



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0017570  
 (43) 공개일자 2009년02월18일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08K 7/18</i> (2006.01) <i>C08L 1/00</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 97/00</i> (2006.01) <i>C08K 3/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7029680<br/>             (22) 출원일자 2008년12월04일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2008년12월04일<br/>             (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/054377<br/>             국제출원일자 2007년05월04일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2007/128799<br/>             국제공개일자 2007년11월15일<br/>             (30) 우선권주장<br/>             06113563.8 2006년05월05일<br/>             유럽특허청(EPO)(EP)<br/>             06113581.0 2006년05월05일<br/>             유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바이오이콘 인터내셔널 홀딩 엔.브이.</b><br/>             네덜란드 네덜란드령 안틸레스 쿠라카오 멘싱 14<br/>             카야 더블유.에프.지. (좀비)</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>오콘노 파울</b><br/>             네덜란드 호에벨라켄 호게브린커베그 9</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>김명신, 박지하, 박성용</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 33 항

**(54) 입자상 무기 물질을 포함하는 광합성 기원의 폴리머 물질**

**(57) 요약**

본 발명은 작은 무기 물질 입자가 삽입된 광합성 기원(photosynthetic origin)의 폴리머 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 폴리머 물질이 액체 또는 기체 형태의 연료 및/또는 귀중한 특정 화학약품으로 전환되는 방법에 사용하기에 특히 적당하다. 상기 폴리머 물질은 바이오매스를 포함한다. 특히, 폴리머 물질은 셀룰로스, 및 헤미셀룰로스 및 리그닌의 적어도 하나를 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

작은 무기 물질 입자가 삽입된 광합성 기원(photosynthetic origin)의 폴리머 물질을 포함하는 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

무기 물질은 결정 형태 또는 준결정 형태인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리머 물질은 바이오매스(biomass)를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

폴리머 물질은 셀룰로스 또는 리그노셀룰로스를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 물질 입자는 40  $\mu\text{m}$  내지 50 nm, 바람직하게는 500 nm 내지 150 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 물질 입자는 10  $\mu\text{m}$  내지 100 nm, 바람직하게는 500 nm 내지 150 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 물질은 비활성 무기 물질인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 물질은 촉매적 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

무기 물질은 클레이, 실리카, 실리카-알루미나, 마그네시아, 마그네시아-알루미나, 마그네시아-실리카, 마그네시아-실리카-알루미나, 망간 화합물, 칼슘 화합물, 석회(lime), 전이금속 수산화물, 금속 산화물, 금속 히드록실 염, 제올라이트, 양이온성 층상 물질, 음이온성 클레이, LDH, 스펙타이트 클레이, 사포나이트, 세피올라이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 10

작은 무기 물질 입자가 삽입되어 있는 광합성 기원의 폴리머 물질의 제조 방법으로서,

(a) 광합성 기원의 폴리머 물질을 무기 입자의 전구 물질의 용액과, 상기 용액이 상기 폴리머 물질로의 침투가

일어나는 조건하에 적당한 용매에서, 접촉시키는 단계;

(b) 상기 용액을 폴리머 물질에 침투시키는 단계; 및

(c) 전구 물질로부터 입자상 무기 물질의 형성이 일어나도록 상태를 변경시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

폴리머 물질은 바이오매스인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

용매는 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매는 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매는 카르복실산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매는 팽윤제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제 14 항에 있어서,

팽윤제는 산 또는 염기인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제 10 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (c)에서 상태의 변경은 온도 변경, pH 변경, 용매의 증발 또는 이들의 조합 형태를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

제 10 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리머 물질은 셀룰로스, 리그노셀룰로스, 또는 셀룰로스 및 리그노셀룰로스를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

제 10 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 물질은 결정 형태 또는 준결정 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20**

미세결정, 결정 또는 준결정의 무기 물질 입자가 삽입된 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 제조하는 방법으로서,

상기 방법은

- (a) 가령 바이오매스와 같은 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 준비하는 단계;
- (b) 금속염과 같은 2가 금속 및 3가 금속의 수용액을 준비하는 단계;
- (c) 상기 셀룰로스 폴리머 물질을 상기 수용액에 적시는 단계; 및
- (d) 결정 무기 물질의 침전이 개시되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 21**

제 19 항에 있어서,

2가 금속은 Mg, Ca 또는 Zn인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

3가 금속은 Al 또는 Fe인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 23**

제 19 항에 있어서,

미세결정 또는 준결정 무기 물질은 음이온성 클레이인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서,

음이온성 클레이는 히드로탈사이트인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 25**

결정 또는 준결정 무기 물질 입자가 삽입된 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 제조하는 방법으로서,

상기 방법은

- (a) 가령 바이오매스와 같은 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 준비하는 단계;
- (b) 입자상 무기 화합물을 형성할 수 있는 금속의 양이온 또는 음이온의 수용액을 준비하는 단계;
- (c) 상기 셀룰로스 폴리머 물질을 상기 수용액에 적시는 단계;
- (d) 입자상 무기 화합물로의 전구물질의 침전이 개시되는 단계; 및
- (e) 선택적으로, 상기 전구물질을 입자상 무기 화합물로 전환시키는 에이징(aging) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서,

단계 (b)의 양이온은  $Al^{3+}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 27**

제 25 항에 있어서,

음이온은  $Al_2O_4^{2-}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 28**

작은 무기 물질 입자가 삽입된 광합성 기원의 폴리머 물질의 제조 방법으로서,

폴리머 물질의 입자 및 무기 물질의 입자를 함께 분쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 29**

제 10 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리머 물질은 입자상 무기 화합물 또는 전구물질과 접촉하기 이전에 팽윤제로 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 30**

제 10 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리머 물질은 콜로이드 입자 현탁액과 접촉시키고 상기 콜로이드 입자를 응고시키는 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 31**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

바이오-오일(bio-oil)의 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 32**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

결합제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 33**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

건설 재료(construction material)로서 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**명세서**

**기술분야**

- <1> 본 발명은 작은 무기 물질 입자가 삽입되고/되거나 흡장된 광합성 기원(photosynthetic origin)의 폴리머 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 상기 조성물은 폴리머 물질이 액체 또는 기체 형태의 연료 및/또는 귀중한 특정 화학약품으로 전환되는 방법에 사용하기에 특히 적당하다.
- <3> 상기 조성물은 해중합(de-polymerization), 섬유분리(defibrillation) 및/또는 분해(decomposition)에 특히 적당하다.
- <4> 상기 폴리머 물질은 바이오매스(biomass)를 포함한다. 특히, 폴리머 물질은 셀룰로스, 및 헤미셀룰로스 및 리그닌의 적어도 하나를 포함한다. 바람직하게, 상기 물질은 모두 3개의 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌을 포함한다.

**배경기술**

- <5> 광합성 기원의 폴리머 물질은 농업 및 산림에서 대부분 생성된다. 많은 상기 물질들은 사람의 소비용 식품, 동물 사료, 또는 다른 형태의 귀중한 물질로서 사용된다. 예를들면, 임산물은 판재(lumber), 합판(plywood), 종이 및 종이 제품 및 종이 부산물 등의 형태로 건축 재료(construction materials)로서 사용된다.
- <6> 농임산물의 제조에서와 동일하게, 전세계는 광대한 양의 농임산물 폐기물을 생산한다. 예로는 목재 칩(wood chips), 톱밥, 밀짚, 옥수수 껍질, 바가스 등을 포함한다. 상기 폐기물을 유용한 생성물로 전환하려는 시도가 있었다. 일반적으로, 상기 폐기물은 본래 저가치의 생성물, 가령 퇴비(compost)로 전환된다. 상기 물질을 더 고가치의 생성물로 전환하려는 시도는 성공이 제한적이었다. 예를들면, 발효에 의한 농업용 폐기물을 에탄올로의 전환은 시간이 소비되고 고가의 비용이 드는 것이다. 더우기, 가장 복잡한 발효 효소로 이용가능한 물질로

의 전환은 기껏해야 약 50%이다. 남은 50%는 발효 효소에 의한 공격에 대해 면역화되어 때때로 이러한 이유로 "난분해성 셀룰로스(recalcitrant cellulose)"라고 한다.

<7> 본 발명의 목적은 농임산물 또는 농임산물로부터의 폐기물로부터 제조될 수 있는 조성물을 제공하는데 있으며, 상기는 유래된 폐기물보다 액체 또는 기체 연료, 또는 특정 화학약품으로 보다 더 용이하게 전환된다. 또한, 본 발명의 목적은 조성물을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

<8> 발명의 요약

<9> 본 발명은 작은 무기 물질 입자가 삽입된 광합성 기원의 폴리머 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 특히, 광합성 기원의 폴리머 물질은 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및/또는 리그닌을 포함한다.

<10> 특정 실시양태에서, 폴리머 물질은 바이오매스(biomass)를 포함한다. 본원에서 사용된 용어인 "바이오매스(biomass)"는 비(非)수생 식물(non-aquatic plants)로 제조되며, 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및/또는 리그닌을 포함하는 물질을 나타낸다.

<11> 무기 물질은 예를들면 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염인 비활성 물질일 수 있다. 선택적 실시양태에서, 무기 물질은 촉매적 활성을 가질 수 있다. 예로는 클레이, 실리카, 실리카 알루미늄, 제올라이트, 음이온성 클레이, 양이온성 층상 물질, 금속 히드록실 염 등을 포함한다. 또한, 알칼리 금속의 탄산염 및 수산화물, 알칼리 토금속의 수산화물, 탄산염 및 산화물이 본 발명에서 사용하기에 적당하다. 바람직하게, 무기 물질은 생장하는 식물에 사용되는 흡과 상용성이 있으므로 폐기물은 이를 흡과 혼합하여 폐기될 수 있다. 이러한 이유로, 회토류 금속의 염, 산화물 및 수산화물은 본 발명의 조성물에서 입자상 무기 물질로서 사용하기에 적당하다고 할지라도 덜 바람직하다.

### 발명의 상세한 설명

<15> 하기는 본 발명의 특정 실시양태를 설명하며, 단지 예로서 제공된다.

<16> 본 발명은 광합성 기원의 특정 폴리머 물질을 작은 무기 물질의 입자가 삽입되고 폴리머 물질을 포함하는 조성물로 전환시킴으로써 광합성 기원의 폴리머 물질이 섬유분리, 필러링(pillaring), 분해 및 해중합되기 쉽게 제조될 수 있다는 발견에 기초한다.

<17> 본 발명에서 사용하기에 적당한 것은 바이오매스를 포함하는 폴리머 물질, 특히 셀룰로스, 및 헤미셀룰로스와 리그닌의 적어도 하나를 포함하는 폴리머 물질이다. 가장 바람직한 것은 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌을 포함하는 폴리머 물질이다.

<18> 본원에서 사용된 용어인 바이오매스는 식물 기원, 상당한 양의 셀룰로스 및 헤미셀룰로스와 리그닌의 적어도 하나를 포함하는 물질이다. 일반적으로, 바이오매스는 식물에서 태양 에너지의 영향하에 이산화탄소와 물의 광합성 전환에 의해서 생성된 물질이다. 바이오매스의 기원인 식물은 육상-기원(land-based)이다. 수생 식물(aquatic plants)은 셀룰로스를 거의 또는 전혀 포함하지 않으며, 본 발명의 목적에 적당하지 않은 것으로 고려된다. 상당한 양의 바이오매스를 생성하는 육상-기원 식물의 예로는 특정 곡식류(옥수수 포함), 목초, 사탕수수, 나무 등을 포함한다. 농임산 작용의 부산물인 육상-기원 식물의 일부, 가령 밀짚, 옥수수 껍질, 옥수수 줄기, 목재 칩, 톱밥, 바가스 등이 특히 바람직하다. 상기 물질이 사전의 정제 단계 없이 사용될 수 있다는 것은 본 발명의 매력적인 측면이다.

<19> 본 발명의 바람직한 실시양태는 광합성 기원의 정제되지 않은(unrefined) 또는 "버진(virgin)"의 폴리머 물질에 기초한 조성물이다. 상기 물질은 건조 및/또는 입자 크기 감소 단계를 실시할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 상기 건조 및/또는 입자 크기 감소 단계는 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및/또는 리그닌의 관점에서 바이오매스의 상대적 조성을 크게 변형하지 않으므로, 상기 단계는 본 발명의 명세서안에서 정제 단계(refining step)를 고려하지 않는다.

<20> 그러므로, 건조 및/또는 분쇄 물질은 정제되지 않거나 또는 버진인 것으로 고려된다.

<21> 본원에서 사용된 용어인 "무기(inorganic)"는 "유기(organic)"가 아닌 물질을 나타낸다. 상기 용어인 "유기(organic)"는 적어도 하나의 C-H 및/또는 적어도 하나의 C-C 결합을 포함하는 화합물에 사용된다. 상기 정의에 따르면, 옥살레이트는 유기 물질이며, 흑연 및 포르메이트이다. 한편 탄산 및 탄산염은 무기 물질이다.

<22> 바람직한 실시양태에서, 무기 물질은 결정 또는 준결정 형태로 존재한다.

- <23> 무기 물질은 비활성 물질이거나 또는 촉매적 특성을 갖는 물질일 수 있다. 비활성 물질의 예로는 무기 염, 특히 알칼리 및 알칼리토금속의 염을 포함한다. 상기 물질은 연이은 폴리머 물질의 화학적 전환에 기여하지 않음에도 불구하고, 바이오매스내 상기 물질의 불균질한 입자의 형성은 삽입물(wedge)로서 작업하며, 상기 바이오매스의 기계적 분해 또는 구조의 오프닝(opening)을 일으킨다. 상기 구조의 오프닝 결과로서, 바이오매스 입자는 연이은 전환 공정에서 사용되는 미생물 및/또는 화학물질에 더 잘 접근할 수 있게 된다. 상기 기계적 삽입 효과는 입자가 결정 또는 준결정 형태에 있는 경우에 특히 강하다.
- <24> 바람직한 실시양태에서, 무기 입자는 촉매적 특성을 갖는다. 상기 물질은 비활성 무기 물질과 유사한 기계적 분해를 제공한다. 또한, 상기 물질은 연이은 폴리머 물질의 선택적 화학 전환을 가속하는 촉매적 특성을 제공한다. 폴리머 물질에 삽입됨으로써, 촉매적 입자는 전환될 폴리머 물질과 직접적으로 접촉한다. 따라서, 촉매적 효과는 촉매 입자와 폴리머 물질의 단순 기계적 혼합물과 비교하여 향상되었다.
- <25> 촉매적 특성을 갖는 무기 물질의 예로는 금속 산화물 및 수산화물, 특히 알루미늄; 실리카, 실리카 알루미늄 클레이; 제올라이트; 및 이온성 클레이; 양이온성 층상 물질; LDHs; 스멕타이트(smectites); 사포나이트(saponites); 세피올라이트(sepiolites); 금속 히드록실 염 등을 포함한다. 알칼리 금속의 탄산염 및 수산화물, 알칼리토금속의 산화물, 수산화물 및 탄산염은 또한 촉매적 특성을 갖는다. 상기 물질들의 혼합물이 또한 사용될 수 있는 것으로 이해될 것이다.
- <26> 폴리머 물질에 삽입된 무기 입자는 통상 10 μm 내지 100 nm, 바람직하게는 500 nm 내지 150 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 100 nm 이하의 입자는 더 큰 촉매적 활성을 가질 수 있다. 그러나, 상기 입자의 삽입 기능(wedge function)은 효과가 떨어지며, 작은 크기의 입자들을 제조하는데 더 많은 에너지가 요구된다. 또한, 100 nm 이하의 입자는 본 발명의 조성물의 제조에서 제조된 생물물 스트림으로부터 분리하는 것이 어렵다. 실제로, 50 nm 이상, 더 바람직하게는 100 nm 이상의 입자가 본원에 사용하기에 바람직하다.
- <27> 본원에 사용된 용어인 "삽입된(embedded)"은 폴리머 물질로 또는 이의 표면 상에 무기 입자를 침투시켜서, 무기 입자는 폴리머 물질내 셀룰로스 섬유와 밀접하게 접촉하도록 하는 것을 나타낸다. 상기는 예를 들면 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)에 의해서 입증될 수 있다. SEM 사진은 개개의 무기 입자가 확인될 수 있는 배율에서 얻어진다. 상기 배율에서 얻어진 SEM 사진이 셀룰로스 섬유와 접촉하는 무기 입자를 나타낸다면, 무기 입자는 폴리머 물질내에 또는 물질상에 삽입된 것으로 고려된다.
- <28> 본 발명의 조성물은 입자상 무기 물질의 존재하에 바이오매스 물질을 분쇄함으로써 제조될 수 있다. 또는 고체 무기 물질의 전구물질의 용액으로 상기 바이오매스 물질을 적신 후, 계내(in situ)에서 상기 전구물질을 고형 무기 물질로 전환시킴으로써 제조될 수 있다.
- <29> 분쇄는 적당한 분쇄 장치에서 실시될 수 있다. 특히 무기 물질이 결정 형태인 경우 바이오매스 물질은 무기 물질과 비교하여 비교적 연질인 것으로 이해될 것이다. 2개의 물질들을 함께 분쇄함으로써 매우 많은 에너지의 유입을 요구하지 않고 본 발명의 조성물을 용이하게 제조할 것이다. 적당한 분쇄기(grinders)는 볼밀(ball mills), 혼련기(kneaders), 분쇄기(pulverizers) 등을 포함한다. 특히 바람직한 분쇄 방법은 바이오매스 입자를 입자상 무기 물질의 유동층과 접촉시키는 단계를 포함한다. 분쇄에 의한 공동-결정 형성(co-crystal formation)의 카이네틱(kinetics)에서 상당한 향상은 적당한 용매를 소량 첨가함으로써 달성될 수 있다는 것이 입증되었다(문헌, Shan, Toda and Jones in CHEM. COMMUN., 2002, 2372-2373 참조). 상기는 무기 입자체가 삽입된 바이오매스를 형성한다. 적당한 용매는 극성 용매, 가령 물, 알콜, 유기산 등을 포함한다.
- <30> 분쇄(grinding) 및 밀링(milling)은 초음파를 사용함으로써 추가로 개선될 수 있다. 초음파 처리(ultrasonification)는 입자의 습식-밀링(wet-milling) 및 분쇄에 효과적인 수단이다. 분산(dispersing) 및 분상화(deagglomerating)와 비교하여, 습식 밀링은 초음파 장치의 중요한 응용이다. 통상의 크기 감소 장치, 가령: 콜로이드 밀(예컨대, 볼밀, 비드밀), 디스크밀(disc mills), 토러스 밀(torus mills), 제트밀(jet mills), 로터-스태터 혼합기(rotor-stator mixers) (ultra turrax) 또는 고압 균질기(high-pressure homogenizers)와 비교하여, 초음파를 사용하는 것이 많은 잇점을 갖는다. 초음파처리는 고농도 및 고점도 슬러리를 처리하고, 처리될 부피를 감소시킨다. 초음파 밀링은 마이크로-크기 및 나노-크기 물질, 가령 세라믹, 알루미늄 트리히드레이트, 바륨 설페이트, 칼슘 카보네이트, 금속 산화물을 처리하는데 특히 적당하다. 초음파 장치는 설치 및 작업이 매우 용이하다.
- <31> 계내(in situ)에서 방법은 통상 하기의 단계를 포함한다:
- <32> (a) 적당한 용매에서 광합성 기원의 폴리머 물질을 고체 무기 물질의 전구물질의 용액으로 적시는 단계;

- <33> (b) 상기 전구물질을 고체 무기 물질로 전환하는 단계.
- <34> 특히, 본 발명의 조성물은 하기에 따라 제조될 수 있다:
- <35> (a) 광합성 기원의 폴리머 물질을 무기 입자의 전구 물질의 용액과, 상기 용액이 상기 폴리머 물질로의 침투가 일어나는 조건하에 적당한 용매에서, 접촉시키는 단계;
- <36> (b) 상기 용액을 폴리머 물질에 침투시키는 단계; 및
- <37> (c) 전구 물질로부터 입자상 무기 물질의 형성이 일어나도록 상태를 변경시키는 단계.
- <38> 본원에 사용된 용어인 "무기 입자의 전구물질(precursor material to the inorganic particles)"은 적당한 용매에 용해될 수 있고 무기 입자로 전환될 수 있는 물질을 의미한다. 상기 용어는 용액내 무기 물질 자체를 포함하며, 무기 입자는 침전 또는 결정화에 의해서 형성될 수 있다. 또한, 상기 용어는 화학 반응에 의해서 무기 입자로 전환될 수 있는 물질들의 용액을 포함한다. 예를들면, 알루미늄이나 가용성 알루미늄 염을 히드록실 이온의 공급원과 반응하거나, 또는 산 염(예컨대, 알루미늄 실레이트)을 염기성 염(예컨대, 소듐 알루미늄네이트)과 반응시킴으로써 형성될 수 있다.
- <39> 적당한 용매는 전구 물질을 용해하고 무기 입자의 전구 물질의 바람직한 연이온 전환과 상용성이 있는 용매이다. 물은 적당한 용매의 예이며, 저비용과 취급 용이함 및 높은 안전성 때문에 많은 경우에 바람직하다. 그러나, 다른 용매는 이들의 특이적 특성에 있어서 바람직하다. 예를 들면, 저급 알콜, 가령 메탄올 및 에탄올은 물보다 매우 낮은 증발열을 가지므로, 특정 환경하에 바람직할 수 있다. 상기 용매는 상대적으로 풍부할 수 있으므로, 이들의 비용을 낮춘다. 예를 들면, 에탄올은 슈거(sugar)로부터 다량 생성된다. 결과적으로, 슈거 재배로 상대적으로 저비용으로 에탄올을 이용할 수 있다. 다른 용매는 연이온 바이오매스의 처리에서 부산물로서 생성될 수 있다. 예로는 페놀, 다른 알콜 및 카르복실산을 포함한다. 상기 용매는 바이오매스의 전환이 일어나는 부위에서 풍부하게 이용할 수 있으며, 상기 본 발명에서 사용하기에 바람직한 용매이다.
- <40> 용매의 침투를 돕기위해서, 팽윤제가 첨가될 수 있다. 적당한 팽윤제는 유기 팽윤제 뿐만 아니라 염기와 산을 포함한다. 용매가 산, 가령 카르복실산을 포함하는 경우 팽윤제용 염기를 사용하는 것은 바람직하지 않은 것으로 이해된다. 상기 경우에, 산은 팽윤제로 바람직하다.
- <41> 일반적으로, 용액에서 전구 물질의 높은 농도를 제공하는 것이 바람직하다. 그러나, 이의 무기 물질의 조기 침전을 피하도록 조심해야 한다. 그러므로, 용매내 전구 물질의 포화 농도 근처, 그러나 안전하게 포화 농도 이하인 농도를 이용하는 것이 바람직하다.
- <42> 무기 입자의 전구물질을 포함하는 용액은 광합성 기원의 폴리머 물질과 접촉한다. 상기 용액을 폴리머 물질과 직접적으로 접촉시키기위해서, 작은 입자 크기의 폴리머 물질을 제공하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 폴리머 물질은 1 mm 이하, 더 바람직하게는 10 μm 이하, 더욱더 바람직하게는 50 μm의 평균 입자 크기를 갖는 입자 형태로 존재한다. 입자는 1 μm 정도로 작을 수 있으며, 일반적으로 약 10 μm 이하의 입자를 제공하는 것은 필수적이지 않다. 상대적으로 연질인 바이오매스 입자의 크기를 감소시키는 방법은 잘 알려져 있으며, 본 발명의 일부는 아니다.
- <43> 바이오매스 입자를 무기 입자의 전구물질을 포함하는 용액과 접촉시킨 후에, 용액은 바이오매스 입자로 침투시킨다. 상기 침투에 요구되는 시간은 바이오매스 입자의 평균 입자 크기, 전구체 용액의 점도, 사용된 특정 용매, 바이오매스 입자의 물 함량 및 침투가 일어나는 온도에 따라 좌우된다. 일반적으로, 침투는 바이오매스 입자 및 전구체 용액의 혼합물을 천천히 교반하고/하거나 온도를 상승시킴으로써 가속될 수 있다. 전형적으로, 침투 시간은 수분에서 수시간의 범위이다.
- <44> 바이오매스 입자는 무기 첨가제의 도입 이전에 용매(예를들면 물)와 접촉시킬 수 있다. 상기 전처리는 산 또는 염기 또는 팽윤제를 포함할 수 있다.
- <45> 용액이 바이오매스 입자로 침투된 이후에, 특히 용매의 증발이 침전/결정화 단계에서 포함된다면 과량의 용액을 배수시키는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 거의 모두가 바이오매스 입자에 의해서 적셔질 수 있도록 다량의 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 방법으로, 최대 침투가 달성되며, 다른 수단에 의해서 과량의 용액을 배수시키거나 또는 용매를 제거하기위한 필요성이 제거되었다.
- <46> 다음 단계에서, 폴리머 물질의 입자안에서 무기 물질의 침전 또는 결정화를 개시할 수 있도록 조건이 변경되었다. 무기 물질의 형태에 따라서, 침전 또는 결정화는 용매를 (일부) 증발시키거나; pH를 변경시키거나; 온도를

변경시키거나; 또는 상기 조치들을 조합한 형태에 의해서 개시될 수 있다. 예를들면, 알칼리 금속 염 또는 알칼리토금속 염의 결정화는 용매의 증발 또는 온도 저하에 의해서 실시될 수 있다. 다른 예로는, 불용성 수산화물이 적당한 금속 양이온의 용액의 pH를 상승시킴으로써 형성될 수 있다.

- <47> 본 발명에 따른 특정 부류의 물질은 작은 무기 물질 입자가 삽입된 광합성 기원의 폴리머 물질이다. 적당한 무기 물질의 예로는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 염 및 무기 계내(in-situ) 형성된 화합물 또는 자연 발생 화합물, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리카 및 알루미늄 실리카, 마그네시아, 마그네시아-알루미늄, 마그네시아-실리카, 마그네시아-실리카-알루미늄, 망간 화합물, 칼슘 화합물, 석회 등을 포함한다.
- <48> 특정 부류의 유용한 저가 물질은 천연 클레이 및/또는 이의 처리되고 활성화된 형태이다. 또한, 자연 발생 염은 NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 있다. 소비된 화학물질, 가령 브라인(brine)으로부터의 NaCl 및 오일처리로부터의 크래킹 촉매(cracking catalysts)는 중금속으로 너무 많이 오염되지 않았다면 또한 사용될 수 있다.
- <49> 미세결정의 무기 물질 입자가 삽입된 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 제조하는 방법으로서,
- <50> 상기 방법은
- <51> (a) 가령 바이오매스와 같은 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 준비하는 단계;
- <52> (b) 입자상 무기 화합물을 형성할 수 있는 금속의 양이온의 수용액을 준비하는 단계;
- <53> (c) 상기 셀룰로스 폴리머 물질을 상기 금속 수용액에 적시는 단계;
- <54> (d) 금속 산화물 또는 수산화물 입자상 무기 화합물체의 전구물질의 침전이 개시되는 단계; 및
- <55> (e) 선택적으로, 상기 전구물질을 입자상 무기 화합물로 전환시키는 에이징(aging) 단계를 포함한다.
- <56> 상기 방법은 산화물, 가령 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아-알루미늄, 실리카-마그네시아, 실리카-마그네시아-알루미늄 등을 삽입하기에 적합하다.
- <57> 상기 물질의 제조는 본원에서 알루미늄 함유 물질에 대한 예이다. 당분야의 통상의 지식을 가진 사람은 다른 입자상 무기 화합물을 함유하는 물질을 제조하기 위해서 필수적으로 조절될 것이다.
- <58> 바이오매스와 같은 셀룰로스 함유 물질은 약 50 μm의 입자 크기로 분쇄된다. 상기 물질은 알루미늄 공급원의 수용액과 접촉시킨다. 알루미늄은 AlCl<sub>3</sub>에서 Al<sup>3+</sup>의 형태 또는 알루미늄염으로서, 예를들면 소듐 알루미늄염으로 존재할 수 있다. 수용액을 약 30분동안 바이오매스 입자에 침투시킨다. 침투 단계 이후에, 산 알루미늄 염이 사용된다면, 용액의 pH는 염기의 첨가에 의해서 약 10으로 올린다. 염기성 용액을 약 30분동안 바이오매스 입자로 침투시킨다. 그 후 수득된 슬러리는 수시간 동안 높은 온도에서 에이징(aging)된 이후에, 과량의 액체는 배수되고, 바이오매스 입자는 건조된다. X-선 회절로 결정 알루미늄의 존재를 확인한다. 염기성 알루미늄 염이 사용되는 경우, 산의 첨가에 의해서 pH를 낮춤으로써 침전이 유도될 수 있다.
- <59> 본 발명에 따른 다른 특정 부류의 물질은 작은 혼합된 산화물 입자, 2가 금속 및 3가 금속이 삽입된 광합성 기원의 폴리머 물질이다. 상기 물질은 알루미늄 함유 폴리머 물질에 대해서 상기에 기술된 바와 동일하게 하기와 같이 제조된다:
- <60> 미세결정 무기 물질 입자가 삽입된 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 제조하는 방법으로서,
- <61> 상기 방법은
- <62> (a) 가령 바이오매스와 같은 셀룰로스-함유 폴리머 물질을 준비하는 단계;
- <63> (b) 2가 금속 및 3가 금속의 수용액을 준비하는 단계;
- <64> (c) 상기 셀룰로스 폴리머 물질을 상기 수용액에 적시는 단계;
- <65> (d) 결정 무기 물질의 침전이 개시되는 단계; 및
- <66> (e) 선택적으로, 에이징(aging) 단계를 포함한다.
- <67> 2가 및 3가 금속의 수용액이 가용성 염을 용해시킴으로써 준비될 수 있다. 또한, 목적하는 금속을 포함하는 불용성 물질을 전기분해시킴으로써 금속 이온을 용해시킬 수 있다. 예로는 클레이 현탁액을 전해분해시킴으로써 클레이내 함유된 금속 이온을 용해시킨다. 금속이 삽입된 폴리머 물질의 존재하에 전기분해를 실시하는 것이

바람직하다.

- <68> 상기 방법은 본원에서 작은 히드로탈사이트 입자가 삽입된 바이오매스 입자의 제조 방법을 설명할 것이다. 당 분야의 통상의 지식을 가진 사람은 히드로탈사이트형 음이온성 클레이 및 금속 히드록실 염을 포함하는 다른 입자상 무기 화합물을 제조하기 위한 상태를 변경할 수 있을 것이다.
- <69> 직경이 약 50  $\mu\text{m}$ 인 바이오매스 입자를 알루미늄 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 수용액으로 적신다. 수용액을 약 45분동안 바이오매스 입자에 침투시킨다. 침투 이후에, 염기 첨가에 의해서 pH를 약 9로 올린다. 염기 용액을 약 30분동안 침투시킨다. 그후 입자는 약 3 시간동안 높은 온도에서 에이징한다. X-선 회절에 의해서 히드로탈사이트 결정의 존재를 확인한다.
- <70> 다른 실시양태는 무기 첨가제가 도입되거나 또는 형성되기 이전에 염기 또는 산성 용액으로 바이오매스 입자를 전처리하는 단계를 포함한다.
- <71> 본 발명의 물질은 액체 또는 기체 연료로의 전환에 특히 적당하며, 또는 유용한 특정 화학약품의 공급원으로서 특히 적당하다. 폴리머 물질내 삽입된 무기 입자의 존재는 해당하는 변형되지 않은 폴리머 물질보다 폴리머 물질을 좀 더 쉽게 전환시킨다.
- <72> 본 발명의 물질의 전환의 특정 예로는 폴리머 물질내 존재하는 셀룰로스 또는 리그노셀룰로스의 발효 단계를 포함한다. 이의 처리되지 않은 형태로서, 폴리머 물질은 전형적으로 발효 반응에 사용되는 미생물에 접근할 수 없는 셀룰로스의 다량, 약 50%를 포함된다. 상기 셀룰로스의 분율을 난분해성 셀룰로스라고 한다. 바이오매스내 삽입된 작은 무기 입자의 결과로서, 이용할 수 있는 셀룰로스의 분율이 더 커지면, 발효 반응에 사용된 미생물에 접근가능하다. 즉, 난분해성 셀룰로스의 양은 무기 입자의 존재의 결과로서 감소된다. 결과적으로, 발효 반응의 수득율이 증가되고, 발효가능하지 않은 셀룰로스 부산물의 생성이 감소되며, 어떤 경우에는 모두 제거된다.
- <73> 본 발명의 물질의 전환은 수열 처리(hydrothermal treatment)에 의해서 달성될 수 있다. 무기 입자의 존재 때문에, 상기 수열 처리는 전형적으로 바이오매스를 바이오-오일(bio-oil)로 전환하는데 사용되는 것 보다 더 온화한 조건에서 실시될 수 있다. 수열 처리는 바이오매스내 존재하는 폴리머의 특정 가수분해도와 함께 바이오매스의 섬유 분리도를 수득한다.
- <74> 바이오-오일의 제조에서 중간 물질로서 적당할 뿐만 아니라, 물질은 다른 목적, 예를 들면 결합제 또는 건설 재료로서 사용될 수 있다.

## 실시예

### <75> 실시예 1

#### <76> A. 세피올라이트

<77> 작은 세피올라이트 클레이 입자가 삽입된 폴리머 물질은 하기와 같이 제조된다:

<78> 단계 1:

<79> 일부 용해된 세피올라이트 클레이의 현탁액은 클레이를 염산 수용액으로 슬러리화(slurrying)시킴으로써 제조된다.

<80> 단계 2:

<81> 연이어, 상기 현탁액은 1-100  $\mu\text{m}$  범위의 입자 크기 분포를 갖는 목재 입자와 접촉하고 혼합한다. 상기 입자는 약 60분동안 상기 단계 1의 현탁액에 철저히 적신다.

<82> 단계 3:

<83> 다음 상기 단계 2에서 형성된 현탁액의 pH가 NaOH의 첨가에 의해서 증가된다. 결과적으로, 용해된 세피올라이트 클레이의 일부가 고체 바이오매스의 내부에서 재결정화된다. 결정 클레이 입자의 존재는 X-선 회절 및 현미경(SEM/TEM)으로 확인된다.

<84> 상기 실시예는 단계 1에서 클레이를 용해하거나 또는 일부 용해하기위해서 각각 황산, 질산, 아세트산 및 포름산을 사용하여 반복된다. 유사한 결과가 수득된다.

- <85> 상기 실시예는 단계 3에서 pH를 증가시키기위해서 각각 KOH, NH<sub>4</sub>OH 및 우레아를 사용하여 반복된다. 유사한 결과가 수득된다.
- <86> 상기 실시예는 단계 3에서의 pH 변화가 추가량의 클레이를 첨가함으로써 달성된다는 것 이외에는 반복된다. 유사한 결과가 수득된다.
- <87> 클레이 입자가 삽입된 폴리머 물질은 오토클레이브에서 180 °C 및 자생 압력에서 약 30분동안 온화하게 가열된다. 산소-함유 유기 화합물내 풍부한 바이오-오일이 수득된다.
- <88> **B. 히드로탈사이트**
- <89> 상기 실험이 반복되지만, 세피올라이트 클레이 대신에 히드로탈사이트를 사용한다. 수득된 물질은 작은 히드로탈사이트 입자가 삽입된 목재 입자를 포함한다.
- <90> 상기 실시예가 반복되며, 단 단계 3의 수열 처리는 각각 140 °C 및 220 °C에서 실시된다.
- <91> 히드로탈사이트가 하기와 같이 계내에서 형성된다.
- <92> 단계 1:
- <93> Mg-Al 용액은 물에 MgCl<sub>2</sub> 및 AlCl<sub>3</sub>를 용해시킴으로써 제조된다.
- <94> 단계 2:
- <95> 연이어 상기 용액을 밀짚 입자와 접촉하고 혼합한다. 상기 입자는 상기 단계 1의 용액으로 30분동안 철저히 적신다.
- <96> 단계 3:
- <97> 다음 상기 단계 2에서 형성된 현탁액의 pH는 혼합된 Mg-Al 수산화물을 침전시키기위해서 NaOH를 첨가함으로써 증가된다.
- <98> 단계 4:
- <99> 상기 수득된 슬러리는 전구물질 Mg-Al 수산화물을 입자상 무기 화합물로 전환시키기위해서 교반하면서 6시간 동안 85 °C에서 에이징한다.
- <100> 단계 5:
- <101> 에이징 이후에, 히드로탈사이트의 결정 입자의 존재는 x-선 회절 및 현미경 (SEM/TEM)으로 확인된다.
- <102> 단계 6:
- <103> 히드로탈사이트가 삽입된 폴리머 물질은 오토클레이브에서 180 °C 및 자생 압력에서 약 30분동안 가열한다. 산소-함유 유기 화합물에 풍부한 바이오-오일이 수득된다.
- <104> **실시예 2**
- <105> 단계 1:
- <106> MgCl<sub>2</sub> 용액은 물에 MgCl<sub>2</sub>를 용해시킴으로써 제조된다.
- <107> 단계 2:
- <108> 연이어, 상기 용액을 밀짚 입자와 접촉하고 혼합한다. 상기 입자는 상기 단계 1의 용액으로 30분동안 철저히 적신다.
- <109> 단계 3:
- <110> 다음, 상기 단계 2에서 형성된 현탁액의 pH는 NaOH의 첨가에 의해서 증가된다. 결과적으로, Mg의 일부는 고체 바이오매스의 내부에 MgO 및 Mg(OH)<sub>2</sub>의 형태로 재결정된다. 결정 입자의 존재는 X-선 회절 및 현미경 (SEM/TEM)에 의해서 확인된다.
- <111> 상기 실시예는 각각 목재, 옥수수 껍질, 바가스 및 조류로부터 수득된 바이오매스 입자로 반복한다. 유사한 결

과가 수득된다.

**<112> 실시예 3**

<113> 단계 1:

<114> MgCl<sub>2</sub>의 용액은 Mg(OH)<sub>2</sub>를 HCl 수용액으로 반응시킴으로써 제조된다.

<115> 단계 2:

<116> 연이어, 상기 용액은 고체 유기 바이오매스 입자와 접촉하고 혼합한다. 상기 입자는 상기 단계 1의 용액으로 철저히 적신다. 상기 수분 흡수율은 적셔진 입자의 연소시 손실(loss on ignition, LOI)을 측정하고 화학 분석하며 상기 용액내 무기 물질의 농도를 모니터링함으로써 모니터링된다. 상기 적심(soaking)은 10분 간격 후에 측정된 LOI에서 상당한 변화가 기록되지 않으면 완료된 것으로 사료된다. 염기를 첨가하여 Mg를 침전시킨다.

<117> 단계 3:

<118> 다음, 상기 단계 2에서 형성된 현탁액이 일부 건조된다. 결과적으로, Mg의 일부는 고체 바이오매스의 내부에 비정질 Mg 물질 및/또는 Mg(OH)<sub>2</sub> (브루사이트)의 형태로 재결정된다. 결정 물질의 존재는 X-선 회절 및 현미경(SEM/TEM)으로 확인한다.

<119> 단계 4:

<120> 상기 단계 3에서 생성된 물질은 대기 조건하에 250 °C의 온도로 가열한다. 고체 바이오매스의 일부는 액체 바이오매스(바이오-오일)로 전환된다.

<121> 단계 5:

<122> 상기 단계 4에서 생성된 액체 바이오-오일은 잔류하는 고형물로부터 분리된다. 잔류하는 고체 바이오매스가 연소된다. 생성된 열 에너지는 부가의 Mg-함유 바이오매스의 수열 처리에 사용된다. MgO에 풍부한 회분(ash)이 회석된 산에 용해되고 단계 1에서 재사용된다.

<123> 상기 실시예가 반복되며, 단 상기 단계 4의 수열 처리가 각각 200 °C, 300 °C 및 400 °C에서 실시된다.

<124> 상기 실시예는 200 °C, 300 °C 및 400 °C 및 자생 압력에서 반복된다. 바이오-오일로 Mg-함유 바이오매스의 전환은 처리되지 않은 바이오매스의 전환보다 더 빠르게 진행된다. 바이오-오일로 고체 바이오매스의 전환율은 온도를 증가시키고 압력을 증가시킴으로써 증가된다.

**<125> 실시예 4**

<126> 단계 1:

<127> FeCl<sub>3</sub>의 용액은 물에 FeCl<sub>3</sub>을 용해시킴으로써 제조된다.

<128> 단계 2:

<129> 연이어, 상기 용액을 목재 및/또는 밀짚 입자를 포함하는 고체 유기 바이오매스와 접촉하고 혼합한다. 상기 입자는 LOI에 의해 측정되고 화학 분석에 의해서 측정하여 부가의 용액이 흡수되지 않을 때까지 단계 1의 용액으로 철저히 적시고, 용액내 무기 물질의 농도를 모니터링한다(실시예 3 참조).

<130> 단계 3:

<131> 다음, 상기 단계 2에서 형성된 현탁액의 pH는 NaOH를 첨가함으로써 증가된다. 결과적으로, Fe의 일부는 고체 바이오매스의 내부에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe(OH)<sub>3</sub>의 형태로 재결정된다. 결정 물질의 존재는 X-선 회절 및 현미경(SEM/TEM)에 의해 확인된다.

<132> 단계 4:

<133> 상기 단계 3하에 생성된 물질은 실시예 3에서 기술된 바와 같이 수열 처리하여, 고체 바이오매스의 일부를 액체 바이오매스(바이오-오일)로 전환시킨다.

<134> 단계 5:

<135> 상기 단계 4에서 생성된 액체 바이오-오일은 고형물로부터 분리된다. 상기 잔류하는 고체 바이오매스가 연소되

고, 생성된 열 에너지가 부가의 Fe-함유 바이오매스의 수열 처리에 사용된다.  $Fe_2O_3$ 에 풍부한 회분은 산에 용해하고, 단계 1로 재순환시킨다.

**<136> 실시예 5**

**<137>** 캐나다 소나무 톱밥을 유성연동 모노 밀 분쇄기(planetary mono mill Pulverisette)에서 약 1  $\mu m$ 의 입자 크기로 분쇄한다. 슬러리를 물내 12 중량%의 톱밥으로 제조한다. 상기 슬러리는 자기 교반기를 갖춘 2 ml의 밀폐된 바이알에서 교반하에 180 °C에서 1시간 동안 가열한다.

**<138>** 도 1은 가열 단계 이후에 톱밥 시료의 SEM 사진이다.

**<139>** 실험은 3 중량%의 히드로탈사이트 분말을 첨가함으로써 변형된다(Eurosupport Manufacturing제 ESM-350, 650 °C에서 하소됨).

**<140>** 도 2는 히드로탈사이트로 180 °C에서 1시간동안 가열한 이후에 소나무 물질의 SEM 사진이다. 상기 히드로탈사이트 입자는 더 밝은 색상의 입자로 볼 수 있다. 상기 히드로탈사이트 입자는 셀룰로스 섬유와 직접 접촉한다.

**<141>** 도 3은 도 2의 SEM 사진과 동일한 물질의 SEM 사진이며, 다소 더 큰 배율로 얻어지며, 히드로탈사이트 입자의 크기는 사진의 긴 축의 약 1/5이다. 상기 배율에서, 히드로탈사이트 입자는 셀룰로스 섬유와 접촉하여 명확하게 개시하였다. 히드로탈사이트 입자는 본 명세서에서 사용되는 상기 용어의 의미안에서 폴리머 물질내에 삽입된 것으로 고려된다.

**<142> 실시예 6**

**<143>** 조성물은 바이오매스 물질과 입자상 무기 물질을 함께 분쇄함으로써 제조된다. 캐나다 소나무 톱밥은 입자상 마그네슘 카보네이트의 존재하에 유성연동 모노 밀 분쇄기에서 분쇄한다. 톱밥/ $MgCO_3$ 의 중량비는 80/20이다. 상기 물질은 120분 동안 함께 분쇄된다. XRD는 셀룰로스 및 무기 상의 존재를 확인하며, SEM은 본 명세서에서 사용되는 용어의 의미안에서 폴리머 물질내에 무기 입자가 삽입된 것을 확인한다.

**<144> 실시예 7**

**<145>** 조성물은 바이오매스 물질과 입자상 무기 물질을 함께 분쇄함으로써 제조된다. 캐나다 소나무 톱밥은 입자상 마그네슘 산화물 및 소듐 카보네이트의 존재하에 유성연동 모노 밀 분쇄기에서 분쇄한다. 톱밥/무기물질의 중량비는 80/10/10이다. 상기 물질은 120분 동안 함께 분쇄된다. XRD는 셀룰로스 및 무기 상의 존재를 확인하며, SEM은 본 명세서에서 사용되는 용어의 의미안에서 폴리머 물질내에 무기 입자가 삽입된 것을 확인한다.

**<146> 실시예 8**

**<147>** 조성물은 바이오매스 물질과 입자상 무기 물질을 함께 분쇄함으로써 제조된다. 캐나다 소나무 톱밥은 입자상 아연-알루미나 LDH의 존재하에 유성연동 모노 밀 분쇄기에서 분쇄한다. 톱밥/ $Zn-CI$ 의 중량비는 80/20이다. 상기 물질은 120분 동안 함께 분쇄된다. XRD는 셀룰로스 및 무기 상의 존재를 확인하며, SEM은 본 명세서에서 사용되는 용어의 의미안에서 폴리머 물질내에 무기 입자가 삽입된 것을 확인한다.

**<148> 실시예 9**

**<149>** 실시예 8과 동일하게, 2% 및 5%의 용매가 첨가된다: 물, 에탄올 및 포름산.

**도면의 간단한 설명**

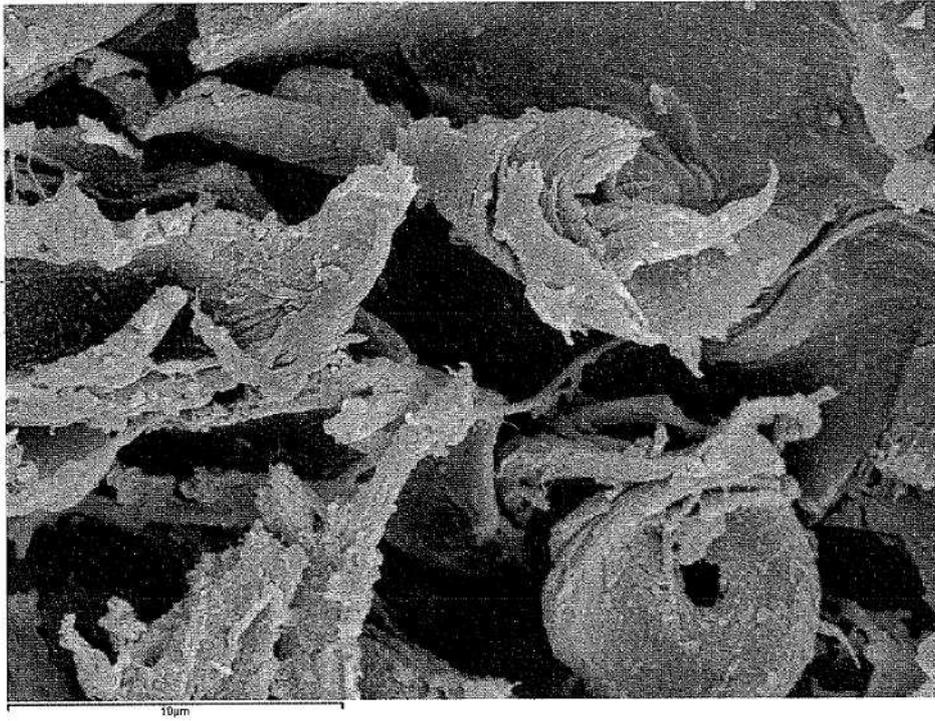
**<12>** 도 1은 수중에서 분쇄되고 가열된 목재 시료의 SEM 사진이다.

**<13>** 도 2는 히드로탈사이트 입자가 삽입된 목재 시료의 SEM 사진이다.

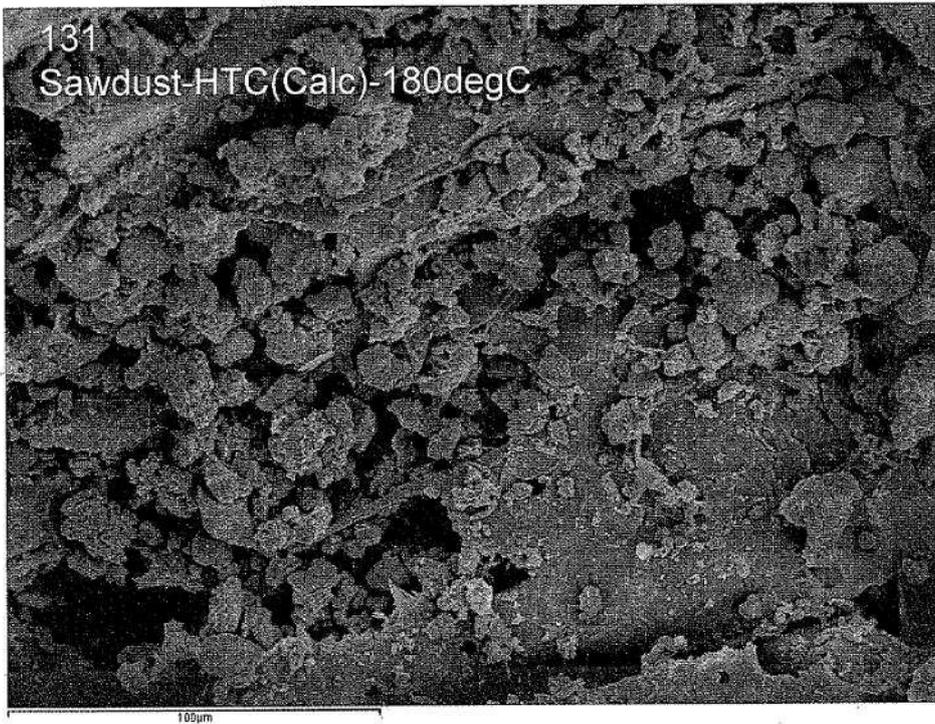
**<14>** 도 3은 상이한 배율의 도 2 재료의 SEM 사진이다.

도면

도면1



도면2



도면3

