



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0033160
(43) 공개일자 2025년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 1/08 (2006.01) B29B 15/08 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 23/06 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) C08L 97/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 1/08 (2013.01)
B29B 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7042413
(22) 출원일자(국제) 2023년06월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/020994
(87) 국제공개번호 WO 2024/009668
국제공개일자 2024년01월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-109717 2022년07월07일 일본(JP)

(71) 출원인
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠쥬오시 미시마카미야쵸 2
반 60고
(72) 발명자
이마이 타카아키
일본국 에히메켄 7990492 시코쿠쥬오시 미시마카
미야쵸 5-1, 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 섬유상 셀룰로오스 복합 수지

(57) 요약

<과제>

강도가 향상된 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 제공한다.

<해결수단>

섬유상 셀룰로오스 및 수지를 포함하며, 상기 섬유상 셀룰로오스로서, 평균 섬유 길이가 0.15~0.90mm이고, 및 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 섬유 길이가 1.0~5.0mm이고, 및 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 펄프를 포함하며, 상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 파인율이 70% 이하인 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지이다.

(52) CPC특허분류

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 23/06 (2013.01)

C08L 51/06 (2013.01)

C08L 97/02 (2013.01)

C08L 2205/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

섬유상 셀룰로오스 및 수지를 포함하며,

상기 섬유상 셀룰로오스로서,

평균 섬유 길이가 0.15~0.90mm이고, 및 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와,

평균 섬유 길이가 1.0~5.0mm이고, 및 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 펄프를 포함하며,

상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 파인율이 70% 이하인

것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 상기 카바메이트화 펄프의 카바메이트기의 도입량의 비가 0.3~4.0인,

섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 상기 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 직경의 비가 1.1~50.0인,

섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 상기 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 길이의 비가 1.1~20.0인,

섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 상기 카바메이트화 펄프의 건조 질량의 비가 0.01~100인,

섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수지로서 무수 말레인 변성 수지를 포함하며,

상기 섬유상 셀룰로오스의 배합율이 50질량% 이상인,

섬유상 셀룰로오스 복합 수지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 섬유상 셀룰로오스 복합 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 셀룰로오스 나노파이버, 마이크로 섬유 셀룰로오스(미크로피브릴화 셀룰로오스) 등의 미세 섬유는 수지의 보강제로서의 사용이 주목받고 있다. 다만, 미세 섬유가 친수성인 반면, 수지는 소수성이므로, 미세 섬유를 수지의 보강제로 사용하기 위해서는 당해 미세 섬유의 분산성에 문제가 있었다. 이에 본 발명자 등은, 미세 섬유의 히드록시기를 카바메이트기로 치환하는 것을 제안하고 있다(특허문헌 1 참조). 이 제안에 따르면, 미세 섬유의 분산성이 향상되고, 나아가 복합 수지의 강도가 향상된다.

[0003] 다만, 현재에도 추가적인 강도 향상이 바람직하게 여겨지고 있어, 다양한 연구가 계속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2020-163651호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 강도가 향상된 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자 등은 상기 제안(특허문헌 1)에서는 카바메이트의 도입을 주안점으로 삼지 않고, 미세 섬유의 물성 및 혼합되는 다른 물질에 대해 연구를 진행하였다. 그리고 그 과정에서, 마이크로 섬유 셀룰로오스와 함께 펄프를 배합할 수 있다는 점을 부가적으로 언급하였으나, 펄프를 배합하지 않는, 즉 함유율이 0질량%인 것이 가장 바람직하다고 하였다. 이는 펄프를 배합하면 복합 수지의 강도가 저하되기 때문이다. 그러나 추가적인 시험을 거치는 과정에서, 펄프를 카바메이트화하면 오히려 복합 수지의 강도가 향상된다는 새로운 지견을 얻게 되었다. 이 지견을 바탕으로 착안하게 된 것이, 다음에 제시되는 방법이다.

[0007] 즉, 섬유상 셀룰로오스 및 수지를 포함하며,

[0008] 상기 섬유상 셀룰로오스로서,

[0009] 평균 섬유 길이가 0.15~0.90mm이고, 및 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와,

[0010] 평균 섬유 길이가 1.0~5.0mm이고, 및 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 펄프를 포함하며,

[0011] 상기 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 과인율이 70% 이하인 것을 특징으로 하는 섬유상 셀룰로오스 복합 수지이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 의하면, 강도가 향상된 섬유상 셀룰로오스 복합 수지가 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 다음으로, 발명을 실시하기 위한 형태를 설명한다. 아울러, 본 실시형태는 본 발명의 일 예시이다. 본 발명의 범위는 본 실시형태의 범위에 한정되지 않는다.

- [0014] 본 형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 섬유상 셀룰로오스 및 수지를 포함하며, 섬유상 셀룰로오스로서 평균 섬유 길이가 0.15~0.90mm이고, 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와, 평균 섬유 길이가 1.0~5.0mm이고, 히드록시기의 일부 또는 전부가 카바메이트기로 치환된 카바메이트화 펄프를 포함하고, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 과인율이 70% 이하인 것을 특징으로 한다. 이하, 이를 상세히 설명한다.
- [0015] (마이크로 섬유 셀룰로오스)
- [0016] 본 형태에서 섬유상 셀룰로오스는 평균 섬유 직경이 0.1~20 μ m인 마이크로 섬유 셀룰로오스(미크로피브릴화 셀룰로오스)이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스일 경우, 수지의 보강 효과가 현저히 향상된다. 또한, 마이크로 섬유 셀룰로오스는 동일하게 미세 섬유인 셀룰로오스 나노파이버보다 카바메이트기로 변성(카바메이트화)되기 용이하다. 다만, 미세화하기 전의 셀룰로오스 원료를 카바메이트화하는 것이 보다 바람직하며, 이 경우 마이크로 섬유 셀룰로오스와 셀룰로오스 나노파이버는 동등하다.
- [0017] 마이크로 섬유 셀룰로오스는 셀룰로오스 원료(이하 「원료 펄프」라고도 한다)를 해섬(미세화)함으로써 얻을 수 있다. 원료 펄프로는, 예를 들어, 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚, 바가스, 면, 마, 인피(靱皮)섬유 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 회수된 폐지, 손상된 종이 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 아울러, 이상의 각종 원료는, 예를 들어, 셀룰로오스계 파우더 등으로 불리는 분쇄물(분상물) 상태 등이어도 무방하다.
- [0018] 다만, 불순물의 혼입을 가급적 피하기 위해, 원료 펄프로는 목재 펄프를 사용하는 것이 바람직하다. 목재 펄프로는, 예를 들어, 활엽수 크라프트 펄프(LKP), 침엽수 크라프트 펄프(NKP) 등의 화학 펄프, 기계 펄프(TMP) 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0019] 활엽수 크라프트 펄프는 활엽수 표백 크라프트 펄프여도 좋고, 활엽수 비표백 크라프트 펄프여도 좋으며, 활엽수 반표백 크라프트 펄프여도 좋다. 마찬가지로, 침엽수 크라프트 펄프는 침엽수 표백 크라프트 펄프여도 좋고, 침엽수 비표백 크라프트 펄프여도 좋으며, 침엽수 반표백 크라프트 펄프여도 좋다.
- [0020] 기계 펄프로는, 예를 들어, 스톤 그라운드 펄프(SGP), 가압 스톤 그라운드 펄프(PGW), 리파이너 그라운드 펄프(RGP), 케미그라운드 펄프(CGP), 서모그라운드 펄프(TGP), 그라운드 펄프(GP), 서모메카니컬 펄프(TMP), 케미서모메카니컬 펄프(CTMP), 리파이너 메카니컬 펄프(RMP), 표백 서모메카니컬 펄프(BTMP) 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0021] 원료 펄프는 해섬에 앞서 화학적 방법에 의해 전처리될 수 있다. 화학적 방법에 의한 전처리로는, 예를 들어, 산에 의한 다당류의 가수분해(산 처리), 효소에 의한 다당류의 가수분해(효소 처리), 알칼리에 의한 다당류의 팽윤(알칼리 처리), 산화제에 의한 다당류의 산화(산화 처리), 환원제에 의한 다당류의 환원(환원 처리) 등을 들 수 있다. 다만, 화학적 방법에 의한 전처리로는 효소 처리를 수행하는 것이 바람직하며, 추가적으로 산 처리, 알칼리 처리, 및 산화 처리 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 처리를 수행하는 것이 보다 바람직하다. 이하, 효소 처리에 대해 상세히 설명한다.
- [0022] 효소 처리에 사용되는 효소로는 셀룰라아제 계열 효소 및 헤미셀룰라아제 계열 효소 중 적어도 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하며, 양쪽을 병용하는 것이 보다 바람직하다. 이들 효소를 사용하면 셀룰로오스 원료의 해섬이 더욱 용이해진다. 참고로, 셀룰라아제 계열 효소는 물이 공존하는 조건에서 셀룰로오스의 분해를 유발한다. 또한, 헤미셀룰라아제 계열 효소는 물이 공존하는 조건에서 헤미셀룰로오스의 분해를 유발한다.
- [0023] 셀룰라아제 계열 효소로는, 예를 들어, 트리코델마(*Trichoderma*, 사상균) 속, 아크레모늄(*Acremonium*, 사상균) 속, 아스페르길루스(*Aspergillus*, 사상균) 속, 파네로케에테(*Phanerochaete*, 담자균) 속, 트라메테스(*Trametes*, 담자균) 속, 후미콜라(*Humicola*, 사상균) 속, 바실러스(*Bacillus*, 세균) 속, 스에히로타케(*Schizophyllum*, 담자균) 속, 스트렙토미세스(*Streptomyces*, 세균) 속, 슈도모나스(*Pseudomonas*, 세균) 속 등이 생산하는 효소를 사용할 수 있다. 이들 셀룰라아제 계열 효소는 시약이나 시판품으로서 구입 가능하다. 시판품으로는, 예를 들어 셀로이신 T2(HBI사 제품), 메이셀라아제(메이지제과사 제품), 노보자임 188(노보자임사 제품), 멀티팩트 CX10L(제넨코어사 제품), 셀룰라아제 계열 효소 GC220(제넨코어사 제품) 등을 예시로 들 수 있다.
- [0024] 또한, 셀룰라아제 계열 효소로는, EG(엔도글루카나아제) 및 CBH(셀로비오하이드롤라아제) 중 어느 하나를 사용할 수도 있다. EG 및 CBH는 각각을 단독으로 사용해도 좋고, 혼합하여 사용해도 좋다. 또한, 헤미셀룰라아제 계

열 효소와 혼합하여 사용해도 좋다.

- [0025] 헤미셀룰라아제 계열 효소로는, 예를 들어, 크실란을 분해하는 효소인 크실라나아제(xylanase), 만난을 분해하는 효소인 만나아제(mannase), 아라반을 분해하는 효소인 아라바나아제(arabanase) 등을 사용할 수 있다. 또한, 펙틴을 분해하는 효소인 펙티나아제도 사용할 수 있다.
- [0026] 헤미셀룰로오스는 식물 세포벽의 셀룰로오스미크로피브릴 사이에 있는 펙틴류를 제외한 다당류이다. 헤미셀룰로오스는 다종다양하며, 목재의 종류나 세포벽의 벽층간에서도 다르다. 침엽수의 2차벽에서는 글루코만난이 주성분이며, 활엽수의 2차벽에서는 4-O-메틸글루쿠로노실란이 주성분이다. 따라서, 침엽수 표백 크라프트 펄프(NBKP)로부터 미세 섬유를 얻는 경우는, 만나아제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 활엽수 표백 크라프트 펄프(LBKP)로부터 마이크로 섬유 셀룰로오스를 얻는 경우는, 크실라나아제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 셀룰로오스 원료에 대한 효소의 첨가량은, 예를 들어, 효소의 종류, 원료가 되는 목재의 종류(침엽수인지 활엽수인지), 기계 펄프의 종류 등에 따라 달라진다. 단, 셀룰로오스 섬유에 대한 효소의 첨가량은 바람직하게는 0.1~3질량%, 보다 바람직하게는 0.3~2.5질량%, 특히 바람직하게는 0.5~2질량%이다. 효소 첨가량이 0.1질량% 미만이면 효소 첨가에 의한 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 반면, 효소 첨가량이 3질량%를 초과하면 셀룰로오스가 당화되어 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수율이 저하될 우려가 있다. 또한, 첨가량 증량에 상응하는 효과의 향상을 인정할 수 없다고 하는 문제도 있다.
- [0028] 효소로서 셀룰라아제 계열 효소를 사용하는 경우, 효소 처리 시의 pH는 효소 반응의 반응성 관점에서 약산성 영역(pH=3.0~6.9)인 것이 바람직하다. 한편, 효소로서 헤미셀룰라아제 계열 효소를 사용하는 경우, 효소 처리 시의 pH는 약알칼리성 영역(pH=7.1~10.0)인 것이 바람직하다.
- [0029] 효소 처리 시의 온도는 효소로서 셀룰라아제 계열 효소 및 헤미셀룰라아제 계열 효소 중 어느 것을 사용하는 경우에도, 바람직하게는 30~70℃, 보다 바람직하게는 35~65℃, 특히 바람직하게는 40~60℃이다. 효소 처리 시의 온도가 30℃ 이상이면 효소 활성이 저하하기 어려워져 처리 시간의 장기화를 방지할 수 있다. 한편, 효소 처리 시의 온도가 70℃ 이하이면 효소의 실활(失活)을 방지할 수 있다.
- [0030] 효소 처리의 시간은, 예를 들어 효소의 종류, 효소 처리의 온도, 효소 처리 시의 pH 등에 따라 달라진다. 단, 일반적인 효소 처리의 시간은 0.5~24시간이다.
- [0031] 효소 처리한 후에는 효소를 실활시키는 것이 바람직하다. 효소를 실활시키는 방법으로는, 예를 들어, 알칼리 수용액(바람직하게는 pH 10 이상, 보다 바람직하게는 pH 11 이상)을 추가하는 방법, 80~100℃의 열수를 첨가하는 방법 등이 존재한다.
- [0032] 다음으로, 알칼리 처리 방법에 대해 설명한다.
- [0033] 해섬 전에 알칼리 처리를 하면, 셀룰로오스 섬유가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 수산기가 일부 해리되어 분자가 음이온화함으로써 분자 내 및 분자 간 수소 결합이 약화되고, 해섬에서의 셀룰로오스 원료의 분산이 촉진된다.
- [0034] 알칼리 처리에 사용하는 알칼리로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 암모니아 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄 등의 유기알칼리 등을 사용할 수 있다. 단, 제조 비용의 관점에서는, 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 해섬 전에 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면 셀룰로오스 섬유의 보수도(保水度)를 낮추고 결정화도를 높일 수 있으며, 또한, 균질성을 높일 수 있다. 이러한 점에서, 셀룰로오스 섬유의 보수도가 낮으면 탈수가 용이해져 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 향상된다.
- [0036] 원료 펄프를 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 비결정 영역이 분해된다. 그 결과, 해섬에 필요한 에너지를 줄일 수 있으며, 셀룰로오스 섬유의 균일성이나 분산성을 향상시킬 수 있다. 다만, 전처리하는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 아스펙트비를 저하시키므로, 수지의 보강재(라이너)로 사용하는 경우에는 과도한 전처리를 피하는 것이 바람직하다.
- [0037] 원료 펄프의 해섬은, 예를 들어 비터, 고압 호모게나이저, 고압 균질화 장치 등의 호모게나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 돌분쇄식 마찰기, 단축 혼련기, 다축 혼련기, 니더 리파이너, 제트 밀 등을 사용하여 원료 펄프를 고해(叩解)함으로써 실시할 수 있다. 단, 리파이너나 제트 밀을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 실시형태에 있어서, 마이크로 섬유 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노파이버보다 평균 섬유 폭이 굵은 섬유를 의

미한다. 구체적으로는, 평균 섬유 직경이 예를 들어 약 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$, 바람직하게는 약 $1 \sim 19 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 약 $10 \sim 18 \mu\text{m}$ 이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 직경이 약 $0.1 \mu\text{m}$ 를 하회하는 경우(미만인 경우), 셀룰로오스 나노파이버와 다를 바 없어지고, 수지의 강도(특히 굽힘 탄성률) 향상 효과를 충분히 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 해섬 시간이 길어지며, 많은 에너지가 필요해질 수 있다. 더욱이, 셀룰로오스 섬유 슬러리의 탈수성이 악화된다. 탈수성이 악화되면, 건조에 많은 에너지가 필요해지고, 건조에 많은 에너지를 사용하면 마이크로 섬유 셀룰로오스가 열에 의해 열화되어 강도가 저하될 우려가 있다. 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 직경이 약 $20 \mu\text{m}$ 를 상회하는 경우(초과하는 경우), 펄프와 다를 바 없어지고, 보강 효과가 충분하지 않을 우려가 있다.

[0039] 마이크로 섬유 셀룰로오스(미세 섬유)의 평균 섬유 직경 측정 방법은 다음과 같다.

[0040] 우선, 고형분 농도 $0.01 \sim 0.1$ 질량%의 미세 섬유 수분산액 100mL를 테프론(등록상표)제 멤브레인 필터로 여과하고, 에탄올 100mL로 1회, t-부탄올 20mL로 3회 용매를 교체한다. 이후, 동결 건조한 뒤 오스뮴 코팅하여 시료로 사용한다. 이 시료를 대상으로, 구성하는 섬유의 폭에 따라 3,000배 \sim 30,000배 중 어느 하나의 배율로 전자 현미경(SEM) 이미지를 관찰한다. 구체적으로, 관찰 이미지에 두 개의 대각선을 그려 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 세 개 그린다. 그리고 이 세 개의 직선과 교차하는 총 100개의 섬유 폭을 육안으로 계측한다. 그런 다음, 계측치의 중위 직경을 평균 섬유 직경으로 한다.

[0041] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이의 평균)는 바람직하게는 $0.15 \sim 0.90\text{mm}$, 보다 바람직하게는 $0.20 \sim 0.70\text{mm}$, 특히 바람직하게는 $0.3 \sim 0.50\text{mm}$ 이다. 평균 섬유 길이가 0.15mm 미만이면, 섬유 간의 3차원 네트워크를 형성할 수 없어 복합 수지의 보강 효과(특히 굽힘 탄성률)가 저하될 우려가 있다. 한편, 평균 섬유 길이가 0.90mm 를 초과하면, 원료 펄프와 다르지 않는 길이로 인해 보강 효과가 불충분하게 될 우려가 있다.

[0042] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이는, 예를 들어 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등을 통해 임의로 조정 가능하다.

[0043] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료가 되는 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이는 바람직하게는 $1.0 \sim 5.00\text{mm}$, 보다 바람직하게는 $1.2 \sim 3.0\text{mm}$, 특히 바람직하게는 $1.5 \sim 2.5\text{mm}$ 이다. 셀룰로오스 원료의 평균 섬유 길이가 1.0mm 미만이면 해섬 처리했을 때의 수지의 보강 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 한편, 평균 섬유 길이가 5.00mm 를 초과하면 해섬 시 제조 비용 면에서 불리하게 될 우려가 있다.

[0044] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 섬유 길이 및 하기에서 설명하는 피브릴화율은 발맷사 제품의 섬유 분석계 「FS5」로 측정한다.

[0045] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 파인율(Fine율, 섬유 길이 0.2mm 이하의 비율)이, 바람직하게는 $35 \sim 70\%$, 보다 바람직하게는 약 $36 \sim 55\%$, 특히 바람직하게는 $37 \sim 50\%$ 이다. 파인율이 35% 미만이면, 섬유 크기가 너무 커서 굽힘 물성이 부족할 우려가 있다. 한편, 파인율이 70% 를 초과하면, 섬유 크기가 너무 작아 건조 시 강하게 응집되어, 설령 카바메이트화 펄프가 존재하더라도 혼련 시어(shear)로 충분히 풀리지 않아 분산성이 불충분하게 될 우려가 있다.

[0046] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 아스펙트비는 바람직하게는 $2 \sim 15,000$, 보다 바람직하게는 $10 \sim 10,000$ 이다. 아스펙트비가 2 미만이면, 3차원 네트워크를 구축할 수 없기 때문에, 비록 평균 섬유 길이가 0.15mm 를 초과했다고 하더라도 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다. 반면, 아스펙트비가 $15,000$ 을 초과하면 마이크로 섬유 셀룰로오스 간의 얽힘이 강해져 수지 중에서의 분산이 불충분하게 될 우려가 있다.

[0047] 아스펙트비란, 평균 섬유 길이를 평균 섬유 폭으로 나눈 값이다. 아스펙트비가 클수록 얽힘이 생기는 개소가 많아지기 때문에 보강 효과는 향상되지만, 다른 한편으로는 얽힘이 많아지는 만큼 수지의 연성이 저하될 것으로 생각된다.

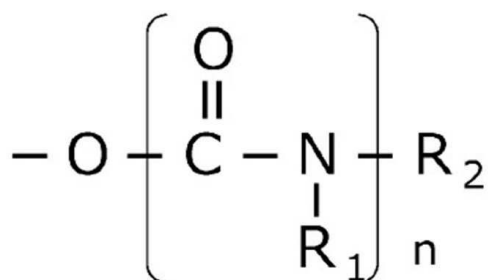
[0048] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 피브릴화율은 바람직하게는 $1.0 \sim 30.0\%$, 보다 바람직하게는 $1.5 \sim 20.0\%$, 특히 바람직하게는 $2.0 \sim 15.0\%$ 이다. 피브릴화율이 30.0% 를 초과하면 물과의 접촉 면적이 너무 넓어지기 때문에, 비록 평균 섬유 폭이 $0.1 \mu\text{m}$ 이상으로 유지되는 범위에서 해섬하더라도 탈수가 어려워질 가능성이 있다. 반면에, 피브릴화율이 1.0% 미만이면, 피브릴 간의 수소 결합이 적어져, 강력한 3차원 네트워크를 형성할 수 없게 될 우려가 있다.

[0049] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 55% 이상, 특히 바람직하게는 60% 이상이다. 결정화도가 50% 미만이면, 펄프와의 혼합성은 향상되지만, 섬유 자체의 강도가 저하하기 때문

에 수지의 강도를 향상할 수 없게 될 우려가 있다. 반면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 90% 이하, 특히 바람직하게는 85% 이하이다. 결정화도가 95%를 초과하면, 분자 내의 강한 수소 결합 비율이 많아져 섬유 자체가 강직해지고, 분산성이 떨어지게 된다.

- [0050] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 예를 들어, 원료 펄프의 선정, 전처리, 미세화 처리에 따라 임의로 조정할 수 있다.
- [0051] 결정화도는 JIS K 0131(1996)에 준거하여 측정된 값이다.
- [0052] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도는 바람직하게는 2cps 이상, 보다 바람직하게는 4cps 이상이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 펄프 점도가 2cps 미만이면, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 억제하기가 곤란하게 될 우려가 있다.
- [0053] 펄프 점도는 TAPPI T 230에 준거하여 측정된 값이다.
- [0054] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 여수도(freeness)는 바람직하게는 500ml 이하, 보다 바람직하게는 300ml 이하, 특히 바람직하게는 100ml 이하이다. 마이크로 섬유 셀룰로오스의 여수도가 500ml를 초과하면 수지의 강도 향상 효과가 충분히 얻어지지 않게 될 우려가 있다.
- [0055] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 여수도는 JIS P8121-2(2012)에 준거하여 측정된 값이다.
- [0056] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 제타 전위는 바람직하게는 -150~20mV, 보다 바람직하게는 -100~0mV, 특히 바람직하게는 -80~-10mV이다. 제타 전위가 -150mV 미만이면 수지와와의 상용성이 현저하게 저하되어 보강 효과가 불충분하게 될 우려가 있다. 한편, 제타 전위가 20mV를 초과하면 분산 안정성이 저하될 우려가 있다.
- [0057] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도는 바람직하게는 80~400%, 보다 바람직하게는 90~350%, 특히 바람직하게는 100~300%이다. 보수도가 80%를 밑돌면 원료 펄프와 다르지 않아 보강 효과가 불충분하게 될 우려가 있다. 반면, 보수도가 400%를 초과하면 탈수성이 저하되는 경향이 있고, 또한 응집되기 쉬워진다. 이 점에서, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도는 해당 섬유의 히드록시기 카바메이트기로 치환됨으로써 더 낮아질 수 있으며, 탈수성과 건조성을 향상시킬 수 있다.
- [0058] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 보수도는, 예를 들어, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬(미세화) 등을 통해 임의로 조정할 수 있다.
- [0059] 보수도는 JAPAN TAPPI No.26(2000)에 준거하여 측정된 값이다.
- [0060] 본 실시형태의 마이크로 섬유 셀룰로오스는 카바메이트기를 가진다. 마이크로 섬유 셀룰로오스가 카바메이트기를 가지게 되는 방식에 대하여는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 셀룰로오스 원료가 카바메이트화되어 카바메이트기를 가지는 경우라도 좋고, 마이크로 섬유 셀룰로오스(미세화된 셀룰로오스 원료)가 카바메이트화되어 카바메이트기를 가지는 경우라도 좋다.
- [0061] 참고로, 카바메이트기를 가진다는 것은 섬유상 셀룰로오스에 카바메이트(카바민산의 에스터)가 도입된 상태를 의미한다. 카바메이트기는 -O-CO-NH-로 나타낼 수 있는 기로서, 예를 들어 -O-CO-NH₂, -O-CONHR, -O-CONR₂ 등으로 나타낼 수 있는 기이다. 즉, 카바메이트기는 하기 구조식 (1)로 표시될 수 있다.

화학식 1



[0062]

- [0063] 여기서, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다. R은 각각 독립적으로 포화 직쇄형 탄화수소기, 포화 분지쇄형 탄화수소기, 포화 환형 탄화수소기, 불포화 직쇄형 탄화수소기, 불포화 분지쇄형 탄화수소기, 방향족기 및 이들의 유도기 중 적어도 하나이다.
- [0064] 포화 직쇄형 탄화수소기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기 등 탄소 수 1~10의 직쇄형 알킬기를 들 수 있다.
- [0065] 포화 분지쇄형 탄화수소기로는, 예를 들어 이소프로필기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등 탄소 수 3~10의 분지쇄형 알킬기를 들 수 있다.
- [0066] 포화 환형 탄화수소기로는, 예를 들어 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노르보르닐기 등 사이클로알킬기를 들 수 있다.
- [0067] 불포화 직쇄형 탄화수소기로는, 예를 들어 에테닐기, 프로펜-1-일기, 프로펜-3-일기 등 탄소 수 2~10의 직쇄형 알케닐기, 에티닐기, 프로핀-1-일기, 프로핀-3-일기 등 탄소 수 2~10의 직쇄형 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0068] 불포화 분지쇄형 탄화수소기로는, 예를 들어 프로펜-2-일기, 부텐-2-일기, 부텐-3-일기 등 탄소 수 3~10의 분지쇄형 알케닐기, 부텐-3-일기 등 탄소 수 4~10의 분지쇄형 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0069] 방향족기로는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0070] 유도기로는, 상기 포화 직쇄형 탄화수소기, 포화 분지쇄형 탄화수소기, 포화 환형 탄화수소기, 불포화 직쇄형 탄화수소기, 불포화 분지쇄형 탄화수소기 및 방향족기가 가지는 1개 또는 복수의 수소 원자가, 치환기(예: 히드록시기, 카르복시기, 할로젠 원자 등)로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0071] 카바메이트기를 가지는(카바메이트가 도입된) 마이크로 섬유 셀룰로오스에서는, 극성이 높은 히드록시기의 일부 또는 전부가, 상대적으로 극성이 낮은 카바메이트기로 치환되어 있다. 따라서, 카바메이트기를 갖는 마이크로 섬유 셀룰로오스는 친수성이 낮고, 극성이 낮은 수지 등과의 친화성이 높다. 결과적으로, 카바메이트기를 갖는 마이크로 섬유 셀룰로오스는 수지와 균일 분산성이 우수하다. 또한, 카바메이트기를 갖는 마이크로 섬유 셀룰로오스의 슬러리는 점성이 낮고, 취급 용이성이 뛰어나다.
- [0072] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 히드록시기에 대한 카바메이트기의 치환율은 바람직하게는 약 0.5~2 mmol/g, 보다 바람직하게는 약 0.6~1.8 mmol/g, 특히 바람직하게는 약 0.7~1.6 mmol/g이다. 치환율이 약 0.5 mmol/g 미만일 경우, 건조 시 마이크로 섬유 셀룰로오스 간에 수산기 유래의 수소결합으로 인해 비가역적으로 응집되며, 펄프와 병용하더라도 용융 혼련 시 분산되지 않아 원하는 분산성을 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 치환율을 약 0.5 mmol/g 이상으로 하면, 카바메이트를 도입한 효과, 특히 수지의 곁힘 강도 향상 효과가 확실히 발휘된다. 한편, 치환율이 2 mmol/g을 초과하면, 셀룰로오스 섬유가 섬유의 형태를 유지하지 못하게 되어, 펄프와 병용하더라도 수지의 보강 효과를 충분히 얻지 못할 우려가 있다.
- [0073] 카바메이트기의 치환율(mmol/g)이란, 카바메이트기를 갖는 셀룰로오스 원료 1g당 포함된 카바메이트기의 물질량을 의미한다. 또한, 셀룰로오스는 무수 글루코스를 구조 단위로 하는 중합체이며, 하나의 구조 단위당 3개의 히드록시기를 가진다.
- [0074] <카바메이트화>
- [0075] 여기에서는 섬유상 셀룰로오스를 카바메이트화하는 방법에 대해 자세히 설명한다.
- [0076] 마이크로 섬유 셀룰로오스(해섬 전에 카바메이트화하는 경우는 셀룰로오스 원료. 이하 동일하며, 「마이크로 섬유 셀룰로오스 등」으로도 지칭함)에 카바메이트기를 도입하는 것(카바메이트화)에 관해서는 전술한 바와 같이, 셀룰로오스 원료를 카바메이트화한 후 미세화하는 방법과 셀룰로오스 원료를 미세화한 후 카바메이트화하는 방법이 있다. 이러한 점에서, 본 명세서에서는 먼저 셀룰로오스 원료의 해섬에 대해 설명하고, 그 후에, 카바메이트화(변성)에 대해 설명하고 있다. 그러나 해섬과 카바메이트화는 어느 쪽을 먼저 수행해도 무방하다. 다만, 카바메이트화를 먼저 수행하고 그 후에 해섬하는 것이 바람직하다. 이는 해섬 전의 셀룰로오스 원료가 탈수 효율이 높으며, 또한 카바메이트화에 따른 가열로 인해 셀룰로오스 원료가 해섬되기 쉬운 상태가 되기 때문이다.
- [0077] 마이크로 섬유 셀룰로오스 등을 카바메이트화하는 공정은 예를 들어, 혼합 처리, 제거 처리 및 가열 처리로 주로 구분할 수 있다. 이때 혼합 처리와 제거 처리를 합쳐 가열 처리에 제공되는 혼합물을 조제하는 조제 처리로도 표현할 수 있다.

- [0078] 혼합 처리에서는 마이크로 섬유 셀룰로오스 등(전술한 바와 같이 셀룰로오스 원료일 수도 있다. 이하, 동일)과 요소 및/또는 요소 유도체(이하, 단순히 「요소 등」으로도 지칭함)를 분산매 내에서 혼합한다.
- [0079] 요소나 요소 유도체로는, 예를 들어 요소, 티오요소, 비우렛, 페닐요소, 벤질요소, 디메틸요소, 디에틸요소, 테트라메틸요소, 요소의 수소 원자를 알킬기로 치환한 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 요소 또는 요소 유도체는 각각 단독으로 사용하거나, 복수 조합하여 사용할 수 있다. 단, 요소를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0080] 마이크로 섬유 셀룰로오스 등에 대한 요소 등의 혼합 질량비(요소 등/마이크로 섬유 셀룰로오스 등)의 하한은 바람직하게는 10/100, 보다 바람직하게는 20/100이다. 한편, 상한은 바람직하게는 300/100, 보다 바람직하게는 200/100이다. 혼합 질량비를 10/100 이상으로 함으로써 카바메이트화의 효율이 향상된다. 한편, 혼합 질량비가 300/100을 초과해도 카바메이트화는 한계에 도달하게 된다.
- [0081] 분산매는 일반적으로 물이다. 단, 알코올, 에테르 등의 다른 분산매나 물과 다른 분산매의 혼합물을 사용해도 된다.
- [0082] 혼합 처리에서는, 예를 들어, 물에 마이크로 섬유 셀룰로오스 등과 요소 등을 첨가해도 좋고, 요소 등의 수용액에 마이크로 섬유 셀룰로오스 등을 첨가해도 좋으며, 마이크로 섬유 셀룰로오스 등을 포함한 슬러리에 요소 등을 첨가해도 좋다. 또한, 균일하게 혼합하기 위해 첨가 후에 교반해도 좋다. 아울러, 마이크로 섬유 셀룰로오스 등과 요소 등을 포함하는 분산액에는 기타 성분이 포함되어도 좋다.
- [0083] 제거 처리에서는 혼합 처리에서 얻어진 마이크로 섬유 셀룰로오스 등과 요소 등을 포함하는 분산액으로부터 분산매를 제거한다. 분산매를 제거함으로써, 이에 이어지는 가열 처리에서 요소 등을 효율적으로 반응시킬 수 있다.
- [0084] 분산매의 제거는 가열을 통해 분산매를 휘발시킴으로써 수행하는 것이 바람직하다. 이 방법에 따르면, 요소 등의 성분을 남긴 채 분산매만을 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0085] 제거 처리에서의 가열 온도의 하한은 분산매가 물인 경우, 바람직하게는 50℃, 보다 바람직하게는 70℃, 특히 바람직하게는 90℃이다. 가열 온도를 50℃ 이상으로 설정함으로써, 효율적으로 분산매를 휘발시킬(제거할) 수 있다. 한편, 가열 온도의 상한은 바람직하게는 120℃, 보다 바람직하게는 100℃이다. 가열 온도가 120℃를 초과하면, 분산매와 요소가 반응하여 요소가 단독으로 분해될 우려가 있다.
- [0086] 제거 처리에서의 가열 시간은 분산액의 고형분 농도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 6~24시간이다.
- [0087] 제거 처리에 이어지는 가열 처리에서는 마이크로 섬유 셀룰로오스 등과 요소 등의 혼합물을 가열 처리한다. 이 가열 처리 과정에서 마이크로 섬유 셀룰로오스 등의 히드록시기의 일부 또는 전부가 요소 등과 반응하여 카바메이트기로 치환된다. 보다 구체적으로는, 요소 등이 가열되면 하기 반응식 (1)에 나타난 것처럼 이소시아나산과 암모니아로 분해된다. 그리고 이소시아나산은 매우 반응성이 높아, 예를 들어 하기 반응식 (2)에 나타난 것처럼 셀룰로오스의 수산기에 카바메이트기를 형성한다.
- [0088]
$$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{NH}_3 \cdots (1)$$
- [0089]
$$\text{Cell}-\text{OH} + \text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Cell}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}_2 \cdots (2)$$
- [0090] 가열 처리에서의 가열 온도의 하한은 바람직하게는 120℃, 보다 바람직하게는 130℃, 특히 바람직하게는 요소의 융점(134℃ 이상), 더 바람직하게는 140℃, 가장 바람직하게는 150℃이다. 가열 온도를 120℃ 이상으로 설정함으로써 카바메이트화가 효율적으로 이루어진다. 가열 온도의 상한은 바람직하게는 200℃, 보다 바람직하게는 180℃, 특히 바람직하게는 170℃이다. 가열 온도가 200℃를 초과하면, 마이크로 섬유 셀룰로오스 등이 분해되어 보강 효과가 불충분해질 우려가 있다.
- [0091] 가열 처리에서의 가열 시간의 하한은 바람직하게는 1분, 보다 바람직하게는 5분, 특히 바람직하게는 30분, 더 바람직하게는 1시간, 가장 바람직하게는 2시간이다. 가열 시간을 1분 이상으로 설정함으로써, 카바메이트화 반응을 확실히 수행할 수 있다. 한편, 가열 시간의 상한은 바람직하게는 15시간, 보다 바람직하게는 10시간이다. 가열 시간이 15시간을 초과하면 경제적이지 않을 뿐만 아니라, 15시간으로도 충분히 카바메이트화를 수행할 수 있다.
- [0092] 그런데, 가열 시간이 길어지면 셀룰로오스 섬유가 열화될 우려가 있다. 따라서 가열 처리에서의 pH 조건이 중요

하다. pH는 바람직하게는 9 이상, 보다 바람직하게는 pH 9~13, 특히 바람직하게는 pH 10~12의 알칼리성 조건이다. 또한, 차선택으로는 pH 7 이하, 바람직하게는 pH 3~7, 특히 바람직하게는 pH 4~7의 산성 조건 또는 중성 조건이 가능하다. pH 7~8의 중성 조건에서는 셀룰로오스 섬유와 평균 섬유 길이가 짧아져 수지의 보강 효과가 떨어질 가능성이 있다. 이에 반해, pH 9 이상의 알칼리성 조건에서는 셀룰로오스 섬유의 반응성이 높아지고, 요소 등과의 반응이 촉진되어 효율적으로 카바메이트화 반응이 진행되기 때문에, 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이를 충분히 확보할 수 있다. 한편, pH 7 이하의 산성 조건에서는 요소 등으로부터 이소시아산 및 암모니아로 분해되는 반응이 진행되어 셀룰로오스 섬유와의 반응이 촉진되고, 효율적으로 카바메이트화 반응이 이루어지기 때문에, 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 길이를 충분히 확보할 수 있다. 다만, 가능한 경우에는 알칼리성 조건에서 가열 처리하는 것이 바람직하다. 산성 조건에서는 셀룰로오스의 산 가수분해가 진행될 우려가 있기 때문이다.

- [0093] pH 조정은 혼합물에 산성 화합물(예: 아세트산, 구연산 등)이나 알칼리성 화합물(예: 수산화나트륨, 수산화칼슘 등)을 첨가하는 등의 방법으로 수행할 수 있다.
- [0094] 가열 처리에서 사용하는 장치로는, 예를 들어, 열풍 건조기, 제지기, 드라이 펄프 머신 등을 사용할 수 있다.
- [0095] 가열 처리 후의 혼합물은 탈수 및 세척을 수행해도 무방하다. 이 탈수 및 세척은 물 등으로 수행하면 된다. 이를 통해 미반응 상태로 잔류하는 요소 등을 제거할 수 있다.
- [0096] 마이크로 섬유 셀룰로오스는 필요에 따라 수계 매질 중에 분산하여 분산액(슬러리)으로 만들 수 있다. 수계 매질은 전량이 물인 것이 특히 바람직하나, 일부가 물과 상용성을 가지는 다른 액체로 이루어진 수계 매질도 사용할 수 있다. 다른 액체로는 탄소수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.
- [0097] 슬러리의 고형분 농도는 바람직하게는 0.1~10.0질량%, 보다 바람직하게는 0.5~5.0질량%이다. 고형분 농도가 0.1질량% 미만이면 탈수 및 건조 시 과도한 에너지가 필요할 우려가 있다. 한편, 고형분 농도가 10.0질량%를 초과하면 슬러리 자체의 유동성이 저하되어버려 균일하게 혼합되지 않을 우려가 있다.
- [0098] (펠프)
- [0099] 다음으로, 카바메이트화 펄프에 대해 설명한다.
- [0100] 본 실시형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 카바메이트화 펄프를 포함한다. 펄프는 섬유상 셀룰로오스 슬러리의 탈수성을 크게 향상시키는 역할을 가진다.
- [0101] 카바메이트화 펄프는 원료 펄프를 카바메이트화하여 얻을 수 있다. 원료 펄프로는 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 원료 펄프와 동일한 것을 사용할 수 있으며, 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 동일한 것을 사용하면, 셀룰로오스 섬유의 친화성이 향상되어, 결과적으로 셀룰로오스 섬유 슬러리의 균질성이 향상된다.
- [0102] 또한, 펄프를 카바메이트화하는 방법도 마이크로 섬유 셀룰로오스의 경우와 동일하게 할 수 있다. 다만, 치환율(펠프의 히드록시기에 대한 카바메이트기의 치환율)은 바람직하게는 0.5~2 mmol/g, 보다 바람직하게는 0.6~1.8 mmol/g, 특히 바람직하게는 0.7~1.6 mmol/g이다. 치환율이 0.5 mmol/g 미만인 경우, 건조 시 펄프 간에 수산기 유래의 수소결합에 의해 비가역적으로 응집되어, 용융 혼련 시 분산되지 않아 원하는 분산성을 얻지 못할 우려가 있다. 한편, 치환율이 2 mmol/g을 초과하면, 펄프 자체의 섬유로서의 보강성이 상실되어 원하는 기계적 물성을 얻지 못할 우려가 있다.
- [0103] 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 직경은 바람직하게는 10 초과~50 μ m, 보다 바람직하게는 12~45 μ m, 특히 바람직하게는 14~40 μ m이다. 평균 섬유 직경이 10 μ m 이하가 되면, 마이크로 섬유 셀룰로오스를 흡착할 수 있는 영역이 적어져 마이크로 섬유 셀룰로오스 단독으로 응집이 진행되어 혼련 시의 전단력으로 풀리지 않을 우려가 있다. 한편, 평균 섬유 직경이 50 μ m를 초과하면, 섬유 자체의 크기가 커져 복합 수지 내에서 섬유 자체가 결점으로 작용하여 원하는 기계적 물성을 얻지 못할 우려가 있다.
- [0104] 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 직경은 JIS P 8226에 준거하여 측정된 값이다.
- [0105] 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이 평균)는 바람직하게는 1.0~5.0mm, 보다 바람직하게는 1.2~4.5mm, 특히 바람직하게는 1.4~4.0mm이다. 평균 섬유 길이가 1.0mm 미만이면, 건조 시 펄프 자체의 응집이 진행되어 혼련 시 전단력으로 풀리지 않을 우려가 있다. 한편, 평균 섬유 길이가 5.0mm를 초과하면, 섬유 자체의 크기가 커져 복합 수지 내에서 섬유 자체가 결점으로 작용하여 원하는 기계적 물성을 얻지 못할 우려가 있다.

- [0106] 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 길이는, 예를 들어 원료 펄프의 선택 등을 통해 임의로 조정 가능하다.
- [0107] 카바메이트화 펄프의 섬유 길이는 발멧(Balmet)사의 섬유 분석기 「FS5」를 사용하여 측정한다.
- [0108] 카바메이트화 펄프의 파인율(섬유 길이가 0.2mm 이하인 비율)은 바람직하게는 1~20%, 보다 바람직하게는 2~17%, 특히 바람직하게는 3~15%이다. 파인율이 15%를 초과하면, 건조 시 펄프 자체의 응집이 진행되어 혼련 시 전단력으로 풀리지 않을 우려가 있다. 한편, 파인율이 1% 미만이면, 펄프 표면이 지나치게 평활하여 마이크로 섬유 셀룰로오스가 부착되었을 때 걸리지 않고 분리되며, 그 결과 마이크로 섬유 셀룰로오스 단독으로 응집이 진행되어 혼련 시 전단력으로 풀리지 않을 우려가 있다.
- [0109] 카바메이트화 펄프의 아스펙트비는 바람직하게는 10~500, 보다 바람직하게는 15~400, 특히 바람직하게는 20~300이다. 아스펙트비가 10 미만이면, 펄프 섬유가 섬유 보강 효과를 발휘하지 못하고, 단순히 복합 수지 내에 존재하게 되며, 마이크로 섬유 셀룰로오스가 존재하더라도 펄프가 복합 수지 내에서 결점으로 작용하여 기계적 물성이 향상되지 않을 우려가 있다. 한편, 아스펙트비가 500을 초과하면 섬유가 얽혀 응집되어 섬유 보강 효과를 발휘하지 못하고, 마이크로 섬유 셀룰로오스가 존재하더라도 펄프가 복합 수지 내에서 결점으로 작용하여 기계적 물성이 향상되지 않을 우려가 있다.
- [0110] 아스펙트비는 평균 섬유 길이를 평균 섬유 폭으로 나눈 값이다.
- [0111] 카바메이트화 펄프의 결정화도는 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 55% 이상, 특히 바람직하게는 60% 이상이다. 결정화도가 50% 미만이면, 펄프 섬유의 강도가 부족하여 마이크로 섬유 셀룰로오스가 존재하더라도 펄프가 복합 수지 내에서 결점으로 작용하여 기계적 물성이 향상되지 않을 우려가 있다.
- [0112] 한편, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 90% 이하, 특히 바람직하게는 85% 이하이다. 결정화도가 95%를 초과하면, 펄프 섬유가 지나치게 강직해져 곡률 탄성율은 향상되지만, 복합 수지로서의 유연성이 손상되므로, 마이크로 섬유 셀룰로오스가 존재하더라도 굽힘 강도와 연신율이 저하될 우려가 있다.
- [0113] 마이크로 섬유 셀룰로오스의 결정화도는, 예를 들어 원료 펄프의 선택 등을 통해 임의로 조정 가능하다.
- [0114] 결정화도는 JIS K 0131(1996)에 준거하여 측정된 값이다.
- [0115] 카바메이트화 펄프의 점도는 바람직하게는 2cps 이상, 보다 바람직하게는 4cps 이상이다. 점도가 2cps 미만이면, 중합도가 지나치게 낮아 섬유 자체의 강도가 부족하여, 마이크로 섬유 셀룰로오스가 존재하더라도 펄프가 복합 수지 내에서 결점으로 작용하여 기계적 물성이 향상되지 않을 우려가 있다.
- [0116] 펄프 점도는 TAPPI T 230에 준거하여 측정된 값이다.
- [0117] (마이크로 섬유 셀룰로오스와 펄프의 관계)
- [0118] 우선, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프 간의 관계에 대해 설명한다.
- [0119] 본 발명자 등은 마이크로 섬유 셀룰로오스가 건조 시 응집되며, 이 응집은 외부 전단력으로는 완전히 해제되지 않는다는 점에 주목하였다. 시스템 내에 마이크로 섬유 셀룰로오스가 응집할 수 있는 발판이 존재하면, 건조 시 해당 발판에 마이크로 섬유 셀룰로오스가 부착된 상태로 건조되고, 혼련 시 외부에서 전단력을 받을 때 발판을 통해 마이크로 섬유 셀룰로오스에 효율적으로 전단력이 전달되어 마이크로 섬유 셀룰로오스를 분산시킬 수 있을 것이라 판단하였다. 이 가정을 바탕으로 연구를 거듭한 결과, 발판으로 카바메이트화 펄프를 사용하는 것이 효과적임을 알게 되었다. 즉, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 혼합 슬러리를 사용하여 복합 수지를 제조하면, 수지 내에서의 섬유 분산성이 우수하고, 굽힘 물성이 뛰어난 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻을 수 있음을 확인하였다.
- [0120] 이와 같은 배경을 바탕으로, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 카바메이트기의 도입량(치환율)의 비율(카바메이트화 펄프의 치환율 ÷ 마이크로 섬유 셀룰로오스의 치환율)은 바람직하게는 0.3~4.0, 보다 바람직하게는 0.4~3.0, 특히 바람직하게는 0.5~2.0이다. 도입량의 비율이 0.3 미만이거나 4.0을 초과하면, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 표면 특성이 크게 달라지는 것을 원인으로 하여, 이들이 한 번 부착되더라도 쉽게 떨어지고, 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리 응집되어 혼련 시 재분산되지 않을 우려가 있다.
- [0121] 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 카바메이트기의 도입량(치환율)의 차이 절대값

은 바람직하게는 0.01~2.00 mmol/g, 보다 바람직하게는 0.01~1.00 mmol/g, 특히 바람직하게는 0.01~0.50 mmol/g이다. 이 범위를 벗어나면, 건조 시 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프가 상호 작용하지 않아 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리 응집될 우려가 있다.

[0122] 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 직경 비율(카바메이트화 펄프의 평균 섬유 폭 ÷ 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 폭)은 바람직하게는 1.1~50.0, 보다 바람직하게는 1.1~30.0, 특히 바람직하게는 1.1~10.0이다. 평균 섬유 직경 비율이 1 이하인 경우, 카바메이트화 펄프가 발판으로서의 기능을 하지 못해 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리 응집되어 혼련 시 재분산되지 않을 우려가 있다. 반면, 평균 섬유 직경 비율이 50.0을 초과하면, 카바메이트화 펄프 표면의 요철로 인해 마이크로 섬유 셀룰로오스가 한 번 부착되더라도 쉽게 떨어져 결과적으로 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리 응집되어 혼련 시 재분산되지 않을 우려가 있다.

[0123] 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 평균 섬유 길이 비율(카바메이트화 펄프의 평균 섬유 길이 ÷ 마이크로 섬유 셀룰로오스의 평균 섬유 길이)은 바람직하게는 1.1~20.0, 보다 바람직하게는 1.5~15.0, 특히 바람직하게는 2.0~10.0이다. 평균 섬유 길이 비율이 1.1 미만이면, 카바메이트화 펄프에 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스가 강하게 흡착되어 혼련 시 마이크로 섬유 셀룰로오스가 재분산되지 않아 물성이 향상되지 않을 우려가 있다. 반면, 평균 섬유 길이 비율이 20.0을 초과하면, 카바메이트화 펄프 표면의 요철로 인해 마이크로 섬유 셀룰로오스가 한 번 부착되더라도 쉽게 떨어져 결과적으로 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리 응집되어 혼련 시 재분산되지 않을 우려가 있다.

[0124] 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 건조 질량 비율(카바메이트화 펄프의 건조 질량 ÷ 마이크로 섬유 셀룰로오스의 건조 질량)은 바람직하게는 0.01~100, 보다 바람직하게는 0.10~10, 특히 바람직하게는 0.30~3, 가장 바람직하게는 0.30~1이다. 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 배합 비율이 상대적으로 적으면, 수지를 보강하는 셀룰로오스 섬유가 부족하여 보강성이 불충분해질 우려가 있다. 반면, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 배합 비율이 상대적으로 많으면, 발판 역할을 하는 크기가 큰 섬유(즉, 펄프)가 부족하여 건조 시 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리 응집되고 혼련 시 전단력으로 풀리지 않을 우려가 있다.

[0125] 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프의 펄프 종류는 동일 종류(활엽수 표백 크래프트 펄프, 침엽수 표백 크래프트 펄프 등)가 바람직하다. 펄프 종류가 동일하면, 헤미셀룰로오스도 동일 종류가 되므로, 건조 시 마이크로 섬유 셀룰로오스와 펄프가 상호작용하여 접착되기 쉬워지고, 마이크로 섬유 셀룰로오스끼리의 응집을 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

[0126] (무수 말레산 변성 수지)

[0127] 본 실시형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는, 무수 말레산 변성 수지, 특히 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(MAPP)을 포함하면 더욱 바람직하다. 이 점에서, MAPP는 무수 말레산이 폴리프로필렌(PP)과 반응하여, 소수성인 PP 주사슬에 무수 말레산 유래의 친수성인 측사슬(무수 숙신산 구조의 측사슬)을 가지는 폴리머이다. MAPP의 친수성 측사슬은 카바메이트화된 셀룰로오스 섬유의 카바메이트기 및 수산기와 상호작용(수소결합)한다. 특히, 카바메이트기는 수산기보다 더 높은 친수성을 가지므로, MAPP의 친수성 측사슬과 더욱 쉽게 상호작용한다. 또한, MAPP는 분자 내에서 친수성 및 소수성 성질을 모두 가지므로 배열되기 어려워지고, 결정화되기 어렵게 된다. 더불어, 카바메이트기는 섬유끼리의 응집을 억제하는 데도 기여한다. 이러한 이유로, MAPP와 이 MAPP와 상호작용하는 카바메이트화 셀룰로오스 섬유는 수지 내에서 매우 우수한 분산성을 가진다.

[0128] 무수 말레산 변성 수지의 혼합량은 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대해 바람직하게는 1~200질량부, 보다 바람직하게는 10~100질량부, 특히 바람직하게는 40~60질량부이다. 무수 말레산 변성 수지의 혼합량이 1질량부 미만인 경우, 강도 향상이 충분하지 않다. 반면, 혼합량이 200질량부를 초과하면 과잉 첨가로 인해 강도가 저하되는 경향이 있다.

[0129] 무수 말레산 변성 수지의 중량 평균 분자량은 예를 들어 1,000~100,000, 바람직하게는 3,000~90,000, 특히 바람직하게는 5,000~80,000이다. 중량 평균 분자량이 1,000 미만인 경우, 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프와는 접착하지만, 모재인 수지와 상용되지 않아 균질성이 떨어질 우려가 있다. 또한, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌 자체의 강도가 너무 낮기 때문에, 섬유로 보강되어 있더라도 전체적으로 물성이 부족하게 될 가능성이 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 100,000을 초과하면, 용융 시 점도가 높아져 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프와 충분히 접착되지 않은 부분이 발생할 수 있어, 섬유가 수지 전체의 보강에 관여하지 못하고, 복합 수지로서의 물성

이 부족해질 가능성이 있다.

- [0130] 무수 말레산 변성 수지의 산가는 바람직하게는 10~90mgKOH/g, 보다 바람직하게는 20~80mgKOH/g, 특히 바람직하게는 30~70mgKOH/g이다. 산가가 10mgKOH/g 미만이면, 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프와의 접착성이 부족하여 분산성이 떨어질 가능성이 있다. 반면, 산가가 90mgKOH/g을 초과하면 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프와의 접착성은 충분하지만, 모재가 되는 수지와 상용성이 나빠져 복합 수지 내에서 분산성이 오히려 떨어질 가능성이 있다.
- [0131] (폴리에틸렌)
- [0132] 본 실시형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 폴리에틸렌을 포함하며, 특히 분자량이 100만 g/mol 이상의 폴리에틸렌을 포함하면 더욱 바람직하다.
- [0133] 폴리에틸렌의 분자량은 보다 바람직하게는 100만~1000만 g/mol, 특히 바람직하게는 200만~800만 g/mol이다. 분자량이 100만 g/mol 이상이면, 용융 시 섬유와 상호작용하면서도 수지들 간의 상호작용이 가능해져 혼련기 내에서 복합 수지가 하나의 단위로 작동하기 쉬워진다. 참고로, 분자량 100만 g/mol 이상의 PE는 UHMW-PE(초고분자량 폴리에틸렌)로 불린다. 반면, 분자량이 1000만 g/mol을 초과하면 용융 시 점도가 너무 낮아져 모재가 되는 수지와 상용되기 어려워지고, 불균일한 부분이 생겨 스트랜드를 안정적으로 뽑아내기 어렵게 될 가능성이 있다.
- [0134] 폴리에틸렌의 융점은 바람직하게는 125℃ 이상, 보다 바람직하게는 130~160℃, 특히 바람직하게는 135~155℃이다. 융점이 125℃ 미만이면 혼련기 등의 입구에서 바로 용융되어 벽면에 부착되며, 폴리에틸렌이 혼련물 내에서 균일하게 분산되지 않을 가능성이 있다. 반면, 융점이 160℃를 초과하면 혼련 온도를 필요 이상으로 높여야 하며, 이로 인해 마이크로 섬유 셀룰로오스가 열분해 등으로 착색될 가능성이 있다.
- [0135] 폴리에틸렌은 예를 들어 분말상, 펠릿상, 시트상, 블록상 등으로 사용할 수 있다. 다만, 폴리에틸렌은 분말상으로 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌이 분말상일 경우, 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프의 수분산액에 첨가, 혼합, 건조함으로써 마이크로 섬유 셀룰로오스가 응집하는 간극에 일부 침투하여, 아무것도 첨가하지 않았을 때와 비교해 혼련기에 의한 전단력으로 재분산 가능한 정도의 응집으로 억제할 수 있다.
- [0136] 폴리에틸렌이 분말상일 경우, 폴리에틸렌의 평균 입자 직경은 바람직하게는 10~1000 μ m, 보다 바람직하게는 15~100 μ m, 특히 바람직하게는 20~80 μ m이다. 평균 입자 직경이 10 μ m 미만이면, 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프의 수분산액 내에서 폴리에틸렌 분말끼리 응집하여 떠오르며, 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프 간의 간극에 침투하지 못해 응집을 억제하는 효과를 충분히 발휘하지 못할 가능성이 있다. 한편, 폴리프로필렌 분말의 평균 입자 직경이 100 μ m 이하이면, 슬러리(MFC 수분산액)와 혼합 시 폴리에틸렌이 셀룰로오스 섬유 사이에 잘 침투하여 건조 시 폴리에틸렌이 전체적으로 균일하게 분포된다.
- [0137] 평균 입자 직경은 ISO 13320에 준거하여 측정된 값이다.
- [0138] 무수 말레산 변성 폴리프로필렌과 폴리에틸렌은 건조 질량비로 바람직하게는 10:90~90:10, 보다 바람직하게는 15:85~85:15, 특히 바람직하게는 50:50~80:20의 비율로 포함되는 것이 적합하다. 무수 말레산 변성 폴리프로필렌의 함유 비율이 작으면, 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프와 무수 말레산 변성 폴리프로필렌이 부착되는 간극에 폴리에틸렌이 침투하여, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌과 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프 간의 접착을 저해하게 될 가능성이 있다. 반면, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌의 함유 비율이 크면, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌과 마이크로 섬유 셀룰로오스나 펄프 간의 접착성은 우수하지만, 혼련 및 토출 시 스트랜드 가공 과정에서 스트랜드 자체의 강도가 부족하여 스트랜드를 뽑아낼 수 없게 될 가능성이 있다.
- [0139] (상호작용하지 않는 무기 분말)
- [0140] 본 실시형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는, 섬유상 셀룰로오스와 상호작용하지 않는 무기 분말을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 상호작용하지 않는 무기 분말을 포함함으로써, 셀룰로오스 섬유 간의 수소결합을 물리적으로 저해하는 취지이다.
- [0141] 여기서 상호작용하지 않는다는 것은 셀룰로오스와 공유결합, 이온결합, 금속결합과 같은 강력한 결합을 형성하지 않는 것을 의미한다(즉, 수소결합 및 반데르발스 힘에 의한 결합은 상호작용하지 않는다는 개념에 포함된다). 바람직하게는, 강력한 결합은 결합 에너지가 100kJ/mol을 초과하는 결합이다.
- [0142] 상호작용하지 않는 무기 분말은 바람직하게는 슬러리 내에서 공존할 때 셀룰로오스 섬유가 가지는 수산기를 수산화물 이온으로 해리시키는 작용이 적은 무기 분말이다. 이 점에서 무기 분말은 조업상으로도 유리하다. 구체

적으로, 복합 수지의 건조 방법으로는 예를 들어, 열원인 금속 드럼에 수분산체를 직접 접촉시켜 건조하는 방법(예: 양키 드라이어 또는 실린더 드라이어에 의한 건조)과, 열원에 수분산체를 직접 접촉시키지 않고 가열하는 방법, 즉 공기 중에 건조(예: 황온 건조기에 의한 건조 등)하는 방법이 있다. 그러나 수지 분말은 가열된 금속판(예: 양키 드라이어, 실린더 드라이어 등)에 접촉시켜 건조할 때 금속판 표면에 피막이 형성되어 열전도성이 악화되고 건조 효율이 현저히 저하될 수 있다. 이러한 문제가 발생하기 어려운 점에서 무기 분말이 유리하다.

[0143] 상호작용하지 않는 무기 분말의 평균 입자 직경은 $1\sim 10,000\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $10\sim 5,000\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $100\sim 1,000\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 평균 입자 직경이 $10,000\mu\text{m}$ 를 초과하면, 수계 매질을 제거할 때 셀룰로오스 섬유 간의 간극에 침투하여 응집을 저해하는 효과를 발휘하지 못할 우려가 있다. 반면, 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 미만이면, 입자가 너무 미세하여 마이크로 섬유 셀룰로오스 간의 수소결합을 저해하지 못할 우려가 있다.

[0144] 본 명세서에서 상호작용하지 않는 무기 분말의 평균 입자 직경은, 분말 자체 또는 수분산체 상태에서 입도 분포 측정 장치(예: 주식회사 호리바 제작소의 레이저 회절·산란식 입도 분포 측정기)를 사용하여 측정된 부피 기준 입도 분포로부터 산출된 중위 직경이다.

[0145] 무기 분말로는, 예를 들어, 주기율표 제I족~제VIII족의 금속 원소인 Fe, Na, K, Cu, Mg, Ca, Zn, Ba, Al, Ti, 규소 원소 등의 단체, 산화물, 수산화물, 탄산염, 황산염, 규산염, 아황산염, 이들 화합물로 이루어진 각종 점토 광물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산나트륨, 아황산칼슘, 산화아연, 중질탄산칼슘, 경질탄산칼슘, 붕산알루미늄, 알루미늄, 산화철, 티탄산칼슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 점토, 윌라스토나이트, 유리 비즈, 유리 분말, 실리카 겔, 건식 실리카, 콜로이달 실리카, 규사, 규석, 석영 분말, 규조토, 화이트 카본, 유리 섬유 등이 있다. 이러한 무기 충전제는 복수 포함될 수 있으며, 폐지 펄프에 포함된 것일 수도 있고, 제지 슬러지 중의 무기물을 재생한 이른바 재생 충전제 등일 수도 있다.

[0146] 단, 제지용 충전제나 안료로 적합하게 사용되는 탄산칼슘, 탈크, 화이트 카본, 점토, 소성 점토, 이산화티탄, 수산화알루미늄 및 재생 충전제 등에서 선택된 적어도 1종 이상의 무기 분말을 사용하는 것이 바람직하며, 탄산칼슘, 탈크, 점토 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 무기 분말을 사용하는 것이 더욱 바람직하며, 경질탄산칼슘 및 중질탄산칼슘 중 적어도 한 종류를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 탄산칼슘, 탈크, 점토를 사용하면, 수지 등 매트릭스와의 복합화가 용이하다. 또한, 일반적인 무기 물질이기 때문에 용도 제한이 적다는 장점이 있다. 특히, 탄산칼슘은 다음과 같은 이유로 매우 바람직하다. 경질탄산칼슘을 사용하는 경우, 분말의 크기와 형태를 일정하게 제어하기 쉽다. 따라서 셀룰로오스 섬유의 크기와 형태에 맞추어 간극에 침투하여 셀룰로오스 섬유 간의 응집을 억제하는 효과를 발휘하도록 크기와 형태를 조정하여 정확한 지점에서 효과를 낼 수 있는 장점이 있다. 또한, 중질탄산칼슘을 사용하면 중질탄산칼슘이 불규칙한 형태를 가지기 때문에, 슬러리 내에 다양한 크기의 섬유가 존재하는 경우에도, 수계 매질 제거 과정에서 섬유가 응집하는 과정에서 간극에 침투하여 셀룰로오스 섬유 간의 응집을 억제할 수 있다는 장점이 있다.

[0147] 상호작용하지 않는 무기 분말의 배합량은 섬유상 셀룰로오스에 대해 바람직하게는 $1\sim 9900\text{질량}\%$, 보다 바람직하게는 $5\sim 1900\text{질량}\%$, 특히 바람직하게는 $10\sim 900\text{질량}\%$ 이다. 배합량이 $1\text{질량}\%$ 미만이면 셀룰로오스 섬유의 간극에 침투하여 응집을 억제하는 작용이 부족할 우려가 있다. 반면, 배합량이 $9900\text{질량}\%$ 를 초과하면 셀룰로오스 섬유로서의 기능을 발휘하지 못할 우려가 있다.

[0148] 한편, 무수 말레산 변성 수지와 상호작용하지 않는 무기 분말을 병용하면, 각각이 응집하는 조건에서 혼합하더라도 무수 말레산 변성 수지와 상호작용하지 않는 무기 분말이 서로의 응집을 방지하는 효과를 발휘한다. 또한, 입경이 작은 분말은 표면적이 크고 중력의 영향보다 분자 간 힘의 영향을 받기 쉬워 그 결과로 응집하기 쉬워지기 때문에 분체와 마이크로 섬유 셀룰로오스 슬러리를 혼합할 때 분체가 슬러리 내에서 잘 분산되지 않거나, 수계 매질 제거 시 분체끼리 응집하여 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 방지하는 효과가 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다. 그러나 무수 말레산 변성 수지와 상호작용하지 않는 무기 분말을 병용하면 자신의 응집을 완화할 수 있을 것으로 판단된다.

[0149] 무수 말레산 변성 수지와 상호작용하지 않는 무기 분말을 병용하는 경우, 무수 말레산 변성 수지 대 상호작용하지 않는 무기 분말의 평균 입경 비율은 $1:0.1\sim 1:10,000$ 이 바람직하며, $1:1\sim 1:1,000$ 이 보다 바람직하다. 이 범위에 있으면, 자체 응집력이 강해 발생하는 문제(예: 분말이 슬러리 내에서 잘 분산되지 않거나, 수계 매질 제거 시 분말끼리 응집되는 문제)가 발생하지 않고, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 방지하는 효과를 충분히 발휘할 수 있을 것으로 판단된다.

- [0150] 무수 말레산 변성 수지와 상호작용하지 않는 무기 분말을 병용하는 경우, 무기 분말의 질량% 대 무수 말레산 변성 수지의 질량% 비율은 1:0.01~1:100이 바람직하며, 1:0.1~1:10이 보다 바람직하다. 이 범위에 있으면, 이중 분말끼리 서로의 응집을 저지할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 이 범위에 있으면 자체 응집력이 강해 발생하는 문제(예: 분말이 슬러리 내에서 잘 분산되지 않거나, 수계 매질 제거 시 분말끼리 응집되는 문제)가 발생하지 않고, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 응집을 방지하는 효과를 충분히 발휘할 수 있을 것으로 판단된다.
- [0151] (분산제)
- [0152] 본 실시형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는, 분산제와 혼합되면 보다 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 분산제로는 방향족에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물과 지방족에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물이 바람직하다.
- [0153] 방향족에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물로는, 예를 들어, 아닐린류, 톨루이딘류, 트리메틸아닐린류, 아니시딘류, 티라민류, 히스타민류, 트립타민류, 페놀류, 디부틸하이드록시톨루엔류, 비스페놀A류, 크레졸류, 유제놀류, 몰식자산류, 과시아콜류, 피크린산류, 페놀프탈레인류, 세로토닌류, 도파민류, 아드레날린류, 노르아드레날린류, 티몰류, 티로신류, 살리실산류, 살리실산메틸류, 아니스알코올류, 살리실알코올류, 시나필알코올류, 디페닐올류, 디페닐메탄올류, 신나밀알코올류, 스코폴라민류, 트립토판류, 바닐릴알코올류, 3-페닐-1-프로판올류, 페네틸알코올류, 페녹시에탄올류, 베라트리알코올류, 벤질알코올류, 벤조인류, 만델산류, 만델로니트릴류, 안식향산류, 프탈산류, 이소프탈산류, 테레프탈산류, 멜리트산류, 계피산류 등을 들 수 있다.
- [0154] 또한, 지방족에 아민기 및/또는 수산기를 가지는 화합물로는, 예를 들어, 카프릴알코올류, 2-에틸헥산올류, 펠라곤알코올류, 카프린알코올류, 운데실알코올류, 라우릴알코올류, 트리데실알코올류, 미리스틸알코올류, 펜타데실알코올류, 세타놀류, 스테아릴알코올류, 엘라이드알코올류, 올레일알코올류, 리놀레일알코올류, 메틸아민류, 디메틸아민류, 트리메틸아민류, 에틸아민류, 디에틸아민류, 에틸렌디아민류, 트리에탄올아민류, N,N-디이소프로필에틸아민류, 테트라메틸에틸렌디아민류, 헥사메틸렌디아민류, 스퍼미딘류, 스퍼민류, 아만타딘류, 포름산류, 아세트산류, 프로피온산류, 낙산류, 발레르산류, 카프로산류, 엔난트산류, 카프릴산류, 펠라곤산류, 카프린산류, 라우르산류, 미리스틴산류, 팔미틴산류, 마르가린산류, 스테아린산류, 올레산류, 리놀산류, 리놀렌산류, 아라키돈산류, 에이코사펜타엔산류, 도코사헥사엔산류, 소르빈산류 등을 들 수 있다.
- [0155] 상기 분산제는 셀룰로오스 섬유 간의 수소 결합을 저해한다. 따라서 혼련 시 마이크로 섬유 셀룰로오스가 수지 내에서 확실히 분산되도록 한다. 또한, 상기 분산제는 마이크로 섬유 셀룰로오스와 수지의 상용성을 향상시키는 역할도 하며, 이를 통해 마이크로 섬유 셀룰로오스의 수지 내 분산성이 향상된다.
- [0156] 분산제의 혼합량은 마이크로 섬유 셀룰로오스 100질량부에 대해 바람직하게는 0.1~1000질량부, 보다 바람직하게는 1~500질량부, 특히 바람직하게는 10~200질량부이다. 분산제의 혼합량이 0.1질량부 미만이면 수지 강도의 향상이 충분하지 않을 우려가 있다. 반면, 혼합량이 1000질량부를 초과하면 과잉으로 인해 수지 강도가 저하되는 경향이 있다.
- [0157] 이와 관련하여, 전술한 무수 말레산 변성 수지는 산기와 마이크로 섬유 셀룰로오스의 카바메이트기 간의 결합을 통해 상용성을 향상시키고, 이를 통해 보강 효과를 높이는 데 사용되며, 분자량이 크기 때문에 다른 수지와도 잘 용화되어 강도 향상에 기여한다고 생각된다. 반면, 상기 분산제는 마이크로 섬유 셀룰로오스 간의 수산기 간에 개입하여 응집을 방지하고, 이를 통해 수지 내에서의 분산성을 향상시키며, 또한 무수 말레산 변성 수지보다 분자량이 작아 마이크로 섬유 셀룰로오스 간의 좁은 공간에 침투하여 분산성을 향상시키고 강도 향상에 기여한다. 이러한 관점에서 무수 말레산 변성 수지의 분자량은 분산제의 분자량의 2~2000배, 바람직하게는 5~1000배인 것이 적합하다.
- [0158] 이 점을 보다 상세히 설명하면, 상호작용하지 않는 무기 분말은 물리적으로 마이크로 섬유 셀룰로오스 간에 개입하여 수소 결합을 저해하고, 이를 통해 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성을 향상시킨다. 이에 반해, 무수 말레산 변성 수지는 산기와 마이크로 섬유 셀룰로오스의 카바메이트기를 결합하여 상용성을 높이고 보강 효과를 향상시킨다. 이와 관련하여 분산제가 마이크로 섬유 셀룰로오스 간의 수소 결합을 저해하는 점은 동일하나, 상호작용하지 않는 무기 분말은 마이크로 크기 수준에서 물리적으로 개입하여 수소 결합을 억제한다. 또한, 무기 분말은 자체가 강성이 높아 수지와 복합화되었을 때 수지 등의 물성 향상에 기여한다. 반면, 분산제는 분자 수준으로 극히 작아 마이크로 섬유 셀룰로오스를 덮어 수소 결합을 저해하며, 마이크로 섬유 셀룰로오스의 분산성을 높이는 효과가 크다. 그러나 수지 내에 남아 물성 저하를 유발할 가능성이 있다.
- [0159] (복합 수지의 제조 방법)

- [0160] 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스 및 카바메이트화 펄프(또는 이들 섬유상 셀룰로오스의 수분산액)는 필요에 따라 무수 말레인 변성 수지 및 폴리에틸렌과 혼합한다. 이 혼합물(액)은 혼련하여 복합 수지를 제조하기에 앞서 건조하여 건조물로 만드는 것이 바람직하다. 건조해 두면 혼련 시 섬유상 셀룰로오스를 별도로 건조할 필요가 없으며, 열 효율이 좋아진다.
- [0161] 혼합물의 건조는 예를 들어, 로터리 킬른 건조, 원판식 건조, 기류식 건조, 매체 유동 건조, 스프레이 건조, 드럼 건조, 스크류 컨베이어 건조, 패들식 건조, 단축 혼련 건조, 다축 혼련 건조, 진공 건조, 교반 건조 등의 방법 중 1종 또는 2종 이상을 선택하여 수행할 수 있다.
- [0162] 혼합물은 건조에 앞서 탈수하여 탈수물로 만드는 것이 더욱 바람직하다. 이 탈수는 예를 들어, 벨트 프레스, 스크류 프레스, 필터 프레스, 트윈 롤, 트윈 와이어 포머, 벨브리스 필터, 센터 디스크 필터, 멤브레인 처리, 원심 분리기 등의 탈수 장치 중 1종 또는 2종 이상을 선택하여 수행할 수 있다.
- [0163] 또한, 건조한 혼합물(건조물)을 분쇄하여 분말 형태로 만들어 두는 것이 바람직하다. 건조물의 분쇄는 예를 들어, 비즈 밀, 니더, 디스퍼, 트위스트 밀, 커트 밀, 해머 밀 등의 장비 중 1종 또는 2종 이상을 선택하여 수행할 수 있다.
- [0164] 분말 형태의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1~10,000 μm , 보다 바람직하게는 10~5,000 μm , 특히 바람직하게는 100~1,000 μm 이다. 분말의 평균 입자 크기가 10,000 μm 를 초과하면 혼련성이 떨어질 우려가 있다. 반대로 평균 입자 크기를 1 μm 미만으로 만들기 위해서는 많은 에너지가 필요하므로 경제적이지 않다.
- [0165] 분상물의 평균 입자 크기 제어는 분쇄 정도를 제어하는 것 외에도, 필터나 사이클론과 같은 분급 장치를 사용한 분급으로 수행할 수 있다.
- [0166] 혼합물(분상물)의 부피 밀도는 바람직하게는 0.03~1.0, 보다 바람직하게는 0.04~0.9, 특히 바람직하게는 0.05~0.8이다. 부피 밀도가 1.0을 초과하면 섬유상 셀룰로오스 간의 수소 결합이 더욱 강해지며, 이를 수지 내에서 분산시키는 것이 용이하지 않음을 의미한다. 반면, 부피 밀도가 0.03을 하회하면 운송 비용 측면에서 불리하다.
- [0167] 부피 밀도는 JIS K7365에 준거하여 측정된 값이다.
- [0168] 혼합물(분상물)의 수분율은 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하, 특히 바람직하게는 10% 이하이다. 수분 함량이 50%를 초과하면, 수지와 혼련 시 필요한 에너지가 급증하여 경제적이지 않다.
- [0169] 수분율은 정온 건조기를 사용하여 시료를 105℃에서 6시간 이상 유지한 뒤 질량 변동이 없어질 때의 질량을 건조 후 질량으로 간주하고, 다음 식으로 계산한다:
- [0170]
$$\text{섬유 수분율}(\%) = [(\text{건조 전 질량} - \text{건조 후 질량}) \div \text{건조 전 질량}] \times 100$$
- [0171] 이 건조 분쇄물은 혼련하여 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 제조한다. 무수 말레인 변성 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 병용한 형태의 복합 수지는, 섬유상 셀룰로오스의 배합 비율이 예를 들어 50질량% 이상과 같이 높은 경우에도 가공 적성이 우수하며, 스트랜드를 뽑아낼 수 있다.
- [0172] 참고로, 복합 수지 전체에 대한 섬유상 셀룰로오스의 배합 비율은 예를 들어 50질량% 이상, 바람직하게는 50~70질량%, 보다 바람직하게는 55~68질량%이다. 배합 비율이 70질량%를 초과하면, 본 형태로도 복합 수지의 가공 적성이 불충분해질 가능성이 있다.
- [0173] 건조 분말의 혼련은, 예를 들어, 이하에 설명할 추가적인 수지를 첨가하여 혼련하는 경우와 동일한 방법으로 수행할 수 있다. 따라서 이곳에서는 설명을 생략한다.
- [0174] 본 형태의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는, 추가적인 수지와 혼련하여 섬유상 셀룰로오스의 배합 비율이 예를 들어 10%가 될 때까지 희석하여 사용할 수 있다. 이 혼련은, 예를 들어, 분말 형태의 본 형태의 복합 수지와 펠릿 형태의 추가적인 수지를 혼합하는 방법 외에도, 추가적인 수지를 먼저 용융하고, 이 용융물에 분말 형태의 본 형태의 복합 수지를 첨가하는 방법으로도 수행할 수 있다.
- [0175] 혼련 처리에는, 예를 들어, 단축 또는 이축 이상의 다축 혼련기, 믹싱 롤, 니더, 롤 밀, 반베리 믹서, 스크류 프레스, 디스퍼저 등의 장비 중 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 이들 장비 중에서 이축 이상의 다축 혼련기를 사용하는 것이 바람직하다. 이축 이상의 다축 혼련기를 2대 이상 나란히 또는 직렬로 사용해도 좋다.

- [0176] 혼련 처리의 온도는 수지의 유리 전이 온도 이상이어야 하며, 수지의 종류에 따라 달라지지만 80~280℃가 바람직하고, 90~260℃가 더 바람직하며, 100~240℃가 특히 바람직하다.
- [0177] 추가적인 수지로는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [0178] 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 등의 폴리올레핀, 지방족 폴리에스터 수지 및 방향족 폴리에스터 수지 등의 폴리에스터 수지, 폴리스티렌, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트 등의 폴리아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아세탈 수지 등의 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0179] 다만, 폴리올레핀 및 폴리에스터 수지 중 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀으로는 폴리프로필렌을 사용하는 것이 바람직하다. 나아가, 폴리에스터 수지로는 지방족 폴리에스터 수지로서 예를 들어 폴리젓산, 폴리카프로락톤 등을 들 수 있으며, 방향족 폴리에스터 수지로는 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 그러나 생분해성을 갖는 폴리에스터 수지(단순히 「생분해성 수지」라고도 한다)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0180] 생분해성 수지로는, 예를 들어, 하이드록시카르복시산계 지방족 폴리에스터, 카프로락톤계 지방족 폴리에스터, 이염기성산 폴리에스터 등의 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0181] 히드록시카르복시산계 지방족 폴리에스터로는, 예를 들어, 젓산, 말산, 글루콘산, 3-히드록시부티르산 등의 히드록시카르복시산의 단독 중합체 또는 이들 히드록시카르복시산 중 적어도 1종을 사용한 공중합체 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 다만, 폴리젓산, 젓산과 젓산 이외의 상기 히드록시카르복시산과의 공중합체, 폴리카프로락톤, 상기 히드록시카르복시산 중 적어도 1종과 카프로락톤과의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하며, 폴리젓산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0182] 상기 젓산으로는, 예를 들어, L-젓산이나 D-젓산 등을 사용할 수 있으며, 이러한 젓산을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 선택하여 사용할 수도 있다.
- [0183] 카프로락톤계 지방족 폴리에스터로는, 예를 들어, 폴리카프로락톤의 단독 중합체 또는 폴리카프로락톤 등과 상기 히드록시카르복시산과의 공중합체 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0184] 이염기성 폴리에스터로는, 예를 들어, 폴리부틸렌석시네이트, 폴리에틸렌석시네이트, 폴리부틸렌아디페이트 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0185] 생분해성 수지는, 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0186] 열경화성 수지로는, 예를 들어, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 푸란 수지, 불포화 폴리에스터, 다이알릴 프탈레이트 수지, 비닐에스터 수지, 에폭시 수지, 우레탄계 수지, 실리콘 수지, 열경화성 폴리이미드계 수지 등을 사용할 수 있다. 이러한 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0187] 섬유상 셀룰로오스 및 수지 전체의 배합 비율은, 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 1질량부 이상, 수지가 99질량부 이하, 보다 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 2질량부 이상, 수지가 98질량부 이하, 특히 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 3질량부 이상, 수지가 97질량부 이하이다. 또한, 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 50질량부 이하, 수지가 50질량부 이상, 보다 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 40질량부 이하, 수지가 60질량부 이상, 특히 바람직하게는 섬유상 셀룰로오스가 30질량부 이하, 수지가 70질량부 이상이다. 특히, 섬유상 셀룰로오스가 10~50질량부일 경우, 수지 조성물의 강도, 특히 굽힘 강도 및 인장 탄성률의 강도를 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0188] 또한, 최종적으로 얻어진 수지 조성물에 포함된 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 함유 비율은, 통상 섬유상 셀룰로오스 및 수지의 상기 배합 비율과 동일하게 된다.
- [0189] (기타)
- [0190] 섬유상 셀룰로오스 복합 수지, 또는 이 복합 수지를 회석한 복합 수지는, 필요에 따라 다시 혼련한 후, 원하는 형상으로 성형할 수 있다. 이 성형의 크기나 두께, 형상 등은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 시트형, 펠릿형, 분말형, 섬유형 등으로 할 수 있다.
- [0191] 성형 처리를 위한 온도는 수지의 유리전이점 이상이며, 수지의 종류에 따라 다르지만, 예를 들어 90~260℃, 바람직하게는 100~240℃이다.

- [0192] 혼련물의 성형은, 예를 들어, 금형 성형, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 발포 성형 등에 의해 수행될 수 있다. 또한, 혼련물을 방사하여 섬유형으로 만들고, 전술한 식물 재료 등과 혼섬하여 매트 형태 또는 보드 형태로 제조할 수도 있다. 혼섬은, 예를 들어, 에어레이를 사용하여 동시에 퇴적시키는 방법 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0193] 혼련물을 성형하는 장치로는, 예를 들어, 사출 성형기, 취입 성형기, 중공 성형기, 블로우 성형기, 압축 성형기, 압출 성형기, 진공 성형기, 압공 성형기 등에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0194] 이상의 성형은 혼련 후에 바로 수행할 수도 있고, 혼련물을 일단 냉각하여 파쇄기 등을 사용하여 칩 형태로 만든 후, 이 칩을 압출 성형기나 사출 성형기 등의 성형기에 투입하여 수행할 수도 있다. 물론, 성형은 본 발명의 필수 요건은 아니다.
- [0195] **실시예**
- [0196] 다음으로, 본 발명의 실시예를 설명한다.
- [0197] (시험예 1)
- [0198] 수분율 50% 이하의 침엽수 표백 크라프트 펄프에 고형분 농도 30%의 요소 수용액을 고형분 환산 질량비로 펄프:요소가 100:50의 비율이 되도록 혼합한 후, 105℃에서 건조하였다. 그 후, 160℃에서 1시간 동안 정지 상태로 반응시켜, 카바메이트 변성 펄프(CA 펄프)를 얻었다.
- [0199] 얻어진 카바메이트 변성 펄프를 증류수로 희석하고 교반한 후, 탈수 세정을 2회 반복하여 고형분 농도 3.0질량%로 조제함으로써 세정 후 카바메이트 변성 펄프를 얻었다.
- [0200] 세정 후 카바메이트 변성 펄프를 고해기를 사용하여 Fine울(FS5를 사용한 섬유 길이 분포 측정에서 0.2mm 이하 섬유의 비율)이 40% 이상이 될 때까지 고해하여 카바메이트 변성 마이크로 섬유 셀룰로오스(CAMFC)를 얻었다.
- [0201] 고형분 농도 3.0질량%의 카바메이트 변성 마이크로 섬유 셀룰로오스 916g에 무수 말레인 변성 폴리프로필렌 20.7g 및 폴리에틸렌 분말 6.8g을 첨가하고, 교반한 후, 140℃로 가열된 접착식 건조기를 사용하여 가열 건조하여 섬유상 셀룰로오스 함유물을 얻었다. 이 섬유상 셀룰로오스 함유물의 수분율은 5~22%였다.
- [0202] 섬유상 셀룰로오스 함유물을 170℃, 75rpm의 조건에서 이축 혼련기로 혼련하고, 2mm 직경, 2mm 길이의 원통형으로 절단하여 섬유 배합률 66.7%의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻었다.
- [0203] 섬유 배합률 66.7%의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지와 PP 펠렛을 건조 질량비로 9:51이 되도록 드라이 블렌딩하고, 170℃, 75rpm의 조건에서 이축 혼련기로 혼련한 뒤, 펠레터를 사용하여 2mm 직경, 2mm 길이의 원통형으로 절단하여 섬유 배합률 10%의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지를 얻었다. 이 섬유 배합률 10%의 섬유상 셀룰로오스 복합 수지는 180℃에서 직육면체 시험편(길이 59mm, 폭 9.6mm, 두께 3.8mm)으로 사출 성형되었다.
- [0204] (기타 시험예)
- [0205] 섬유상 셀룰로오스에 대해, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 일부 또는 전부를 카바메이트화 펄프로 대체하거나, 섬유상 셀룰로오스의 파인울(Fine울)을 변화시키는 등으로 다른 시험을 수행하였다. 상세 내용은 표 1에 나타내었다.
- [0206] 얻어진 각 시험편에 대해, 협압면적율(mm^2/m^2), 분산성(육안으로 확인 가능한 응집의 존재가 2개 미만인 경우를 ○, 육안으로 확인 가능한 응집의 존재가 2개 이상인 경우를 △, 장경 1mm 이상의 크기를 가진 응집의 존재가 2개 이상인 경우를 ×.), 굽힘 탄성률(기준 PP의 굽힘 탄성률을 100으로 한 경우의 상대값), 굽힘 강도(기준 PP의 굽힘 강도를 100으로 한 경우의 상대값), MFR(200℃ 10kgf)을 표 1에 나타냈다. 또한, 협압면적율은 JIS P 8145:2011에 준거하여 측정하였다. 또한, 굽힘 시험은 JIS K7171:2008에 준거하여 조사하였다. 아울러, 조정 파인(Fine)울이란 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스와 카바메이트화 펄프를 혼합한 섬유의 파인(Fine)울을 의미한다.

표 1

시험예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
필프 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CA필프 (%)	0	25	50	75	25	50	25	50	100	0	0	0	-	-
CA필프평균섬유길이 (mm)	-	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	-	-	-	-	-
CAMFC (%)	100	75	50	25	75	50	75	50	0	100	100	100	75	100
CAMFC평균섬유길이 (mm)	0.56	0.45	0.45	0.45	0.36	0.36	0.18	0.18	-	0.76	0.65	0.60	0.45	0.38
필프의 파인율 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CA필프의 파인율 (%)	-	15	15	15	15	15	15	15	15	-	-	-	-	-
CAMFC의 파인율 (%)	40	54	54	54	64	64	80	80	-	28	34	37	54	60
조정 파인율 (%)	40	44	34	25	51	39	64	48	15	28	34	37	44	64
점접면적률(mm ² /m ²)	12	6	5	4	70	50	377	347	0	13	50	21	67	12
분산성(육안 평가)	△	○	○	○	△	△	×	×	○	△	△	△	△	△
균형탄성률 PP기준 대비(-)	160	160	160	147	164	154	140	140	133	160	160	160	133	146
균형강도 PP기준 대비(-)	131	129	129	125	133	127	120	122	117	134	132	131	118	125
MFR (200°C/10kgf)	1.6	2.1	2.1	2.2	2.2	2.1	2.5	2.6	1.8	1.6	1.7	1.7	2.2	2.0

[0207]

[0208]

(고찰)

[0209]

카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스는 카바메이트화 필프와 혼합함으로써 분산성이 개선된다는 것을 알 수 있다. 또한, 개선 정도는 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스의 파인율에 따라 달라진다는 것도 알 수 있다. 더불어, 필프만으로는 굵힘 물성이 부족하며, 카바메이트화 마이크로 섬유 셀룰로오스가 필요하다는 것도 확인된다. 이는 마이크로 섬유 셀룰로오스가 고해를 통해 피브릴화됨으로써 수지와의 접촉점이 증가하고, 복합 수지에 첨가했을 때 굵힘 물성이 향상되기 때문이라고 생각된다.

[0210]

산업상의 이용 가능성

[0211]

본 발명은 섬유상 셀룰로오스 복합 수지로서 이용 가능하다.