3.5nm 너비의 나노피브릴로 조립된다. 무질서한(무정형) 셀룰로스의 영역은 이들 결정질 도메인 사이에 존재할 수 있다. 나노피브릴은 더 큰 마이크로피브릴로 조립된다. 셀룰로스 중합체 중의 대량의 수소 결합은 셀룰로스가 물 중에 용해되는데 극도의 저항성을 갖도록 만든다.

[0006]

셀룰로스

[0008] 셀룰로스는 미세결정질 셀룰로스로 전환될 수 있고, 이의 분말 형태는 약물 정제에서 불활성 총전체로서, 그리고 화장품 및 가공 식품에서 중점제 및 안정화제로서 사용된다.

[0009] 셀룰로스 나노-피브릴의 도메인은 일반적으로 나노셀룰로스로 지칭된다. 특정한 조건하에, 이들 도메인은 강한 화학적 산, 강력한 기계력 또는 특이적인 효소에 의해 서로 분리될 수 있다. 무정형 영역에서 화학 결합을 파괴함으로써, 셀룰로스는 또한 셀룰로스 위스커, 나노결정질 셀룰로스(NCC) 또는 결정질 나노셀룰로스(CNC)로도 지칭되는 셀룰로스 나노결정으로 전환될 수 있다.

[0010] NCC는 목재 펄프의 구성분의 가수분해에 의해 전형적으로 만들어지고, 여기서 펄프의 셀룰로스의 무정형 영역은 파괴되어 나노결정을 유리시킨다. 특히, NCC는 농축된 황산을 사용하는 산 가수분해에 의해 제조된다. 황산과정은 NCC의 표면을 살레이트($-O-SO_3^-$)기로 에스터화시킨다. 고정된 조건하에 황산 방법은 셀루로스가 단일한 공급원으로부터 유래되는 경우에 상당히 균일한 크기의 결정자를 수득할 수 있다. 염산, 브롬화수소산 및 혼합된 아세트산-질산은 또한 표면에 에스터 작용기를 첨가하지 않고 셀룰로스를 가수분해하여 NCC를 수득할 수 있다. 암모늄 퍼설레이트와 같은 무기 퍼설레이트는, 상승된 온도에서 사용되는 경우, 식생 바이오매스로부터 하나의 단계로 나노결정질 셀룰로스를 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 NCC는 카복실산(-COOH)기(명백하게 글루코파라노스 고리의 C6 위치에 위치함)를 다양한 양으로 갖도록 변형된다.

[0011] NCC를 제조하는 황산 가수분해 방법은 산업적 공정의 규모를 갖게 되었지만, 이러한 방법은 몇몇 단점을 갖는다: 이는 설비에 많은 자본 투자가 필요하고 부식성 황산의 사용으로 인한 운영 비용 때문에 비용이 많이 들고; 이는 산 물질의 관리, 폐기물 처분 및 처리에 대한 강화된 안전 수준이 요구되며; 이는 리그닌, 펙틴 및

세미셀룰로스 형태의 비셀룰로스 내용물을 제거하기 위하여 알칼리 및/또는 표백 화학물질로 셀룰로스 공급원을 전처리하는 것이 필요하다. 게다가, 산업적 황산 방법은 설페이트 에스터기를 NCC에 부여하지만; 이들은 용이하게 화학적 변형을 받아들이지 않는다.

[0012] NCC의 화학적 변형은 매우 바람직하다. 이는 실제로 NCC를 유기 용매 중의 혼탁에 더 용이하게 만들 수 있거나, 약물 화합물, 염료 분자, 중합체 복합체를 만드는 단량체 분자, 가요성 플라스틱 필름, 및 물질의 성질이 NCC 첨가에 의해 변경될 수 있는 기타 물질 조성물과의 조합을 위하여 이를 더 화학적으로 활성으로 만들 수 있다. 지금까지, 이들 목적을 위하여 NCC를 변형하는 대부분의 과정은 유화제의 사용 및 글루코파라노스 하이드록실 잔기에서 불균일 화학적 반응에 의존한다. 몇몇 경우에, 헥소스 고리 구조의 화학적 결합의 파괴(분해) 없이 화학적 작용화에 관하여 선택적인 반응성을 나타내기 때문에 글루코파라노스 고리의 C6 위치가 표적이 된다.

[0013] 화학적 변형을 위한 화학적으로 다용도인 작용기는 카복실산기이다. 통상적으로, 카복실산기는 TEMPO 산화라고 지칭되는 공정 또는 페리오데이트 산화에 의해 도입된다. 페리오데이트 산화는 헥소스 고리 구조를 파괴한다. 카복실산을 C6 위치에 도입하는 이들 공정은 비용 및 화학적 가공의 복잡함으로 인하여 산업적 규모화가 가능하지 않다.

[0014] 이제 또 다른 주제로 돌리면, 과산화수소와 같은 산화제는 일반적으로 목재 펄프를 표백하는데 사용된다. 표백은 펄프의 색상을 백색으로 변경하는 화학적 공정이다. 과산화수소는 자외선의 흡수에 의해 하이드록실 라디칼로 분해될 수 있다. 결국, 하이드록실 라디칼은 몇몇 유기 화합물을 산화시킬 것이다. 이러한 방식으로, 과산화수소의 표백제로서의 작용은 자외선의 적용에 의해 변경될 수 있다. 과산화일황산(카로산(Caro's acid))은 과산화수소와 황산의 반응으로부터 제조된 표백 산화제이다. 아세톤과 카로산의 반응으로부터 생성된 다이메틸다이옥시란은 표백제로서 작용한다. 암모늄 퍼설페이트와 같은 퍼설페이트는 또한 금속 이온 촉매와의 조합으로 펄프를 표백하는데 사용될 수 있다. 이들 표백 시스템에 대한 흥미에도 불구하고, 기존 에너지 회수 시스템에 대한 이들의 부적합성은 안전성에 대한 우려를 낳고, 환경에 대한 영향은 광범위한 산업적 사용을 막는다.

[0015] 또 다른 주제로 돌리면, 리그닌은 표백된(백색) 종이가 제조될 수 있기 전에 펄프로부터 제거되는 물질이다. 리그닌은 식물의 이차 세포벽의 구성 요소이다. 이는 방향족 알코올의 착물 중합체이다. 과산화수소는 단독으로 잔여 리그닌에 대한 제한된 반응성을 나타낸다. 과산화수소는 이산소와의 조합으로 1980년대부터 탈리그닌화에 사용되어 왔다. 일반적으로, 과산화수소는 산 전처리로 알칼리, 다이에틸렌트라이아민 펜타아세트산(DTPA)에 의해, 또는 사이아나이드, 폴리옥소메탈레이트 또는 금속 양이온과의 조합으로 활성화되어 산소와의 이의 상호작용을 개선시킨다. 과산화물 단계 전에 퍼옥시포름산에 의한 펄프의 전처리는 탈리그닌화를 증가시키는 것으로 보인다. 과산화아세트산이 또한 탈리그닌화에 사용되어 왔다. 이는 황산 촉매의 존재하에 아세트산과 과산화수소를 혼합함으로써 제조된다.

[0016] 또 다른 주제에 대하여, 특정한 양이온성 고분자전해질이 셀룰로스 표면과 조합되어 셀룰로스의 표면에 양성 전하를 부여할 수 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 미국 특허 제6,238,521호는 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드(PDDA, 또한 폴리쿼터늄-6으로도 지칭됨)가 제조 공정에서 습단부 첨가제로서 사용될 수 있다고 교시한다. 또한, 랜달 외(Randall et al.)는 미국 특허 제8,541,352호에서 모발 및 섬유와 유사한 물질에 바람직한 표면 성질을 부여하는데 양이온성 중합체를 사용할 수 있다고 교시한다.

[0017] 또 다른 주제에 대하여, 건강한 피부 모습과 유사하거나 이를 닮은 자연스러운 광택을 제공하는 자연스러운 모습, 즉, 건강한 윤기 및 자연스러운 색상을 제공하는 화장용 파운데이션에 대한 요구가 존재한다. 그럼에도 불구하고, 피부 결함을 가리고, 심지어 피부색을 만들고, 동시에 깨끗하고 투명한 피부의 건강하고 활기찬 윤기를 수득하는 파운데이션 화장품을 갖는 것은 어려운 일이다. 이를 바람직한 성질들은 동시에 만족되기 힘들다. 최적의 피부 성질을 이해하기 위하여 많은 조사가 헌신되었다. 이를 연구는 빛의 흡수, 산란, 투과, 반사 및 공간 에너지 분포에 초점을 맞췄다(Nishikata et al., Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997; G. Baranowski and A. Krishnaswamy, An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informatica Teorica e Aplicada(RITA) XI, no. 1, 2004, 33-60). 때때로 구형 입자는 개선된 촉감을 부여하는데 사용된다. 제WO 00/15720호에는 높은 광 산란을 나타내는 구형 SiO_2 입자를 도입하는 안료 혼합물이 기재되어 있다. 몇몇 입자는 TiO_2 로 코팅되고 몇몇은 Fe_2O_3 로 코팅된다. 선행 기술로부터, 이들 충전제는 상대적으로 우수한 피부 촉감을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들은 피부에서 자연스럽지 못한 백색 외양의 단점을 갖는다. 이는 부분적으로 구형의 표면 입자의 존재가 광 산란을 증가시키거나 빛을 약화시키는(흡수하는) 사실로 인한 것이다. 또한 이러한 구형 입자는 유리로부터 만들어진다는 단점이 있다. 따라서 자연스러운 피부의 광택을 모방하는 광택 및 반투명의 착각인 자연스러운 건강한 윤기를 제공하면서, 단일한 표면 지형을 갖는 피부 모습(주름 및 선

의 감소된 모습)을 제공하기 위하여 구형 입자는 산광기, 반사기 및 굴절기로서 작용하는 것이 바람직하다. 이러한 성질들을 나타내면서 또한 천연 또는 재생 가능한 공급원, 바람직하게는 셀룰로스 또는 셀룰로스 바이오매스로부터 유래된 구형 입자를 갖는 것이 또한 바람직하다.

[0018] 마지막 주제에 대하여, 통상적으로, 양성 표면 전하는 알킬 암모늄 염의 공유 결합에 의하여 셀레이트화된 나노 결정질 셀룰로스에 부여될 수 있다는 것이 알려져 있다. 예를 들면, 문헌 [Gray et al., M. Hasani, E. Cranston, G. Westman and D. Gray, Soft Matter, 2008, 4, 2238-2244]에는 에폭시프로필트라이메틸암모늄 클로라이드의 공유 결합에 의해 나노결정질 셀룰로스에 양성 표면 전하를 생성하는 방법이 기재되어 있다. 이러한 반응은 나노결정질 셀룰로스의 결정 구조를 변화시키는 염기성 조건(상승된 pH)을 필요로 한다.

발명의 내용

[0019] 본 발명에 따라, 하기가 제공된다:

[0020] 1. 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법으로서,

[0021] (a) 셀룰로스를 제공하는 단계,

[0022] (b) 상기 셀룰로스를 과산화물과 혼합함으로써 반응 혼합물을 제조하는 단계, 및

[0023] (c) 반응 혼합물을 가열하는 단계, 및/또는

[0024] (c') 반응 혼합물을 UV 방사선에 노출하는 단계를 포함하되,

[0025] 단계 (c) 및/또는 (c')에 의해 카복실화된 나노결정질 셀룰로스를 상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 제조하는, 방법.

[0026] 2. 항목 1에 있어서, 과산화물이 과산화수소, 유기 과산화물, 또는 이의 혼합물인, 방법.

[0027] 3. 항목 2에 있어서, 과산화물이 수성 과산화수소인, 방법.

[0028] 4. 항목 1 내지 3 중 어느 한 항목에 있어서, 과산화물이 반응 혼합물 중에 약 10 내지 약 40%의 농도로 존재하는, 방법.

[0029] 5. 항목 4에 있어서, 과산화물이 반응 혼합물 중에 약 10 내지 약 30%의 농도로 존재하는, 방법.

[0030] 6. 항목 5에 있어서, 과산화물이 반응 혼합물 중에 약 20 내지 약 30%의 농도로 존재하는, 방법.

[0031] 7. 항목 1 내지 6 중 어느 한 항목, 반응 혼합물이 단계 (c)에서 환류온도를 포함하여 그 이하의 온도에서 가열되는, 방법.

[0032] 8. 항목 7에 있어서, 단계 (c)의 온도가 약 50°C 내지 환류온도인, 방법.

[0033] 9. 항목 8에 있어서, 단계 (c)의 온도가 약 100°C 내지 환류온도인, 방법.

[0034] 10. 항목 9에 있어서, 단계 (c)의 온도가 환류온도인, 방법.

[0035] 11. 항목 1 내지 10 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물이 단계 (c')에서 약 200 내지 약 350nm 범위의 UV 방사선에 노출되는, 방법.

[0036] 12. 항목 11에 있어서, 반응 혼합물이 단계 (c')에서 약 260 내지 약 280nm 범위의 UV 방사선에 노출되는, 방법.

[0037] 13. 항목 1 내지 12 중 어느 한 항목에 있어서, 반응 혼합물이 단계 (c') 동안 15 내지 30°C 범위의 온도에 있는, 방법.

[0038] 14. 항목 13에 있어서, 반응 혼합물이 단계 (c') 동안 20 내지 25°C 범위의 온도에 있는, 방법.

[0039] 15. 항목 1 내지 14 중 어느 한 항목에 있어서, 단계 (c)가 수행되고, 단계 (c')가 수행되지 않는, 방법.

[0040] 16. 항목 1 내지 14 중 어느 한 항목에 있어서, 단계 (c')가 수행되고, 단계 (c)가 수행되지 않는, 방법.

[0041] 17. 항목 1 내지 14 중 어느 한 항목에 있어서, 단계 (c) 및 (c')가 연속적으로 수행되는, 방법.

[0042] 18. 항목 1 내지 12 중 어느 한 항목에 있어서, 단계 (c) 및 (c')의 적어도 부분이 동시에 수행되는, 방법.

- [0043] 19. 항목 1 내지 12 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 및 단계 (c')의 모두가 동시에 수행되는, 방법.
- [0044] 20. 항목 1 내지 19 중 어느 한 항에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 염화시킴으로써 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염을 추가의 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 제조하는 단계 (d)를 추가로 포함하는, 방법.
- [0045] 21. 항목 20에 있어서,
- [0046] (e') 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 제공하는 단계,
- [0047] (e'') 상기 혼탁액을 수용성 양이온성 고분자전해질과 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및
- [0048] (e'') 반응 혼합물을 초음파 처리함으로써 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 추가의 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 제조하는 단계
- [0049] 예 의해 나노결정질 카복실레이트염 셀룰로스의 표면을 양성으로 하전시키는 단계 (e)를 추가로 포함하는, 방법.
- [0050] 22. 항목 1 내지 21 중 어느 한 항목에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 단리시키는 단계 (f)를 추가로 포함하는, 방법.
- [0051] 23. 항목 22에 있어서, 상기 단리가 원심분리에 의해 수행되는, 방법.
- [0052] 24. 항목 22에 있어서, 상기 단리가 투석여과에 의해 수행되는, 방법.
- [0053] 25. 항목 1 내지 24 중 어느 한 항목에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 분무-건조시키는 단계 (g)를 추가로 포함하는, 방법.
- [0054] 26. 항목 1 내지 25 중 어느 한 항목에 있어서, 미반응 과산화물을 재순환시키는 단계 (h)를 추가로 포함하는, 방법.
- [0055] 27. 항목 1 내지 26 중 어느 한 항목에 따른 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0056] 28. 항목 27에 있어서, 카복실화된 나노결정질 셀룰로스인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0057] 29. 항목 27에 있어서, 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0058] 30. 항목 30에 있어서, 나노결정질 셀룰로스 나트륨 카복실레이트인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0059] 31. 항목 27 내지 30 중 어느 한 항목에 있어서, 음성 표면 전하를 갖는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0060] 32. 항목 27 내지 30 중 어느 한 항목에 있어서, 양성 표면 전하를 갖는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0061] 33. 항목 27 내지 32 중 어느 한 항목에 있어서, 너비가 약 2nm 내지 약 20nm이고 길이가 약 80nm 내지 약 250nm인 셀룰로스 나노결정을 포함하는, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0062] 34. 항목 33에 있어서, 셀룰로스 나노결정의 너비가 약 5nm 내지 약 10nm이고 길이가 약 100nm 및 약 150nm인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0063] 35. 항목 27 내지 34 중 어느 한 항목에 있어서, 건조된 분말 형태인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0064] 36. 항목 35에 있어서, 구형 입자 형태인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0065] 37. 항목 35 또는 36에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스가 분무-건조된 것인, 관능화된 나노결정질 셀룰로스.
- [0066] 38. 습도 지시계로서의 항목 27 내지 34 중 어느 한 항목의 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 용도.
- [0067] 39. 습도 지시계로서의 항목 29 또는 30의 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 용도.
- [0068] 40. 항목 27 내지 33 중 어느 한 항목의 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 포함하는 습도 지시계.
- [0069] 41. 항목 29 또는 30의 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 포함하는 습도 지시계.
- [0070] 42. 화장용 제제의 제조에서의 항목 27 내지 37 중 어느 한 항목의 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 용도.
- [0071] 43. 화장용 제제의 제조에서의 항목 35 내지 37 중 어느 한 항목의 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 용도.

- [0072] 44. 항목 43에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스가 카복실화된 나노결정질 셀룰로스 또는 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염인, 용도.
- [0073] 45. 항목 27 내지 37 중 어느 한 항목의 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 포함하는 화장용 제제.
- [0074] 46. 항목 35 내지 37 중 어느 한 항목의 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 포함하는 화장용 제제.
- [0075] 47. 항목 46에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스가 카복실화된 나노결정질 셀룰로스 또는 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염인, 화장용 제제.
- [0076] 48. 나노결정질 셀룰로스의 표면을 양성으로 하전시키는 방법으로서,
- [0077] a. 나노결정질 셀룰로스의 수성 혼탁액을 제공하는 단계,
- [0078] b. 혼탁액을 수용성 양이온성 고분자전해질과 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및
- [0079] c. 반응 혼합물을 초음파 처리함으로써 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스의 수성 혼탁액을 수득하는 단계를 포함하는, 방법.

도면의 간단한 설명

- [0080] 첨부된 도면에서:
- 도 1은 실시예 1에서 제조된 카복실화된 NCC의 투과 전자 현미경사진(TEM);
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 카복실화된 NCC의 분말 X선 회절(XRD) 패턴;
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 카복실화된 NCC의 FTIR 스펙트럼;
- 도 4는 실시예 2에서 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 투과 전자 현미경사진(TEM);
- 도 5는 실시예 2에서 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 분말 XRD 패턴;
- 도 6은 실시예 2에서 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 나트륨염 형태의 FTIR 스펙트럼;
- 도 7은 실시예 3에서 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 투과 전자 현미경사진(TEM);
- 도 8은 실시예 3에서 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 분말 XRD 패턴;
- 도 9는 실시예 3에서 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 FTIR 스펙트럼;
- 도 10은 실시예 7에서 제조된 양성 하전된 NCC의 투과 전자 현미경사진(TEM)이고;
- 도 11은 실시예 8에서 제조된 바와 같이 분무-건조된 (A) NCC 및 (B) NCC+ 입자의 주사 전자 현미경사진(SEM);
- 도 12는 실시예 8에서 제조된 바와 같이 분무-건조된 (A) NCC 및 (B) NCC+ 입자의 반사 스펙트럼, 및 비교로서 질화붕소의 반사 스펙트럼(첨선);
- 도 13은 (A) 카복실화된 NCC 및 (B) NCC+의 60 일 후 분무 건조된 입자의 광학 현미경사진이며, 둘 다 실시예 8에서 제조된 바와 같고, 둘 다 물, 에틸 아세테이트 또는 살라코스 222(Salacos 222) 오일 중에 분산된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0081] 이제 보다 구체적인 본 발명의 설명에 대하여, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법 및 당해 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스가 제공된다.
- [0082] **관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법**
- [0083] 본 발명의 제1 측면에 있어서, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법이 제공된다. 당해 방법은,
- [0084] (a) 셀룰로스를 제공하는 단계,
- [0085] (b) 상기 셀룰로스를 과산화물과 혼합함으로써 반응 혼합물을 제조하는 단계, 및
- [0086] (c) 반응 혼합물을 가열하는 단계, 및/또는
- [0087] (c') 반응 혼합물을 UV 방사선에 노출시키는 단계를 포함한다.

- [0088] 이러한 방법은, 본 발명자들에 의해 놀랍게 확인된 바와 같이, 과산화물을 사용하여 셀룰로스로부터 나노결정질 셀룰로스를 성공적으로 제조할 수 있다는 사실의 장점을 갖는다.
- [0089] 단계 (a)에서 제공된 셀룰로스는 다양한 공급원의 것일 수 있다. 바이오매스의 적절한 공급원은, 예를 들면, 리그닌을 제거하는 강력한 처리를 겪은 셀룰로스계 물질(예를 들면, 종이), 목재 펄프, 미세결정질 셀룰로스, 마이크로피브릴화된 셀룰로스 등일 수 있다. 유리하게는, 셀룰로스 공급원은 미가공 식생 바이오매스일 수 있고, 이는 우드 칩, 텁밥, 판지, 햄프, 리نعم(*Linum*) 속(아마), 곡물의 줄기로부터의 짚, 및 기타 공급원일 수 있다. 셀룰로스 공급원은 또한 분말 형태일 수 있다.
- [0090] 과산화물은 과산화수소(H_2O_2), 유기 과산화물, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 유기 과산화물은 소위 5.2 등급 유기 과산화물(위험물에 대한 IMO 등급에 따라) 중 하나이다. 이들은 연결기 -O-O-와 함께 과산화물을 포함하고, 하나 이상의 수소 원자가 유기 작용기로 대체된 과산화수소의 유도체가 고려될 수 있다. 이들은 화학식 ROOR'의 유기 과산화물을 포함하고, 여기서 R은 알킬, 알킬로일, 알킬옥시카보닐, 아릴, 아릴로일, 또는 아릴옥시카보닐이고, R'은 H, 알킬, 알킬로일, 알킬옥시카보닐, 아릴, 아릴로일, 또는 아릴옥시카보닐이고; 알킬, 알킬로일, 알킬옥시카보닐, 아릴, 아릴로일, 또는 아릴옥시카보닐은 치환되지 않거나 치환된다. 알킬의 비제한적인 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 t-부틸을 포함하고; 알킬로일의 비제한적인 예는 에틸로일, 프로필로일 및 부틸로일을 포함하고; 알킬옥시카보닐의 비제한적인 예는 카보네이트 에스터, 예를 들면, 에틸 카보네이트, 프로필카보네이트, 부틸 카보네이트를 포함하고; 아릴의 비제한적인 예는 페닐, 벤질, 클로로벤질, 나프틸, 티에닐, 인돌릴을 포함하고; 아릴로일의 비제한적인 예는 페닐로일 및 나프틸로일을 포함하고; 아릴옥시카보닐의 비제한적인 예는 카보네이트 에스터, 예를 들면, 페닐 카보네이트 및 나프틸 카보네이트를 포함한다.
- [0091] 유기 과산화물의 비제한적인 예는 하기를 포함한다:
- [0092] • 화학식 $R_1-O-O-R_1$ 의 다이알킬페옥사이드(여기서 R_1 은 동일하거나 상이한 알킬기를 나타냄);
- [0093] • 화학식 $R_2-O-O-R_2$ 의 다이아릴페옥사이드(여기서 R_2 는 동일하거나 상이한 아릴기, 예를 들면, 다이벤질페옥사이드를 나타냄);
- [0094] • 화학식 $R_3-O-O-H$ 의 하이드로페옥사이드(여기서 R_3 은 알킬 또는 아릴기임);
- [0095] • 화학식 $R_3-C(=O)-O-O-H$ 의 페옥시카복실산(여기서 R_3 은 알킬 또는 아릴기임);
- [0096] • 화학식 $R_4-C(=O)-O-O-C(=O)-R_4$ 의 다이-아실페옥사이드(여기서 R_4 는 동일하거나 상이한 알킬 또는 아릴기, 예를 들면, 다이벤조일페옥사이드를 나타냄);
- [0097] • 화학식 $R_4-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-R_4$ 의 페옥시다이카보네이트(여기서 R_4 는 상기 정의된 바와 같고, 예를 들면, 다이-n-프로필페옥시다이카보네이트임);
- [0098] • 화학식 $R_4-O-O-C(=O)-R_4$ 의 페옥시에스터(여기서 R_4 는 상기 정의된 바와 같음);
- [0099] • 화학식 $R_4-O-O-C(=O)-O-R_4$ 의 알킬페옥시카보네이트(여기서 R_4 는 상기 정의된 바와 같음).
- [0100] 실시형태에 있어서, 유기 과산화물은 다이벤조일페옥사이드, 또는 페옥시카복실산이다. 바람직하게는, 과산화물은 H_2O_2 이거나 이를 포함한다.
- [0101] 일반적으로, 반응 혼합물 중의 과산화물은 10 내지 40%, 바람직하게는 20% 범위의 농도일 수 있다. 당해 분야의 숙련가에게 잘 알려진 바와 같이, 특히 고농도의 경우에, 과산화물 사용시 폭발을 피하기 위하여 주의하여야 한다.
- [0102] 반응 혼합물은 일반적으로 또한 용매, 전형적으로 수성 용매, 일반적으로 물을 포함할 것이다. 중요하게, 이러한 용매는 과산화물이 상업적으로 제공되는 용매일 수 있다.
- [0103] 실시형태에 있어서, 과산화물은 수성 과산화수소이다. 이러한 실시형태에 있어서, 반응 혼합물 중의 수성 과산화수소는 물 중의 10 내지 40%, 바람직하게는 30% 범위의 농도일 수 있다.

- [0104] 가열 또는 UV 방사선을 통하여, 에너지가 시스템 내로 제공되는 경우, 과산화물은 셀룰로스를 가수분해하여 나노결정질 셀룰로스-함유 카복실(-COOH)기를 제공할 것이다.
- [0105] 단계 (c)에서, 반응 혼합물을 실온 이상이고 환류온도를 포함하여 그 이하인 온도로 가열된다. 더 높은 온도는 반응의 속도를 증가시키는 경향이 있다는 것을 주목하여야 한다. 실시형태에 있어서, 이러한 온도는 약 50°C 내지 환류온도이다(후자는 플라스크 내의 셀룰로스 물질의 질량 및 과산화수소의 초기 농도에 따라 좌우된다). 바람직하게는, 이러한 온도는 약 70°C 내지 환류온도이다. 보다 바람직하게는, 이러한 온도는 환류온도이다.
- [0106] 단계 (c')에서, 반응 혼합물을 자외선(UV) 방사선에 노출된다. 이러한 UV 방사선은 약 200 내지 약 350nm 범위, 바람직하게는 약 260 내지 약 280nm 범위일 수 있다. 방사선의 파장이 짧을수록 결합 파괴의 확률은 높아진다. 용량(강도 및 시간의 생성물)이 커질수록 결합 파괴의 확률이 높아질 것이다.
- [0107] UV 노출은 주변 온도 또는 실온의 약간 이상 또는 이하, 예를 들면, 15 내지 30°C 범위, 예를 들면, 약 20 내지 약 25°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 그러나, UV 노출은 또한 더 높은 온도에서 수행될 수 있다. 다시 말해서, 단계 (c) 및 (c')의 부분 또는 전체는 동시에 수행될 수 있다. 물론, 단계 (c) 및 (c')는 또한 연속적으로(임의의 순서로) 수행될 수 있다. 대안적으로, 단계 (c) 및 (c') 중 오직 하나만 수행될 수 있다.
- [0108] 단계 (c) 및 (c') 동안, 반응 혼합물을 이와 같이 교반하여 반응 혼합물을 균질화시키고, 이로써 반응을 용이하게 하는 것이 바람직하다.
- [0109] 단계 (c) 및 (c')는 전형적으로 약 30 분 내지 약 12시간 동안 지속된다. 이들은, 예를 들면, 약 8시간 동안 지속될 수 있다. 단계 (c) 및 (c')의 길이는 목적하는 수율, 사용된 셀룰로스의 공급원, 반응 혼합물의 온도, 및 UV 방사선의 강도에 따라 좌우될 것이다. 예를 들면, UV 광의 부재하에 과산화물을 가열함으로써 NCC를 제조하기 위하여 8시간 이하가 필요할 수 있다. 혼합물을 실온에서 UV 광 단독으로 조사하는 경우, 과산화물로부터 바이오매스를 NCC로 전환시키는데 12시간 이상이 필요할 수 있다.
- [0110] 유리하게는, 단계 (c) 및 (c')는 하기의 부재하에 수행된다:
- 무기산(예를 들면, 황산, 염산, 브롬화수소산, 과산화일황산, 아세트산-질산 혼합물),
 - 상기 퍼옥시카복실산을 제외한 유기산(예를 들면, 아세트산, 다이에틸렌트라이아민 펜타아세트산),
 - 무기 페설페이트(예를 드면, 암모늄 페설페이트),
 - 알칼리,
 - 사이아나이드,
 - 폴리옥소메탈레이트, 및/또는
 - 금속 양이온.
- [0111] 카복실화된 나노결정질 셀룰로스
- [0112] 상기 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스는 표면 카복실(-COOH)기를 갖고, 이하 카복실화된 나노결정질 셀룰로스 또는 "산 형태"로도 또한 지칭될 것이다. 이러한 작용화는 이러한 기들이 추가의 화학적 변형을 위한 편리한 핸들이기 때문에 유리할 수 있다. 또한, 추가로 변형되지 않는 경우, 상기 방법에 의해 제조된 카복실화된 나노결정질 셀룰로스는 표면 설페이트기를 본질적으로 함유하지 않고, 이는 오히려 다른 나노결정질 셀룰로스의 제조 방법에 의해 도입된다.
- [0113] 전형적으로, 상기 방법에 의해 제조된 카복실화된 나노결정질 셀룰로스는 너비가 2 내지 20nm이고 길이가 80 내지 250nm인 치수, 예를 들면, 너비가 5 내지 10nm이고 길이가 150 내지 200nm인 치수를 갖는 셀룰로스 나노결정을 포함한다.
- [0114] 전형적으로, 카복실화된 나노결정질 셀룰로스는 물(반응 용매로서 사용됨) 중의 침전물로서 수득된다. 그 다음, 이를 추가로 단리하고/정제하거나, 분무-건조하거나, 변형할 수 있다. 모든 이러한 선택사항은 하기 기재될 것이다.
- [0115] 측면에 있어서, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되고 상기 기재된 바와 같은 카복실화된 나노결정질 셀룰로스

를 제공한다.

[0123] 임의의 추가 단계 (d) - 염화

실시형태에 있어서, 본 발명의 방법은 상기 제조된 바와 같은 카복실화된 나노결정질 셀룰로스를 염화시켜 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염을 추가의 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 제조하는 단계 (d)를 추가로 포함한다.

이러한 염은 바람직하게는 알칼리 금속 염이고, 제조된 관능화된 NCC는 나노결정질 셀룰로스 알칼리 금속 카복실레이트염이다.

염화는, 예를 들면, 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 카복실기를 적절한 염기와 반응시킴으로써 달성될 수 있다. 예를 들면, 수산화나트륨은 카복실화된 나노결정질 셀룰로스의 카복실(-COOH)기의 적어도 부분을 나트륨 카복실레이트($-COO^- Na^+$)기로 변형시킬 것이다(이하, 이러한 특정한 NCC는 나노결정질 셀룰로스 나트륨 카복실레이트염으로 지칭할 것이다).

나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염

나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염, 예를 들면, 알칼리 금속 염, 예를 들면, 나트륨염은, 예를 들면, 전형적으로 물(반응 용매로서 사용됨) 중의 혼탁액 형태로 수득된다.

이러한 염은 일반적으로 음성 표면 전하를 갖는다.

이들은 일반적으로 상기 논의된 것들과 거의 동일한 치수를 갖는 셀룰로스 나노결정 형태이다.

이러한 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염은 추가로 단리되고/정제되거나, 분무-건조되거나, 변형될 수 있다. 모든 이러한 선택사항은 하기 기재될 것이다.

측면에 있어서, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되고 상기 기재된 바와 같은 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염을 제공한다.

[0133] 임의의 추가 단계 (e) - 표면의 양성 하전

실시형태에 있어서, 본 발명의 방법은 상기 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 표면을 양성으로 하전시키는 단계 (e)를 추가로 포함한다. 이는

(e') 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 제공하는 단계,

(e'') 상기 혼탁액을 수용성 양이온성 고분자전해질과 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및

(e''') 반응 혼합물을 초음파 처리함으로써 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 추가의 관능화된 나노결정질 셀룰로스로서 수득하는 단계

에 의해 달성될 수 있다.

단계 (e')에 관하여, 적용 가능한 경우, 제공된 수성 혼탁액은 단계 (d)로부터 수득된 것일 수 있다는 것을 주목하여야 한다. 다시 말해서, 단계 (d)의 생성물이 단계 (e')에서 직접적으로 사용될 수 있다.

적합한 양이온성 고분자전해질의 예는, 예를 들면, 개인 관리 용품 산업에서 잘 알려진 폴리쿼터늄 종을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 폴리쿼터늄은 폴리쿼터늄-1, -2, -4, -5 내지 -20, -22, -24, -27 내지 -37, -39, -42, -44 내지 -47로 식별된다. 바람직한 폴리쿼터늄은 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드(PDDA, 소위 폴리쿼터늄-6)이다. 기타 양이온성 중합체는 폴리(에틸렌이민), pol-L-리신, 폴리(아미도아민) 및 폴리(아미노-코-에스터)를 포함한다.

반응의 진전은 하기 실시예 7에 도시된 바와 같은 제타 전위를 모니터링함으로써 추적할 수 있다.

이러한 방법은 수용성 양이온성 고분자전해질과 음이온성 카복실레이트 표면 기 사이의 강한 정전기 결합을 이용한다.

이러한 방법은 몇몇 적용 때문에 유용하고, 이들이 양성 표면 전하를 갖도록 표면 전위를 하전시키는 것이 바람직할 수 있다. 실제로, 몇몇 경우에 양성 전위를 갖는 나노결정질 셀룰로스를 갖는 것이 유리할 수 있다.

이러한 방법은 또한 나노결정질 셀룰로스의 분산성을 감소시키기 않고 표면 전하를 역전시키는 수성 혼탁액을

야기할 수 있기 때문에 유용하다. 실제로, 나노결정질 셀룰로스에 관하여, 특히 나노결정질 셀룰로스의 카복실레이트 음이온에 관하여, 개별적인 나노결정자를 분산시킬 필요가 있다. 실제로, 이러한 소규모의 분산은 하기 이유로 바람직하다:

- a. 복합체(중합체 복합체와 같은)의 기계적 성질은 분산 정도에 따라 잘 알려져 있고;
- b. 나노결정은, 개별적인 나노결정자가 제공되는 경우, 효과적으로 코팅되거나 변형될 수 있고;
- c. 개별적인 나노결정자와 중합체와 같은 다른 성분의 복합체를 포함하는 고체 필름은 광학적으로 투명한 형태로 제조될 수 있고, 투명한 나노복합체 고체 필름 상태는 응집된 나노결정질 셀룰로스로부터 제조될 수 없다.

[0148] 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염

상기 방법은 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 수성 혼탁액을 제조한다. 보다 특히, 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염은 나노결정자의 표면에 양성이 부여된 개별적인 셀룰로스 나노결정자의 형태이다. 출발 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염이 음성 표면 전하를 갖기 때문에, 이는 표면 전하가 역전되었음을 의미한다.

[0149] 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염은 추가로 단리되고/정제되거나 분무-건조될 수 있다. 이러한 선택사항은 둘 다 하기 기재될 것이다.

[0150] 측면에 있어서, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되고 상기 기재된 바와 같은 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염을 제공한다.

[0151] 표면을 양성으로 하전시키는 방법은 제한되지 않는다

상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 표면을 양성으로 하전시키는 방법은 이전 부분에 기재된 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염에 한정되지 않는다. 나노결정질 셀룰로스의 다른 유형, 특히 음성 전하를 갖는 것들이 양성 전하로 전환될 수 있다. 다른 나노결정질 셀룰로스의 하나의 예는 셀레이트화된 나노결정질 셀룰로스, 및 또한 TEMPO 산화와 같은 다른 방법에 의해 제조된 카복실화된 나노결정질 셀룰로스를 포함한다.

[0152] 이러한 경우, 나노결정질 셀룰로스의 표면을 양성으로 하전시키는 방법은,

[0153] a. 나노결정질 셀룰로스의 수성 혼탁액을 제공하는 단계,

[0154] b. 상기 혼탁액을 수용성 양이온성 고분자전해질과 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및

[0155] c. 반응 혼합물을 초음파 처리함으로써 양성 표면 전하를 갖는 나노결정질 셀룰로스의 수성 혼탁액을 수득하는 단계를 포함한다.

임의의 추가 단계 (f) - 단리

전형적으로, 상기 나타낸 바와 같이, 관능화된 나노결정질 셀룰로스는 침전물로서, 또는 양성 또는 음성 표면 전하를 갖는 카복실레이트염의 경우, 액체 중의 고체 입자의 혼탁액으로서 수득된다.

[0156] 모든 경우에, 실시형태에 있어서, 방법은 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 단리시키는 단계 (f)를 추가로 포함한다. 이러한 단리는, 예를 들면, 원심분리 또는 투석여과에 의해 수행될 수 있다.

[0157] 이러한 단계는 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 정제하는 추가의 장점을 갖는다.

[0158] 단계 (f)는 단계 (c), (c'), (d), 및 (e) 중 하나 이상의 후에 및/또는 이러한 단계들 사이에 수행될 수 있다. 실제로, 단계 (f)를 수행하여 최종 생성물을 정제하고/정제하거나 본 명세서에 기재된 임의의 단계들 중 하나에서 이를 사용하여 그 사이 생성물을 정제하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 단계 (f)는 본 발명의 방법의 상이한 단계에서 수회 수행될 수 있다.

임의의 추가 단계 (g) - 분무-건조

[0159] 다른 실시형태에 있어서, 방법은 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 분무-건조시키는 단계 (g)를 추가로 포함한다.

[0160] 단계 (g)는 단계 (c), (c'), (d), (e) 또는 (f) 후에 또는 임의의 이러한 단계들 사이에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 이는 이러한 단계들 사이가 아니라 이러한 단계들 중 하나 후에 수행된다. 실제로, 하기 논의된 바와 같이, 분무-건조는 바람직한 특성들을 갖는 고체 입자를 제조한다. 따라서, 이러한 바람직한 특성들을 구현할

최종 생성물을 수득하도록 마지막에 단계 (g)를 수행하는 것이 바람직하다.

[0166] 상기 기재된 바와 같이, 상기 방법에 의해 제조된 관능화된 나노결정질 셀룰로스는 전형적으로 수성 혼탁액(양성 또는 음성 표면 전하를 갖는 카복실레이트염의 경우) 또는 물 중의 침전물(산 형태의 경우)로서 수득된다. 이러한 생성물의 건조된 분말 형태로 수득하는 방법을 갖는 것이 바람직하다.

[0167] 건조된 분말 형태는 분무 건조라고 지칭되는 공정에 의해 수득될 수 있다. 이러한 공정에서, 공급 펌프를 사용하여 나노결정질 셀룰로스의 유체 혼탁액을 건조 챔버로 향하게 한다. 챔버에 도달하기 전에, 유체를 입구 온도 (T_{in})로 가열된 고온 공기로 잠시 혼합한 후, 소 액적을 생성하도록 특정하게 설계된 노즐을 통해 분무한다. 액적 크기는 입구 압력으로 조절한다. 마이크로-액적의 에어로졸의 고압 방출과 조합된, 건조 챔버 내의 고온은 매우 미세한 건조 분말을 침착시키는 액체의 거의 즉각적인 증발을 야기한다. 팬 또는 중간 진공의 다른 공급원을 사용하여 고온 수증기 및 미세한 입자를 건조 챔버로부터 사이클론으로 지칭되는 영역으로 끌어낸다. 사이클론에서, 나노결정질 셀룰로스 입자는 기체로부터 분리된다. 수증기는 시스템으로부터 배출되고, 입자는 수집된다.

[0168] 전형적으로, 이로써 수득된 카복실화된 나노결정질 셀룰로스 분말은 백색 색상이다. 대조적으로, 제 WO2011/072365호의 교시에 따라 제조된 나노결정질 셀룰로스는 갈색이다.

[0169] 나노결정질 셀룰로스의 분무 건조의 장점은 생성물을 분말로서 농축시키는 것이다. 이는 물질의 포장, 배송, 저장 및 사용을 용이하게 만든다.

[0170] 분무 건조의 또 다른 장점은 카복실화된 나노결정질 셀룰로스 또는 나노결정질 셀룰로스 카복실화된 염(양성 또는 음성 표면 전하를 갖음)의 경우, 분무 건조 유닛에서 압력 및 온도와 같은 공정 변수에 의해 직경을 조절될 수 있는 구형 입자로 나노결정자를 응집시킬 수 있다는 것이다. 구형 입자는 개선된 "촉감" 및 피부 색상의 외양 및 주름 감소의 외양을 개선시키는 광학적 성질에 의존하는 약제학적 산업 또는 몇몇 화장용 제품의 제조를 위하여 부형제의 제조와 같은 특정한 산업적 적용에서 바람직하다.

[0171] 건조된 분말 형태의 관능화된 나노결정질 셀룰로스

[0172] 상기 분무 건조는 작용성 나노결정질 셀룰로스(산 형태 및 양성 또는 음성 표면 전하를 갖는 카복실레이트염)를 건조된 분말 형태로 제조한다. 보다 특히, 작용성 나노결정질 셀룰로스는 구형 입자의 형태이다. 이를 입자의 직경 및 이들의 직경 분포는 조절될 수 있다.

[0173] 측면에 있어서, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 상기 기재된 바와 같은 건조된 분말 형태의 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 제공한다.

[0174] 임의의 추가의 단계 (h) - 미반응 과산화물의 재순환

[0175] 실시형태에 있어서, 방법은 미반응 과산화물을 재순환시키는 단계 (h)를 추가로 포함한다. 이러한 미반응 과산화물은 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 제조에서 소비되지 않았던 과산화물이다. 예를 들면, 이러한 과산화물은 상기 기재된 방법에서 재사용될 수 있다.

[0176] 단계 (h)는 임의의 및 모든 상기 논의된 임의의 단계의 존재 또는 부재하에 독립적으로 수행될 수 있다. 이는 과산화물이 출발 셀룰로스로부터 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 형성하는 반응에서 이의 역할을 하자마자 수행될 수 있다.

[0177] 본 발명의 방법의 장점

[0178] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명의 방법은 변형될 수 있는, 표면 카복실(-COOH)기로 관능화된 나노결정질 셀룰로스를 유리하게 제조한다.

[0179] 추가로, 실시형태에 있어서, 본 발명의 방법은 하기 장점 중 하나 이상을 나타낼 수 있다.

- 이는 카복실화된 NCC를 1-단계로 제조할 수 있다(추가의 정제가 필요할 수 있다).
- 이는 환경에 감소된 부정적인 영향을 준다.
- 이는 비용 효율적이다.

- [0183] • 이는 염소 및 포스페이트를 함유하지 않는다.
- [0184] • 이는 무기 화합물 및 이온을 사용하지 않는다. 실제로, 반응 후 설페이트 및 다른 무기 이온을 생성하는 무기 과산화물(예를 들면, 암모늄 퍼설페이트)와 달리, 본 발명의 방법은 과산화수소의 붕괴의 주요 분해 생성물로서 오직 물만을 생성한다. 따라서 이는 무기 이온과 같은 오염물질의 처리를 필요로 하지 않는다.
- [0185] • 이는 농축된 산을 필요로 하지 않는다. 따라서, 산의 사용과 관련된 오염물질의 처리 또는 폐기물 관리를 필요로 하지 않는다. 또한 본 발명의 방법의 사용과 연관된 더 적은 안정성 우려가 존재한다.
- [0186] • 이는 에너지 회수에 대한 감소된 비용을 갖는다.
- [0187] • 이는 바이오매스를 산화시키는 무기 촉매를 필요로 하지 않는다.
- [0188] • 이는 셀룰로스 공급원의 전가공을 필요로 하지 않는다. 실제로, 선행 기술의 산 가수분해 공정과 대조적으로, 이는 바이오매스 셀룰로스 물질의 정제(예를 들면, 증기-분해 또는 표백)을 필요로 하지 않는다. 미가공 바이오매스의 사용은 NCC 생산의 비용을 감소시킬 수 있다.
- [0189] 잠재적인 적용
- [0190] 습도 지시계 - 훈색(iridescence)
- [0191] 상기 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염은 훈색을 나타낼 수 있고, 하기 실시예 6을 참조한다. 이는 이들이, 예를 들면, 식품 및 약제학에 있어서, 습도 지시계로서, 예를 들면, 건식 및 습식 필름의 형태로 적용될 수 있다는 것을 제시한다.
- [0192] 따라서, 본 발명의 측면에 있어서, 상기 관능화된 나노결정질 셀룰로스 및 특히 음성 표면 전하를 갖는 카복실레이트염을 포함하는 습도 지시계가 제공된다.
- [0193] 본 발명은 또한 습도 지시계로서, 예를 들면, 건식 필름 또는 습식 필름 형태의 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 용도에 관한 것이다.
- [0194] 화장품
- [0195] 본 발명의 또 다른 측면에 있어서, 상기 작용성 나노결정질 셀룰로스를 포함하는 화장용 제제가 제공된다. 본 발명은 따라서 또한 화장용 제제의 제조에서 관능화된 나노결정질 셀룰로스의 용도에 관한 것이다.
- [0196] 실제로, 바람직한 성질 및 효과는 본 발명의 관능화된 나노결정질 셀룰로스를, 보다 바람직하게는 분무 건조에 의해 수득된 구형 입자 형태로, 포함하는 조성물에 의해 달성될 수 있다. 이들은 확산기, 반사기 및 굴절기로서 작용할 수 있다. 바람직하게는 산 형태 또는 양성 표면 전하를 갖는 카복실레이트염인 구형 입자는 물 및 화장용 제제를 제형화하는데 사용되는 성분 중에 분산성이어야 한다. 이러한 제제는, 예를 들면, 파운데이션, 글로스, 네일 폴리쉬, 및 립스틱일 수 있다.
- [0197] 정의
- [0198] 본 발명의 설명의 문맥에서(특히 하기 청구항의 문맥에서) 단수 표현의 용어 및 유사한 지시대상의 사용은 본 명세서에서 달리 지시되지 않거나 문맥에 의해 명백하게 부인되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 다를 포함하는 것으로 해석된다.
- [0199] 용어 "포함하다", "갖다", "포함하는", 및 "함유하다"는 달리 기재되지 않는 한, 확장 가능한 용어(즉, "포함하지만 이에 한정되지 않음"을 의미한다)로서 해석되는 것이다.
- [0200] 본 명세서에서 값의 범위의 열거는 본 명세서에서 달리 지시되지 않는 한, 범위 내에 속하는 각각의 개별적인 값을 개별적으로 언급하는 약칭 방법으로서 제공되는 것을 단지 의도하고, 각각의 개별적인 값은 본 명세서에 개별적으로 지시된 것처럼 본 명세서에 포함된다. 범위 내의 값의 모든 부분집합은 또한 이들이 본 명세서에 개별적으로 기재된 것처럼 본 명세서에 포함된다.
- [0201] 유사하게, 본 명세서에서 다양한 치환체 및 이를 치환체에 대하여 나열된 다양한 라디칼을 갖는 일반적인 화학 구조는 임의의 치환체에 대한 임의의 라디칼의 조합에 의하여 수득된 각각의 및 모든 문자에 대한 개별적인 언급의 약칭 방법으로서 제공된다. 각각의 개별적인 문자는 본 명세서에 개별적으로 기재된 것처럼 본 명세서에

포함된다. 추가로, 일반적인 화학 구조 내의 분자의 모든 부분집합은 이들이 본 명세서에 개별적으로 기재된 것처럼 본 명세서에 포함된다.

[0202] 본 명세서에 기재된 모든 방법은 달리 본 명세서에 기재거나 달리 문맥에 의해 명백하게 부인되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다.

[0203] 본 명세서에 제공된 임의의 및 모든 예시, 또는 예시적인 언어(예를 들면, "예를 들면")의 사용은 본 발명을 더 분명하게 하는 것을 단지 의도하고, 달리 청구되지 않는 한, 본 발명의 범위를 제한하는 것을 제시하지 않는다.

[0204] 본 명세서의 어떠한 언어도 본 발명의 실시에 필수적인 청구되지 않은 임의의 요소를 지시하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0205] 본 명세서에서, 용어 "약"은 이의 일반적인 의미를 갖는다. 실시형태에 있어서, 이는 정량된 수치의 10% 안팎 또는 5% 안팎을 의미할 수 있다.

[0206] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 명세서가 속한 분야의 숙련가에게 일반적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0207] 확실성을 위하여, 하기를 주목하여야 한다:

- 알킬로일은 알킬-C(=O)-이고,

- 아릴로일은 아릴-C(=O)-이며,

- 알킬옥시카보닐은 알킬-O-C(=O)-이고,

- 아릴옥시카보닐은 아릴-O-C(=O)-이다.

[0212] 본 명세서에서, 용어 "알킬"은 당해 분야에서의 이의 일반적인 의미를 갖는다. 달리 특정되지 않는 한, 알킬기의 탄화수소 쇄는 선형 또는 분지형일 수 있다는 것을 주목한다. 추가로, 달리 특정되지 않는 한, 이를 기는 1 내지 18개의 탄소 원자, 보다 특히 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유할 수 있거나, 1 또는 2개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

[0213] 본 명세서에서, 용어 "아릴"은 당해 분야에서의 이의 일반적인 의미를 갖는다. 달리 특정되지 않는 한, 아릴기는 탄소 및 헤테로원자를 포함하여, 바람직하게는 헤테로원자 없이, 5 내지 30개의 원자, 보다 특히 5 내지 10개의 원자를 함유할 수 있거나, 5 또는 6개의 원자를 함유할 수 있다.

[0214] 본 발명의 다른 목적, 장점 및 특징은 첨부된 도면에 관하여 오직 예시의 방식으로 제공된, 이의 특정한 실시형태의 하기 비제한적인 설명을 읽으면 보다 명백해질 것이다.

구체적인 실시형태의 설명

[0216] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 추가로 상세하게 설명된다.

[0217] 물질: 과산화수소(30% 및 50%)를 피셔 케미칼스(Fisher Chemicals)(씨모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific), 미국 매사추세츠주 월섬 소재)로부터 입수하였다. 연질목 가문비나무 섬유(테말파93(Temalpa93))의 시트를 템벡 인크(Tembec Inc.)(캐나다 퀘벡주 테미스카밍그 소재)로부터 입수하였다. 텁밥 샘플을 연질목 분쇄로부터 폐기물로서 입수하였다.

실시예 1 - 텁밥으로부터의 카복실화된 NCC 제조

[0219] 물 중의 30% H_2O_2 용액(250mL)을 115°C에서 환류시켰다. 텁밥 20g을 H_2O_2 용액 액체에 가하고, 혼합물을 8.5시간 동안 격렬하게 교반하였다. 혼탁액은 초기에 갈색 색상이었지만, 반응 동안 백색으로 변하였다. 반응이 중단된 후, 카복실화된 NCC의 백색 혼탁액은 가라앉았다. 그 다음, 실온에서 중류수 250mL를 혼합물에 가하였다. 그 다음, 카복실화된 NCC를 반복된 원심분리로 정제하고, 단계들 사이에 상청액을 제거함으로써 정제하였다(실시예 4 참조).

[0220] 카복실화된 NCC 입자 치수는 우라닐 아세테이트로 염색 후 TEM(도 1)으로 측정하였다. 긴 치수는 150 내지 200 nm 범위이고, 너비는 5 내지 10nm 범위였다.

- [0221] 광각 XRD(도 2)는 결정질 셀룰로스 I의 것과 유사한 d-간격을 드러낸다.
- [0222] 제조된 카복실화된 NCC의 FTIR 스펙트럼(도 3)은 1732 cm^{-1} 에서 카복실산(C=O) 스트레칭 모드와 연관된 밴드를 나타낸다.
- [0223] 실시예 2 - 테말파93으로부터의 NCC 나트륨 카복실레이트 제조
- [0224] 물 중의 30% H_2O_2 용액(250mL)을 115°C에서 환류시켰다. 연질목 가문비나무 섬유(테말파93) 시트를 1 cm × 5 cm 스텝으로 절단하였다. 이를 셀룰로스 스텝 20g을 H_2O_2 용액 액체에 가하였다. 이러한 혼합물을 8시간 동안 격렬하게 교반하였다. 이러한 반응은 교반이 중단되었을 때 가라앉은 NCC의 백색 혼탁액을 제조하였다. 그 다음, 실온에서 중류수 250mL를 혼합물에 가하였다. 그 다음, 카복실화된 NCC를 투석여과로 정제하고, 하기 실시예 5에 기재된 바와 같이 염화하였다.
- [0225] NCC 입자 치수는 우라닐 아세테이트로 염색 후 투과 전자 현미경(TEM)(도 4)으로 측정하였다. 긴 치수는 150 내지 200nm 범위이고, 너비는 5 내지 10nm 범위였다.
- [0226] 광각 XRD(도 5)는 결정질 셀룰로스 I의 것과 유사한 d-간격을 드러낸다.
- [0227] 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 FTIR 스펙트럼(도 6)은 1600 cm^{-1} 에서 C=O 스트레칭 모드와 연관된 밴드를 나타낸다.
- [0228] 실시예 3 - UV 광에 의한, 테말파93으로부터의 NCC 나트륨 카복실레이트 제조
- [0229] 1 cm × 5 cm 스텝으로 절단한 테말파93 10 g을 물 중의 30% H_2O_2 의 실온 용액(250mL)에 가하였다. 그 다음, 혼합물을 12시간 동안 힘차게 교반하면서, UV 광원(필터링되지 않은 220 내지 260nm 파장; 오리엘(Oriel) 모델 87530 아크 램프; 오리엘 68811 전력 공급)을 사용하여 상기로부터의 직접적인 용액을 대기하에 조사하였다. 그 다음, 광원을 껐다. 그 다음, 카복실화된 NCC를 투석여과로 정제하고, 하기 실시예 5에 기재된 바와 같이 염화하였다.
- [0230] NCC 입자 치수는 우라닐 아세테이트로 염색 후, TEM(도 7)로 측정하였다. 긴 치수는 150 내지 200nm 범위이고, 너비는 5 내지 10nm 범위였다.
- [0231] 광각 XRD(도 8)는 결정질 셀룰로스 I의 것과 유사한 d-간격을 드러낸다.
- [0232] 제조된 NCC 나트륨 카복실레이트의 FTIR 스펙트럼(도 9)은 1600 cm^{-1} 에서 C=O 스트레칭 모드와 연관된 밴드를 나타낸다.
- [0233] 실시예 4 - 원심분리에 의한 카복실화된 NCC 정제 후, 염화
- [0234] 반응 혼탁액을 4000 rpm으로 10분 동안 원심분리하였다. 상청액을 따라내고, 펠렛을 중류수에 재현탁시켰다. 유의미한 양의 물질이 혼탁된 채로 남아 있을 때까지 반복된 원심분리/세척 사이클을 수행하였다.
- [0235] 그 다음, 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 7로 만들고, 이로써 카복실레이트의 나트륨염을 제조하고, 음성 전하의 나노결정을 수득하였다.
- [0236] 그 다음, 이러한 혼탁액을 80% 출력 전력으로 2 × 5분 동안 초음파 처리하여(VCX130 초음파기, 비브라셀 소닉스 앤드 매터리얼스 인크(Vibracell Sonics and Materials, Inc.), 미국 코네티컷주 댄버리 소재) 전형적으로 1 내지 2% w/v의 나노결정질 셀룰로스 나트륨 카복실레이트의 점성있는 혼탁액을 수득하였다. 수율은 셀룰로스 공급원에 따라 20 내지 50% 사이인 것으로 확인되었다.
- [0237] 실시예 5 - 투석여과에 의한 카복실화된 NCC 정제 후, 염화
- [0238] 반응 혼탁액을 투석여과 유닛(마스터플렉스(Masterflex) 연동 펌프, 모델 번호 7526-00; 스펙트럼 랩스(Spectrum Labs) 필터, 100 kDa 컷오프)을 통해 통과시켰다. 투과액의 전도성이 $30\text{ }\mu\text{-S}$ 이하가 될 때까지 투석여과를 수행하였다.
- [0239] 그 다음, 1M NaOH로 pH를 7로 만들어 카복실레이트의 나트륨염을 생성하고, 음성 전하의 나노결정을 수득하였다.
- [0240] 그 다음, 이러한 혼탁액을 80% 출력 전력으로 2 × 5분 동안 초음파 처리하여(VCX130 초음파기, 비브라셀 소닉스 앤드 매터리얼스 인크(Vibracell Sonics and Materials, Inc.), 미국 코네티컷주 댄버리 소재) 전형적으로 1 내지 2% w/v의 나노결정질 셀룰로스 나트륨 카복실레이트의 점성있는 혼탁액을 수득하였다.

스 앤드 매터리얼스 인크, 미국 코네티컷주 댄버리 소재) 전형적으로 1 내지 2% w/v의 나노결정질 셀룰로스 나트륨 카복실레이트의 점성있는 혼탁액을 수득하였다. 수율은 셀룰로스 공급원에 따라 20 내지 50% 사이인 것으로 확인되었다.

[0241] 실시예 6 - 건식 및 습식 필름의 훈색

[0242] 정제된 나노결정질 셀룰로스의 나트륨염 형태(실시예 5로부터의)를 고체 함량이 대략 2.5% w/v가 되도록 물 중에 혼탁시키는 경우, 유체 혼탁액 등방성 및 비등방성 상으로 분리되었다. 이를 상은 교차된 편광판을 통해 혼탁액을 보거나 단순하게 육안으로 구별될 수 있다. 비등방성 상은 키랄 네마틱 액체 결정의 성질을 갖고 있는 것으로 측정되었다. 액체 결정 상의 성질들 중 하나는 혼탁액이 빛의 선택된 파장이 액체 결정으로부터 반사되는 색-이동 현상인 가시 광선 훈색을 나타내는 것이었다.

[0243] 카복실화된 나노결정질 셀룰로스의 나트륨염의 혼탁액이 필름으로 주조되고 공기 중에 건조되도록 허용되는 경우, 혼탁액은 몇몇 색상 변화를 통해, 색상 스펙트럼을 통해, 적색에서 청색으로 진행되는 것으로 관찰되었다. 건식 필름은 육안으로 보기에도 투명하였다. 빛은 자외선 파장의 영역에서 건조된 필름으로부터 반사되었다. 주사 전자 현미경은 건조된 필름이 주기적인 층(층상) 구조를 나타내는 것을 드러냈다. 혼탁액으로부터 물이 증발함에 따른 색상의 진화는 혼탁액이 비등방성 상 단독으로부터 또는 비등방성 및 등방성 상의 조합으로부터 유래되었는지 여부와 관계없이 발생하였다. 육안으로 보기에도 무색인 건조된 필름은 필름이 물에 노출되었을 때, 청색에서 적색으로(즉, 가시적인 색상 스펙트럼 범위를 통해) 확장되는 훈색을 나타내는 것으로 관찰되었다. 이러한 색상에서의 변화는 가역적으로 발생하였다.

[0244] 실시예 7 - 양성 하전된 NCC(NCC+)의 제조

[0245] 물 중의 NCC의 카복실레이트염(상기 제조된 바와 같음)의 혼탁액 1 L(0.5% w/v, 5 g)에 교반바 및 소닉스 비브라-셀 VCX130(Sonics Vibra-cell VCX130) 프로프 초음파기를 장착하였다. 혼탁액을 교반하고, 초음파 처리를 100% 출력으로 작동시켰다. 이 직후, 물 중의 PDDA($M_w < 100$ kDa)의 용액 20mL(3.5% w/v, 0.7 g)를 모두 한번에 신속하게 카복실화된 NCC 혼탁액에 가하였다. 초음파 처리를 40분 동안 계속하여 안정한 점성있는 혼탁액을 수득하였다.

[0246] 이러한 생성물은 투과액의 전도성이 $20 \mu\text{S}$ 미만이 될 때까지 10 kDa MW 것으로 필터를 사용하는 투석여과로 정제하였다. 이로써 양성 하전된 NCC 입자(NCC+)의 안정한 반투명 혼탁액을 수득하였다.

[0247] 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의 표면에서 음성 전하의 양성 전하로의 전환은 제타 전위를 모니터링함으로써 추적하였다. 예를 들면, 나노결정질 셀룰로스의 카복실레이트염 중량에 대하여 14% PDDA를 첨가하여, 제타 전위는 -42 mV 로부터 $+59 \text{ mV}$ 로 이동하였다. 수득된 생성물은 동적 광 산란(DLS)에 의해 증명된 바, 131nm 의 유효 직경을 갖는 개별적으로 분산된 나노입자의 수성 혼탁액이었고, TEM을 또한 사용하여 $198 \pm 27\text{nm}$ 의 평균 길이를 갖는 NCC+의 크기를 나타냈다(도 10). 중요하게, TEM은 이러한 방식으로 제조된 개별적인 나노입자를 나타냈다.

[0248] 실시예 8 - NCC 혼탁액의 분무 건조

[0249] 테크니 프로세스 노쓰 아메리카 인크(Techni Process North America Inc)에서 현장에서 SD 3.5 파일로트 플랜트(SD 3.5 Pilot Plant) 분무 건조기를 사용함으로써 분무 건조를 수행하였다. 입구 온도는 175°C 로 설정하고, 출구 온도는 68°C 로 설정하였다. 압축된 공기 압력은 건조기로 대략 10 L/h의 공급 유량이 야기되도록 50 psi로 설정하였다. 카복실화된 NCC(4% w/v) 및 NCC⁺(0.75% w/v) 둘 다의 수성 혼탁액을 분무 건조시켜 분말을 제조하였다.

[0250] 분무 건조된 분말의 크기 및 구형 모양은 SEM(도 11A 및 도 11B)에 의해 이미지화하였다. 크기 범위는 cNCC의 경우 2.1 내지 $8.7\mu\text{m}$ 이고, NCC⁺의 경우 1 내지 $3.6\mu\text{m}$ 였다.

[0251] 분말의 반사 스펙트럼(도 12A 및 도 12B)은 가시 영역에서 높은 반사율을 보인다. 비교를 위하여, 질화붕소의 반사율을 또한 제공한다.

[0252] 카복실화된 NCC 및 NCC+의 분무 건조된 입자를 물, 또는 에틸 아세테이트 또는 살라코스 222 오일 중에 개별적으로 분산시켰다. 모든 경우에, 입자의 두 카테고리 모두는 각각의 용매 매질에서 이들의 구형 모양을 유지한다(도 13A 및 도 13B). NCC+ 버전은 화장용 성분(살라코스 222) 중에서 가라앉는데 반하여 더 큰 안정성을 나타낸다. 야기된 입자가 화장용 오일 매질 중에서 더 분산성이고 안정하기 때문에, 이는 분무 건조 전에 개별적인

NCC 입자의 표면에 양이온성 중합체를 흡수시키는 장점을 나타낸다.

[0253] 청구범위는 실시예에 기재된 바람직한 실시형태에 의해 제한되지 않아야 하지만, 전체로서 설명과 일치하는 가장 넓은 해석이 제공되어야 한다.

참고

[0255] 본 발명의 설명은 다수의 문서를 언급하고, 이의 내용은 그 전문이 참고로서 본 명세서에 포함된다. 이들 문서는 하기 문서를 포함하지만 이에 한정되지 않는다:

- 국제 특허 공개 WO 00/15720.
- 국제 특허 공개 WO2011/072365.
- 미국 특허 제6,238,521호.
- 미국 특허 제8,541,352호.
- Babadagli T., Boluk, Y. (2005). Journal of Colloid and Interface Science, 282 162.
- Bai, W., Holbery, J., Li, K. (2009). Cellulose 16, 455.
- Baranowski G. and Krishnaswamy A., An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA) XI, no. 1, 2004, 33-60.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. (2005). Biomacromolecules, 6, 1048.
- Dong, X M., Revol, J.-F., Gray, D.G. (1998). Cellulose, 5, 19
- Dufresne, A. (2010). Molecules, 15, 4111.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. (2008). Biomacromolecules, 9, 57-65.
- Filpponen, I., Argyropoulos, D. (2010). Biomacromolecules, 11, 1060.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. (2010). Chemical Reviews, 110, 3479.
- Hasani M., Cranston E., Westman G. and Gray D., Soft Matter, 2008, 4, 2238-2244.
- Heath, L., Thielmann, W. (2010). Green Chemistry, 12, 1448.
- Holt, B., Stoyanov, S., Pelan, E., Paunov, V. (2010). J. Mater. Chem., 20, 10058.
- Iwamoto, S., Kai, W. H., Isogai, A., Iwata, T. (2009). Biomacromolecules, 10, 2571.
- Jiang, F., Esker, A. R., Roman, M. (2010). Langmuir, 26, 17919.
- Leung, C., Luong, J., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K., Mahmoud, K., Rho, D., (2011) 국제 특허 공개 WO 2011/072365 A, 2011년 6월 23일자로 공개.
- Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M. (2005). Macromolecules, 38, 1665.
- Nickerson, R., Habrle, J. (1947). Industrial & Engineering Chemistry, 39, 1507.
- Nishikata et al., Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997.
- Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K. (2004). Macromolecules, 37, 7683.
- Oksman, K., Bodesman, D., Syre, P. (2008) 미국 특허 공개 제2008/01087721 A1호 2008년 5월 8일자로 공개.

[0256]

- Peng, B. Dhar, N., Liu, L., Tam, K. (2010). The Canadian Journal of Chemical Engineering, 9999, 1.
- Revol, J.-F., Bradford, H., Marchessault, R.H., Gray, D.G. (1992). Int. J. Biol. Macromol. 14, 1, 70.
- Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F., Argyropoulos, D. S. (2011). Journal of Materials Science, 46, 7344.
- Suchy, M., Argyropoulos, D. S. (2002). TAPPI Journal, 1, 1.
- Wong, A., Chiu, C. 국제 특허 공개 WO 94/05851, 1994년 3월 17일 공개.
- Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragon, I., Ganan, P. (2007). Cellulose, 14, 585.

[0257]

도면

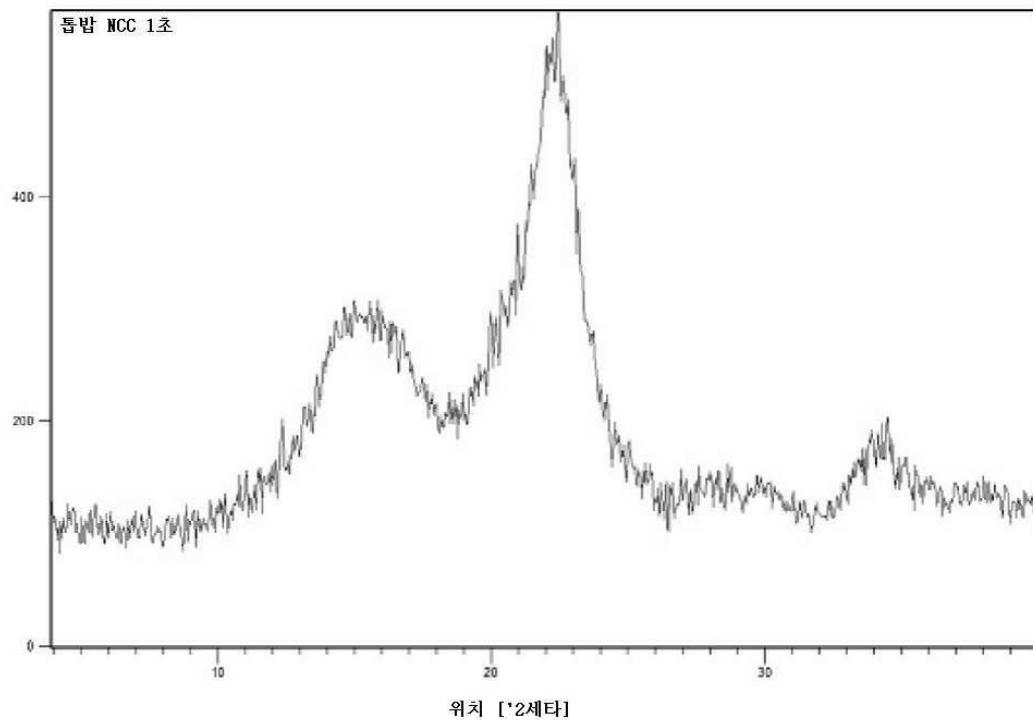
도면1



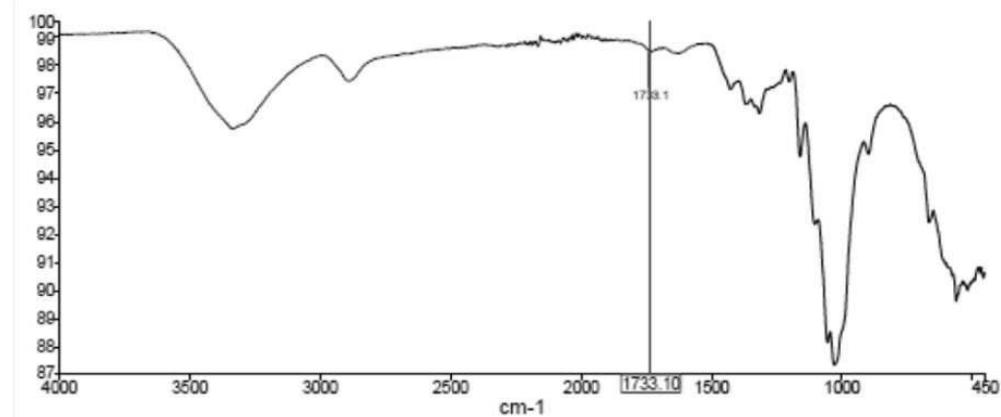
5.tif
Cal: 0.938967 nm/pix
11:07:10 a 11/26/13

100 nm
HV=120.0kV
직경 배율 : 18500x
FEMR

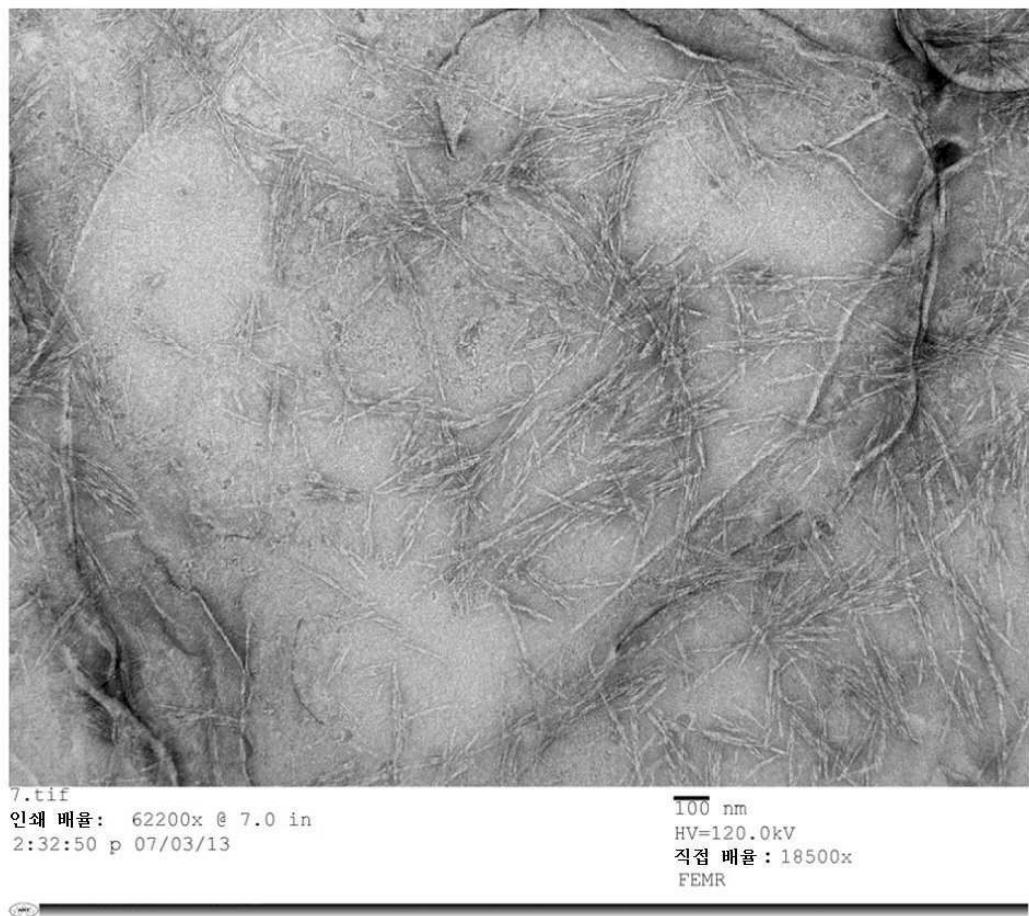
도면2



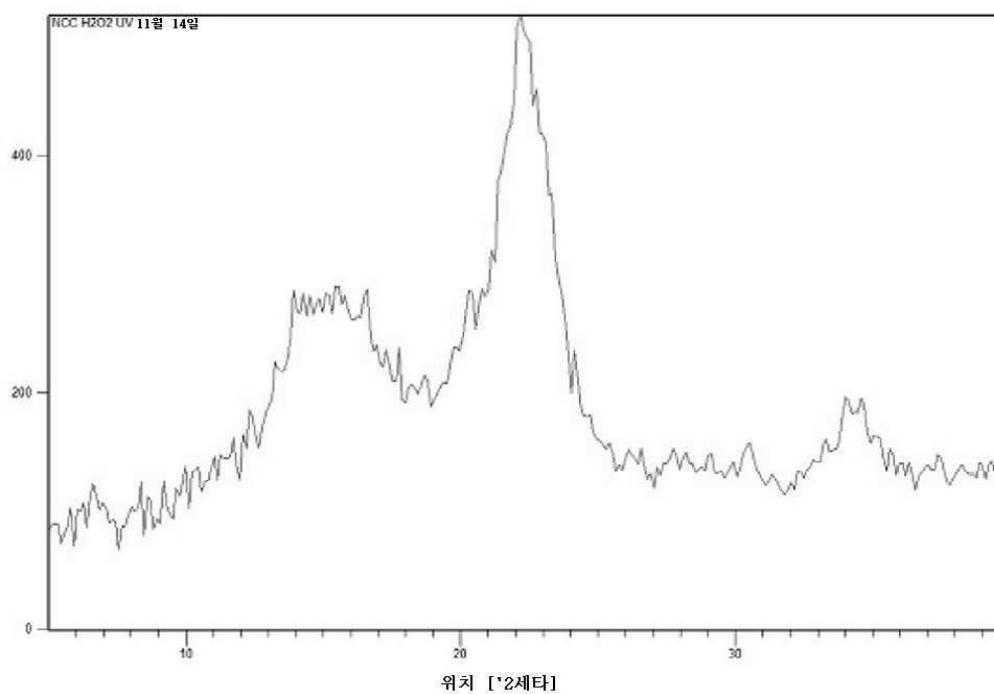
도면3



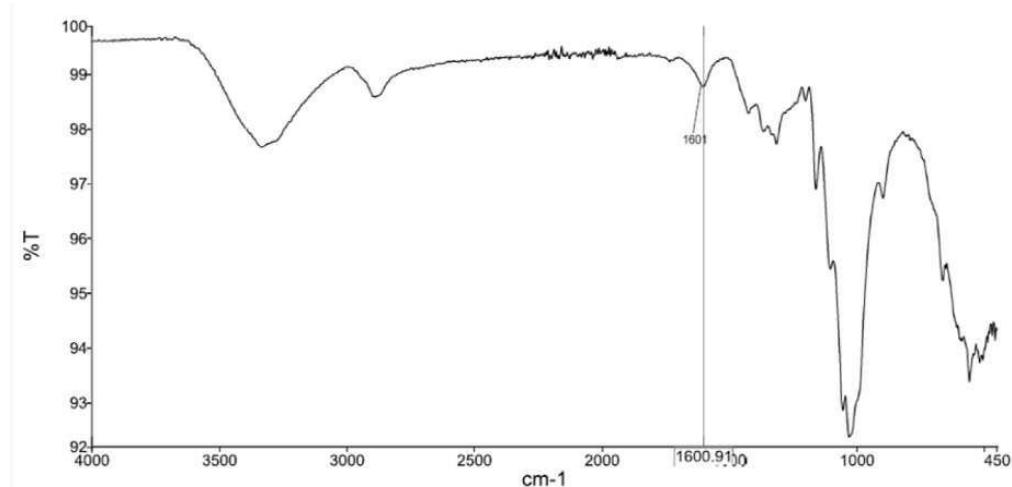
도면4



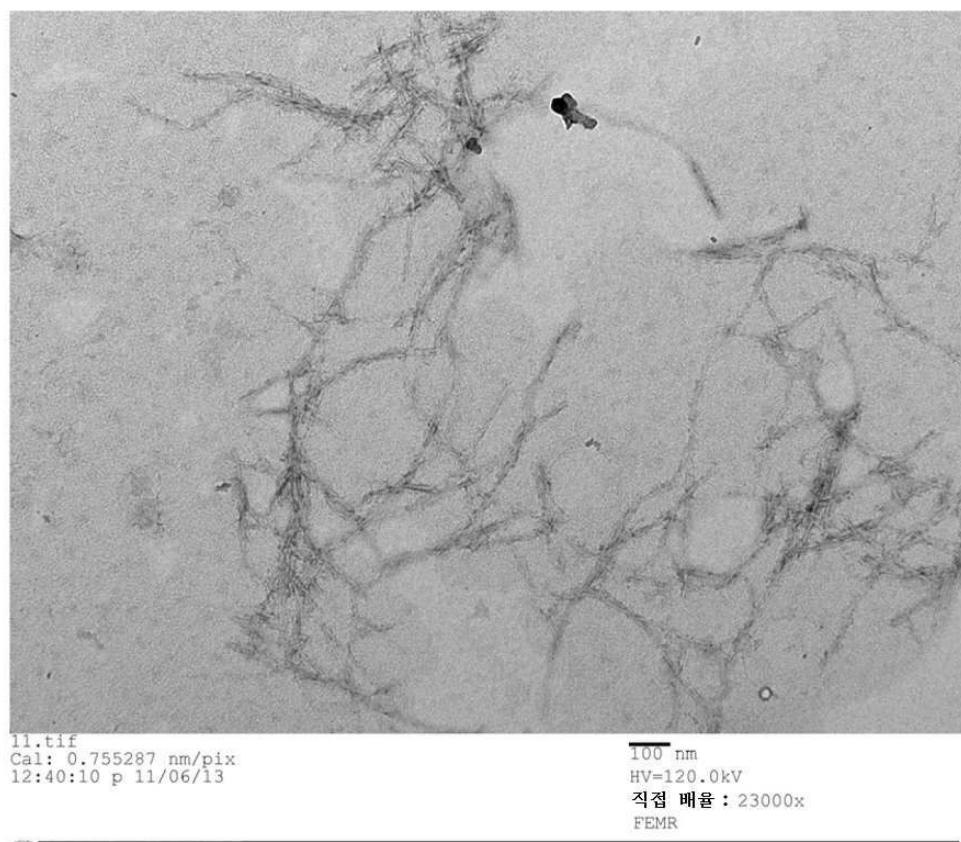
도면5



도면6

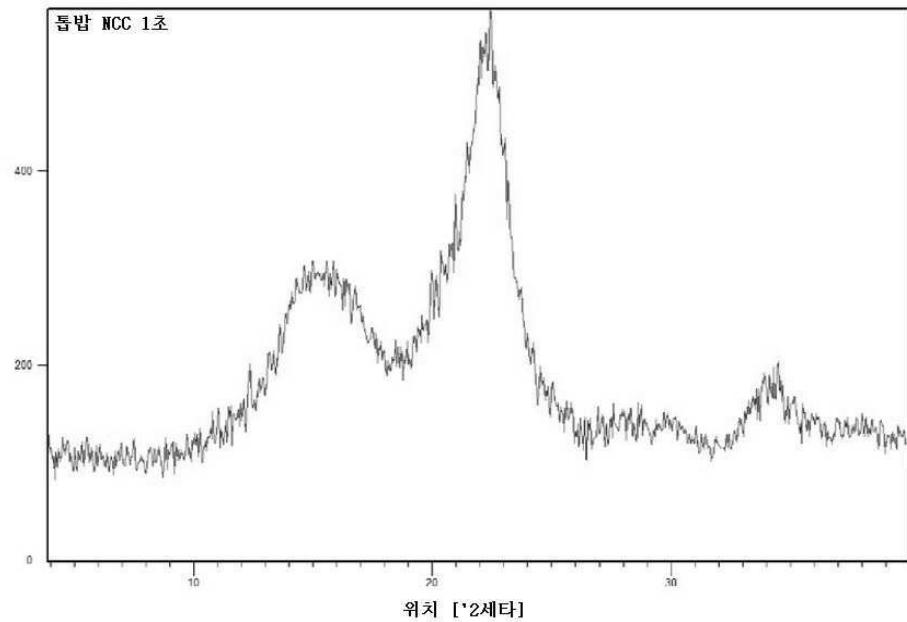


도면7



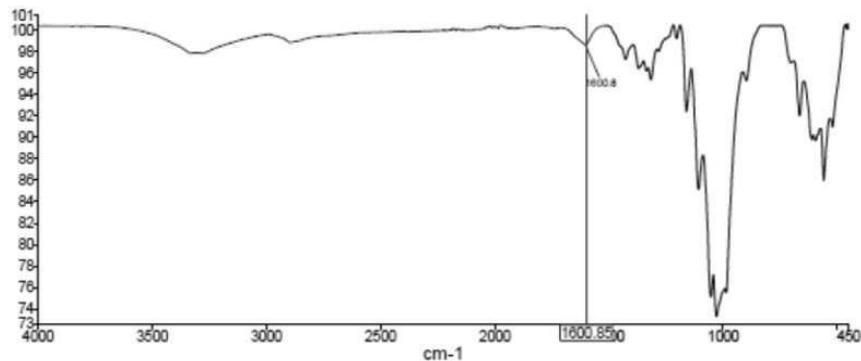
도면8

계수

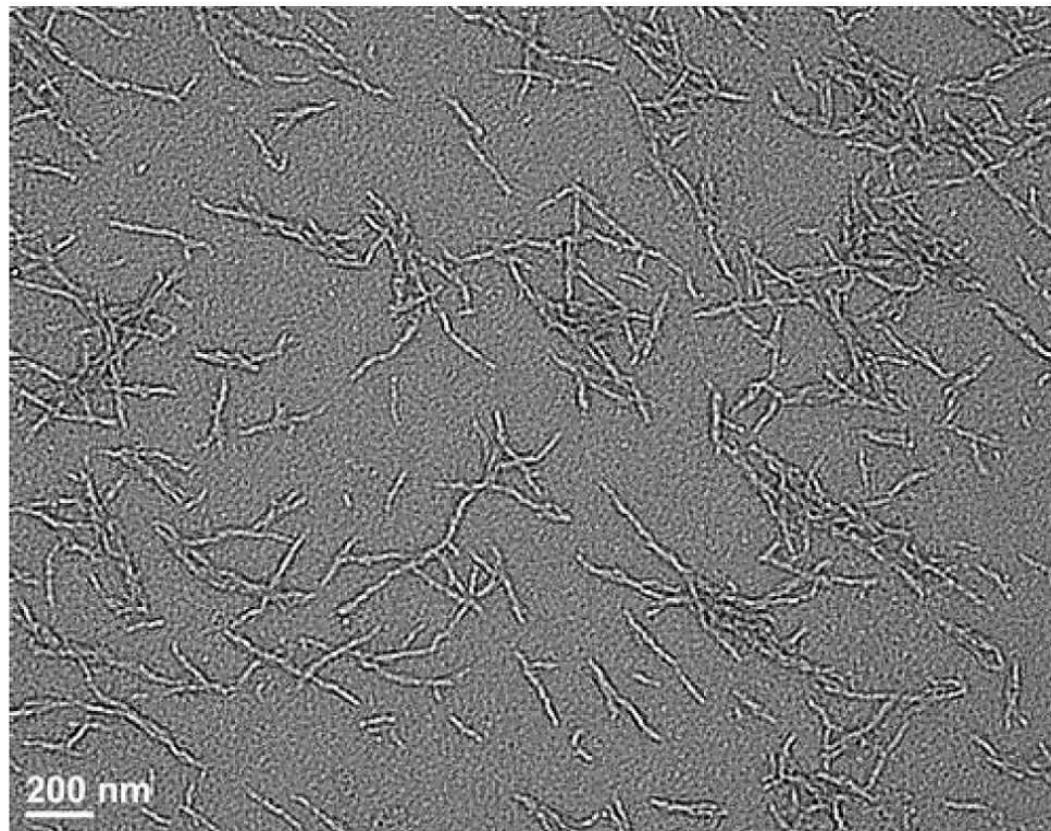


도면9

%T

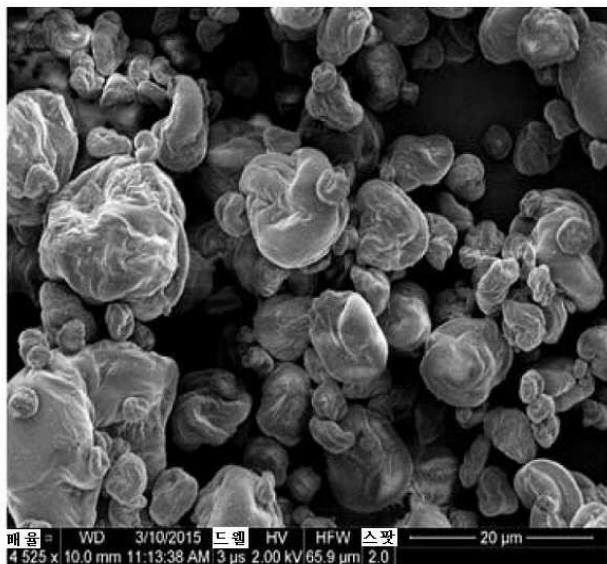


도면10

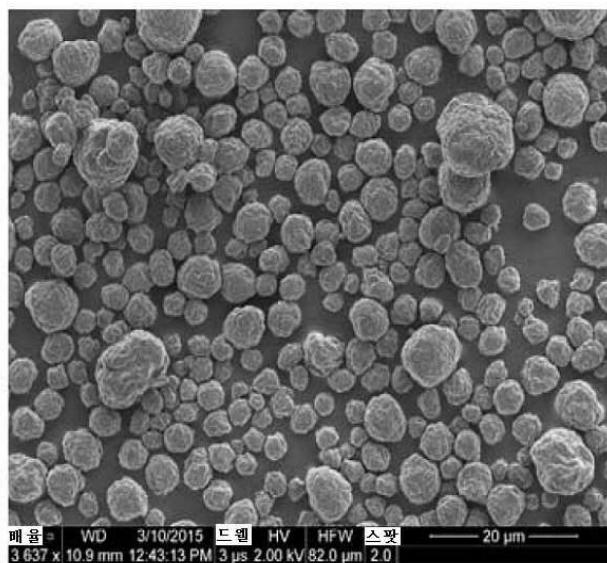


도면11

A

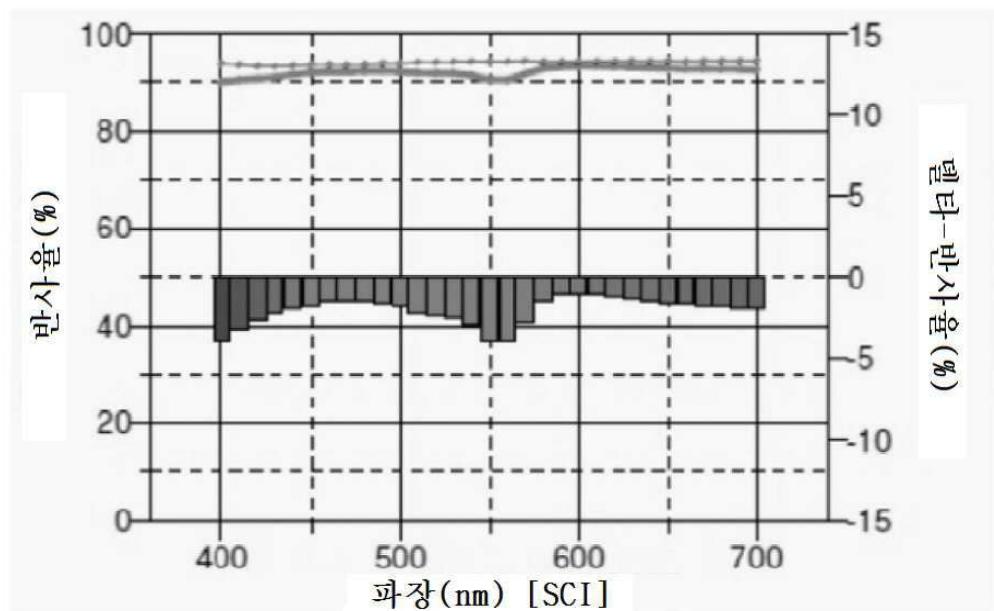


B

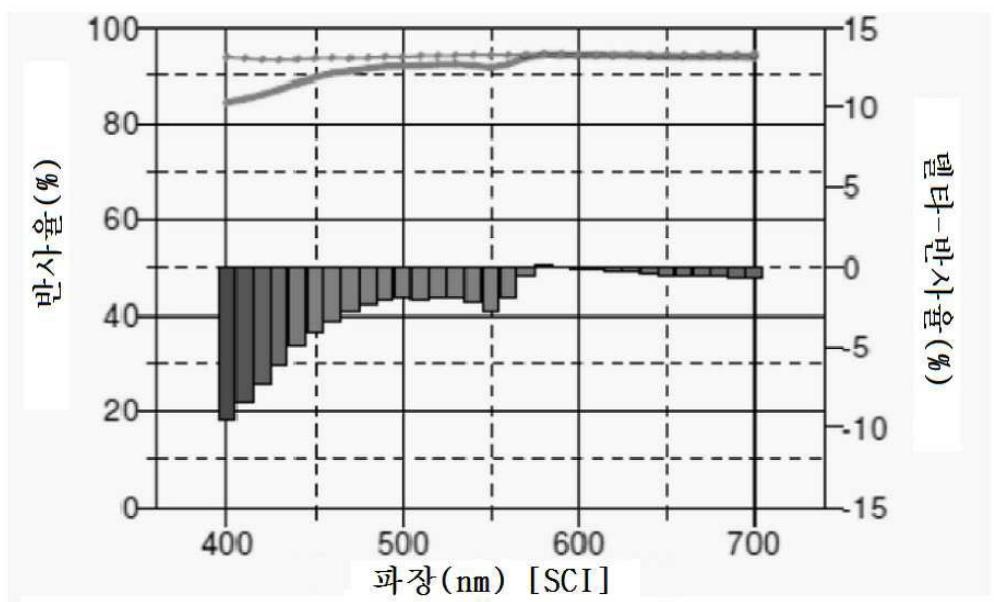


도면12

A

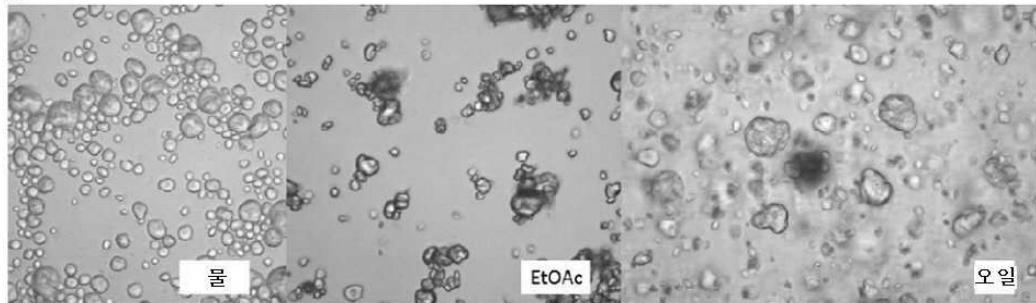


B

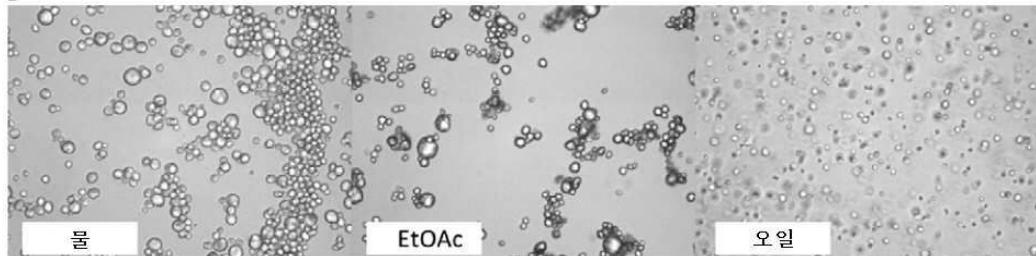


도면13

A



B



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

상기 셀룰로스로부터 직접적으로 카복실화된 나노결정질 셀룰로스를 제조하고,

【변경후】

상기 셀룰로스로부터 직접적으로 카복실화된 나노결정질 셀룰로스를 제조하고,

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

상기 나노결정질 카복실레이트염 셀룰로스의

【변경후】

상기 나노결정질 셀룰로스 카복실레이트염의