



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

(11) 공개번호 10-2012-0093144  
 (43) 공개일자 2012년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*D21C 9/00* (2006.01) *D21H 11/18* (2006.01)  
*D21H 11/20* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7002536  
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월02일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년01월30일  
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2010/053043  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/004300  
 국제공개일자 2011년01월13일  
 (30) 우선권주장  
 0950534-8 2009년07월07일 스웨덴(SE)

(71) 출원인  
 스토라 엔소 오와이제이  
 핀란드 핀-00160 헬싱키 카나바란타 1  
 (72) 발명자  
 베흐빌레이넨, 마리안나  
 핀란드, 탐페레 에프아이엔-33720, 벨홀흐덴카투 17  
 캄푸리, 타이나  
 핀란드, 탐페레 에프아이엔-33520, 나단카투 4  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 강명구

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **마이크로피브릴화 셀룰로오스 생산 공정**

**(57) 요약**

본 발명은 셀룰로오스 섬유 처리 공정에 관한 것으로서, 상기 공정은 섬유를 기계적으로 사전-처리하는 단계를 수행한 뒤, 효소로 섬유를 처리하고, 그 후에, 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액과 섬유를 혼합한 뒤, 섬유를 기계적으로 처리하여 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 형성하는 단계를 포함한다. 이런 방식으로, 개선되고 에너지 효율적인 방식으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산하는 것이 가능하다.

(72) 발명자

**펠틀라, 마룻트**

핀란드, 헬싱키 에프아이엔-00560, 비킨티 9  
에이19

**할린, 알리**

핀란드, 케라바 에프아이엔-04230, 탈비킨카투 6  
디13

**노우시아이넨, 페르티**

핀란드, 탐페레 에프아이엔-33720, 탐푸린카투 2

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- 섬유를 기계적으로 사전-처리하는 단계;
- 효소로 섬유를 처리하는 단계;
- 섬유를 팽창시키기 위해 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액과 섬유를 혼합하는 단계; 및
- 팽창된 섬유를 기계적으로 처리하여 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 형성하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 메탈 하이드록사이드 농도는 총 중량으로 4-18% 사이이며 총 중량으로 5-9% 사이가 바람직한 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 용액은 아연 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 아연 염 농도는 총 중량으로 0.1-2% 사이이며 총 중량으로 0.5-1.3% 사이가 바람직한 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 섬유는 슈레딩가공(shredding) 또는 정제가공(refining)에 의해 사전-처리되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 섬유는 상기 슈레딩가공 또는 정제가공 동안 총 중량으로 2.5-40% 사이의 농도로 처리되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용액으로 처리되는 동안의 온도는 0-15℃ 사이인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 메탈 하이드록사이드는 소듐 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

### 청구항 9

제 3 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아연 염은 징크 옥사이드(zinc oxide)인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 효소는 셀룰라아제(cellulase)인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 섬유를 기계적으로 사전-처리하기 전에 또는 섬유를 기계적으로 사전-처리하는 동안, 셀룰라아제와 같은 효소 작용 셀룰로오스(enzyme affecting cellulose) 또는 자일라나아제(xylanase)와 같은 효소 작용 헤미셀룰로오스(enzyme affecting hemicellulose)가 첨가되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 섬유는 크라프트 펄프 섬유(kraft pulp fiber)인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 처리 공정.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 섬유를 처리함으로써 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산하기 위한 공정에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 셀룰로오스 섬유는 셀룰로오스 폴리머로부터 제조된 다중-구성요소 구조물(multi-component structure) 즉 셀룰로오스 체인(cellulose chain)이다. 리그닌(lignin), 펜토산(pentosan) 및 종래 기술에 공지되어 있는 그 외의 다른 구성요소들이 있을 수 있다. 섬유 내에 있는 셀룰로오스 체인들은 서로 결부되어(attached) 엘리멘터리 피브릴(elementary fibril)을 형성한다. 몇몇 엘리멘터리 피브릴들은 서로에 결합되어 마이크로피브릴(microfibril)을 형성하고 몇몇 마이크로피브릴은 덩어리(aggregate)를 형성한다. 셀룰로오스 체인, 엘리멘터리 피브릴 및 마이크로피브릴 사이의 결합은 수소 결합(hydrogen bond)이다.

[0003] 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)(나노셀룰로오스(nanocellulose)로도 언급됨)는 목재 셀룰로오스 섬유(wood cellulose fiber)로부터 제조된 재료로서, 개별 마이크로피브릴은 서로 분리된다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 일반적으로 매우 얇고(~20 nm) 길이는 종종 100 nm 내지 1µm 사이이다.

[0004] 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 다수의 상이한 방법들로 생산될 수 있다. 마이크로피브릴이 형성되도록 셀룰로오스 섬유를 기계적으로 처리하는 것이 가능하다. 하지만, 이 방법은 예를 들어 섬유를 슈레딩가공하거나(shred) 또는 정제가공하기(refine) 위해 에너지를 매우 많이 소모하는 방법이기 때문에 자주 사용되지 않는다.

[0005] 박테리아로 마이크로피브릴화 셀룰로오스 또는 나노셀룰로오스를 생산하는 공정도 또 달리 선택할 수 있는 방법이다. 앞에서 기술한 방법과는 대조적으로, 이 방법은 목재 섬유 대신 또 다른 원료로부터 시작하는 생-합성 공정(bio-synthetic process)이다. 하지만, 이 공정은 매우 값비싸며 시간이 많이 소요되는 공정이다.

[0006] 또한, 섬유를 끊거나 혹은 분해하는 상이한 화학물질의 도움으로 셀룰로오스로부터 마이크로피브릴을 생산하는 것도 가능하다. 하지만, 이렇게 형성된 피브릴의 길이를 조절하는 것이 어려워서 종종 피브릴은 너무 짧아진다.

[0007] 마이크로피브릴화 셀룰로오스 생산 공정의 한 예가 WO2007091942호에 기술되어 있다. 상기 WO2007091942호에 기술된 방법에서, 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 정제가공(refining)하고 효소 첨가와 조합하여 생산된다.

[0008] 하지만, 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산하기 위한 개선된 공정에 대한 필요성이 여전히 요구된다.

**발명의 내용**

[0009] 본 발명의 목적은 개선되고 에너지 효율적인 방식으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스(microfibrillated cellulose)를 생산하기 위한 공정을 제공하는 데 있다.

[0010] 이 목적과 그 외의 다른 이점들은 청구항 제 1 항에 따른 공정에 의해 구현된다. 셀룰로오스 섬유를 기계적으로

사전-처리하고 난 뒤, 효소 처리를 수행하고 알칼리 메탈 하이드록사이드(alkali metal hydroxide)를 포함하는 용액을 첨가한 후 마지막으로 추가로 기계적 처리 단계를 수행함으로써, 매우 우수하게 에너지 효율적으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)를 생산하는 것이 가능하다. 이것은 독립항 및 종속항에 정의된 공정의 바람직한 구체예들에 의해 구현된다.

- [0011] 본 발명은 셀룰로오스 섬유 처리 공정에 관한 것으로서, 상기 공정은 섬유를 기계적으로 사전-처리하는 단계를 수행한 뒤 효소로 섬유를 처리하고, 그 후에, 섬유를 팽창시키기 위해 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액과 섬유를 혼합하는 단계를 포함한다. 그 뒤에, 상기 팽창된 섬유를 기계적으로 처리하여 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 형성된다. 이런 방식으로, 개선되고 에너지 효율적인 방식으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)를 생산하는 것이 가능하다.
- [0012] 상기 알칼리 메탈 하이드록사이드 농도는 중량으로 4-18% 사이일 수 있으며 중량으로 5-9% 사이가 바람직하다. 상기 알칼리 메탈 하이드록사이드 농도는 최종 기계적 처리 단계 이전에 섬유의 팽창을 조절한다. 상기 알칼리 메탈 하이드록사이드는 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide)인 것이 바람직하다.
- [0013] 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액은 아연 염(zinc salt)을 포함할 수 있다. 아연 염과 알칼리 메탈 하이드록사이드 조합물은 섬유 팽창을 향상시키는 것을 입증되었다. 상기 아연 염은 징크 옥사이드(zinc oxide)인 것이 바람직하다. 상기 아연 염 농도는 중량으로 0.1-2% 사이일 수 있으며 중량으로 0.5-1.3% 사이가 바람직하다.
- [0014] 사전-처리 단계는 섬유의 슈레딩가공(shredding) 또는 정제가공(refining)에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 상기 사전-처리 단계는 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액과 효소로 처리하기 전에 섬유 구조를 개방시킨다. 이런 방식으로, 효소 처리 단계 뿐만 아니라 아연 염과 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액으로 처리하는 단계는 보다 효율적일 것이며 섬유의 팽창도 개선되어 마이크로피브릴화 셀룰로오스 생산도 개선될 것이다.
- [0015] 정제가공 동안 섬유의 농도는 중량으로 2.5-30% 사이가 바람직하다.
- [0016] 또한, 섬유 구조를 분해하기 위하여 사전-처리 단계 전에 또는 사전-처리 단계 동안 효소를 첨가하는 것도 가능하다. 예를 들어 셀룰라아제(cellulase)가 아닌 자일라나아제(xylanase)와 같이 헤미셀룰로오스(hemicellulose)를 분해하거나 또는 헤미셀룰로오스에 작용하는 효소가 사용되는 것이 바람직하지만 예를 들어 엔도글루카나아제(endoglucanase)와 같은 그 외의 다른 효소도 사용될 수 있다.
- [0017] 상기 용액으로 처리되는 동안의 온도는 0-15°C 사이일 수 있다. 낮은 온도가 섬유의 팽창을 증가시키는 것으로 입증되었다.
- [0018] 본 발명의 공정에 사용된 효소는 셀룰로오스 섬유를 분해하며 섬유의 활성화와 접근성을 증가시키고 이에 따라 마이크로피브릴화 셀룰로오스 생산을 증가시키는 셀룰라아제가 바람직하다.
- [0019] 셀룰로오스 섬유는 크라프트 펄프 섬유(kraft pulp fiber)인 것이 바람직하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 본 발명은 마이크로피브릴화 셀룰로오스(microfibrillated cellulose)를 개선되고 에너지 효율적인 방식으로 생산하기 위한 공정에 관한 것이다.
- [0021] 기계적으로 사전-처리한 후에, 효소 처리 단계를 수행하고 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액을 첨가하는 단계를 조합하면 섬유를 부드럽고 조절가능한 방식으로 팽창시키는 것이 가능하다고 입증되었다. 더구나, 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산하기 위해 상기 팽창된 섬유를 추가로 기계적으로 처리하는 단계가 수행될 수 있다는 사실도 입증되었다. 상기 단계에 의해, 우수하게 조절할 수 있으며 비용적으로 효율적인 방식으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)를 생산하는 것이 가능하다고 입증되었다.
- [0022] 효소 처리 단계 후에 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액을 첨가함으로써 섬유가 팽창되고 이러한 처리 단계에 의해 섬유의 팽창을 조절하는 것이 가능하다. 효소와 상기 화학물질을 사용하면, 예를 들어 농도를 약간 조정할 수 있게 되고 이러한 방식으로 섬유의 팽창 수준을 매우 정밀하게 제어하고 조절할 수 있게 된다. 이에 따라 섬유는 팽창되고 셀룰로오스 체인들 간의 수소 결합은 약해진다. 상기 처리 단계에 의해 수소 결합이 약해졌긴 했지만 그 외의 다른 경우 섬유는 그다지 작용받지 않는다(unaffected). 따라서, 섬유의 강도는 동일한 섬유 길이를 얻기 위하여 사용된 순전히 기계적 처리 단계 후에와 같이 감소되지 않는다.

- [0023] 효소는 섬유질의 제 1 층을 분해하여 이에 따라 섬유질의 접근성(accessibility)을 높이고 섬유 구조에 침투하여 피브릴 사이에 유입될 수 있다. 그러면, 섬유질의 제 1 층이 약해지기 때문에 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액이 훨씬 더 효율적으로 섬유 구조에 작용할 수 있을 것이다. 섬유질의 몇몇 부분들은 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액으로 처리하는 동안 분해될 것이다. 그 뒤 알칼리 메탈 하이드록사이드 함량이 줄어들 때 분해된 피브릴은 다시 고상(solid phase)으로 돌아갈 것이다. 피브릴이 다시 고상으로 돌아갈 때 피브릴은 글루(glue)로서 기능할 것이며(work) 따라서 섬유와 피브릴 간의 결합을 강화시킬 것이다. 이에 따라, 생산된 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 매우 우수한 필름 형성 성질(film forming property)을 가질 것이다.
- [0024] 셀룰로오스 섬유는 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액과 효소로 처리하기 전에 사전-처리된다. 이 섬유들은 효소 처리 단계 전에 섬유질 표면적을 증가시키며 이런 방식으로 효소 처리 단계의 작용을 개선하고 용이하게 하기 위하여 슈레딩가공하거나(shred) 또는 정제가공하는(refine) 것이 바람직하다. 상기 슈레딩가공 또는 정제가공은 총 중량으로 2-40% 사이의 농도로 수행될 수 있다. 하지만, 고농도, 바람직하게는 총 중량으로 15-40% 사이의 농도가 종종 바람직하다. 낮은 농도, 예를 들어 총 중량으로 2-6%의 농도 또는 중간 농도 예를 들어 총 중량으로 10-20%의 농도도 사용될 수 있다.
- [0025] 사전-처리 단계 동안 효소를 첨가하는 것도 가능하다. 자일라나아제(xylanase)와 같이 헤미셀룰로오스(hemicellulose)를 분해하는(break down) 효소를 사용하는 것이 바람직하지만 예를 들어 엔도글루카나아제(endoglucanase)와 같은 그 외의 다른 효소도 사용될 수 있다. 이러한 효소들은 사전-처리 단계를 향상시키고 기계적으로 처리된 부분이 확장되는 것을 줄여 이에 따라 섬유 강도와 필요한 에너지를 둘 다 줄일 수 있게 하기 위해 첨가될 수 있다.
- [0026] 정제가공 및 슈레딩가공 외에도, 섬유를 부드럽게 하고(soften) 그 다음 처리 단계 전에 섬유를 보다 활성적이고 반응적으로(reactive) 만들기 위하여, 비팅(beating), 증기 폭발(steam explosion), 디화이브레이션(defibrillation), 균질화(homogenization), 초음파 처리(untrasonic treatment), 건식 절삭(dry cutting)과 같은 그 외의 다른 기계적 사전-처리 단계 또는 그 외의 다른 공지되어 있는 기계적 섬유 처리 단계들도 사용될 수 있다.
- [0027] 사전-처리 단계 후에, 약 4-5%의 농도를 가진 슬러리 형태로 구성된 섬유에 효소가 첨가된다. 이 효소는 전체 반응 시간 동안 또는 처리 단계의 시작부에서 교반되는 동안 첨가된다. 효소 처리 단계를 사용하는 목적은 슬러리 내에 있는 마이크로피브릴 간의 수소 결합을 분리하여 섬유를 팽창할 수 있게 하기 위한 것이다. 효소는 섬유의 활성(activity)과 접근성(accessibility)을 증가시켜 용액을 사용하는 추후 처리를 향상시킨다.
- [0028] 사용되는 효소는 셀룰로오스 섬유를 분해하는 임의의 목재 퇴화 효소(wood degrading enzyme)일 수 있다. 셀룰라아제(cellulase)가 사용되는 것이 바람직하지만 그 외의 사용가능한 효소의 예로서 자일라나아제(xylanase)와 만나나아제(mannanase)가 있다. 상기 효소는 종종 효소 준비단계(enzymatic preparation)의 주 효소(main enzyme)보다는 그 외의 효소 활성의 작은 부분들을 포함할 수 있는 효소 준비단계에 있다. 효소로 처리하기 위해 사용되는 온도는 30-85°C 사이일 수 있다. 하지만, 효소로 처리하기 위해 사용되는 온도는 사용되는 효소 및 특정 효소에 대한 최적의 작업 온도에 좌우될 뿐만 아니라 시간과 pH와 같은 그 외의 다른 처리 변수들에 좌우된다. 셀룰라아제가 사용되는 경우, 처리 단계 동안의 온도는 약 50°C일 수 있다.
- [0029] 효소 처리 단계는 30분 내지 5시간 동안 지속될 수 있다. 필요한 시간은 처리된 셀룰로오스 섬유 및 효소의 활성에 좌우될 뿐만 아니라 효소 처리 단계의 pH 및 온도에 좌우된다. 효소의 활성은 10-1000 nkat/g 사이일 수 있다.
- [0030] 효소 처리 단계는 효소를 변성시키기(denaturate) 위하여 pH 또는 온도를 올림으로써 종료될 수 있다. 대안으로서, 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액이 처리된 섬유에 직접 첨가되면 효소를 개별적으로 변성시킬 필요가 없는데 이는 알칼리 메탈 하이드록사이드 용액의 pH가 효소 처리 단계를 종료시키기에 충분히 높기 때문이다. 효소로 처리하는 동안의 pH는 4-6 사이가 바람직하다.
- [0031] 그 뒤, 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액이 효소-처리된 섬유에 첨가되어 슬러리를 형성한다. 슬러리는 총 중량으로 1-7% 사이의 농도를 가지는 것이 바람직하다. 알칼리 메탈 하이드록사이드의 농도는 총 중량으로 4-18% 사이일 수 있으며 총 중량으로 5-9% 사이가 바람직하다. 용어 "총 중량으로(by total weight)"는 슬러리의 전체 무게 즉 펄프와 용액의 전체 무게를 의미한다.
- [0032] 용액은 아연 염(zinc salt)을 함유할 수 있다. 아연 염과 알칼리 메탈 하이드록사이드의 조합물은 섬유가 팽창될 때 매우 효율적인 것으로 입증되었다. 아연 염의 농도는 총 중량으로 0.1-2% 사이일 수 있으며 총 중량으로

0.5-1.3% 사이가 바람직하다.

- [0033] 용액이 알칼리 메탈 하이드록사이드와 아연 염 둘 모두를 함유하는 경우, 알칼리 메탈 하이드록사이드의 농도와 아연 염 농도는 서로에 대해 좌우된다. 예를 들어, 알칼리 메탈 하이드록사이드 농도가 높을 때에는 아연 염이 덜 필요해진다. 아연 염과 알칼리 메탈 하이드록사이드의 양은 아연 염과 알칼리 메탈 하이드록사이드의 미리 정해진 상한 범위 내부에 끊임없이(stepless manner) 조절되어야 하며 이에 따라 최적의 결과에 도달될 수 있다. 따라서 알칼리 메탈 하이드록사이드 농도와 아연 염 농도는 셀룰로오스 섬유 팽창 효율에 대해 서로에 대해 좌우된다.
- [0034] 용액을 사용하는 처리 단계 동안 온도는 0-15℃일 수 있다. 낮은 온도가 섬유의 팽창을 증가시키는 것으로 입증되었다. 하지만, 온도가 낮아지면 섬유의 분해가 증가되기 때문에 온도를 너무 많이 떨어뜨리지 않는 것이 중요하다. 섬유를 분해시키는 것이 바람직하지 않으며 섬유를 분해시키는 것이 아니라 섬유를 팽창시키기 위하여 온도 뿐만 아니라 그 외의 다른 변수들이 조절되어야 한다.
- [0035] 알칼리 메탈 하이드록사이드는 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide)인 것이 바람직하지만 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide)와 같은 그 외의 다른 알칼리 메탈 하이드록사이드 또는 포타슘 하이드록사이드와 소듐 하이드록사이드의 혼합물 또는 그 외의 알칼리 메탈 하이드록사이드도 사용될 수 있다. 아연 염은 징크 옥사이드(zinc oxide)가 바람직하지만 아연 클로라이드와 같은 그 외의 다른 아연 염 또는 상이한 아연 염들의 혼합물들도 사용될 수 있다.
- [0036] 아연 염과 알칼리 메탈 하이드록사이드 또는 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액으로 처리하는 동안의 pH는 13 이상인 것이 바람직하다. 알칼리 메탈 하이드록사이드를 포함하는 용액을 사용하는 섬유 처리 단계는 처리 단계 동안 슬러리가 혼합되는지 아닌지 여부에 따라 5분 내지 2시간 동안 지속될 수 있다.
- [0037] 용액을 사용하는 처리 단계가 종료될 때, 용액은 물 또는 애시드(acid)로 세척될 수 있다. 물 또는 애시드를 첨가하기 전에, 추후에 사용할 수 있는 분해된 셀룰로오스를 가진 부분을 제거하기 위해 낮은 농도의 소듐 하이드록사이드, 또는 또 다른 알칼리 메탈 하이드록사이드가 첨가될 수 있다.
- [0038] 알칼리 메탈 하이드록사이드 함량이 줄어들 때 분해된 피브릴 또는 입자들은 (앞에서 기술된 것과 같이) 다시 고상(solid state)으로 돌아갈 것이다. 이러한 분해된 피브릴 또는 입자들은 알칼리 메탈 하이드록사이드 함량이 줄어들 때 재생(regeneration)된다. 상기 알칼리 메탈 하이드록사이드 함량이 줄어드는 것은 물 혹은 애시드를 첨가함으로써 구현될 수 있거나 혹은 생산된 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 포함하는 생산된 슬러리는 예를 들어 보드 머신(board machine) 또는 종이의 습식 단부(wet end)에서 또 다른 펄프 슬러리와 혼합될 수 있다.
- [0039] 분해된 셀룰로오스는 분해된 셀룰로오스 재료와 나노입자들을 함유하는 깨끗하거나 또는 약간 혼탁한 용액이다. 하지만 소위 분해된 것으로 불리는 용액 내의 고상 형태의 입자들은 광학현미경 하에서 볼 수 없는 크기로 구성되어야 한다. 따라서, 분해된 부분은 나노 크기의 섬유를 함유하며 이에 따라 복원되고 사용되어야 한다.
- [0040] 본 발명에 따른 공정에 의해 수용된 고상 부분(solid part) 및 분해된 부분은 추가로 함께 또는 개별적으로 처리될 수 있다.
- [0041] 물 또는 애시드를 첨가하는 데 있어 한 단점은 섬유가 부분적으로 수축되려 하는 것으로서 이러한 수축 현상을 방지하는 것이 바람직하다. 이러한 수축 현상은 예를 들어 물 또는 애시드를 첨가하기 전에 섬유를 세동제거(defibrillating) 하거나 또는 물 또는 애시드를 첨가하기 전에 나노-셀룰로오스를 만드는 기계적 수단에 의해 방지될 수 있다. 또한 화학물질을 첨가해도 상기 수축 현상이 방지될 것이다. 상기 화학물질은 팽창된 섬유를 사용하는 것에 관해 선택된다. 예를 들어, 물 또는 애시드를 첨가하기 전에 섬유 구조를 동결(freeze)시키기 위해 CMC 또는 전분(starch) 또는 계면활성제(surfactant)를 첨가하거나 혹은 벤토나이트(bentonite) 또는 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 표면 활성 구성요소들이 기계적으로 방지된다.
- [0042] 이 후, 섬유는 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 형성하기 위해 기계적으로 처리된다. 이러한 처리 단계 동안의 온도와 시간은 앞서 수행된 처리 뿐만 아니라 처리된 섬유에 따라 가변되며 원하는 섬유 길이를 가진 섬유를 수용하기 위해 조절된다. 상기 기계적 처리 단계는 정제기(refiner), 디화이버레이터(defibrator), 비터(beater), 마찰 그라인더(friction grinder), (캐비트론 로터/스테이터 시스템과 같은) 하이 쉬어 화이버레이터(high shear fibrillator) 또는 그 외의 다른 공지되어 있는 기계적 섬유 처리 장치에 의해 수행될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 공정에 사용된 셀룰로오스 섬유는 크라프트 펄프(kraft pulp) 섬유가 바람직한데 즉 크라프트 공정(kraft process)에 따라 처리되는 것이 바람직하다. 크라프트 펄프 내에 있는 섬유들의 주 벽(primary

wall)이 종종 섬유가 팽창되는 것을 방지한다고 입증되었다. 따라서, 팽창 처리 단계 전에 주 벽을 제거할 필요가 있다. 섬유의 사전-처리를 향상시킴으로써 섬유의 주 벽이 제거될 수 있다. 따라서, 증가된 정제술, 바람직하게는 고농도의 정제술이 매우 효율적인 것으로 입증되었다. 또한, 효소 작용 헤미셀룰로오스가 정제가공과 조합하여, 바람직하게는 고농도의 정제가공과 조합하거나 또는 단독으로 사용될 수 있다. 섬유를 정제가공하기 전에 효소로 섬유를 처리하는 것이 가능하다. 하지만, 그 외의 다른 화학 펄프, 기계 펄프 또는 화학-기계 펄프도 사용될 수 있는데 한 예는 설파이트 펄프(sulphite pulp)이다. 또한 섬유는 표백되거나(bleached) 또는 표백되지 않을(unbleached) 수도 있지만 리그닌(lignin) 함유량이 줄어들며 섬유가 보다 용이하게 팽창되기 때문에 표백된 섬유가 바람직하다.

[0044] 셀룰로오스 섬유는 견목(hardwood) 및/또는 연목(softwood) 섬유일 수 있다. 설파이트 펄프(sulphite pulp)와 소나무 크라프트 펄프(pine kraft pulp)가 유칼립투스(eucalyptus)와 자작나무 크라프트 펄프(birch kraft pulp)와 비교하였을 때 본 발명에 따라 처리될 때 더 작은 분율(fraction)로 분해된다고 입증되었다. 따라서, 본 발명에 따른 공정으로 연목 섬유를 처리하는 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명에 따라 생산된 셀룰로오스 재료는 필름(film) 생산을 위해 사용될 수 있다. 본 명세서에 기술된 것과 같이 본 발명의 공정에 따라 연목 크라프트 펄프로부터 생산된 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)는 매우 우수한 필름 형성 성질을 구현하는 것으로 입증되었다.

[0046] 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)는 종종 나노셀룰로오스로서 언급된다. 수상(water phase)의 슬러리 내에 위치되고 분리된 마이크로피브릴과 표면 상에서 마이크로피브릴을 가지며 피브릴화된 섬유들이 마이크로피브릴화 셀룰로오스 정의에 포함된다.

[0047] 실시예

[0048] 자작나무 크라프트 펄프(birch kraft pulp)를:

[0049] - 20%의 펄프 농도로 5시간 동안 기계 슈레딩가공(mechanical shredding)하고;

[0050] - 250nkat/g에서 pH 5로 50°C로 3시간 동안 셀룰로오스로 효소 처리하였다.

[0051] 그 뒤, 상기 펄프를 펄프 팽창 기능(expanding ability)을 조사하기 위해 중간 건조(intermediate drying) 없이 10°C에서 9중량%의 NaOH를 가하였다. 10°C에서 NaOH에 습식 펄프(농도 20%)를 첨가하였으며, 이 혼합물의 최종 함량은 5중량%의 펄프와 9중량%의 NaOH였다. 이 혼합물을 15분 동안 1000rpm으로 교반시킨 뒤, 동일한 온도에서 1시간 45분 동안 안정된 상태로 두었다. 그 뒤, 이 샘플을 광학현미경 하에서 검사하여 수용성 셀룰로오스 부분을 측정하였다.

[0052] 4%의 NaOH를 첨가하여 상기 팽창된 샘플을 정제시키고 이 혼합물을 원심분리시켜 깨끗하고/약간 혼탁한 상청액(supernatant)으로 분리시켰다. 상기 상청액을 10%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리하여 분해된 셀룰로오스를 침전시켰다(precipitated). 그 뒤, 정제가공된 미분해 부분과 응결된 분해 부분을 투석에서(in dialysis) 물로 추가로 세척하였다. 결론적으로, 42%의 섬유를 분해시켰다.

[0053] 그 후, 미분해 부분과 침전된 분해 부분을 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산하기 위하여 10분 동안 약 1.5%의 농도로 높은 전단 혼합시켰다(high shear mixing).

[0054] 이 실시예에서 기술된 것과 같이 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산할 때의 전체 에너지 소모량은 약 0.3MWh/t였다.

[0055] 종래 기술의 연구에 따르면, 기계적 처리 단계의 도움으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 생산량은 종래 기술 연구에 따라 약 2-3 MWh/t이다.

[0056] 이에 따라, 에너지 소모량이 매우 줄어들었다.