



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월24일
(11) 등록번호 10-2660285
(24) 등록일자 2024년04월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08H 8/00 (2010.01) C08B 1/00 (2006.01)
C08B 37/00 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08H 8/00 (2013.01)
C08B 1/003 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0024553
- (22) 출원일자 2022년02월24일
심사청구일자 2022년02월24일
- (65) 공개번호 10-2023-0127016
- (43) 공개일자 2023년08월31일
- (56) 선행기술조사문헌
KR101962239 B1
KR1019930003323 B1

- (73) 특허권자
주식회사 리그넘
대전광역시 유성구 가정로 218, 306호(가정동, 한국전자통신연구원 융합기술연구생산센터)
- (72) 발명자
이상현
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트, 508-1403
- (74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제

(57) 요약

본 발명은 플라스틱용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 플라스틱용 내스크래치 첨가제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 친수성의 리그노셀룰로오스 바이오매스(lignocellulosic biomass)로부터 친유화된(oleophilic) 플라스틱용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 플라스틱용 내스크래치성 바이오 첨가제에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08B 37/0057 (2013.01)

C08J 3/12 (2021.05)

C08L 1/02 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 97/005 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시킴으로써, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계;

(b) 상기 (a) 단계로부터 얻어진, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계;

(c) 상기 (b)단계로부터 얻어진, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성이 향상된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체에 염기를 첨가하여 잔류 산성 성분을 중화시킨 후, 수용성 물질을 제거하여 고휘 입자를 획득하는 단계; 및

(d) (c)단계로부터 얻어진 고휘 입자를 분쇄하는 단계;를 포함하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법에 있어서,

상기 (c) 단계에서 얻어진 고휘입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하이고,

상기 (d) 단계로부터 분쇄된 고휘입자내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μ m의 범위인 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 2

(a) 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시키고, 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 생성하는 단계;

(b) 상기 (a)단계로부터 얻어진 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체에 염기를 첨가하여 잔류 산성 성분을 중화시킨 후, 수용성 물질을 제거하여 고휘 입자를 획득하는 단계; 및

(c) (b)단계로부터 얻어진 고휘 입자를 분쇄하는 단계;를 포함하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법에 있어서,

상기 (b) 단계에서 얻어진 고휘입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하이며,

상기 (c) 단계로부터 분쇄된 고휘입자내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μ m의 범위 인 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 산(acid)은 탄소수 1 내지 20의 유기산; 또는 황산, 염산, 인산 및 질산으로부터 선택되는 무기산 또는 이들의 혼합물; 또는 상기 유기산과 무기산의 혼합물; 또는 상기 유기산과, 무기산들의 혼합물과의 혼합물; 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 또는 제2항에 있어서,

상기 (a) 단계는 리그노셀룰로오스 바이오매스를 i) 산 수용액을 첨가하여 가열 및/또는 가압처리하거나, 또는 ii) 산 수용액을 첨가하여 스팀폭쇄(steam explosion)하거나, 또는 iii) 상기 고온·고압처리 및 스팀 폭쇄가 혼합된 공정을 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계보다 고온 및/또는 고압의 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서의 산(acid)은 염산, 황산 및 질산으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물이 사용되며,

상기 산의 농도는 0.5 내지 70 wt% 범위로 사용되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

제1항의 (c) 단계 또는 제2항의 (b) 단계에서 사용되는 염기는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘(Ca(OH)₂), 암모니아(NH₃), 수산화리튬(LiOH), 탄산칼슘(CaCO₃), 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 탄산수소칼륨(KHCO₃), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 및 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

제1항의 (c) 단계에서 얻어진 고휘입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 20 wt%에서 80 wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 20 wt%에서 80 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

제2항의 (b) 단계에서 얻어진 고품입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 20wt%에서 80wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 20 wt%에서 80 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 따른 방법에 의해 제조되는, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제.

청구항 12

제2항에 따른 방법에 의해 제조되는, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제.

청구항 13

리그노셀룰로오스 바이오매스의 산(acid) 처리 및 중화 공정을 통하여 셀룰로오스의 적어도 일부가 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체;를 포함하며, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt% 포함하고,

리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하이며,

리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μm의 범위인 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제.

청구항 14

제13항에 따른 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 포함하는 플라스틱 조성물.

청구항 15

제13항에 따른 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 총 중량을 기준으로 0.1 내지 60 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내스크래치성 플라스틱 조성물.

청구항 16

제15항에 따른 플라스틱 조성물을 포함하는 내스크래치성 플라스틱 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 종래 고비중의 무기충진제를 대체하여, 내스크래치성이 향상된 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 연비 및 배출가스 규제시행에 따라 차량의 경량화 요구가 높아지고 있고 이를 해결하기 위한 방안으로 차량의 많은 부품들이 플라스틱으로 제조되고 있다.
- [0003] 예컨대, 플라스틱 자동차 도어모듈은 아우터 및 이너판넬, 도어트림 등으로 구성되며 이들은 승객의 사용빈도가 높아 기계적 성능과 더불어 플라스틱 표면 디자인의 미적 및 감성적 측면이 중요해지고 있다.
- [0004] 특히, 최근 차량의 고급화에 따라 소비자로부터 하역금 이런 차량 표면의 미려함이 차량을 구매하게 하는 중요한 요소가 될 수 있으며, 이 경우에, 차량 표면의 미려함을 결정짓는 중요한 요소로서 스크래치에 의한 표면의 변색이 없어야 한다.
- [0005] 통상적인 차량 내장재로 사용되는 대표적인 플라스틱 소재로서 폴리프로필렌(polypropylene, PP)이 사용되고 있으며, 이는 저비중(약 0.9), 내약품성 및 성형성이 우수한 장점이 있으며, 최근에는 폴리프로필렌에 탈크(talc) 같은 무기충진제를 첨가하여 강성(stiffness) 및 스크래치 경도(scratch hardness)를 향상시킨 제품이 출시되고 있다.
- [0006] 하지만, 탈크(talc)는 플라스틱내 고분자 매트릭스와 낮은 결합력을 가지고 있기 때문에 표면의 변형과 손상에 의해 쉽게 분리될 수 있으며, 이때, 노출된 하얀색의 탈크(talc) 입자는 빛의 반사에 의해 스크래치 가시성(scratch visibility)이 증가하게 되는 문제점이 있고, 이를 해결하기 위해, 고무, 실리콘 화합물, 불소수지, 아미드(amide)계 첨가제 등을 사용하여 내스크래치성을 향상시키기 위한 기술이 개발되고 있다.
- [0007] 그러나, 앞서의 내스크래치성 향상을 위해 사용되는 고무의 경우 표면의 질감저하의 한계를 가지고 있고, 실리콘 화합물의 경우 공정 편의성 저해 및 폴리프로필렌과의 상용성 저하 문제로 킴파운딩시 분산성 문제, 장기 사용시 첨가제들의 이행(migration)에 의해 플라스틱 표면에 점성이 있는 유막을 형성하는 등의 표면특성 저하가 발생할 수 있는 한계가 있으며, 또한, 상기 첨가제의 성분들은 대부분 석유계 소재들로 지구온난화에 의한 다양한 환경문제의 발생으로 탄소중립을 실현 및 플라스틱 제품의 과다사용에 따른 환경 오염문제를 해결하기 위한 친환경·바이오 소재로의 대체가 시급한 상황이다.
- [0008] 이와 관련된, 플라스틱 첨가제에 대한 종래 기술로서, 등록특허공보 제10-1889744호에서는 펄프공정의 리그닌 추출물과 펄프를 기계적 방법을 통해 분쇄하여 실란계 화합물로 개질한 나노셀룰로오스를 생산한 다음 이들을 혼합하여 개질된 리그닌-나노셀룰로오스 복합물에 무수말레산으로 그래핑된 폴리프로필렌 소재를 혼합하여 플라스틱 제조용 리그닌 복합물을 생산하는 기술에 대해 기재되어 있으나, 이 또한, 고가의 나노셀룰로오스를 포함하며, 공정이 매우 복잡하여 범용 플라스틱 제조용 소재로의 적용에 한계를 가지고 있다.
- [0009] 따라서, 상기 석유계 소재들에 기반한 플라스틱 제조용 소재를 탈피하여 환경 친화적인 바이오 소재로서의 내스크래치성이 발현되고, 친유화 및 소수성이 우수하여 플라스틱 첨가용 첨가제로 사용시 분산특성이 개선되는, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제 개발의 필요성은 더욱 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 등록특허공보 10-1889744호(2018.08.13.공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결할 수 있으며, 비식용 리그노셀룰로오식 바이오 매스를 원료로 하여, 플라스틱에 첨가시 내스크래치성이 향상되며, 친유화 및 소수성이 우수하여 플라스틱 제조시 분산 특성 및 상용성(compatibility)이 개선되어 고분자 매트릭스와의 높은 결합력을 갖는, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제조할 수 있는 신규한 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명에서의 또 다른 기술적 과제는 상기 제조방법에 의해 제조되는, 내스크래치성이 향상된 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제, 이를 포함하는 플라스틱 조성물 및 상기 플라스틱 조성물을 포함하는 내스

크래치성 플라스틱 제품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시킴으로써, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계; (b) 상기 (a) 단계로부터 얻어진, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계; (c) 상기 (b)단계로부터 얻어진, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성이 향상된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체에 염기를 첨가하여 잔류 산성 성분을 중화시킨 후, 수용성 물질을 제거하여 고휘 입자를 수득하는 단계; 및 (d) (c)단계로부터 얻어진 고휘 입자를 분쇄하는 단계;를 포함하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, (a) 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시키고, 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 생성하는 단계; (b) 상기 (a)단계로부터 얻어진 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체에 염기를 첨가하여 잔류 산성 성분을 중화시킨 후, 수용성 물질을 제거하여 고휘 입자를 수득하는 단계; 및 (c) (b)단계로부터 얻어진 고휘 입자를 분쇄하는 단계;를 포함하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서 상기 산(acid)은 탄소수 1 내지 20의 유기산; 또는 황산, 염산, 인산 및 질산으로부터 선택되는 무기산 또는 이들의 혼합물; 또는 상기 유기산과 무기산의 혼합물; 또는 상기 유기산과, 무기산들의 혼합물과의 혼합물; 중에서 선택될 수 있다.
- [0016] 일 실시예로서, 상기 (a) 단계는 상기 리그노셀룰로오식 바이오매스를 i) 산 수용액을 첨가하여 가열 및/또는 가압처리하거나, 또는 ii) 산 수용액을 첨가하여 스팀폭쇄(steam explosion)하거나, 또는 iii) 상기 고온·고압 처리 및 스팀 폭쇄가 혼합된 공정을 통하여 이루어질 수 있다.
- [0017] 일 실시예로서, 상기 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계;는 이의 전 단계인 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시킴으로써, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계;보다 고온 및/또는 고압의 조건하에서 수행될 수 있다.
- [0018] 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서의 산(acid)은 염산, 황산 및 질산으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물이 사용되며, 상기 산의 농도는 0.5 내지 70 wt% 범위로 사용될 수 있다.
- [0019] 일 실시예로서, 상기 잔류 산성 성분을 중화시키기 위한 단계에서 사용되는 염기는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘(Ca(OH)₂), 암모니아(NH₃), 수산화리튬(LiOH), 탄산칼슘(CaCO₃), 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 탄산수소칼륨(KHCO₃), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 및 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0020] 일 실시예로서, 상기 고휘 입자를 수득하는 단계를 통해 얻어진 고휘입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하, 바람직하게는 3 중량(wt%) 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량(wt%) 이하일 수 있다.
- [0021] 일 실시예로서, 상기 고휘 입자를 수득하는 단계를 통해 얻어진 고휘입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 1 wt%에서 99 wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 1 wt%에서 99 wt% 포함할 수 있다.

- [0022] 일 실시예로서, 상기 고휘 입자를 분쇄하는 단계로부터 분쇄된 고휘입자내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μ m, 바람직하게는 100 nm ~ 50 μ m, 더욱 바람직하게는 300 nm ~ 20 μ m의 범위일 수 있다.
- [0023] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 상기 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법에 의해 제조되는, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제공할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 리그노셀룰로오식 바이오매스의 산(acid) 처리 및 중화 공정을 통하여 셀룰로오스의 적어도 일부가 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체;를 포함하며, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt% 포함하고, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하이며, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μ m의 범위인 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제공한다.
- [0025] 본 발명은 또한, 상기 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 포함하는 플라스틱 조성물을 제공할 수 있으며, 바람직하게는 상기 플라스틱 조성물은 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 총 중량을 기준으로 0.1 내지 60 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 내스크래치성 플라스틱 조성물을 제공한다.
- [0026] 본 발명은 또한, 상기 플라스틱 조성물을 포함하는 내스크래치 제품을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법은 저가의 비식용 리그노셀룰로오식 바이오매스를 특정 조건에 따른 화학적 처리공정을 통하여 비식용 리그노셀룰로오식 바이오매스로부터 높은 생산비용 없이 공정이 간단하면서도 내스크래치성이 발현될 수 있도록 리그노셀룰로오스가 기능화되며, 친유화 및 소수성이 우수하여 플라스틱 제조시 분산특성이 개선된, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 고수율로 제조할 수 있는 장점을 가진다.
- [0028] 또한 본 발명에 따른 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제는 플라스틱에 첨가시 내스크래치 개선 효과가 있어서 차량용, 건축용, 포장용 소재 등 내스크래치성이 요구하는 제품에 적용될 수 있으며, 또한, 내스크래치성 효과에 추가하여, 탈크(talc)를 대체할 수 있는 충전제(filler) 기능을 가지고 있어 고비중의 탈크(talc)를 대체하는 경우에 플라스틱을 보다 경량화 할 수 있는 장점이 있다.
- [0029] 또한, 본 발명에 따라 리그노셀룰로오식 바이오매스로부터 수득된 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제는 식물유래의 소재이기 때문에 석유계 유래 소재와 대비하여 매우 친환경적인 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 (a) 바이오매스 유래 셀룰로오스의 계층적 구조 및 (b) 결정성 및 비결정성 도메인을 포함하는 셀룰로오스 미세섬유 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 제조예 1에 따른 내스크래치성 첨가제의 분쇄전 전자현미경 사진이다.
- 도 3은 제조예 1에 따른 내스크래치성 첨가제의 분쇄후 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 비교예 1 내지 비교예 2 및 실시예 1에 따른 시편의 내스크래치성 평가 결과이다.
- 도 5는 제조예 1에 따른 내스크래치성 첨가제의 분쇄후 입도분포 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 이하에서는 본 발명에 따른 제조방법을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0033] 본 발명에 따른 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조 방법은, (a) 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시킴으로써, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계; (b) 상기 (a) 단계로부터 얻어진, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유

(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계; (c) 상기 (b)단계로부터 얻어진, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성이 향상된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체에 염기를 첨가하여 잔류 산성 성분을 중화시킨 후, 수용성 물질을 제거하여 고품 입자를 획득하는 단계; 및 (d) (c)단계로부터 얻어진 고품 입자를 분쇄하는 단계;를 포함한다.

[0034] 첫 번째 단계로서, 상기 (a) 단계는 원료인 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시킴으로써, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계;이다.

[0035] 본 발명에 따른 상기 (a) 단계에서의 리그노셀룰로오식 바이오매스는 리그닌을 포함하고, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나 이상을 포함하는 재료로서, 바람직하게는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 모두 포함할 수 있고, 이러한 리그노셀룰로오식 바이오매스는 초본계, 침엽수나 활엽수 등의 목질계 유래 바이오매스(통상의 목재), 혹은 벚짚, 옥수수대, 야자수 열매껍질, 사탕수수 등 다양한 바이오매스가 대상이 될 수 있다.

[0036] 여기서, 본 발명에서의 상기 (a) 단계에 따른 산 첨가에 의해 바이오매스내 리그닌과 셀룰로오스간의 견고한 결정화 구조가 파괴되고, 적어도 일부의 헤미셀룰로오스가 가수분해되며, 셀룰로오스 섬유(cellulose fiber)의 적어도 일부가, 바람직하게는 바이오매스내 포함된 셀룰로오스 성분의 10% 이상이, 더욱 바람직하게는 20% 이상이, 더욱 바람직하게는 30% 이상이, 더욱 바람직하게는 40% 이상이, 더욱 바람직하게는 50% 이상이, 더욱 바람직하게는 60% 이상이, 더욱 바람직하게는 70% 이상이, 더욱 바람직하게는 80% 이상이, 더욱 바람직하게는 90% 이상이, 더욱 바람직하게는 95% 이상이 셀룰로오스 미세섬유 (microfibrillated cellulose; MFC) 형태로 변환되며, 또한, 상기 산 처리에 의해 리그닌과 적어도 일부의 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC)가 화학적으로 결합된 고분자 형태의 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 형성하게 된다.

[0037] 즉, 본 발명은 내스크래치성 바이오 첨가제의 주요 성분으로서, 산처리에 의해 얻어지는 상기 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 상기 셀룰로오스 미세섬유(microfibrillated cellulose; MFC)가 내스크래치의 효과를 발휘하며, 이때 산처리에 따른 개질로 인해 소수화된 리그닌이 상기 셀룰로오스 미세섬유(microfibrillated cellulose; MFC)를 플라스틱에 균일하게 분산시킬 수 있어, 내스크래치성 플라스틱 첨가제로서의 기능을 보다 구현가능하며, 이를 통해 저비용의 바이오 원료인 리그노셀룰로오식 바이오매스 유래 성분을 통하여 보다 친환경적이고, 경제적인 플라스틱 첨가제를 제공할 수 있는 이점이 있다.

[0038] 여기서, 상기 리그노셀룰로오식 바이오매스에 포함된 셀룰로오스(cellulose)는 단위체 D-글루코스(D-glucose)의 베타글리코시드 결합에 의해 연결된 선형 사슬이 중첩된 섬유상 물질로서, 바이오매스 유래 셀룰로오스의 계층적 구조를 나타낸 도 1의 (a)을 참조하면, 셀룰로오스 섬유(Cellulose fiber)는 미소 섬유(Microfibril)로 구성된 미소 섬유 다발(microfibril bundle)을 포함하고, 상기 미소 섬유는 최하위 구성인 요소 섬유(Elementary fibril)를 포함한다.

[0039] 이하, 본 발명에서 셀룰로오스 미세섬유(microfibrillated cellulose; MFC)는 목재(Wood bulk) 등의 리그노셀룰로오식 바이오매스내 포함된 셀룰로오스 섬유가 해섬(解纖)되는 경우에 얻어지는, 섬유폭(두께)이 1 μ m 이하, 바람직하게는 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 50 nm 이하, 더욱 바람직하게는 30 nm 이하의 미세 섬유화된 셀룰루오스 섬유를 의미하며, 상기 도 1의 a)에서 도시된 바와 같이, 미소 섬유 다발(Microfibril bundle) 및 미소섬유(Microfibril)를 포함하는 개념으로 이해되어야 한다.

[0040] 이 때, 상기 셀룰로오스 미세섬유(microfibrillated cellulose; MFC)는 도 1의 b)에서 도시된 바와 같이, 결정성 부분(crystalline domain)과 비결정성 부분(amorphous domain)을 포함하는 구조를 가진다.

[0041] 한편, 상기 (a) 단계에서 원료로서 사용되는 리그노셀룰로오식 바이오매스는 건조과정을 거쳐 분쇄된 것을 사용할 수 있고, 이때 후속공정의 균일성 확보를 위해서, 분쇄의 크기는 20 mm 이하의 크기로 분쇄하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 0.001 mm 범위인 것이 바람직하다.

[0042] 여기서, 상기 (a) 단계는 촉매인 산(acid)이 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부가 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형된다.

[0043] 이 때, (a) 단계에서 사용되는 산(acid)은 탄소수 1 내지 20의 유기산; 또는 황산, 염산, 인산 및 질산으로부터

선택되는 무기산 또는 이들의 혼합물; 또는 상기 유기산과 무기산의 혼합물; 또는 상기 유기산과, 무기산들의 혼합물과의 혼합물; 중에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.

[0044] 이때, 상기 유기산의 경우에 카르복실산을 포함하는 탄소 화합물로서, 상기 카르복실산의 개수에 따라 모노 카르복실산, 비스 카르복실산, 트리스 카르복실산, 테트라 카르복실산 등이 사용가능하며, 탄소수의 개수에 따라 탄소수 1 내지 20의 유기산, 바람직하게는 1 내지 15의 유기산이 사용 가능하며, 더욱 바람직하게는 아세트산, 포름산, 프로피온산 등이 사용될 수 있다.

[0045] 또한, 상기 무기산으로서 사용되는 산 성분의 바람직한 예로서는 염산, 황산 및 질산으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있고, 바람직한 산의 농도는 분쇄된 바이오매스 및 산을 포함하는 수용액의 총 함량을 기준으로 0.5 내지 70 wt% 범위, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 65 wt%, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 60 wt% 범위가 사용될 수 있으며, 더욱 바람직한 예로서, 분쇄된 바이오매스 및 산을 포함하는 수용액의 총 함량을 기준으로 0.5 내지 70 wt% 더욱 바람직하게는 0.6 내지 65 wt%, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 60 wt% 범위의 황산이 사용될 수 있다.

[0046] 여기서, 상기 강산의 함량은 75%(v/v) 황산을 첨가하는 경우를 예시적으로 살펴보면, 상기 75%(v/v) 황산이 투입되어, 최종 농도 기준(분쇄된 바이오매스 및 수용액의 총 함량을 기준)으로 황산 농도가 0.5 wt% 내지 70 wt%의 농도 범위로 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 0.6 wt% 내지 65 wt%의 농도 범위로 사용될 수 있다. 상기의 비율은 바이오매스의 종류에 따라 최적 조건을 다양하게 변경하여 사용할 수 있으며, 만약 염산을 사용하는 경우에도 이와 유사한 범위의 몰수를 계산하여 사용할 수 있고, 황산과 염산의 혼합액을 사용하는 경우에도 앞서의 범위를 기준으로 삼아 적절히 강산의 투입량을 결정할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에서의 상기 (a) 단계는 리그노셀룰로오스 바이오매스를 i) 산 수용액을 첨가하여 가열 및/또는 가압처리하거나, 또는 ii) 산 수용액을 첨가하여 스팀폭쇄(steam explosion)하거나, 또는 iii) 상기 고온·고압 처리 및 스팀 폭쇄가 혼합된 공정을 통하여 이루어질 수 있다.

[0048] 여기서, 상기 (a) 단계의 가수분해 공정 중 i) 가열 및/또는 가압처리하는 공정은 리그노셀룰로오스 바이오매스와 산 수용액을 포함하는 혼합물을 80 ~ 250 °C, 바람직하게는 90 ~ 150 °C에서 2분 내지 2일, 바람직하게는 5분 내지 5시간 동안, 상압 또는 10 기압 이하에서 반응한 후 감압하여 고형물을 필터하는 과정을 포함할 수 있고, ii) 상기 스팀폭쇄(steam explosion) 공정은 스팀을 이용하여 리그노셀룰로오스 바이오매스와 산 수용액을 포함하는 혼합물을, 100 ~ 250 °C, 바람직하게는 120 ~ 190 °C에서 5분 내지 5시간, 바람직하게는 10분 내지 1시간 반응한 후 순간 감압함으로써 반응시키는 과정을 포함할 수 있다.

[0049] 이때, 투입되는 산의 농도는 산의 종류 및 반응온도와 압력 등의 조건에 따라서 다양한 범위의 농도로 투입될 수 있다.

[0050] 한편, 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계로부터 얻어진, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 얻는 단계;로서, 상기 도 1(b)를 참조하면, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)는 결정성 부분(crystalline domain)과 비결정성 부분(amorphous domain)을 포함하며, 이때 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC)내 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 가수분해함으로써, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 섬유상 구조를 파괴하고, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성(crystallinity)을 향상시킴으로써, 플라스틱 첨가용 바이오 첨가제로 사용되는 경우에 내스크래치성이 개선되며, 또한 고분자의 강성, 강도를 개선할 수 있다.

[0051] 상기 (b) 단계에서 수행되는, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비결정성(amorphous) 부분의 부분 가수분해(partial hydrolysis) 반응은 예컨대, 상기 (a) 단계로부터 얻어진 반응물에 추가적으로 고온·고압 반응을 가함으로써, 이루어 질 수 있으며, 이때, 보다 바람직하게는 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계보다 고온 및/또는 고압의 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 상기 (a) 단계 및 (b) 단계를 통하여, 바이오매스내 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체의 분자구조에 변화를 일으키고, 이들에 존재하는 많은 수산기(-OH)와 카르복시기(-COOH)는 각각 탈수반응과 탈탄산반응을 통해 제거되어 소수화될 수 있으며, 상기 복합체내 리그닌 및 셀룰로오스 미세섬유(MFC) 간 중량 비율 변화 및 작용기 간의 축합/중합 반응에 의해 다양한 구조 및 물성을 가지는 소수성 고형 입자가 제조될 수 있다.

[0053] 이를 보다 구체적으로 설명하면, 상기 리그노셀룰로오스 바이오매스에 염산, 황산 등의 산 성분을 첨가하여 교

반을 통한 반응에 의해, 리그노셀룰로오식 바이오매스를 구성하는 물질 중 친수성의 셀룰로오스가 셀룰로오스 미세섬유(MFC)로 전환되고, 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비결정성 부분이 선택적으로 가수분해되어 결정성이 향상되고, 리그닌/셀룰로오스 미세섬유(MFC) 분자의 수산기(R-OH group)의 탈수반응 및, 카르복시기 (R-COOH)의 탈탄산반응에 따라 상기 복합체가 소수화되며, 이에 더하여, 리그닌과 셀룰로오스 미세섬유(MFC) 분자 내에 존재하는 다양한 기능기들 사이에서 축합/중합반응이 진행되어 구조가 매우 복잡한 고분자의 소수성 고흡입자가 형성될 수 있다.

[0054] 이때, 본 발명에서는, 상기 산 성분에 의한 화학반응 조건(반응시간, 반응온도, 산의 농도, 반응압력 등)을 제어하면서 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 생성 반응 조건과 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비결정성(amorphous) 부분의 부분 가수분해 반응 조건을 적절히 조절하여, 이후에 획득되는 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 포함하는 고흡입자내 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비율을 다양하게 조절 가능하게 함으로써, 다양한 물성의 플라스틱 첨가용 바이오내스크래치 첨가제를 생산할 수 있다.

[0055] 한편, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 동일한 반응기내에서 시간에 따라 순차적으로 진행할 수 있거나, 또는, 별도의 반응기에서 진행하여, 상기 (a) 단계를 진행한 이후에 얻어지는, 반응후 생성물을 별도의 반응기에 투입하여서 상기 (b) 단계를 진행할 수 있으며, 이는 반응 조건 및 반응물의 크기, 경제성 등을 고려하여 종합적으로 결정될 수 있다.

[0056] 또한 본 발명에서, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 시간적으로 격차를 두고 수행되어, (a) 단계가 먼저 수행된 이후에 상기 (b) 단계를 진행할 수 있으며, 이와는 달리 상기 (a) 단계 및 (b) 단계가 동시에 이루어질 수 있다.

[0057] 여기서, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계가 동시에 이루어지는 경우는 상기 (a) 단계 및 (b) 단계의 반응 조건이 동일한 경우에 해당되며, 이에 따라 (a) 단계 및 (b) 단계는, 리그노셀룰로오식 바이오매스에 산(acid)을 첨가하여 리그노셀룰로오식 바이오매스내 적어도 일부의 헤미셀룰로오스를 가수분해함과 동시에, 셀룰로오스의 적어도 일부를 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형시키고, 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)의 비결정성(amorphous) 부분의 적어도 일부를 선택적으로 가수분해하여 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 높인 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 생성하는 단계;에 해당한다.

[0058] 한편, 본 발명에서의 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계로부터 얻어진 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체에 염기를 첨가하여 잔류 산성 성분을 중화시킨 후, 수용성 물질을 제거하여 고흡입자를 수득하는 단계;로서, 상기 잔류 산성 성분이 후공정에서 잔류하는 경우에는 플라스틱 제조 및 물성에 악영향을 미칠 수 있어 염기를 사용하여 중화함으로써 제거하도록 한다.

[0059] 이때 사용되는 염기는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘(Ca(OH)₂), 암모니아(NH₃), 수산화리튬(LiOH), 탄산칼슘(CaCO₃), 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 탄산수소칼륨(KHCO₃), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 및 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 상기 산(acid) 성분을 중화할 수 있는 염기면 종류에 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0060] 이때, 본 발명에서 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이에 잔류 산성 성분을 중화시키기 전에, 상기 (b) 단계를 거쳐 얻어지는, 개질된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 잔류되는 산 성분을 물을 가하여 세척하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있고, 세척후 얻어지는 수용액내 포함된 산은 회수하여 재사용할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명에서 상기 (c) 단계내 중화된 반응물로부터 수용성 물질을 제거하는 단계는 중화된 반응물을 탈수 및 물 세척을 통해 반응물에 포함된 수용성 물질을 제거하고 고흡입자를 얻는 단계이며, 여기서, 상기 수용성 물질은 바이오매스에서 유래된 잔류 당 성분을 포함하는 수용성 물질, 산 첨가과정에서 유래된 물질, 염기 첨가시 유래된 물질 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합 성분으로, 수용액에서 용해될 수 있는 성분을 의미한다.

[0062] 상기 수용성 물질의 제거는 예컨대, 수용액을 이용한 세척공정에 의해 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 (c) 단계의 중화시키는 단계에 의해 얻어지는 수득물을 수용액으로 세척하여 산성 성분과 염기성 성분에 투입에 의해 얻어지는 수용성 염, 리그노셀룰로오식 바이오매스내 성분들 중에서 가수분해된 일부의 당류를 제거할 수 있고, 결과적으로, 산 성분에 의해 가수분해되는 일정량의 다당류를 제거하면, 얻어지는 고흡입자의 총 중량을 기준으로 하여, 투입 바이오매스의 건조중량 대비 최소 30중량% 이상, 바람직하게는 40중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70중량% 이상의 리그노셀룰

로오식 바이오매스가 변형된 고휘 입자를 얻을 수 있다.

- [0063] 이때, 상기 (c) 단계를 거쳐 수득된 고휘 입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하, 바람직하게는 3 중량(wt%) 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량(wt%) 이하일 수 있다.
- [0064] 즉, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계를 거쳐, 바이오매스내 포함되어 있던 헤미셀룰로오스의 대부분은 제거가 되며, 얻어진 고휘입자는 리그닌과 셀룰로오스 미세섬유(MFC)을 주요 성분으로서 포함하게 되며, 이들은 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 이루게 되어 플라스틱 첨가용 바이오 첨가제로서의 역할을 하게 되는 것이다.
- [0065] 한편, 상기 (c) 단계를 거쳐 얻어지는 고휘 입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt% 포함할 수 있고, 바람직하게는 20 wt% 내지 80 wt%, 더욱 바람직하게는 리그닌 유래 성분을 30 wt% 내지 70 wt%, 더욱 바람직하게는 40 wt% 내지 60 wt% 포함할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 (c) 단계를 거쳐 얻어지는 고휘 입자는 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 셀룰로오스 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt% 포함할 수 있고, 바람직하게는 20 wt% 내지 80 wt%, 더욱 바람직하게는 셀룰로오스 유래 성분을 25 wt% 내지 75 wt%, 더욱 바람직하게는 30 wt% 내지 70 wt% 포함할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 (c) 단계를 거쳐 얻어지는 고휘 입자는 바람직하게는, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt%, 바람직하게는 20 wt% 내지 80 wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 1 wt% 내지 99 wt%, 바람직하게는 20 wt% 내지 80 wt% 포함할 수 있다.
- [0068] 한편, 본 발명에서의 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계로부터 얻어진 고휘입자를 분쇄하는 단계로서, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 첨가제로 사용함에 있어, 보다 분산성이 좋으며, 또한 다른 첨가제 등과 상용성이 향상되고, 다루기가 편하도록 분말 형태로 제조하기 위해 수행되며, 상기 분쇄 방법은 볼 밀링, 스펙스 밀링, 나노 밀링을 포함한 공지된 분쇄 방법을 제한없이 적용할 수 있고, 분쇄후 얻어지는 입자크기는 0.05 ~ 200 μm 의 범위일 수 있다.
- [0069] 여기서, 상기 (d) 단계의 분쇄 이전에 고휘 입자내 수분을 건조하는 단계가 수행될 수 있으며, 건조 단계를 통해 고휘 입자내 수분 함량이 5 중량% 미만으로 감소시킬 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명에서 상기 (d) 단계에서 분쇄된 고휘입자내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μm , 바람직하게는 100 nm ~ 50 μm , 300 nm ~ 20 μm 의 범위일 수 있다.
- [0071] 한편, 본 발명은 앞서 설명한 방법에 의해 제조되는, 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제공할 수 있다.
- [0072] 보다 구체적으로, 본 발명은 전술한 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 포함하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제공할 수 있다.
- [0073] 더욱 상세하게는, 본 발명은 리그노셀룰로오식 바이오매스의 산(acid) 처리 및 중화 공정을 통하여 셀룰로오스의 적어도 일부가 셀룰로오스 미세섬유(MFC, microfibrillated cellulose)로 변형된 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체;를 포함하며, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 리그닌 유래 성분을 1 wt%에서 99 wt% 포함하고, 또한, 셀룰로오스 유래 성분을 1 wt%에서 99 wt% 포함하고, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 유래 성분의 총합을 기준으로 헤미셀룰로오스의 함량이 5 중량(wt%) 이하이며, 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이는 50 nm ~ 100 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 제공할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 상기 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제의 구성은 본 발명에 따른 내스크래치성 바이오 첨가제의 제조방법에서 상세히 설명한 바와 동일하여 이에 대한 설명은 전술한 부분을 참조하도록 한다.
- [0075] 또한, 본 발명은 상기 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제를 포함하는 플라스틱 조성물을 제공할 수 있고, 바람직하게는 상기 플라스틱 조성물은 총 중량을 기준으로 상기 플라스틱 조성물을 0.1 내지 60 중량%로 포함할 수 있다.
- [0076] 즉, 본 발명에 따른 내스크래치성 바이오 첨가제를 포함하는 플라스틱 복합소재의 제조시, 기존 석유계 플라스틱의 물성을 그대로 유지하면서 보다 개선된 내스크래치성을 제공할 수 있어 상업적으로 매우 활용성을 높일 수 있는 장점을 가진다.

- [0077] 통상적으로, 리그노셀룰로오식 바이오매스에서 분리된 셀룰로오스나 리그닌 성분은 친수성 혹은 섬유상 구조등으로 인해 플라스틱 제조시 여러 가지 문제가 발생하여 범용성이 낮을 수 있지만, 본 발명에 따라 얻어지는 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제는 리그노셀룰로오식 바이오매스의 산 처리를 통한 셀룰로오스의 셀룰로오스 미세섬유(MFC)화 및 헤미셀룰로오스의 제거와, 상기 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비결정성 부분의 가수분해를 통해 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 결정성을 개선하고, 첨가제를 보다 소수화하며, 섬유상 구조의 최소화를 통해, 범용 플라스틱과의 상용성을 용이하게 하며, 최종적으로 플라스틱 소재의 내스크래치성 표면특성을 개선할 수 있는 장점을 가진다.
- [0078] 이에 더하여, 본 발명에서 사용되는 각 단계별 구체적 공정은 셀룰로오스나 리그닌 각각을 별도로 정제할 필요가 없이, 리그노셀룰로오식 바이오매스를 직접 원료로 이용하여 헤미셀룰로오스의 제거, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 비결정성 부분의 부분 가수분해 공정이 하나의 반응기에서 순차적으로 또는 동시에 이루어지게 반응시킬 수 있어, 종래기술에 비해 공정이 간단하고 경제적으로 고수율의 스크래치성 바이오 첨가제를 제조할 수 있는 장점을 가진다.
- [0079] 한편, 본 발명에 따른 상기 플라스틱 첨가용 내스크래치성 바이오 첨가제는 플라스틱 소재의 총 중량을 기준으로 상기 내스크래치성 바이오 첨가제를 0.1 내지 60 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 15 중량%의 범위를 가질 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 내스크래치성 바이오 첨가제가 첨가될 수 있는 플라스틱의 종류로서는 내스크래치성을 요구하는 플라스틱이라면 종류에 제한되지 않고 혼합되어 사용 가능하며, 바람직하게는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리에스테르, 나일론, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 아크릴로니이트릴 부타디엔스티렌(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS), 폴리락틱산(polylactic acid), 폴리부틸렌아디페이트 테라프탈레이트(polybutylene adipate terephthalate), 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylene succinate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 플라스틱 성분을 사용할 수 있다.
- [0081] 예컨대, 본 발명에 따라 수득된 바이오 첨가제를 0.1 내지 30 중량% 및 기타 첨가제를 폴리프로필렌(PP)과 혼합하여 내스크래치 플라스틱 복합수지 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 사출/압출하면 내스크래치 플라스틱 제품을 생산할 수 있다.
- [0082] 또한 상기 플라스틱 복합수지 조성물은 산화방지제, 착색제, 이형제, 윤활제, 고무와 같은 다양한 첨가제를 추가로 함유할 수 있으며, 이들 첨가제의 사용량은 원하는 최종 용도 및 특성을 포함한 다양한 요인에 따라 적절히 조정되어 적용될 수 있다.
- [0083] 결론적으로, 본 발명에 따른 상기 제조 방법에 따라 제조된 바이오 첨가제는 열분해 특성이 낮은 헤미셀룰로오스 성분의 대부분이 제거되고 리그닌 성분과 셀룰로오스 미세섬유(MFC) 성분이 산 촉매 조건하에 반응시간, 온도 및 압력 등의 다양한 반응 조건에 의해 탈수 반응/탈탄산 반응/축합 반응/중합 반응 등이 혼재됨으로써 얻어지는 소재에 해당되어, 구조적으로 단일 화합물이 아닌, 다양한 고분자 성분이 혼합된 복합 혼합물에 해당되며, 개질된 리그닌과 셀룰로오스 미세섬유(MFC) 간의 결합력이 강해지고, 리그닌 성분은 더욱 소수화됨으로서, 플라스틱 첨가용 소재로 사용하는 경우 소재의 결정성, 분산성 및 매트릭스 폴리머와의 상용성이 향상되어 플라스틱 표면 전체로 내스크래치성이 발현되는 특징을 가질 수 있다.
- [0084] 본 발명은 또한, 상기 플라스틱 조성물을 포함하는 내스크래치성 플라스틱 제품을 제공할 수 있다.
- [0085] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예들을 통해 보다 상세하게 설명한다. 하지만, 본 발명에서 설명하는 실시예들은 여러 다양한 조건들이 변경될 수 있으며, 따라서 본 발명의 범위가 하기의 실시예들에 한정되지 않는다. 본 발명의 하기 실시예들은 단지, 당업계의 평균적 지식을 가진 자들에게 좀 더 자세히 설명하기 위한 목적이다.
- [0086] <바이오매스의 산처리를 통한 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체 제조 및 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 선택적 가수분해 반응>
- [0087] [제조예 1]
- [0088] 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체 제조 및 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 선택적 가수분해 반응을 위하여 사용된 바이오매스는 국내산 소나무이며, 산 처리전 바이오매스의 직경을 1 mm 미만이 되도록 바이오매스를 분쇄하였다.

- [0089] 이후에, 테플론으로 코팅된 스테인리스 반응기에 상기 바이오매스로서의 소나무 분말과 물을 질량비로 1:10으로 투입하고, 투입물질의 전체 질량대비 3 wt% 황산을 추가로 투입한 후, 반응계를 폐쇄조건(closed system)하에서 100 °C에서 10 분 동안 교반을 수행하면서 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체의 생성 반응을 수행하였다.
- [0090] 이후 반응 온도를 130 °C 가 되도록 가압하여, 60 분 동안 교반 반응하고 고형의 반응물을 수득하였다. 수득된 시료는 2회 물로 세척하고 10 N 수산화칼륨 용액을 이용하여 pH 7.0가 되도록 중화 후 다시 물로 2회 세척하여 최종 고형물을 수득하였다. 이후 세척된 고형물은 70 °C 건조기에서 6시간 건조하였다.
- [0091] 도 2는 건조 후 백색의 섬유상 부분과 갈색의 입자상 부분을 함께 샘플링하여 전자현미경 분석을 수행한 사진이다. 상기 도 2에서 나타난 바와 같이 백색의 섬유상 물질은 두께가 약 100 nm ~ 1 μm 정도의 셀룰로오스 미세섬유(MFC)임을 확인할 수 있었다. 이들 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 분쇄하여 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체내 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이를 더욱 짧게 변형하여 내스크래치 첨가제를 제조하였다.
- [0092] 도 3은 상기 분쇄과정 후의 리그닌-셀룰로오스 미세섬유(MFC) 복합체를 포함하는 분말을 전자현미경 사진으로 분석한 결과이며, 셀룰로오스 미세섬유(MFC)가 기계적 분쇄에 의해 긴 섬유상의 구조가 파괴되어 길이가 약 50 nm ~ 50 μm 의 범위로 짧아진 것을 나타내고 있다.
- [0093] 한편, 도 5에서는 상기 제조예 1에 따라 얻어진, 분쇄후의 고형 분말의 입도분석 자료를 도시한 것으로, 상기 도 5를 통해서도 얻어진 고형 분말의 입도범위가 50 nm ~ 50 μm 의 범위를 나타내고 있어, 이를 바탕으로 셀룰로오스 미세섬유(MFC)의 길이가 약 50 nm ~ 50 μm 의 범위를 가짐을 간접적으로 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0094] **<본 발명에 따른 첨가제를 포함하는 플라스틱 시편 제조>**
- [0095] **<실시예 1>**
- [0096] 하기 표 1에 기재된 수지 조성물을 이용하여 상기 제조예 1에서 제조된, 내스크래치 첨가제가 5 중량% 적용된 분석용 시편을 제조하였다. 이때, 고분자 수지로서 사용된 POE는 엘지화학의 LC170, PP는 엘지화학의 H1500을 사용하였고, 충전재로서 Talc를 (KC300C, KOCH사)사용하였으며, 기존 사용 내스크래치성 첨가제로서 PDMS를 (LYSI-306, Chengdu Silike Technology Co.,Ltd.)를 사용하였으며, 본 발명에 따른 내스크래치성 첨가제로서 상기 제조예 1에 따른 첨가제를 사용하였다.
- [0097] 실시예 1은 상기 제조예 1에서 제조한 내스크래치성 바이오 첨가제를 아래의 비교예 1(음성대조군) 및 기존 상용 내스크래치 첨가제인 PDMS(polydimethylsiloxane)를 사용한 비교예 2(양성대조군)와 비교하여 성능을 비교하기 위한 것이다.
- [0098] **<비교예 1 및 비교예 2>**
- [0099] 비교예 1에서는 하기 표 1에 기재된 수지 조성물을 이용하여, PDMS가 적용되지 않은 시편(음성대조군)이 제작되었으며, 비교예 2에서는 PDMS가 상기 실시예 1에서 제조된 내스크래치 소재와 동일한 함량(5 wt%) 포함된 시편(양성대조군)이 제작되었다.
- [0100] **<실시예 2>**
- [0101] 실시예 2에서는 하기 표 1에서 기재된 바와 같이, 상기 실시예 1의 조성에서 상기 제조예 1에서 제조된 첨가제를 증가시켜, 제조예 1에서 제조된 첨가제가 10 중량 % 포함된 분석용 시편을 제조하였다.
- [0102] 실시예 2에서 제조된 시편은 아래의 비교예 3 (음성대조군) 및 비교예 4(양성대조군)와 비교하여, 탈크(talc) 사용량 일부를 본 발명에 따른 내스크래치 첨가제로 대체하였을 경우에 시편이 경량화 및 기존 내스크래치성 첨가제인 PDMS를 적용한 경우와의 성능을 비교하기 위한 것이다.
- [0103] **<비교예 3 및 비교예 4>**
- [0104] 비교예 3에서는 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 비교예 1과 대비하여 Talc의 함량을 증가(20 wt%)시켜 본 발명의 실시예 2에 따른 Talc의 함량(10 wt%) 및 내스크래치성 첨가제(10 wt%)의 함과 동일(20 wt%)하게 맞추되, PDMS가 적용되지 않은 시편(음성대조군)이 제작되었으며, 비교예 4에서는 상기 비교예 3에서 PDMS가 5 wt% 추가로 포함된 시편(양성대조군)이 제작되었다.
- [0105] **[실험예 2] 내스크래치 첨가제의 내스크래치 특성 평가**

[0106] 아래의 표 1은 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 4에서 제조된 시편의 조성과 내스크래치 및 기본 물성 결과값을 요약한 표으로서, 상기 표 1에 나타난 결과값은 5 개의 시편에 대한 측정값의 평균값이며 시험방법은 아래와 같다.

[0107] 먼저, 기본 물성 평가는 하기 표 1의 ISO 측정방법으로 수행되었으며, 내스크래치성은 제너럴모터스의 플라스틱의 스크래치 저항성 측정에 관한 GMW14688 방법에 의거하여 에릭센 스크래치 시험기에 의해 측정되었다. 상기 에릭센 스크래치 시험기는 색차계 (spin sphere)를 이용하여 스크래치 평가 전/후의 L값을 측정하고 ΔL 값을 계산하며, ΔL 이 낮을수록 내스크래치성이 우수함을 의미한다.

표 1

[0108]

시험항목	조건	단위	비교예 1	비교예 2	실시예 1	비교예 3	비교예 4	실시예 2
비중 ISO 1183	23℃	g/cm ³	0.96	0.97	0.98	1.04	1.04	1.0
유동지수 ISO 1133	230℃/2.16kg	g/10min	12	11	11	10	11	10
인장강도 ISO 527	50mm/min	Mpa	20	21	23	22	21	23
신율 ISO 527	50mm/min	%	55	50	41	-	-	22
굴곡강도 ISO 178	2mm/min	Mpa	34	34	32	37	36	36
내스크래치성 에릭센	GMW14688	ΔL	3.5	1.2	0.85	4.9	1.2	0.04
수지 조성물	Talc	wt%	10	10	10	20	20	10
	POE	wt%	10	10	10	10	10	10
	PDMS*	wt%	0	5	0	0	5	0
	제조예 1에 따른 첨가제	wt%	0	0	5	0	0	10
	PP	wt%	80	75	75	70	65	70

[0109] *PDMS : Polydimethylsiloxane; 상용 내스크래치 첨가제

[0110] 상기 표 1을 참조하면, 비교예 1, 2 및 실시예 1의 내스크래치성 ΔL 값 비교시 본 발명에 따른 제조예 1에 의한 내스크래치 첨가제가 적용된 시편에서 더 우수한 내스크래치성이 발현되는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 도 4(좌측 및 중간 : 비교예 1 및 비교예 2, 우측 : 실시예 1)에 사진으로 도시하였다.

[0111] 또한, 비교예 3,4 및 실시예 2의 내스크래치 ΔL 값 비교시 본 발명에 따른 제조예 1에 의한 내스크래치 첨가제가 적용된 시편에서 더 우수한 내스크래치성이 발현되는 것을 확인할 수 있다.

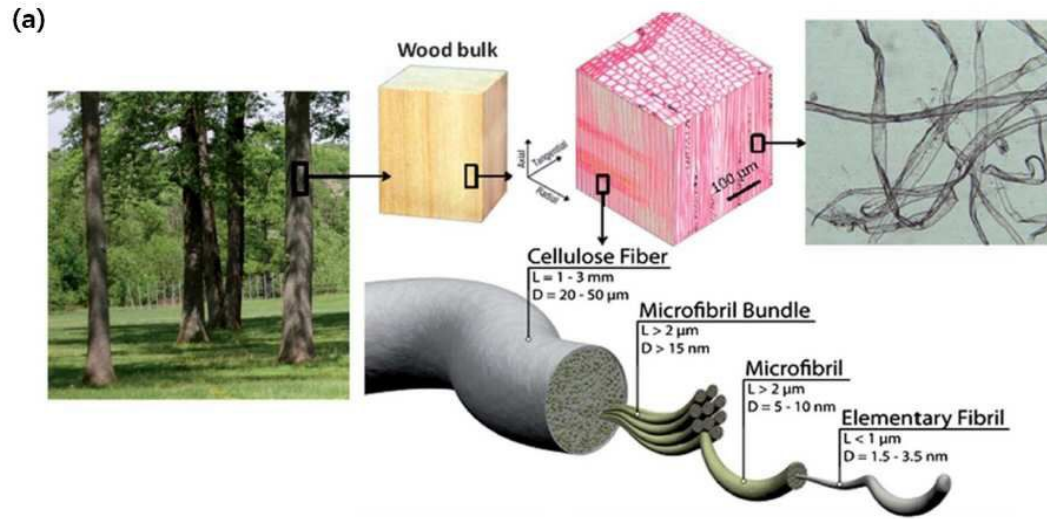
[0112] 추가로, 비교예 3,4 및 실시예 2의 비중 측정치를 비교해 보면 약 4%정도 경량화 된 것을 확인할 수 있다. 이는 기존 충전제인 talc(비중 2.7)를 실험예1 내스크래치 첨가제(비중 1.1)의 대체효과로 나타난 결과로 확인할 수 있다.

[0113] 종래의 무기계 충전제인 탈크(talc)는 고분자 매트릭스와의 낮은 결합력을 가지고 있어 표면의 변형 및 손상에 의해 쉽게 분리되어 표면에 하얀색의 입자가 노출되며, 이는 빛의 반사에 의해 스크래치 가시성(scratch visibility)이 증가하게 된다. 본 발명의 내스크래치 첨가제는 표 1에서 보는 바와 같이 비교 시편의 기본 물성의 큰 변화없이 기존 고비중의 무기충진제를 대체하면서도 내스크래치 성능을 개선하는 다기능성 첨가제임을 확인할 수 있다.

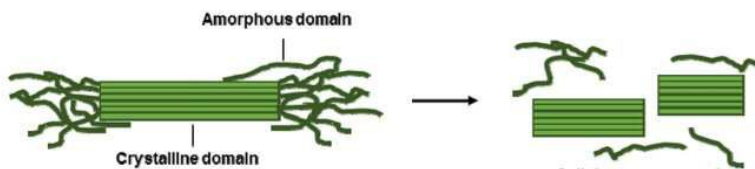
[0114] 이상으로, 본 발명에 따른 내스크래치성 첨가제를 포함하는 플라스틱 조성물로 제작된 플라스틱 제품 표면의 내스크래치 특성 향상뿐 아니라 기존 무기계 충전제인 탈크를 대체하는 경우에 제품의 경량화도 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

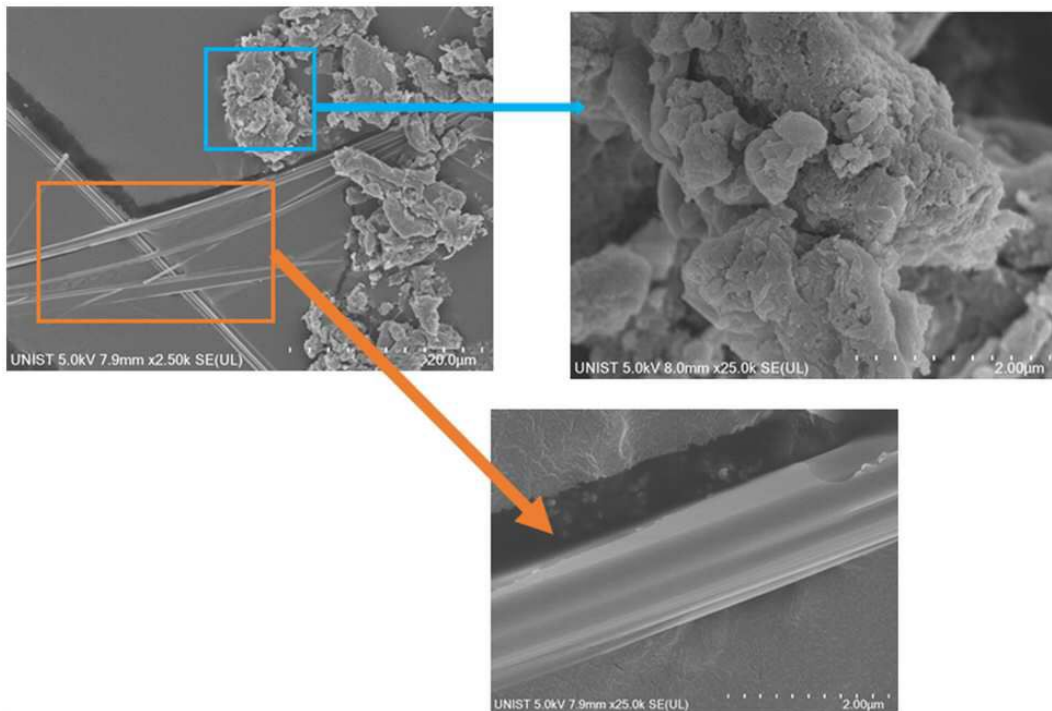
도면1



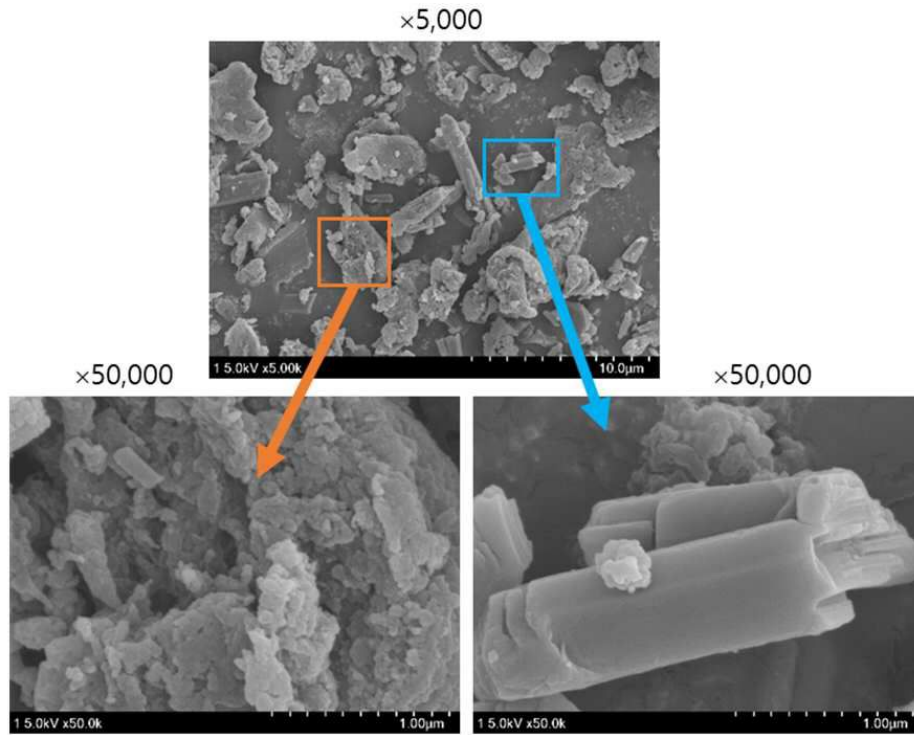
(b)



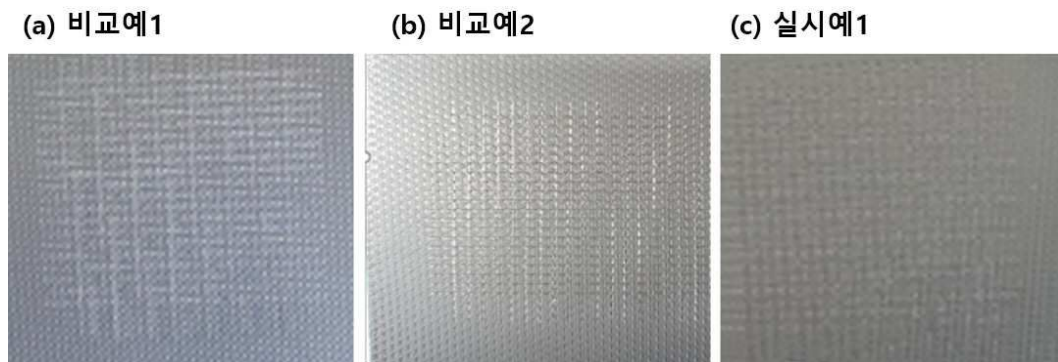
도면2



도면3



도면4



도면5

