



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월07일

(11) 등록번호 10-1945685

(24) 등록일자 2019년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21C 9/00 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
D21C 5/00 (2006.01) *D21H 11/18* (2006.01)
D21H 11/20 (2006.01) *D21H 17/00* (2006.01)
D21H 17/63 (2006.01) *D21H 17/67* (2015.01)
D21H 21/18 (2006.01) *D21H 25/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류

D21C 9/007 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7027003(분할)

(22) 출원일자(국제) 2011년04월26일

심사청구일자 2018년10월08일

(85) 번역문제출일자 2018년09월18일

(65) 공개번호 10-2018-0105756

(43) 공개일자 2018년09월28일

(62) 원출원 특허 10-2017-7017876

원출원일자(국제) 2011년04월26일

심사청구일자 2017년07월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/056540

(87) 국제공개번호 WO 2011/134938

국제공개일자 2011년11월03일

(30) 우선권주장

10161173.9 2010년04월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/343,774 2010년05월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008007899 A

US06183596 B1

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 유재영

(54) 발명의 명칭 겔에 기초한 복합 재료의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 나노-피브릴 셀룰로즈 겔(nano-fibrillar cellulose gel)을 포함하는 복합 재료의 제조 방법으로서, 셀룰로즈 섬유 및 1 이상의 충전제 및/또는 안료를 제공하는 단계, 셀룰로즈 섬유와 1 이상의 충전제 및/또는 안료를 배합하는 단계, 셀룰로즈 섬유를 1 이상의 충전제 및/또는 안료의 존재 하에 겔이 형성될 때까지 피브릴화(fibrillating)하는 단계, 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료를 제공하는 단계, 및 상기 겔을 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료와 배합하는 단계를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

D21C 5/005 (2013.01)

D21H 11/18 (2013.01)

D21H 11/20 (2013.01)

D21H 17/005 (2013.01)

D21H 17/63 (2013.01)

D21H 17/675 (2013.01)

D21H 17/74 (2013.01)

D21H 21/18 (2013.01)

D21H 25/02 (2013.01)

(72) 발명자

수브라마니안 램지

핀란드 에프아이-02660 에스푸 런투코르벤티에 2지

74

술코프 요아힘

스위스 체하-8956 킬반겐 뷔흐뷔흘슈트라쎄 3

명세서

청구범위

청구항 1

나노-피브릴 셀룰로즈 젤(nano-fibrillar cellulose gel)을 포함하는 복합 재료의 제조 방법으로서,

- (a) 셀룰로즈 섬유를 제공하는 단계;
- (b) 1 이상의 충전제 및/또는 안료를 제공하는 단계;
- (c) 단계 (a)의 셀룰로즈 섬유와 단계 (b)의 1 이상의 충전제 및/또는 안료를 배합하는 단계;
- (d) 1 이상의 충전제 및/또는 안료의 존재 하에 수성 환경에서, 셀룰로즈 섬유를 나노-피브릴 셀룰로즈 젤이 형성될 때까지 피브릴화(fibrillating)하는 단계로서, 상기 젤의 형성은 전단 속도의 의존 하에 혼합물의 점도를 모니터링함으로써 확인되고, 전단 속도의 단계적 증가에 따른 혼합물의 점도의 감소는, 전단이 0에 근접함에 따라 전단 속도 범위의 일부 이상에 걸친, 후속된 전단 속도의 단계적 감소에 따른 상응하는 점도 증가보다 큰 것인 단계;
- (e) 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료를 제공하는 단계로서, 1 이상의 충전제 및/또는 안료는 나노미터 범위에 있는 중앙 직경 d_{50} 을 갖는 입자의 분율을 적어도 포함하는 것인 단계;
- (f) 단계 (d)의 나노-피브릴 셀룰로즈 젤을 단계 (e)의 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료와 배합하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (f)의 배합물은 단계 (g)의 탈수 단계에서 탈수되는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 셀룰로즈 섬유가 유칼립투스 펄프, 가문비나무(spruce) 펄프, 소나무 펄프, 너도밤나무(beech) 펄프, 대마 펄프, 목화 펄프, 대나무 펄프, 베개스(bagasse) 펄프, 또한 재생 펄프 및/또는 탈잉크(deink) 펄프 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 펄프에 함유된 셀룰로즈 섬유인 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 셀룰로즈 섬유는 0.2 내지 35 중량%의 고체 함량을 지닌 혼탁액의 형태로 제공되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 셀룰로즈 섬유는 0.5 내지 5 중량%의 고체 함량을 지닌 혼탁액의 형태로 제공되는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (e)의 충전제(들) 및/또는 안료(들)은 침전형 탄산칼슘(PCC); 표면-개질된 탄산칼슘; 천연 분쇄형 탄산칼슘(GCC); 돌로마이트; 탈크; 벤토나이트; 점토; 마그네사이트; 새틴 화이트(satin white); 세파올라이트, 훈타이트(huntite), 규조토; 규산염; 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (e)의 충전제(들) 및/또는 안료(들)은 바테라이트(vateritic), 칼사이트(calcitic) 또는 아라고나이트(aragonitic) 결정 구조를 갖는 침전형 탄산칼슘을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (e)의 충전제(들) 및/또는 안료(들)은 초미세 불연속 주상(prismatic), 편삼각면체(scalenohedral) 또는 능면체(rhombohedral) 침전형 탄산칼슘을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (e)의 충전제(들) 및/또는 안료(들)은 대리석, 석회석 및/또는 백악 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 천연 분쇄형 탄산칼슘을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료 입자는 0.01 내지 15 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료 입자는 0.3 내지 20 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (e)의 충전제 및/또는 안료 입자는 0.01 내지 5 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (e)의 충전제 및/또는 안료 입자는 0.1 내지 0.8 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및/또는 단계 (e)의 충전제 및/또는 안료는 폴리카르복실산 및/또는 이의 염 또는 유도체; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산에 기초한 에스테르; 아크릴 아미드 또는 메틸메타크릴레이트를 포함하는 아크릴산 에스테르, 또는 이들의 혼합물;의 단독중합체 또는 공중합체, 알칼리 폴리포스페이트, 포스폰산, 시트르산 및 타르타르산 및 이들의 염 또는 에스테르; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 분산제와 회합되는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유와 단계 (b) 및/또는 단계 (e)의 1 이상의 충전제 및/또는 안료와의 배합은, 충전제 및/또는 안료를 섬유에, 또는 섬유를 충전제 및/또는 안료에 단일 단계로 또는 여러 단계로 첨가함으로써 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료 및/또는 섬유는 단계 (d)의 피브릴화 전에 또는 중에 전부 또는 일부 첨가되는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유 대 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료의 중량비가 건조 중량을 기준으로 1:33 내지 10:1인 제조 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유 대 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료의 중량비가 건조 중량을 기준으로 1:5 내

지 5:1인 제조 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 피브릴화는 균질화기 또는 초미세 마찰 분쇄기를 통해 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유 대 단계 (e)의 총전체 및/또는 안료의 중량비가 건조 중량을 기준으로 1:9 내지 99:1인 제조 방법.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유 대 단계 (e)의 총전체 및/또는 안료의 중량비가 건조 중량을 기준으로 1:3 내지 9:1인 제조 방법.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유 대 단계 (e)의 총전체 및/또는 안료의 중량비가 건조 중량을 기준으로 1:2 내지 3:1인 제조 방법.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (e)의 총전체 및/또는 안료의 총 함량이 복합 재료의 건조 중량을 기준으로 10 중량% 내지 95 중량%인 제조 방법.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (e)의 총전체 및/또는 안료의 총 함량이 복합 재료의 건조 중량을 기준으로 25 중량% 내지 67 중량%인 제조 방법.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 정의된 나노-피브릴 셀룰로즈 겔을, 상기 겔과 1 이상의 추가 총전체 및/또는 안료를 배합하고 이 배합물을 탈수하여 복합 재료를 제조하기 위해 사용하는 방법.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 따른 제조 방법에 의해 얻어진 복합 재료.

청구항 27

제26항에 있어서, 플라스틱, 페인트, 고무, 콘크리트, 세라믹, 판넬, 하우징, 호일(foil), 필름, 코팅, 압출 프로필(profile), 접착제, 식품, 건축 또는 포장 재료 응용 분야, 또는 상처 치유 응용 분야에서 사용하기 위한 복합 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 겔에 기초한 복합 재료의 제조 방법, 이 제조 방법으로 얻어진 재료 및 다양한 응용 분야에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

복합 재료는 기본적으로 2 이상의 물질로 된 배합물이고, 이를 물질 각각은 그 자체의 특유한 특성을 갖는다. 그 생성된 재료는 단리 상태의 성분들의 특징이 아닌 특징을 갖는다. 가장 일반적으로, 복합 재료는 매트릭스라고 칭하는 연속적인 벌크 상(bulk phase), 및 강화재라고 칭하는 분산된 비연속적인 상을 갖는다. 기본적인 복합재의 일부 다른 예로는 콘크리트(모래 및 골재와 혼합된 시멘트), 강화 콘크리트(콘크리트 중의 스틸 레바(steel rebar)) 및 섬유 유리(수지 매트릭스 중의 유리 스트랜드)가 포함된다.

[0003] 다음은 복합재가 특정 용도에서 선택되는 이유들 중 일부에 대한 것이다:

- 고 강도 대 중량 비(저밀도 고 인장 강도)

- 고 크리이프 저항

- 상승된 온도에서 고 인장 강도

- 고 인성(toughness).

[0008] 전형적으로, 강화 재료가 강하지만, 매트릭스는 보통 전성 또는 인성 재료이다. 복합재가 정확하게 설계 및 제조되는 경우, 그 복합재는 강화재의 강도와 매트릭스의 인성을 조합하여 임의의 단일 통상적인 재료에서 이용가능하지 않은 바람직한 특성들의 조합을 달성하게 된다. 예를 들면, 중합체/세라믹 복합재는 중합체 성분보다 더 큰 계수를 갖지만, 세라믹과 같은 취성을 갖지 않는다.

[0009] 강화 재료가 복합재의 강화 메카니즘에서 일차적으로 중요하기 때문에, 강화재의 특징에 따라 복합재들을 분류하는 것이 용이하다. 다음의 4가지 카테고리가 일반적으로 이용된다:

(a) 섬유가 일차적인 하중 보유 성분인 "섬유 강화형(fibre reinforced)" 복합재,

(b) 하중이 매트릭스 및 입자에 의해 공유되는 "입자 강화형(particle reinforced)" 복합재,

(c) 매트릭스가 주요한 하중 보유 성분인 "분산 강화형(dispersion strengthened)" 복합재,

(d) 특성들이 구성성분 및 기하학적 설계에 따라 좌우되는 "구조형 강화형(structural)" 복합재.

[0014] 일반적으로, 복합재의 강도는 일차적으로 수지 중의 섬유(또는 입자) 강화재의 양, 배열 및 유형에 일차적으로 좌우된다. 게다가, 복합재는 종종 가공 또는 성능 매개변수를 변화시키는 충전제 및 첨가제에 의해 제제화된다.

[0015] 진보된 복합재는 수지와 섬유의 배합물, 관례적으로 카본/흑연, 케블라(kevlar), 또는 섬유 유리와 에폭시 수지의 배합물을 이용한다. 섬유가 높은 강성도를 제공하고, 반면에 둘러싸고 있는 중합체 수지 매트릭스가 함께 구조를 유지한다. 복합재의 기본적인 설계 개념은 벌크 상이 넓은 표면적에 걸쳐 그 하중을 수용하고, 더 큰 하중을 운반할 수 있는 강화 재료로 상기 하중을 이동시키는 것이다. 이러한 재료는 금속보다 더 높은 강성도 대비 중량 비 또는 강도 대비 중량 비를 가지는 특정 용도 때문에 항공 우주 산업에서 사용하기 위해 최초 개발되었다. 이는 금속 부품들이 진보된 복합재로 제조된 더 가벼운 경량 부품으로 대체될 수 있음을 의미한다.

[0016] 따라서, 선행기술에서는 복합재에 중합체 등을 시행하는 것이 잘 알려져 있으나, 이는 상대적으로 더 비싸고 반환경적이다. 게다가, 언급된 충전제의 첨가는 일반적으로 고가의 가공 비용을 내포하는 표면 처리를 필요로 한다.

[0017] 따라서, 비용 효율적이고 환경 친화적인 복합 재료의 제공에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

[0018] 이 목적의 해결책을 찾기 위하여, 몇 가지 물질, 그 중에서도 셀룰로즈 및 탄산칼슘이 연구되었다.

[0019] 셀룰로즈는 녹색 식물의 일차 세포 벽의 구조적 성분이고 지구상에 가장 일반적인 유기 화합물이다. 그것은 많은 응용 분야 및 산업에서 매우 중요하다.

[0020] 원료로서 셀룰로즈 펄프는 햄프, 린넨 및 말린과 같은 식물의 목질 또는 줄기로부터 가공된다. 펄프 섬유는 주로 셀룰로즈 및 다른 유기 성분(헤미셀룰로즈 및 리그닌)으로부터 형성된다. 셀룰로즈 거대분자들(1-4개의 글리코사이드 연결된 β -D-글루코즈 분자로 구성된 것들)은 수소 결합에 의해 함께 연결되어 결정질 및 비결정질 도메인을 보유하는 일명 일차 피브릴(미셀)을 형성하게 된다. 수십 개(약 55개) 일차 피브릴은 일명 마이크로피브릴을 형성한다. 이러한 마이크로피브릴들의 약 250개는 피브릴을 형성한다.

[0021] 그 피브릴은 상이한 층들(리그닌 및/또는 헤미셀룰로즈를 함유할 수 있음)로 배열되어 섬유들을 형성하게 된다. 게다가, 그 개별 섬유들은 리그닌에 의해 함께 결합하게 된다.

[0022] 섬유들이 인가된 에너지 하에 정련되는 경우, 그 섬유들은 세포 벽이 분해되어 부착된 스트립으로, 즉 피브릴로 인열됨에 따라 피브릴화된다. 이러한 분해가 계속되어 섬유의 본체로부터 피브릴을 분리하게 되는 경우, 그 섬유는 피브릴을 유리하게 된다. 섬유에서 마이크로피브릴로의 분해는 "마이크로피브릴화(microfibrillation)"라고 칭한다. 이러한 공정은 섬유가 더 이상 남아 있지 않고 단지 나노 크기(두께)의 피브릴만이 남아 있을 때까지 계속될 수 있다.

[0023] 그 공정이 더욱 진행되어 그러한 피브릴들을 훨씬 더 작은 피브릴들로 분해하게 되는 경우, 그것들은 결국 셀룰로즈 단편 또는 나노-피브릴 겔로 된다. 이러한 최종 단계가 얼마나 더 멀리 진행되는지의 여부에 따라, 일부 나노-피브릴이 나노-피브릴 겔 중에 남아 있을 수 있다. 일차 피브릴로의 분해는 "나노-피브릴화(nano-fibrillation)"라고 칭할 수 있으며, 여기서 그 2개의 영역 사이에는 평탄한 전이부가 존재할 수 있다. 일차 피브릴은 수성 환경에서 "나노-피브릴 겔(nano-fibrillar gel)"이라고 칭할 수 있는 겔(일차 피브릴의 준안정성 망상체)을 형성한다. 나노-피브릴로부터 형성된 겔은 나노셀룰로즈를 함유하는 것으로 간주될 수 있다.

[0024] 나노-피브릴 겔은 이것이 보통 매우 미세한 피브릴을 함유하기 때문에 바람직하고, 이 미세한 피브릴은 부분적으로 나노셀룰로즈로 구성되는 것으로 간주되는 것으로, 그렇게 미세하지 않거나 나노셀룰로즈 구조를 나타내지 않은 피브릴보다 미세한 피브릴 그 자체에 또는 존재하는 임의 다른 물질에 잠재적인 보다 강한 결합을 나타낸다.

[0025] 미공개 특허 출원 번호 09 156 703.2로부터, 나노-피브릴 셀룰로즈 겔이 공지되어 있다. 그러나, 복합 재료의 형성에 관한 교시내용이 없다.

[0026] 현 시점에서 본 발명자들은 그러한 셀룰로즈 겔이 복합 재료로 형성될 수 있으며, 이 복합 재료는 그러한 겔에 충전제 및/또는 안료를 첨가함으로써 더 쉽게/더 빠르게 제조될 수 있고, 이로 인한 결과로 작업성이 개선되고, 다른 다수의 복합 재료와 비교하여 더 환경 친화적이라는 점을 밝혀 내었다.

발명의 내용

[0027] 따라서, 상기 문제는 나노-피브릴 셀룰로즈 겔(nano-fibrillar cellulose gel)을 포함하는 복합 재료의 제조 방법으로서, 다음의 단계들:

[0028] (a) 셀룰로즈 섬유를 제공하는 단계;

[0029] (b) 1 이상의 충전제 및/또는 안료를 제공하는 단계;

[0030] (c) 단계 (a)의 셀룰로즈 섬유와 단계 (b)의 1 이상의 충전제 및/또는 안료를 배합하는 단계;

[0031] (d) 셀룰로즈 섬유를 1 이상의 충전제 및/또는 안료의 존재 하에 겔이 형성될 때까지 피브릴화(fibrillating)하는 단계;

[0032] (e) 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료를 제공하는 단계;

[0033] (f) 단계 (d)의 겔을 단계 (e)의 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료와 배합하는 단계

[0034] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법에 의해 해결된다.

[0035] 본 발명의 내용에서 나노-피브릴 셀룰로즈는 일차 피브릴로 적어도 부분적으로 분해되어 있는 섬유를 의미한다. 이 일차 피브릴이 수성 환경에 존재하는 경우, 겔(fineness)의 한계에서 기본적으로 나노셀룰로즈인 것으로 고려된 일차 피브릴의 준안정성 망상체)이 형성되며, 그것은 "나노-피브릴 겔"이라고 칭하고, 여기서 나노섬유와 나노-피브릴 겔 사이에는 평탄한 전이부가 존재하고, 이 전이부는 본 발명에 따른 용어 나노-피브릴 셀룰로즈 겔에 의해 모두 포함되는 다양한 크기의 나노-피브릴들을 함유하는 나노-피브릴 겔을 포함한다.

[0036] 이 점에서, 본 발명의 내용에서 피브릴화는 섬유 및 피브릴을 이들의 장축에 따라 주로 분해하여 결과적으로 섬유 및 피브릴의 직경 감소를 각각 생성하는 임의 공정을 의미한다.

[0037] 본 발명에 따르면, 1 이상의 충전제 및/또는 안료의 존재 하에 셀룰로즈 섬유의 피브릴화는 나노-피브릴 셀룰로즈 겔을 제공한다. 그 피브릴화는 겔이 형성될 때까지 수행되고, 여기서 겔의 형성은 전단 속도의 의존 하에 점도를 모니터링함으로써 확인된다. 전단 속도의 단계적 증가시, 점도의 감소를 반영하는 특정한 곡선이 얻어진다. 이어서, 그 전단 속도가 단계적 감소되는 경우, 점도는 다시 증가하지만, 전단이 0에 근접함에 따라 전단 속도 범위의 적어도 일부에 걸친 상응하는 점도 값들은 점도가 전단 속도에 대하여 작도될 때 명백한 히스테리시스에 의해 그래프적으로 표시되어, 전단 속도를 증가시키는 경우보다 더 낮다. 이러한 거동이 관찰되는 즉시, 본 발명에 따른 나노-피브릴 셀룰로즈 겔이 형성된다. 나노-피브릴 셀룰로즈 겔의 제조에 대한 보다 상세한 내용은 미공개 유럽 특허 출원 번호 09 156 703으로부터 얻을 수 있다.

[0038] 본 발명의 제조 방법에서 사용될 수 있는 셀룰로즈 섬유는 천연 펠프, 화학 펠프, 기계 펠프, 화학기계 펠프, 열기계 펠프에 함유된 것들일 수 있다. 특히 유용한 펠프는 유칼립투스 펠프, 가문비나무(spruce) 펠프, 소나무 펠프, 너도밤나무(beech) 펠프, 대마 펠프, 목화 펠프, 대나무 펠프, 베개스(bagasse) 펠프 및 이들의 혼합물로

이루어진 군으로부터 선택된 펄프이다. 한 실시양태에서, 셀룰로즈 섬유의 전부 또는 일부는 셀룰로즈 섬유를 포함하는 재료를 재생하는 단계로부터 유래될 수 있다. 따라서 그 펄프는 또한 재생 펄프 및/또는 탈잉크(deink) 펄프일 수 있다.

[0039] 셀룰로즈 섬유의 크기는 원칙적으로 중요하지 않다. 본 발명에서 유용한 것은 일반적으로 상업적으로 이용가능하고 섬유의 피브릴화에 사용된 장치에서 가공가능한 임의의 섬유이다. 섬유의 기원에 따라, 셀룰로즈 섬유는 50 mm 내지 0.1 μm 의 길이를 가질 수 있다. 그러한 섬유 뿐만 아니라 바람직하게는 20 mm 내지 0.5 μm , 더욱 바람직하게는 10 mm 내지 1 mm, 전형적으로 2 내지 5 mm의 길이를 갖는 그러한 섬유는 본 발명에서 유리하게 사용될 수 있으며, 여기서는 또한 보다 긴 섬유 및 보다 짧은 섬유가 유용할 수 있다.

[0040] 셀룰로즈 섬유는 혼탁액, 특히 수성 혼탁액의 형태로 제공되는 것이 본 발명에 사용하기에 유리하다. 바람직하게는, 그러한 혼탁액은 0.2 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 10 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%, 특히 1 내지 4 중량%, 가장 바람직하게는 1.3 내지 3 중량%, 예를 들면 1.5 중량%의 고체 함량을 갖는다.

[0041] 단계 (b) 및 단계 (e)의 1 이상의 충전제 및/또는 안료는 침전형 탄산칼슘(PCC); 천연 분쇄형 탄산칼슘(GCC); 표면 개질된 탄산칼슘; 돌로마이트; 탈크; 벤토나이트; 점토; 마그네사이트; 새틴 화이트(satin white); 세파울라이트, 훈타이트(huntite), 규조토; 규산염; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0042] 바테라이트(vateritic), 칼사이트(calcitic) 또는 아라고나이트(aragonitic) 결정 구조일 수 있는 침전형 탄산칼슘 및/또는 대리석, 석회석 및/또는 백악으로부터 선택될 수 있는 천연 분쇄형 탄산칼슘이 특히 바람직하다.

[0043] 특별한 실시양태에서, 초미세 불연속 주상(prismatic), 편삼각면체(scalenohedral) 또는 능면체(rhombohedral) 침전형 탄산칼슘의 사용이 유리할 수 있다.

[0044] 충전제(들) 및/또는 안료(들)는 분말의 형태로 제공될 수 있지만, 이들은 혼탁액, 예컨대 수성 혼탁액의 형태로 첨가되는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 혼탁액의 고체 함량은 이것이 펌핑 가능한 액체인 한 중요하지 않다.

[0045] 바람직한 실시양태에서, 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료 입자는 0.01 내지 15 μm , 바람직하게는 0.1 내지 10 μm , 더욱 바람직하게는 0.3 내지 5 μm , 특히 0.5 내지 4 μm , 가장 바람직하게는 0.7 내지 3.2 μm , 예를 들면 2 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는다.

[0046] 0.5 μm 초과의 d_{50} 을 갖는 입자에 대한 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 의 측정을 위해서, Sedigraph 5100 장치(회사명 Micromeritics, 미국)가 사용된다. 그 측정은 0.1 중량% Na₄P₂O₇의 수용액에서 수행된다. 샘플은 고속 교반기 및 초음파를 사용하여 분산된다. $d_{50} \leq 500 \text{ nm}$ 를 갖는 입자에 대한 부피 중앙 입자 크기의 측정을 위해서, Malvern Zetasizer Nano ZS(회사명 Malvern, 영국)가 사용된다. 그 측정은 0.1 중량% Na₄P₂O₇의 수용액에서 수행된다. 샘플은 고속 교반기 및 초음파를 사용하여 분산된다.

[0047] 단계 (e)에서 첨가된 충전제(들) 및/또는 안료(들)는, 보다 거친 것들인 젤 형성에서 사용된 안료(들) 및/또는 충전제(들)와는 대조적으로, 입자 크기의 관점에서 보다 미세한 생성물이고, 특히 바람직하게는 나노미터 범위에 있는 중앙 직경 d_{50} 을 갖는 입자의 분율을 적어도 포함하는 경우 특히 유리한 것으로 판명되었다.

[0048] 따라서, 더 나아가 단계 (e)의 충전제 및/또는 안료 입자는 0.01 내지 5 μm , 바람직하게는 0.05 내지 1.5 μm , 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8 μm , 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.5 μm , 예를 들면 0.3 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는 것이 바람직하고, 여기서 입자 크기는 상기 언급된 바와 같이 측정된다.

[0049] 충전제(들) 및/또는 안료(들)는 폴리카르복실산 및/또는 이의 염 또는 유도체, 예컨대 에스테르, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산에 기초한 에스테르, 예를 들어 아크릴 아미드 또는 아크릴산 에스테르, 예컨대 메틸메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물의 단독중합체 또는 공중합체; 일칼리 폴리포스페이트, 포스폰산, 시트르산 및 타르타르산 및 이들의 염 또는 에스테르; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 것들과 같은 분산제와 회합될 수 있다.

[0050] 섬유와 단계 (b) 및/또는 단계 (e)의 1 이상의 충전제 및/또는 안료의 배합은 충전제 및/또는 안료를 섬유에 단일 또는 복수 단계로 첨가함으로써 수행할 수 있다. 마찬가지로, 섬유는 충전제 및/또는 안료에 단일 또는 복수 단계로 첨가할 수 있다. 단계 (b)의 충전제 및/또는 안료뿐만 아니라 섬유는 피브릴화 단계 전에 또는 중에 전부 또는 일부 첨가할 수 있다. 그러나, 피브릴화 전의 첨가가 바람직하다.

- [0051] 피브릴화 공정 동안, 충전제(들) 및/또는 안료(들)의 크기 뿐만 아니라 섬유의 크기가 변할 수 있다.
- [0052] 바람직하게는, 건조 중량을 기준으로 섬유 대 단계 (b)의 충전제(들) 및/또는 안료(들)의 중량비는 1:33 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 7:1, 훨씬 더 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 전형적으로 1:3 내지 3:1, 특히 1:2 내지 2:1, 가장 바람직하게는 1:1.5 내지 1.5:1, 예를 들면 1:1이다.
- [0053] 단계 (b)에서 충전제 및/또는 안료의 용량은 중요할 수 있다. 충전제 및/또는 안료가 너무 많은 경우, 이는 젤의 형성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 특정 배합으로 젤 형성이 관찰되지 않은 경우, 충전제 및/또는 안료의 양을 감소시키는 것이 필요할 수 있다.
- [0054] 게다가, 한 실시양태에서, 그 배합물은 이것을 피브릴화하기 전에 2 내지 12 시간, 바람직하게는 3 내지 10 시간, 더욱 바람직하게는 4 내지 8 시간, 예를 들면 6 시간 동안 저장되는데, 이는 이상적으로 피브릴화를 용이하게 하는 섬유의 팽윤을 결과로 생성하기 때문이다.
- [0055] 섬유 팽윤은 증가된 pH에서 저장에 의해 뿐만 아니라 예를 들면 구리(II)에틸렌디아민, 철 나트륨 타르트레이트 또는 리튬-클로라이드/디메틸아세트아미드와 같은 셀룰로즈 용매의 첨가에 의해 또는 해당 기술 분야에 공지된 임의의 다른 방법에 의해 용이하게 될 수 있다.
- [0056] 피브릴화는 이에 유용한 임의의 장치에 의해 수행된다. 그 장치는 균질화기(homogenizer)인 것이 바람직하다. 그것은 또한 초미세 마찰 분쇄기, 예컨대 Supermasscolloider(Masuko Sangyo Co., Ltd., 일본) 또는 US 6,214,163 또는 US 6,183,596에 기술된 바와 같은 것일 수도 있다.
- [0057] 본 발명에 사용하기에 적합한 것은 임의의 통상적으로 이용 가능한 균질화기, 특히 고압 균질화기이고, 여기서는 혼탁액이 고압 하에 밸브를 포함할 수 있는 제한된 개구를 통해 가압되고, 그 제한된 개구 전방 직전에 경질 충격 표면에 대하여 고압으로 그 제한된 개구로부터 배출된다. 그 압력은 피스톤 펌프와 같은 펌프에 의해 발생될 수 있고, 그 충격 표면은 환형 밸브 개구 주위에 연장되는 충격 고리를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 균질화기에 대한 예로는 Ariete NS2006L(CEA Niro Soavi)이 있다. 그러나, 무엇보다도 특히, APV Gaulin 시리즈, HST HL 시리즈 또는 Alfa Laval SHL 시리즈와 같은 균질화기가 사용될 수 있다.
- [0058] 게다가, 초미세 마찰 분쇄기, 예를 들면 Supermasscolloider와 같은 장치가 본 발명에 유리하게 사용될 수 있다.
- [0059] 섬유 대 단계 (e)의 충전제 및/또는 안료의 중량비는 건조 중량을 기준으로 1:9 내지 99:1, 바람직하게는 1:3 내지 9:1, 더욱 바람직하게는 1:2 내지 3:1, 예를 들어 2:1인 것이 추가로 더 바람직하다.
- [0060] 충전제 및/또는 안료의 총 함량에 대하여 단계 (b) 및 단계 (e)의 충전제 및/또는 안료는 복합 재료의 건조 중량을 기준으로 10 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 75 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 25 중량% 내지 67 중량%, 특히 33 내지 50 중량%인 양으로 존재하는 것이 특히 바람직하다.
- [0061] 단계 (d)의 젤과 단계 (e)의 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료의 배합은 배합물을 단지 혼합함으로써, 예를 들어 스파츌라(spatula)를 사용하여 혼합함으로써 수행될 수 있다. 게다가, 용해기 디스크(dissolver disc)가 장착된 교반기를 사용하여 성분들을 혼합하는 것이 유리할 수 있다.
- [0062] 혼합에 이어서 결과로 얻어진 배합물은 탈수될 수 있다. 이 점에서, 일반적으로 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 탈수 방법, 예를 들면 가열 건조, 가압 건조, 진공 건조, 동결 건조, 또는 초임계 조건 하에서의 건조 등이 사용될 수 있다. 그 탈수 단계는, 예를 들면 실시예에 기술된 것과 같은 필터 프레스에서와 같이 잘 알려진 장치에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 수성 시스템의 성형 분야에서 잘 알려져 있는 다른 방법이 본 발명의 복합재를 얻기 위해 적용될 수 있다.
- [0063] 조밀한 복합 재료를 제조하기 위한 상기 정의된 바와 같은 나노-피브릴 셀룰로즈 젤의 용도는 본 발명의 추가 양태이고, 여기서는 젤이 1 이상의 추가 충전제 및/또는 안료와 배합되고 결과로 생성된 배합물이 상기 상세히 기술된 바와 같이 탈수된다.
- [0064] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명에 따른 공정에 의해 또는 언급된 바와 같은 복합 재료의 제조를 위한 나노-피브릴 셀룰로즈 젤의 용도에 의해 얻어지는 복합 재료이다.
- [0065] 복합 재료는 플라스틱, 페인트, 고무, 콘크리트, 세라믹, 판넬, 하우징, 호일(foil) 및 필름, 코팅, 압출 프로필, 접착제, 식품에서와 같은 응용 분야에서 또는 상처 치유 응용 분야에서 유리하게 사용될 수 있으며, 예를

들어 건축 재료 또는 포장 재료 등으로서 사용되는 플라스틱과 같은 특정 재료를 용이하게 대체할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 실시예

[0067] 물질

OC-GCC: Omya AG로부터 이용 가능한 Omyacarb(등록상표) 10 AV; 이것은 고 순도 백색 대리석으로부터 제조된 미세 탄산칼슘 분말이며; Malvern Mastersizer X에 의해 측정된 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 가 10 μm 이었다.

HO-ME: Omya AG로부터 이용 가능한 Hydrocarb(등록상표) HO-ME; 이것은 분산된 슬러리(고체 함량 62 중량%)의 형태로 존재하는, 고 분말도의 마이크로결정질 능면체 입자 형상인 선택된 천연 분쇄형 탄산칼슘(대리석)이며; Sedigraph 5100에 의해 측정된 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 가 0.8 μm 이었다.

나노-GCC: 천연 분쇄형 탄산칼슘 (Vermont 산 대리석); 이것은 분산된 슬러리(고체 함량 50 중량%)이며; Malvern Zetasizer Nano ZS에 의해 측정된 부피 중앙 입자 크기 d_{50} 가 246 nm이었다.

펄프: 25 °SR인 유칼립투스 펄프

[0072] 젤의 형성

건조한 매트 형태의 유칼립투스 펄프 120 g을 파편으로 인열하고, 5880 g의 수돗물과 혼합한 후 OC-GCC의 각 양(표 1 참조)을 첨가하였다. 결과로 생성된 혼합물을 Pendraulik(용해기 디스크)을 사용하여 4000 rpm에서 15 분 이상 교반하였다. 제형의 피브릴 함량은 3 중량%이었다.

이어서, 결과로 생성된 혼합물을 초미세 마찰 분쇄기(Supermasscolloider, Masuko Sangyo Co. Ltd, 일본)(Model MKCA 6-2)로 하기 설정의 -50 μm (동적 제로점)의 "간극(gap)"으로 하여 단일 통과로 피브릴화시켰다:

2500 rpm에서 5회 통과,

2000 rpm에서 2회 통과,

1500 rpm에서 2회 통과,

1000 rpm에서 2회 통과,

750 rpm에서 2회 통과,

500 rpm에서 2회 통과.

연마석(grinding stones)은 그릿 등급 46(그릿 크기 297 - 420 μm)을 갖는 탄화규소이었다.

표 1

조밀한 제형을 위해 사용된 젤의 조성 및 특징			
샘플	펄프 섬유 기준 GCC 부 [건조/건조]	에너지 입력[MWh/dmt]	2 중량% 고체 함량에서의 브룩필드 점도 [MPa · s]
1	1	5.38	1612

[0083] 제형의 제조

나노 셀룰로즈 젤의 조밀화물을 얻어 시험하기 위하여, 하기 견본 제조를 위한 제형을 표 2에 따라 제조하였다.

표 2

조밀한 제형의 조성			
샘플	젤 제형 내 GCC [섬유 기준 GCC 부, 건조/ 건조] (전체 제형에 대한 중량%)	추가 GCC [섬유 기준 GCC 부, 건조/ 건조] (전체 제형에 대 한 중량%)	제형 내 총 GCC [섬유 기준 GCC 부, 건조/ 건조] (전체 제형에 대 한 중량%)
1	1 p (50 중량%)	0 p (0 중량%)	1 p (50 중량%)

2 (샘플 1 + 2p 나노)	1 p (25 중량%)	2p 나노 GCC (50 중량%)	3p (75 중량%)
3 (샘플 1 + 2p HO-ME (분산))	1 p (25 중량%)	2p HO-ME (50 중량%)	3p (75 중량%)

[0086] 샘플 1의 젤은 표 2에 언급된 바와 상응하는 추가 GCC의 양과 혼합하고 스파츌라를 사용하여 손으로 블랜딩하였다.

[0087] 그 직후에, 제형은 견본의 최종 두께가 약 3 mm(밀도를 통해 계산)을 달성하도록 하는 양으로 소형 필터 프레스(여과지: Whatman Schleicher & Schuell, 589/2, white ribbon; 필터 프레스: fann filter press, series 3000, 미국 텍사스 주 휴스톤 소재의 fann instrument company 제품)에 주입하였다. PMMA 디스크(두께: 10 mm, 직경: 78 mm(필터 프레스의 내부 직경에 팅팅됨))는 동일한 제형의 추가 물질로 다시 덮힌 제형의 상부에 배치하였다(제형의 약 10-20 중량%의 양은 이미 존재함).

[0088] 이어서, 상기 필터 프레스를 닫고 하기 압출 프로필을 적용하였다:

[0089] 1 bar에서 15분,

[0090] 4 bar에서 120분,

[0091] 6 bar에서 45분.

[0092] 이어서, "세미-건조" 디스크(고체 함량: 약 50 중량%)를 필터 프레스에서 꺼낸 후 5 개의 동일한 직사각형(40 mm x 10 mm)으로 절단하였다. 이 직사각형들을 두 여과지와 강구(steel ball, 약 3000 g)로 무게를 가한 두 알루미늄 판 사이에 배치하고, 하룻밤 동안 약 80 °C의 오븐에서 건조하였다.