(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0064288
(43) 공개일자 2022년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/048 (2020.01) *B29C 48/08* (2019.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/048 (2022.01)
B29C 48/08 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2021-0097043
(22) 출원일자 2021년07월23일
심사청구일자 2021년07월23일
(30) 우선권주장
1020200149833 2020년11월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
에코밴스 주식회사
경기도 수원시 장안구 정자로 102 (정자동)
(72) 발명자
김경연
경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)
김형모
경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

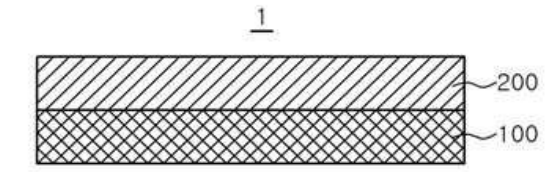
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **생분해성 적층 필름 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

구현예는 생분해성, 내구성, 배리어 특성을 모두 향상시킬 수 있는 생분해성 적층 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 적층 필름은 생분해성 수지 조성물로부터 형성된 기재층 및 상기 기재층의 적어도 일면에 위치하고 코팅 조성물로부터 형성된 배리어층을 포함하며, 상기 배리어층이 나노 셀룰로오스를 포함함으로써, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성을 저하시키지 않으면서, 산소투과도 및 수분투과도와 같은 배리어 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 구현예에 따른 생분해성 적층 필름은 배리어 특성이 중요한 냉장 및 냉동식품의 포장재, 전자재료용 포장재, 의료용 수액백 등 보다 다양한 분야에 적용되어 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 1/02 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)
C08L 67/04 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)
(72) 발명자
김성동
경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)
김훈
경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

생분해성 수지 조성물로부터 형성된 기재층; 및

상기 기재층의 적어도 일면에 위치하고, 코팅 조성물로부터 형성된 배리어층을 포함하고,

상기 코팅 조성물이 나노 셀룰로오스를 포함하는, 생분해성 적층 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 나노 셀룰로오스가 셀룰로오스 나노크리스탈, 셀룰로오스 나노파이버 및 마이크로피브릴화 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경이 1 ㎛ 이하이고, 평균 길이가 0.1 ㎛ 이상이고,

상기 코팅 조성물 총 중량을 기준으로 상기 나노 셀룰로오스를 0.05 중량% 내지 10 중량%로 포함하는, 생분해성 적층 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 초음파 전처리, 교반 전처리 및 소수화 전처리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 전처리된, 생분해성 적층 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 조성물의 평균 입도가 100 nm 이상이고, 입도 편차가 30% 이하이고,

상기 코팅 조성물의 하기 식 1에 따른 광투과율의 변화율이 30% 미만인, 생분해성 적층 필름:

[식 1]

$$\text{광투과율의 변화율}(\%) = \frac{|\ LT1 - LT2\ |}{LT1} \times 100$$

상기 식 1에서,

LT1은 상기 코팅 조성물을 30℃의 온도 및 850 nm의 파장 조건에서 측정한 1차 광투과율(%)이고,

LT2는 상기 조건에서 12시간 후에 측정한 2차 광투과율(%)이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물이 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌숙시네이트 테레프탈레이트(PBST), 폴리부틸렌숙시네이트 아디페이트 (PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트(PBA) 및 폴리카프로락톤(PCL)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수지를 포함하는, 생분해성 적층 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물이 평균 길이가 0.1 ㎛ 미만인 미세 입자를 포함하고,

상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 상기 미세 입자를 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함하는, 생분해성 적층 필름.

청구항 7

제 1항에 있어서,

KS M3100-1에 따른 생분해도가 90% 이상이고,

인장강도가 30 MPa 이상이고,

인열강도가 300 N/cm 내지 1,000 N/cm이고,

산소투과도가 130 cc/m^2.day.atm 이하이고,

수분투과도가 200 cc/m^2.day.atm 이하인, 생분해성 적층 필름.

청구항 8

생분해성 수지 조성물로 기재층을 제조하는 단계; 및

상기 기재층의 적어도 일면에 코팅 조성물로 배리어층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 코팅 조성물이 나노 셀룰로오스를 포함하는, 생분해성 적층 필름의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 기재층을 제조하는 단계가,

디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 생분해성 수지 조성물을 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 제조하는 단계; 및

상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 중합체를 제조하는 단계를 포함하는, 생분해성 적층 필름의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 예비 중합체를 제조하는 단계가,

상기 디올 성분 및 제 1 디카르복실산을 190 ℃ 내지 260℃에서 1차 에스테르화 반응시키는 단계; 및

상기 1차 에스테르화 반응 생성물에 상기 디올 성분 및 상기 제 2 디카르복실산을 투입하여 160℃ 내지 240℃에서 2차 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 제 1 디카르복실산이 테레프탈산, 디메틸테레프탈산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 제 2 디카르복실산이 아디프산, 숙신산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 생분해성 적층 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 구현예는 생분해성 적층 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 환경 문제에 대한 우려가 증가함에 따라 다양한 생활 용품, 특히 일회용 제품의 처리에 대한 해결 방안이 요구되고 있다. 구체적으로, 고분자 재료는 저렴하면서 가공성 등의 특성이 우수하여 필름, 섬유, 포장재, 병, 용기 등과 같은 다양한 제품들을 제조하는데 널리 이용되고 있으나, 사용된 제품의 수명이 다하여 소각 처리시 유해한 물질이 배출되고, 자연적으로 완전히 분해되기 위해서는 종류에 따라 수백 년이 걸리는 단점을 가지고 있다.

[0003] 이러한 고분자의 한계를 극복하기 위하여 훨씬 빠른 시간 내에 분해되는 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생분해성 고분자로서 폴리유산(poly lactic acid, PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(polybutyleneadipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylene succinate, PBS)등이 사용되고 있으나, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성이 좋지 않아 그 사용 용도가 제한적이며, 특히 배리어 특성이 낮아 포장재로 적용하기 어려웠다.

[0004] 이러한 물성적인 한계를 극복하고자 생분해성 고분자들을 블렌딩하거나 충격 강도 향상제 및 사슬 연장제와 같은 첨가제가 사용되고 있으나, 이를 통한 물성 향상의 정도가 크지 않고, 이러한 첨가제들은 생분해가 되지 않는 것은 물론, 이를 이용해서 제조된 제품들의 투명성 등을 저하시킬 수도 있다. 또한, 생분해성 필름의 일면을 폴리염화비닐리덴(PVDC)나 에틸렌비닐알코올(EVOH)로 코팅하여 배리어 특성을 향상시키는 방법도 있으나, PVDC는 환경호르몬 이슈가 있으며, EVOH는 생분해성이 매우 낮고 피시아이(fish eye)와 같은 결함을 발생시킬 수 있다. 따라서, 생분해성, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성, 투명성 등을 저하시키지 않으면서 배리어 특성이 모두 우수하여 보다 다양한 분야에 적용할 수 있는 생분해성 고분자의 연구가 필요한 실정이다.

[0005] 일례로, 한국 공개특허 제2012-0103158호는 PLA, PBS 등을 포함하는 조성물에 폴리프로필렌 카르보네이트(polypropylene carbonate, PPC)를 혼합하여 내구성을 향상시킨 생분해성 플라스틱 조성물을 개시하고 있으나, 이러한 블렌딩을 통한 방법은 내구성 등을 향상시키는데 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2012-0103158호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 구현예는 생분해성이나 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성을 저하시키지 않으면서, 가공성 및 생산성이 우수하고, 특히 배리어 특성이 뛰어난 생분해성 적층 필름 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예에 따른 생분해성 적층 필름은 생분해성 수지 조성물로부터 형성된 기재층; 및 상기 기재층의 적어도 일면에 위치하고, 코팅 조성물로부터 형성된 배리어층을 포함하고, 상기 코팅 조성물이 나노 셀룰로오스를 포함한다.

[0009] 다른 구현예에 따른 생분해성 적층 필름의 제조 방법은 생분해성 수지 조성물로 기재층을 제조하는 단계; 및 상기 기재층의 적어도 일면에 코팅 조성물로 배리어층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 코팅 조성물이 나노 셀룰로오스를 포함한다.

발명의 효과

[0010] 구현예에 따른 생분해성 적층 필름은 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물로부터 형성된 배리어층을 기재층의 적어도 일면에 포함함으로써, 생분해성, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성, 및 산소투과도 및 수분투과도와 같은 배리어 특성이 모두 우수하다. 따라서, 상기 생분해성 적층 필름은 배리어 특성이 중요한 냉장 및 냉동식품의 포장재, 전자재료용 포장재, 의료용 수액백 등 보다 다양한 분야에 적용되어 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

[0011] 나아가, 상기 기재층은 평균 길이가 0.1 ㎛ 미만인 미세 입자를 포함하는 생분해성 수지 조성물로부터 형성됨으

로써, 상기 생분해성 적층 필름의 생분해성, 내구성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 일 구현예에 따른 생분해성 적층 필름을 나타낸 것이다.

도 2는 다른 구현예에 따른 생분해성 적층 필름을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 구현예를 통해 발명을 상세하게 설명한다. 구현예는 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0014] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0015] 또한, 본 명세서에 기재된 구성요소의 물성 값, 치수 등을 나타내는 모든 수치 범위는 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[0016] 본 명세서에서 제 1, 제 2, 1차, 2차 등의 용어는 다양한 구성요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성요소들은 상기 용어에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0018] **생분해성 적층 필름**

[0019] 일 구현예에 따른 생분해성 적층 필름은 생분해성 수지 조성물로부터 형성된 기재층; 및 상기 기재층의 적어도 일면에 위치하고, 코팅 조성물로부터 형성된 배리어층을 포함하고, 상기 코팅 조성물이 나노 셀룰로오스를 포함한다.

[0020] 도 1은 일 구현예에 따른 생분해성 적층 필름을 나타낸 것이고, 도 2는 다른 구현예에 따른 생분해성 적층 필름을 나타낸 것이다.

[0021] 구체적으로, 도 1은 기재층(100)의 일면에 배리어층(200)이 형성된 생분해성 적층 필름(1)을 예시하고 있고, 도 2는 기재층(100)의 양면에 배리어층(200)이 형성된 생분해성 적층 필름(1)을 예시하고 있다.

[0022] 도 1 및 도 2에서 보는 바와 같이, 상기 생분해성 적층 필름은 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물로부터 형성된 배리어층을 기재층의 일면 또는 양면에 포함함으로써, 생분해성, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성, 및 산소투과도 및 수분투과도와 같은 배리어(barrier) 특성이 모두 우수하다. 특히, 상기 생분해성 적층 필름은 배리어 특성이 중요한 냉장 및 냉동식품의 포장재, 전자재료용 포장재, 의료용 수액백 등에 적용시 제품의 보관 및 운송시 변질 또는 손상되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 생분해성 적층 필름의 인장강도는 30 MPa 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 적층 필름의 인장강도는 30 MPa 이상, 31 MPa 이상 또는 33 MPa 이상일 수 있고, 30 MPa 내지 70 MPa, 30 MPa 내지 60 MPa, 31 MPa 내지 55 MPa, 31 MPa 내지 50 MPa, 33 MPa 내지 48 MPa, 41 MPa 내지 48 MPa 또는 41 MPa 내지 48 MPa일 수 있다.

[0024] 또한, 상기 생분해성 적층 필름의 인열강도는 300 N/cm 내지 1,000 N/cm일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 적층 필름의 인열강도는 300 N/cm 내지 1,000 N/cm, 330 N/cm 내지 900 N/cm, 350 N/cm 내지 850 N/cm, 350 N/cm 내지 790 N/cm, 600 N/cm 내지 850 N/cm, 600 N/cm 내지 790 N/cm, 650 N/cm 내지 850 N/cm, 650 N/cm 내지 790 N/cm, 700 N/cm 내지 850 N/cm 또는 700 N/cm 내지 790 N/cm일 수 있다.

[0025] 상기 생분해성 적층 필름의 산소투과도는 130 $cc/m^2.day.atm$ 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 적층 필름의 산소투과도는 130 $cc/m^2.day.atm$ 이하, 115 $cc/m^2.day.atm$ 이하, 100 $cc/m^2.day.atm$ 이하, 85 $cc/m^2.day.atm$ 이하 또는 65 $cc/m^2.day.atm$ 이하일 수 있고, 1 $cc/m^2.day.atm$ 내지 130 $cc/m^2.day.atm$, 5 $cc/m^2.day.atm$ 내지 115 $cc/m^2.day.atm$, 10 $cc/m^2.day.atm$ 내지 110 $cc/m^2.day.atm$, 15 $cc/m^2.day.atm$ 내지 85 $cc/m^2.day.atm$, 15 $cc/m^2.day.atm$ 내지 80 $cc/m^2.day.atm$, 15 $cc/m^2.day.atm$ 내지 65 $cc/m^2.day.atm$, 18

cc/m^2.day.atm 내지 65 cc/m^2.day.atm, 15 cc/m^2.day.atm 내지 30 cc/m^2.day.atm, 15 cc/m^2.day.atm 내지 25 cc/m^2.day.atm, 35 cc/m^2.day.atm 내지 80 cc/m^2.day.atm, 35 cc/m^2.day.atm 내지 65 cc/m^2.day.atm 또는 40 cc/m^2.day.atm 내지 65 cc/m^2.day.atm일 수 있다.

[0026] 또한, 생분해성 적층 필름의 수분투과도는 200 cc/m^2.day.atm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 적층 필름의 수분투과도는 200 cc/m^2.day.atm 이하, 175 cc/m^2.day.atm 이하, 150 cc/m^2.day.atm 이하, 115 cc/m^2.day.atm 이하, 100 cc/m^2.day.atm 이하 또는 99 cc/m^2.day.atm 이하일 수 있고, 15 cc/m^2.day.atm 내지 200 cc/m^2.day.atm, 35 cc/m^2.day.atm 내지 180 cc/m^2.day.atm, 55 cc/m^2.day.atm 내지 155 cc/m^2.day.atm, 60 cc/m^2.day.atm 내지 120 cc/m^2.day.atm, 65 cc/m^2.day.atm 내지 100 cc/m^2.day.atm, 75 cc/m^2.day.atm 내지 100 cc/m^2.day.atm, 80 cc/m^2.day.atm 내지 100 cc/m^2.day.atm, 70 cc/m^2.day.atm 내지 85 cc/m^2.day.atm, 85 cc/m^2.day.atm 내지 100 cc/m^2.day.atm, 90 cc/m^2.day.atm 내지 99 cc/m^2.day.atm 또는 95 cc/m^2.day.atm 내지 99 cc/m^2.day.atm일 수 있다.

[0027] 생분해성 적층 필름의 산소투과도 및 수분투과도가 상기 범위를 만족함으로써, 우수한 배리어 특성을 가질 수 있다.

[0028] 상기 생분해성 적층 필름의 KS M3100-1에 따른 생분해도는 90% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 적층 필름의 KS M3100-1에 따른 생분해도는 90% 이상, 91% 이상 또는 92% 이상일 수 있다.

[0029] 구체적으로, KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량을 측정하여 상기 생분해성 적층 필름의 생분해도를 측정할 수 있다. 예를 들어, 퇴비 공장에서 제조된 퇴비만 있는 접종원용기를 준비하고, 상기 퇴비에 상기 퇴비의 건조 중량의 5 중량%로 필름을 투입한 시험용기를 준비한다. 그리고, 온도 58±2℃, 함수율 50% 및 산소 농도 6% 이상의 조건에서 180일 동안 배양하며, 각 용기에서 발생하는 이산화탄소를 포집하고, 이를 페놀프탈레인 수용액으로 적정함으로써 각 용기에서 발생하는 이산화탄소 발생량을 측정하여, 하기 식 B에 따라 생분해도를 계산할 수 있다.

[0030] [식 B]

[0031]
$$\text{생분해도(\%)} = \frac{(\text{시험용기에서의 } CO_2 \text{ 발생량}) - (\text{접종원용기에서의 } CO_2 \text{ 발생량})}{(\text{시험용기에서의 이론적인 } CO_2 \text{ 발생량})} \times 100$$

[0033] **배리어층**

[0034] 먼저, 상기 생분해성 적층 필름은 상기 기재층의 적어도 일면에 위치하는 배리어층을 포함하고, 상기 배리어층은 코팅 조성물로부터 형성되며, 상기 코팅 조성물은 나노 셀룰로오스를 포함한다.

[0035] 구체적으로, 상기 생분해성 적층 필름은 구현예에 따른 배리어층을 포함함으로써, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성과 산소투과도 및 수분투과도와 같은 배리어 특성이 모두 우수하다. 따라서, 배리어 특성이 요구되는 냉장 및 냉동식품의 포장재, 전자재료용 포장재, 의료용 수액백 등 보다 다양한 분야에 용이하게 적용될 수 있다.

[0036] 또한, 상기 배리어층은 나노 셀룰로오스를 포함함으로써, 우수한 생분해성을 가지면서 배리어 특성을 극대화시킬 수 있으므로, 상기 생분해성 적층 필름이 배리어층을 포함하더라도 생분해성이 저하되지 않는다.

[0037] 구체적으로, 생분해성 수지 조성물로부터 형성되는 기재층의 적어도 일면에 배리어층이 형성된 종래의 필름의 경우, 배리어층을 포함함으로써 배리어 특성은 향상될 수 있으나, 생분해성이 저해될 수 있는 문제가 있다. 그러나, 구현예에 따른 생분해성 적층 필름은 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물로 형성된 배리어층을 포함함으로써, 생분해성이 저하되지 않으면서 우수한 배리어 특성을 갖는다. 특히, 상기 기재층이 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 경우, 생분해성 및 배리어 특성의 향상을 극대화할 수 있다.

[0038] 상기 배리어층의 두께는 20 nm 내지 10 ㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 배리어층의 두께는 20 nm 내지 10 ㎛, 55 nm 내지 8 ㎛, 70 nm 내지 5 ㎛, 80 nm 내지 4 ㎛, 85 nm 내지 3 ㎛, 95 nm 내지 2.5 ㎛, 1 ㎛ 내지 3 ㎛

또는 1 ㎛ 내지 2.5 ㎛일 수 있다. 배리어층의 두께가 상기 범위를 만족함으로써, 배리어 특성 및 생산성을 더욱 향상시킬 수 있다. 배리어층의 두께가 상기 범위보다 얇으면 충분한 배리어 특성을 갖추기 어렵고, 상기 범위보다 두꺼우면 공정비용이 높아지며 생산성이 낮다.

[0040] 코팅 조성물

[0041] 상기 배리어층은 코팅 조성물로 제조되며, 상기 코팅 조성물은 나노 셀룰로오스(nano cellulose)를 포함한다.

[0042] 구체적으로, 상기 코팅 조성물은 나노 셀룰로오스 및 용매를 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로 나노 셀룰로오스를 용매에 분산시킨 것일 수 있으며, 상기 용매는 물 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물은 나노 셀룰로오스를 물 또는 알코올인 용매에 분산시킨 것일 수 있고, 나노 셀룰로오스를 물 및 알코올의 혼합물인 용매에 분산시킨 것이거나, 나노 셀룰로오스를 1차로 물에 분산시킨 후, 이를 알코올에 2차 분산시킨 것일 수 있다.

[0043] 상기 용매로서 물 및 알코올이 모두 사용되는 경우, 상기 물과 상기 알코올의 중량비는 80 : 20 이상 내지 50 : 50 미만 또는 65 내지 35 이상 내지 50 : 50 미만일 수 있다. 물 및 알코올의 중량비가 상기 범위를 만족하지 않는 경우, 구체적으로 상기 알코올의 함량이 상기 물보다 많아서 나노 셀룰로오스가 물이 아닌 알코올에 먼저 분산되는 경우, 분산성이 저하되어 코팅 조성물에 침전이 발생할 수 있으므로, 생분해성, 기계적 물성 및 배리어 특성이 저하될 수 있다.

[0044] 또한, 상기 코팅 조성물은 실란계 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물은 트리메틸트리메톡시실란, 테트라메톡시실란, 디메톡시디메틸실란, 트리메톡시페닐실란 및 3-메틸아크릴옥시프로필 트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 실란계 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0045] 먼저, 상기 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC), 셀룰로오스 나노파이버(CNF) 및 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 비교적 장섬유인 셀룰로오스 나노파이버가 배리어 특성을 향상시킬 수 있는 밀도 높은 배리어층을 형성하기에 유리하다는 점에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 예를 들어, 상기 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC), 셀룰로오스 나노파이버(CNF), 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC), 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 부틸 셀룰로오스, 펜틸 셀룰로오스, 헥실 셀룰로오스 및 사이클로헥실 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0047] 또한, 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 1 ㎛ 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 1 ㎛ 이하, 650 nm 이하, 300 nm이하, 150 nm이하 또는 100 nm 이하일 수 있고, 1 nm 내지 1 ㎛, 10 nm 내지 850 nm, 25 nm 내지 600 nm, 40 nm 내지 450 nm, 45 nm 내지 250 nm, 45 nm 내지 150 nm, 45 nm 내지 120 nm 또는 50 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0048] 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 0.1 ㎛ 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 0.1 ㎛ 이상, 0.2 ㎛ 이상, 1 ㎛ 이상, 2.5 ㎛ 이상, 3 ㎛ 이상 또는 5 ㎛ 이상일 수 있고, 0.1 ㎛ 내지 15 ㎛, 0.2 ㎛ 내지 10 ㎛, 0.2 ㎛ 내지 8 ㎛, 1 ㎛ 내지 6 ㎛, 2 ㎛ 내지 5 ㎛ 또는 3 ㎛ 내지 5 ㎛일 수 있다.

[0049] 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이 및 평균 직경이 각각 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성 및 기계적 물성을 저하시키지 않으면서 배리어 특성, 특히 산소투과도 및 수분투과도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이 및 평균 직경이 하기 미세 입자의 평균 길이 및 평균 직경에 비하여 긴 경우, 배리어 특성 향상 면에서 더욱 바람직할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 상기 코팅 조성물 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물은 용매에 0.05 중량% 내지 10 중량%로 나노 셀룰로오스를 분산시킨 것일 수 있으며, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 상기 코팅 조성물 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 10 중량%, 0.1 중량% 내지 8 중량%, 0.5 내지 6 중량%, 0.7 중량% 내지 5 중량% 또는 1 중량% 내지 4 중량%일 수 있다. 나노 셀룰로오스의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성 및 기계적 물성을 저하시키지 않으면서 배리어 특성, 특히 산소투과도 및 수분투과도를 향상시킬 수 있다.

[0051] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 코팅 조성물은 초음파 전처리, 교반 전처리 및 소수화 전처리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 전처리된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 배리어층이 전처리된 코팅 조성물로 형성됨으로써, 생분해성 및 기계적 물성을 저하시키지 않으면서 배리어 특성, 특히 산소투과도 및 수분투과도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0052] 상기 초음파 전처리는 30,000 J 이하의 에너지량으로 30분 미만 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 초음파 전처리는 30,000 J 이하, 15,000 J 이하, 10,000 J 이하, 8,000 J 이하, 5,000 J 이하 또는 3,000 J 이하의 에너지량으로 30분 미만, 25분 이하, 13분 이하, 6분 이하, 3분 이하 또는 2분 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 초음파 전처리의 에너지량 및 수행 시간이 상기 범위를 만족함으로써, 초음파 전처리의 효과, 즉 분산성의 향상을 극대화할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 교반 전처리는 15,000 rpm 이하에서 1분 내지 90분 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 교반 전처리는 교반기(agitator) 또는 균질기(homogenizer)를 이용하여 수행될 수 있고, 15,000 rpm 이하, 12,000 rpm 이하, 10,000 rpm 이하, 5,000 rpm 이하, 3,000 rpm 이하 또는 2,000 rpm 이하에서 1분 내지 90분, 2분 내지 60분, 3분 내지 45분, 4분 내지 35분 또는 5분 내지 30분 동안 수행될 수 있다.

[0054] 상기 소수화 전처리는 아세틸화, 실란화, 가교화, 불소화, AKD(Alkyl Ketene Dimer) 첨가 및 ASA(alkyl succinic anhydride) 첨가로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

[0055] 구체적으로, 상기 소수화 처리 방법을 통해 상기 나노 셀룰로오스의 수산기의 일부를 수분과 친화력이 떨어지는 소수기로 치환함으로써, 산소투과도 및 수분투과도 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 실란화는 트리메틸트리메톡시실란, 테트라메톡시실란, 디메톡시디메틸실란, 트리메톡시페닐실란, 3-메틸아크릴옥시프로필트리메톡시실란 또는 티타늄부톡사이드를 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 상기 코팅 조성물의 평균 입도는 100 nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물의 평균 입도는 100 nm 이상, 1,000 nm 이상 또는 1,500 nm 이상일 수 있고, 10,000 nm 이하, 7,000 nm 이하, 4,500 nm 이하 또는 2,600 nm 이하일 수 있으며, 100 nm 내지 10,000 nm, 1,000 nm 내지 6,000 nm, 1,500 nm 내지 5,000 nm, 100 nm 내지 3,000 nm, 150 nm 내지 2,500 nm, 1,500 nm 내지 3,000 nm일 수 있다.

[0057] 또한, 상기 코팅 조성물의 입도 편차는 30% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물의 입도 편차는 30% 이하, 28% 이하, 25% 이하, 15% 이하 또는 10% 이하일 수 있다.

[0058] 생분해성 및 기계적 물성을 저하시키지 않으면서 배리어 특성, 특히 산소투과도 및 수분투과도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0059] 상기 코팅 조성물의 평균 입도 및 입도 편차는 Zetasizer Nano ZS(제조사: Marven)를 이용하여 25℃의 온도 및 175° 의 측정앵글각도에서 동적 광산란(DLS)의 원리를 통해 측정될 수 있다.

[0060] 또한, 상기 코팅 조성물의 하기 식 1에 따른 광투과율의 변화율은 30% 미만일 수 있다.

[0061] [식 1]

[0062] $$\text{광투과율의 변화율(\%)} = \frac{|\ LT1 - LT2\ |}{LT1} \times 100$$

[0063] 상기 식 1에서,

[0064] LT1은 상기 코팅 조성물을 30℃의 온도 및 850 nm의 파장 조건에서 측정한 1차 광투과율(%)이고, LT2는 상기 조건에서 12시간 후에 측정한 2차 광투과율(%)이다.

[0065] 일반적인 천연 물질 나노 셀룰로오스는 겔(gel) 상태로 제조되거나, 보관 및 운송이 용이하도록 부피를 감소시키기 위해 동결 건조하여 건조 분말(dry powder)의 형태로 제조되는데, 이러한 제조 과정에서 응집이 일어나 단일 입자가 아닌 응집된 2차 입자로 존재하게 된다. 따라서, 이러한 겔 또는 건조 분말 형태의 나노 셀룰로오스를 사용하는 경우, 생분해성은 향상시킬 수 있더라도, 분산성이 좋지 않아 기계적 물성이 매우 낮은 문제가 있다.

[0066] 그러나, 구현예에 따른 코팅 조성물은 상기 전술한 바와 같은 특성을 갖는 나노 셀룰로오스를 특정 함량으로 포함함으로써, 분산성, 특히 상기 식 1에 따른 광투과율의 변화율이 우수하다. 따라서, 구현예에 따른 생분해성

적층 필름은 상기 코팅 조성물로 형성된 배리어층을 포함함으로써, 분산성, 분산 안정성, 투명성 및 배리어 특성이 모두 우수하다.

[0067] 상기 광투과율의 변화율은 터비스캔(제조사: Formulaction)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 터비스캔은 일정한 온도 조건 하에서 시간에 따른 분산 안정성의 변화를 시료 전체 높이에 대해 측정하는 장치로서, 분산 안정성에 대한 정량적인 분석 결과를 얻을 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 터비스캔을 이용하여 시료 전체의 높이에 대해 특정 파장의 광원을 조사하여 시료의 입자에 부딪혀 산란되는 양 및 시료 입자를 투과하는 양을 측정할 수 있다.

[0068] 상기 1차 광투과율(LT1) 상기 2차 광투과율(LT2)은 상기 코팅 조성물을 용기에 넣고, 이의 전체 높이에 대한 광투과율을 측정하여 얻을 수 있다. 구체적으로, 상기 광투과율(LT1 및 LT2)은 상기 코팅 조성물의 전체 높이에 대해 상부층에서 측정한 것일 수 있다. 시료의 분산성 및 분산 안정성이 낮을수록 무거운 입자가 아래로 가라앉아 침전되면서 상부층의 광투과율은 상승하게 된다. 따라서, 광투과율의 변화율이 클수록 분산성 및 분산 안정성이 낮다. 이때, 상기 상부층은 시료 전체 높이에 있어서, 상단으로부터 1/3인 위치까지의 부분을 의미한다.

[0069] 구체적으로, 상기 코팅 조성물에 대하여, 30℃의 온도 및 850 nm의 파장 조건에서 1차 광투과율(LT1)을 측정하고, 상기 조건에서 12시간이 경과한 후에 광투과율(LT2)을 측정하며, 상기 식 1과 같이 상기 LT1에 대한 상기 LT1과 상기 LT2의 차의 절대값의 비율을 광투과율의 변화율로 계산하였다. 더욱 구체적으로, 상기 광투과율의 변화율은 상기 식 1에 따라 계산될 수 있으며, 30℃의 온도 및 850 nm의 파장에서 측정한 초기 광투과율(LT1)에 대하여 상기 LT1 및 상기 조건에서 12시간 후에 측정한 광투과율(LT2)의 차의 절대값의 비율을 의미한다.

[0070] 상기 코팅 조성물의 상기 식 1에 따른 광투과율의 변화율은 30% 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 식 1에 따른 광투과율의 변화율은 30% 미만, 29% 이하 또는 25% 이하일 수 있고, 1% 이상 내지 30% 미만, 3% 내지 29%, 5% 내지 29%, 5% 내지 25%, 8% 내지 29%, 8% 내지 15% 또는 9% 내지 10%일 수 있다. 식 1에 따른 광투과율의 변화율이 상기 범위를 만족함으로써, 분산성, 분산 안정성, 투명성 및 배리어 특성을 모두 향상시킬 수 있다.

[0071] 구체적으로, 상기 1차 광투과율(LT1)은 3% 내지 35%, 3% 내지 30%, 3% 내지 28%, 7% 내지 28%, 9% 내지 33%, 9% 내지 30%, 10% 내지 33% 또는 10% 내지 28%일 수 있고, 상기 2차 광투과율(LT2)은 5% 내지 40%, 7% 내지 33%, 9% 내지 40%, 9% 내지 35%, 10% 내지 32%, 11% 내지 34% 또는 11% 내지 31%일 수 있다.

[0073] **기재층**

[0074] 상기 기재층은 생분해성 수지 조성물로부터 형성된다.

[0075] 상기 기재층의 두께는 5 ㎛ 내지 200 ㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 기재층의 두께는 5 ㎛ 내지 200 ㎛, 10 ㎛ 내지 150 ㎛, 15 ㎛ 내지 130 ㎛, 20 ㎛ 내지 180 ㎛, 20 ㎛ 내지 130 ㎛, 25 ㎛ 내지 145 ㎛, 25 ㎛ 내지 120 ㎛, 25 ㎛ 내지 80 ㎛ 또는 25 ㎛ 내지 60 ㎛일 수 있다.

[0077] 생분해성 수지 조성물

[0078] 일 구현예에 따르면, 상기 생분해성 수지 조성물은 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌숙시네이트 테레프탈레이트(PBST), 폴리부틸렌숙시네이트 아디페이트 (PBSA), 폴리부틸렌아디페이트(PBA) 및 폴리카프로락톤(PCL)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 상기 수지의 순도는 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 99% 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 생분해성 수지 조성물은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이의 유도체를 포함하는 디올 성분, 및 테레프탈산, 디메틸테레프탈산, 아디프산, 숙신산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 디카르복실산 성분을 포함할 수 있다.

[0080] 구체적으로, 상기 디올 성분은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이의 유도체를 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로, 상기 디올 성분은 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 상기 디올 성분이 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체를 포함하는 경우, 특히 상기 디올 성분이 1,4-부탄디올로만 구성되는 경우, 생분해성, 및 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성이나 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서 더욱 유리할 수 있다.

[0081] 또한, 상기 생분해성 수지 조성물은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이의 유도체를 디올 성분 총 몰수를 기준으로 95 몰% 이상으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 수지 조성물은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이의 유도체를 디올 성분 총 몰수를 기준으로 95 몰% 이상, 97 몰% 이상, 98 몰% 이상, 99 몰% 이상 또는 100 몰%로 포함할 수 있다.

[0082] 필요에 따라, 상기 디올 성분은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이의 유도체인 제 1 디올과 상이한 제 2 디올을 추가로 포함할 수 있다.

[0083] 구체적으로, 상기 제 2 디올은 1,2-프로판디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 1,4-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,3-헥산디올, 2,4-헥산디올, 2,5-헥산디올, 2,6-헥산디올, 3,4-헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0084] 예를 들어, 상기 생분해성 수지 조성물은 상기 디올 성분 총 몰수를 기준으로 5 몰% 이하, 3 몰% 이하, 2 몰% 이하 또는 1 몰% 이하의 제 2 디올을 추가로 포함할 수 있다.

[0085] 또한, 상기 디카르복실산 성분은 테레프탈산, 디메틸테레프탈산, 아디프산, 숙신산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0086] 예를 들어, 상기 생분해성 수지 조성물은 테레프탈산, 디메틸테레프탈산, 아디프산, 숙신산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 50 몰% 이상, 75 몰% 이상, 90 몰% 이상, 95 몰% 이상 또는 100 몰%로 포함할 수 있고, 50 몰% 내지 100 몰%, 75 몰% 내지 100%, 90 몰% 내지 100 몰%, 95 몰% 내지 100 몰%, 50 몰% 내지 85 몰%, 50 몰% 내지 60 몰%, 70 몰% 내지 65 몰% 또는 80 몰% 내지 90 몰%로 포함할 수 있다.

[0087] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 디카르복실산 성분은 테레프탈산, 디메틸테레프탈산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 제 1 디카르복실산, 및 아디프산, 숙신산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 제 2 디카르복실산을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 디카르복실산은 테레프탈산 또는 디메틸테레프탈산일 수 있고, 상기 제 2 디카르복실산은 아디프산 또는 숙신산일 수 있다.

[0088] 상기 생분해성 수지 조성물은 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 상기 제 1 디카르복실산을 48 몰% 이상 또는 50 몰% 이상으로 포함할 수 있고, 48 몰% 내지 80 몰%, 48 몰% 내지 65 몰%, 48 몰% 내지 60 몰%, 50 몰% 내지 55 몰%, 48 몰% 내지 52 몰% 또는 49 몰% 내지 51 몰%로 포함할 수 있다.

[0089] 상기 생분해성 수지 조성물은 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 상기 제 2 디카르복실산을 53 몰% 이하 또는 50 몰% 이하로 포함할 수 있고, 40 몰% 내지 53 몰%, 46 몰% 내지 53 몰%, 48 몰% 내지 52 몰% 또는 49 몰% 내지 51 몰%로 포함할 수 있다. 상기 제 2 디카르복실산의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 기계적 물성 및 내구성이 저하되어, 가공성 및 생산성이 낮아질 수 있다.

[0090] 또한, 상기 제 1 디카르복실산에 대한 상기 제 2 디카르복실산의 몰비는 1 : 0.5 내지 1.5, 1 : 0.55 내지 1.55, 1 : 0.6 내지 1.4, 1 : 0.7 내지 1.3, 1 : 0.8 내지 1.2, 1 : 0.85 내지 1.15, 1 : 0.9 내지 1.1 또는 1 : 0.95 내지 1.05일 수 있다. 제 1 디카르복실산에 대한 제 2 디카르복실산의 몰비가 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성, 기계적 물성 및 내구성을 모두 향상시킬 수 있다.

[0091] 상기 디올 성분에 대한 상기 디카르복실산 성분의 몰비는 1 : 0.5 내지 2일 수 있다. 예를 들어, 상기 디올 성분 및 상기 디카르복실산 성분의 몰비는 1 : 0.5 내지 2, 1 : 0.5 내지 1.5, 1 : 0.7 내지 1.3 또는 1 : 0.9 내지 1.1일 수 있다. 디올 성분 및 디카르복실산 성분의 몰비가 상기 범위를 만족함으로써, 황변과 같은 변색 없이 생분해성, 기계적 물성 및 내구성을 모두 향상시킬 수 있다.

[0092] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 생분해성 수지 조성물은 평균 길이가 0.1 ㎛ 미만인 미세 입자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 기재층이 평균 길이가 0.1 ㎛ 미만인 미세 입자를 포함하는 생분해성 수지 조성물로 형성됨으로써, 생분해성, 기계적 물성 및 내구성을 모두 향상시킬 수 있다.

[0093] 상기 미세 입자는 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC), 셀룰로오스 나노파이버(CNF), 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC), 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 부틸 셀룰로오스, 펜틸 셀룰로오스, 헥실 셀룰로오스, 사이클로헥실 셀룰로오스, 실리카 입자 및 무기 입자로 이루어진

군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0094] 셀룰로오스 나노크리스탈이 종횡비가 비교적 낮아 축중합 과정에서 응집 발생률이 낮으므로, 분산성을 향상시킬 수 있으면서 원하는 최종 분자량을 얻기 유리하다는 점에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 더욱 구체적으로, 상기 코팅 조성물에 포함되는 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노파이버일 수 있고, 상기 생분해성 수지 조성물에 포함되는 미세 입자는 셀룰로오스 나노크리스탈일 수 있다.

[0095] 상기 미세 입자의 평균 길이는 0.1 ㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 미세 입자의 평균 길이는 0.1 ㎛ 미만, 500 nm 이하, 350 nm 이하 또는 250 nm 이하일 수 있고, 10 nm 이상 내지 0.1 ㎛ 미만, 30 nm 내지 900 nm, 50 nm 내지 650 nm, 80 nm 내지 400 nm, 100 nm 내지 300 nm, 130 nm 내지 250 nm 또는 130 nm 내지 220 nm일 수 있다.

[0096] 또한, 상기 미세 입자의 평균 직경은 100 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 미세 입자의 평균 직경은 100 nm 이하, 75 nm 이하 또는 50 nm 이하일 수 있고, 1 nm 내지 100 nm, 5 nm 내지 80 nm, 5 nm 내지 65 nm, 8 nm 내지 55 nm, 10 nm 내지 55 nm, 30 nm 내지 55 nm 또는 45 nm 내지 52 nm일 수 있다.

[0097] 상기 미세 입자의 평균 길이 및 평균 직경이 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성, 및 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0098] 또한, 상기 미세 입자의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 3 중량%일 수 있다. 상기 미세 입자의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 3 중량%, 0.05 중량% 내지 1.5 중량%, 0.05 중량% 내지 1 중량%, 0.07 중량% 내지 0.5 중량%, 0.09 중량% 내지 0.35 중량%, 0.1 중량% 내지 0.3 중량% 또는 0.15 중량% 내지 0.3 중량%일 수 있다.

[0099] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 미세 입자는 초음파 전처리, 교반 전처리 및 소수화 전처리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 전처리된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 전처리는 용매에 분산된 미세 입자를 초음파 전처리, 교반 전처리 및 소수화 전처리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 기재층이 전처리된 미세 입자를 포함하는 생분해성 수지 조성물로 형성됨으로써, 생분해성을 저하시키지 않으면서, 기계적 물성 및 내구성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0100] 상기 용매, 초음파 전처리, 교반 전처리 및 소수화 전처리에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0102] **생분해성 적층 필름의 제조방법**

[0103] 다른 구현예에 따른 생분해성 적층 필름의 제조 방법은 생분해성 수지 조성물로 기재층을 제조하는 단계; 및 상기 기재층의 적어도 일면에 코팅 조성물로 배리어층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 코팅 조성물이 나노 셀룰로오스를 포함한다.

[0105] 먼저, 생분해성 수지 조성물로 기재층을 제조한다.

[0106] 상기 생분해성 수지 조성물에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0107] (i) 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기재층을 제조하는 단계는 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 (PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌숙시네이트 테레프탈레이트(PBST), 폴리부틸렌숙시네이트 아디페이트 (PBSA), 폴리부틸렌아디페이트(PBA) 및 폴리카프로락톤(PCL)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 축중합 반응시켜 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0108] 구체적으로, 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 (PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌숙시네이트 테레프탈레이트(PBST), 폴리부틸렌숙시네이트 아디페이트 (PBSA), 폴리부틸렌아디페이트(PBA) 및 폴리카프로락톤(PCL)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 120℃ 이상, 125℃ 이상, 130℃ 이상, 135℃ 이상 또는 140℃ 이상으로 승온시켜 슬러리 형태로 제조할 수 있다. 상기 슬러리 제조 공정은 컴파운딩 설비로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0109] 이후, 상기 슬러리를 280℃ 이하 및 1.0 Torr 이하에서 1시간 내지 8시간 동안 축중합 반응시켜 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리를 280℃ 이하, 260℃ 이하, 245℃ 이하, 240℃ 이하, 180℃ 내지 280℃,

190℃ 내지 260℃, 200℃ 내지 255℃, 220℃ 내지 245℃, 230℃ 내지 250℃ 또는 235℃ 내지 245℃, 및 1.0 Torr 이하, 0.9 Torr 이하, 0.7 Torr 이하 또는 1.0 torr에서, 1시간 내지 8시간, 2시간 내지 7시간, 4시간 내지 6.5시간 또는 5시간 내지 6.5시간 동안 축중합 반응시켜 중합체를 제조할 수 있다.

[0110] 또한, 상기 축중합 반응시키는 단계 이전에 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 추가로 투입할 수 있다. 구체적으로, 상기 축중합 반응시키는 반응물, 더욱 구체적으로 상기 생분해성 수지 조성물 또는 이로부터 형성된 슬러리에 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 추가로 투입할 수 있다. 상기 미세 입자에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0111] 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 160℃ 이하, 145℃ 이하 또는 130℃ 이하에서 투입하는 것이 내구성을 향상시킬 수 있는 면에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0112] 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자는 2 Kg/min 내지 10 kg/min, 2.5 Kg/min 내지 9.5 Kg/min 또는 3 Kg/min 내지 8 Kg/min의 속도로 투입되는 것이 응집을 방지하면서 내가수분해성을 향상시킬 수 있으며, 적절한 공정 속도를 유지할 수 있는 점에서 바람직하다. 투입 속도가 상기 범위 미만인 경우, 추가 공정이 필요할 수 있고, 속도가 너무 느려 효율성이 낮아질 수 있다. 또한, 투입 속도가 상기 범위를 초과하는 경우, 재응집이 일어나 분산성이 저하될 수 있다.

[0113] 또한, 상기 생분해성 수지 조성물 또는 이로부터 형성된 슬러리에 촉매를 추가로 투입할 수 있다. 구체적으로, 상기 축중합 시키는 반응물, 더욱 구체적으로 상기 생분해성 수지 조성물 또는 상기 슬러리에 촉매를 추가로 투입할 수 있다.

[0114] 예를 들어, 상기 축중합 반응 시키는 반응물, 더욱 구체적으로 생분해성 수지 조성물 또는 상기 슬러리에 옥토산주석(Tin Octoate), 티타늄이소프로폭사이드, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 게르마늄옥사이드, 게르마늄메톡사이드, 게르마늄에톡사이드, 테트라메틸게르마늄, 테트라에틸게르마늄 및 게르마늄설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매를 추가로 투입할 수 있다.

[0115] 상기 촉매의 함량은 상기 축중합 반응시키는 반응물 총 중량을 기준으로 80 ppm 내지 3,000 ppm일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매의 함량은 상기 축중합 반응시키는 반응물 총 중량을 기준으로 80 ppm 내지 3,000 ppm, 150 ppm 내지 1,500 ppm, 200 ppm 내지 1,000 ppm, 250 ppm 내지 850 ppm, 300 ppm 내지 600 ppm 또는 350 ppm 내지 450 ppm일 수 있다.

[0116] 상기 중합체의 수평균분자량은 40,000 g/mol 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체의 수평균분자량은 40,000 g/mol 이상, 50,000 g/mol 이상, 55,000 g/mol 이상 또는 60,000 g/mol 이상일 수 있고, 40,000 g/mol 내지 70,000 g/mol, 45,000 g/mol 내지 65,000 g/mol 또는 50,000 g/mol 내지 62,000 g/mol 일 수 있다. 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 기계적 물성, 가공성 및 생산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0117] 이후, 상기 중합체를 15℃ 이하, 10℃ 이하 또는 6℃ 이하로 냉각한 후, 상기 냉각된 중합체를 커팅하여 펠릿을 제조할 수 있다. 상기 커팅 단계는 당업계에서 사용되는 펠릿 커팅기라면 제한 없이 사용하여 수행될 수 있으며, 펠릿은 다양한 형태를 가질 수 있다.

[0118] 이후, 상기 펠릿을 건조 및 용융압출하여 기재층을 제조할 수 있다.

[0119] 상기 건조는 60℃ 내지 100℃에서 2시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 65℃ 내지 95℃, 70℃ 내지 90℃ 또는 75℃ 내지 85℃에서 3시간 내지 12시간 또는 4시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 펠릿의 건조 공정 조건이 상기 범위를 만족함으로써, 품질을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0120] 상기 용융압출은 270℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용융압출은 270℃ 이하, 235℃ 이하, 200℃ 이하 또는 190℃ 이하에서 수행될 수 있다. 상기 용융압출은 블로운 필름(blown film) 공정으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0121] (ii) 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기재층을 제조하는 단계는 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 생분해성 수지 조성물을 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0122] 상기 디올 성분 및 상기 디카르복실산 성분에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0123] 구체적으로, 상기 디올 성분 및 상기 디카르복실산 성분을 혼합하여 제조된 생분해성 수지 조성물을 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 제조할 수 있다.

[0124] 더욱 구체적으로, 상기 에스테르화 반응은 1 단계의 에스테르화 반응으로 수행될 수 있고, 1차 및 2차 에스테르화 반응을 통한 2 단계의 에스테르화 반응으로 수행될 수 있다.

[0125] 상기 에스테르화 반응이 1 단계의 에스테르화 반응으로 수행되는 경우, 상기 1 단계의 에스테르화 반응은 160℃ 내지 260℃, 180℃ 내지 245℃, 195℃ 내지 220℃, 200℃ 내지 215℃ 또는 205℃ 내지 215℃에서 1시간 내지 4시간, 1.5시간 내지 3시간 또는 1.5시간 내지 2.5시간동안 수행될 수 있다.

[0126] 또한, 상기 에스테르화 반응이 2 단계의 에스테르화 반응으로 수행되는 경우, 상기 예비 중합체를 제조하는 단계는, 상기 디올 성분 및 제 1 디카르복실산을 190 ℃ 내지 260℃에서 1차 에스테르화 반응시키는 단계; 및 상기 1차 에스테르화 반응 생성물에 상기 디올 성분 및 상기 제 2 디카르복실산을 투입하여 160℃ 내지 240℃에서 2차 에스테르화 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0127] 상기 제 1 및 제 2 디카르복실산에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0128] 예를 들어, 상기 1차 에스테르화 반응은 190℃ 내지 260℃, 195℃ 내지 235℃, 200℃ 내지 220℃ 또는 205℃ 내지 215℃에서 1시간 내지 2.5시간, 1.3시간 내지 2.2시간 또는 1.5 시간 내지 2.2시간 동안 수행될 수 있다.

[0129] 상기 2차 에스테르화 반응은 160℃ 내지 240℃, 180℃ 내지 225℃, 195℃ 내지 220℃ 또는 205℃ 내지 215℃에서 1시간 내지 4시간, 1.5시간 내지 3시간 또는 1.5시간 내지 2.5시간 동안 수행될 수 있다.

[0130] 또한, 상기 에스테르화 반응시키는 단계 이전에 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 추가로 투입할 수 있다. 구체적으로, 상기 1 단계 또는 2 단계의 에스테르화 반응시키는 반응물에 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 추가로 투입할 수 있다. 상기 미세 입자에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0131] 더욱 구체적으로, 상기 에스테르화 반응이 2 단계의 에스테르화 반응으로 수행되는 경우, 1차 또는 2차 에스테르화 반응시키는 반응물에 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 투입하거나, 1차 및 2차 에스테르화 반응시키는 반응물 모두에 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 투입할 수 있다.

[0132] 상기 1차 또는 2차 에스테르화 반응시키는 반응물에 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 투입하는 경우, 1차 에스테르화 반응시키는 반응물 보다 2차 에스테르화 반응시키는 반응물에 투입하는 것이 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서 더욱 바람직할 수 있다. 또한, 상기 1차 및 2차 에스테르화 반응시키는 반응물 모두에 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자를 투입하는 경우, 1차 에스테르화 반응시키는 반응물에 투입되는 양보다 2차 에스테르화 반응시키는 반응물에 투입되는 양이 더 많은 것이 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서 더욱 바람직할 수 있다.

[0133] 상기 미세 입자 또는 전처리된 미세 입자의 투입 온도 및 투입 속도에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0134] 또한, 상기 에스테르화 반응시키는 단계 이전에 티타늄계 또는 게르마늄계 촉매, 첨가제, 및 열안정제와 같은 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르화 반응시키는 반응물, 더욱 구체적으로 1 단계의 에스테르화 반응시키는 반응물, 1차 에스테르화 반응시키는 반응물 및 2차 에스테르화 반응시키는 반응물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반응물에 상기 촉매, 첨가제 및 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다.

[0135] 예를 들어, 상기 에스테르화 반응시키는 단계 이전에 투입되는 촉매는 티타늄이소프로폭사이드, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 게르마늄옥사이드, 게르마늄메톡사이드, 게르마늄에톡사이드, 테트라메틸게르마늄, 테트라에틸게르마늄 및 게르마늄설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 첨가제는 실리카, 칼륨 및 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 안정화제는 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리에틸포스폰아세테이트, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스핀, 인산 및 아인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0136] 상기 에스테르화 반응시키는 단계 이전에 투입되는 촉매, 첨가제 또는 안정화제의 함량은 투입되는 에스테르화 반응시키는 반응물 총 중량을 기준으로 각각 80 ppm 내지 3,000 ppm일 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응시키는 단계 이전에 투입되는 촉매, 첨가제 또는 안정화제의 함량은 투입되는 에스테르화 반응시키는 반응물 총 중량을 기준으로 각각 80 ppm 내지 3,000 ppm, 85 ppm 내지 1,000 ppm, 90 ppm 내지 600 ppm, 95 ppm 내지 450 ppm, 100 ppm 내지 250 ppm 또는 100 ppm 내지 200 ppm일 수 있다.

[0137] 또한, 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 800 g/mol 내지 10,000 g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 800 g/mol 내지 10,000 g/mol, 850 g/mol 내지 6,000 g/mol, 900 g/mol 내지 3,500

g/mol, 950 g/mol 내지 2,000 g/mol 또는 1,000 g/mol 내지 2,000 g/mol일 수 있다. 예비 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 하기 축중합 반응에서 중합체의 분자량을 효율적으로 증가시킬 수 있어 기계적 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0138] 상기 수평균분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 겔투과크로마토그래피에 의해서 나온 데이터는 Mn, Mw, Mp 등 여러 가지 항목이 있으나, 이 중 수평균분자량(Mn)을 기준으로 하여 분자량을 측정할 수 있다.

[0139] 이후, 구체적으로, 상기 예비 중합체를 280℃ 이하 및 1.5 Torr 이하에서 1시간 내지 8시간 동안 축중합 반응시켜 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체를 280℃ 이하, 265℃ 이하, 250℃ 이하, 180℃ 내지 280℃, 200℃ 내지 265℃, 215℃ 내지 255℃ 또는 235℃ 내지 255℃, 및 1.5 Torr 이하, 1.2 Torr 이하 또는 1 Torr 이하에서 1시간 내지 8시간, 1시간 내지 6시간, 1.5시간 내지 4.5시간, 2시간 내지 4.5시간 또는 3시간 내지 4시간 동안 축중합 반응시켜 중합체를 제조할 수 있다.

[0140] 또한, 상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 단계 이전에 티타늄계 또는 게르마늄계 촉매, 첨가제, 및 열안정제와 같은 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다. 구체적으로, 상기 예비 중합체, 더욱 구체적으로 상기 축중합 반응시키는 반응물에 촉매, 첨가제 및 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다.

[0141] 상기 촉매, 상기 첨가제 및 상기 안정화제에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0142] 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 제조된 중합체의 산가는 2.5 mgKOH/g 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 제조된 중합체의 산가는 2.5 mgKOH/g 이하, 2.0 mgKOH/g 이하, 1.8 mgKOH/g 이하, 1.5 mgKOH/g 이하, 1.3 mgKOH/g 이하 또는 1.25 mgKOH/g 이하일 수 있다. 예비 중합체를 축중합 반응시켜 제조된 중합체의 산가가 상기 범위를 만족함으로써, 기계적 물성 및 내구성의 향상을 극대화할 수 있다.

[0143] 또한, 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 제조된 중합체의 수평균분자량은 30,000 g/mol 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 제조된 중합체의 수평균분자량은 30,000 g/mol 이상, 35,000 g/mol 이상 또는 40,000 g/mol 이상일 수 있고, 30,000 g/mol 내지 70,000 g/mol, 35,000 g/mol 내지 65,000 g/mol, 35,000 g/mol 내지 55,000 g/mol 또는 40,000 g/mol 내지 50,000 g/mol일 수 있다. 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 제조된 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 기계적 물성, 가공성 및 생산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0144] 이후, 상기 중합체를 냉각한 후, 상기 냉각된 중합체를 커팅하여 펠릿을 제조할 수 있으며, 상기 펠릿을 건조 및 용융압출하여 기재층을 제조할 수 있다. 상기 펠릿 및 상기 기재층을 제조하는 공정에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0146] 이후, 상기 기재층의 적어도 일면에 코팅 조성물로 배리어층을 형성한다.

[0147] 상기 코팅 조성물에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0148] 구체적으로, 상기 기재층의 적어도 일면을 상기 코팅 조성물로 코팅하여 배리어층을 형성할 수 있다. 상기 코팅은 그라이바 코팅, 갭코팅 슬롯 다이, 마이크로 그라비아 코팅 또는 스프레이 코팅으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0150] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0152] **[실시예]**

[0153] **생분해성 적층 필름의 제조**

[0154] **실시예 1**

[0155] (1) 전처리된 미세 입자의 제조

[0156] 미세 입자(fine particle, FP)로서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)을 2 중량%로 물에 투입하였다. 이후, 교반기(agitator)를 이용하여 1,000 rpm으로 20분 동안 1차 교반 전처리한 후, 1,500 J의 에너지량으로 1분 동안 2차 초음파 전처리하여 전처리된 미세 입자를 제조하였다.

[0157] (2) 기재층의 제조

[0158] PLA(L-Lactide(순도 90% 이상), 제조사: Total corbion) 10 Kg 및 촉매인 옥토산주석(Tin Octoate, 제조사: 시그마알드리치) 400 ppm을 혼합하고, 140℃로 승온하여 슬러리(slurry)를 제조하였다. 상기 슬러리에 상기 단계 (1)에서 제조한 전처리된 미세 입자 0.1 중량%를 투입하고, 240℃ 및 1 torr에서 물을 제거하면서 6시간 동안 반응시켜 60,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이후, 이를 5℃로 냉각한 후, 펠릿 커팅기로 커팅하여 펠릿을 제조하였다.

[0159] 상기 펠릿을 80℃에서 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔지지어링)를 이용하여 190℃에서 용융압출하여 기재층을 제조하였다.

[0160] (3) 전처리된 코팅 조성물의 제조

[0161] 나노 셀룰로오스(nanocellulose, NC)로서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 셀룰로오스 나노파이버(cellulose nanofiber, CNF)를 1 중량%로 물에 분산시켜 코팅 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 코팅 조성물을 교반기(agitator)를 이용하여 700 rpm으로 30분 동안 교반 전처리하여 전처리된 코팅 조성물을 제조하였다.

[0162] (4) 생분해성 적층 필름의 제조

[0163] 상기 단계 (2)에서 제조한 기재층의 일면을 상기 단계 (3)에서 제조한 전처리된 코팅 조성물로 스프레이 코팅하여 상기 기재층의 일면에 배리어층이 형성된 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0165] **실시예 2**

[0166] (1) 전처리된 미세 입자의 제조

[0167] 상기 실시예 1의 단계 (1)과 동일한 방법으로 전처리된 미세 입자를 제조하였다.

[0168] (2) 기재층의 제조

[0169] 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 디메틸테레프탈산(DMT) 50 몰%를 혼합하고, 상기 혼합물에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm을 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 1차 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0170] 상기 1차 에스테르화 반응 생성물에 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 아디프산(AA) 50 몰%를 투입하고, 상기 단계 (1)에서 제조한 전처리된 미세 입자 0.2 중량% 및 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 150 ppm을 추가로 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 2,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0171] 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm 및 열안정제인 트리에틸포스페이트 100 ppm을 투입하고, 10분 동안 안정화시킨 후, 240℃ 및 0.5 torr에서 4시간 동안 축중합 반응을 하여 50,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이후, 상기 중합체를 5℃로 냉각시킨 후, 펠릿 커팅기로 커팅하여 펠릿을 제조하였다.

[0172] 상기 펠릿을 80℃에서 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔지지어링)를 이용하여 150℃에서 용융압출하여 기재층을 제조하였다.

[0173] (3) 전처리된 코팅 조성물의 제조

[0174] 나노 셀룰로오스(NC)로서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 셀룰로오스 나노파이버(CNF)를 2 중량%로 물에 분산시켜 코팅 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 코팅 조성물을 1,500 J의 에너지량으로 1분 동안 초음파 전처리하여 전처리된 코팅 조성물을 제조하였다.

[0175] (4) 생분해성 적층 필름의 제조

[0176] 상기 실시예 1의 단계 (4)와 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0178] **실시예 3**

[0179] (1) 전처리된 미세 입자의 제조

[0180] 미세 입자(FP)로서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)을 2 중량%로 물에 투입하였다. 이후, 균질기(homogenizer)를 이용하여 10,000 rpm으로 5분 동안 교반 전처리하여 전처리된 미세 입자를 제조하였다.

[0181] (2) 기재층의 제조

[0182] 열안정제인 트리에틸포스페이트를 150 ppm으로 투입한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 기재층을 제조하였다.

[0183] (3) 전처리된 코팅 조성물의 제조

[0184] 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS)을 물(pH 4)에 투입하여 30분 동안 교반한 후, 4 중량%의 농도로 물에 분산된 셀룰로오스 나노파이버(CNF)를 투입하여 1차 소수화 전처리하였다. 이때, 상기 셀룰로오스 나노파이버(CNF)는 나노 셀룰로오스로서, 상기 셀룰로오스 나노파이버의 평균 직경 및 평균 길이는 하기 표 1과 같았다. 이후, 상온에서 교반기를 이용하여 2,000 rpm으로 5분 동안 2차 교반 전처리하여 전처리된 코팅 조성물을 제조하였다.

[0185] (4) 필름의 제조

[0186] 상기 실시예 1의 단계 (4)와 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0188] **실시예 4**

[0189] 단계 (2)에서 미세 입자를 투입하지 않은 것을 제외하고(단계 (1)을 수행하지 않음), 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0191] **실시예 5**

[0192] (1) 전처리된 미세 입자의 제조

[0193] 미세 입자(FP)로서 셀룰로오스 나노파이버(CNF)를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 3의 단계 (1)가 동일한 방법으로 전처리된 미세 입자를 제조하였다.

[0194] (2) 기재층의 제조

[0195] 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 디메틸테레프탈산(DMT) 50 몰%를 혼합하고, 상기 혼합물에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm을 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 1차 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0196] 상기 1차 에스테르화 반응 생성물에 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 아디프산(AA) 50 몰%를 투입하고, 상기 단계 (1)에서 제조한 전처리된 미세 입자 0.3 중량% 및 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 150 ppm을 추가로 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 1,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0197] 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm 및 열안정제인 트리에틸포스페이트 100 ppm을 투입하고, 10분 동안 안정화시킨 후, 250℃ 및 1 torr에서 3시간 동안 축중합 반응을 하여 40,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이후, 상기 중합체를 5℃로 냉각시킨 후, 펠릿 커팅기로 커팅하여 펠릿을 제조하였다.

[0198] 상기 펠릿을 80℃에서 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔

니지어링)를 이용하여 150℃에서 용융압출하여 기재층을 제조하였다.

[0199] (3) 전처리된 코팅 조성물의 제조

[0200] 나노 셀룰로오스(NC)로서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 셀룰로오스 나노파이버(CNF)를 2 중량%로 물에 분산시켜 코팅 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 코팅 조성물을 교반기를 이용하여 10,000 rpm으로 10분 동안 교반 전처리하여 전처리된 코팅 조성물을 제조하였다.

[0201] (4) 생분해성 적층 필름의 제조

[0202] 상기 실시예 1의 단계 (4)와 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0204] **비교예 1**

[0205] (1) 전처리된 미세 입자의 제조

[0206] 미세 입자(FP)로서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)을 2 중량%로 물에 투입하였다. 이후, 교반기를 이용하여 1,000 rpm으로 20분 동안 교반 전처리하여 전처리된 미세 입자를 제조하였다.

[0207] (2) 생분해성 적층 필름의 제조

[0208] 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 디메틸테레프탈산(DMT) 45 몰%를 혼합하고, 상기 혼합물에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm을 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 1차 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0209] 상기 1차 에스테르화 반응 생성물에 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 아디프산(AA) 55 몰%를 투입하고, 상기 단계 (1)에서 제조한 전처리된 미세 입자 0.2 중량% 및 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 150 ppm을 추가로 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 800 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0210] 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm 및 열안정제인 트리에틸포스페이트 100 ppm을 투입하고, 10분 동안 안정화시킨 후, 250℃ 및 1 torr에서 3시간 동안 축중합 반응을 하여 40,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이후, 상기 중합체를 5℃로 냉각시킨 후, 펠릿 커팅기로 커팅하여 펠릿을 제조하였다.

[0211] 상기 펠릿을 80℃에서 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔니지어링)를 이용하여 150℃에서 용융압출하여 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0213] **비교예 2**

[0214] (1) 생분해성 적층 필름의 제조

[0215] 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 디메틸테레프탈산(DMT) 55 몰%를 혼합하고, 상기 혼합물에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm을 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 1차 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0216] 상기 1차 에스테르화 반응 생성물에 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50 몰% 및 아디프산(AA) 45 몰%를 투입하고, 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 150 ppm을 추가로 투입한 후, 부산물인 물의 95%를 배출할 때까지 210℃에서 2시간 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 1,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0217] 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(제조사: 알드리치) 200 ppm 및 열안정제인 트리에틸포스페이트 100 ppm을 투입하고, 10분 동안 안정화시킨 후, 240℃ 및 1 torr에서 4시간 동안 축중합 반응을 하여 50,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이후, 상기 중합체를 5℃로 냉각시킨 후, 펠릿 커팅기로 커팅하여 펠릿을 제조하였다.

[0218] 상기 펠릿을 80℃에서 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔

니지어링)를 이용하여 150℃에서 용융압출하여 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0220] **비교예 3**

[0221] 단계 (2)에서 미세 입자를 투입하지 않고(단계 (1)을 수행하지 않음), 단계 (2)에서 전처리된 코팅 조성물 대신에 기재층의 일면을 폴리염화비닐리덴(PVDC) 코팅액(제조사: Dow Chemical)으로 그라비아코팅하여 배리어층을 형성(단계 (3)을 수행하지 않음)한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0223] **비교예 4**

[0224] 단계 (3)에서 코팅 조성물을 전처리하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0226] **비교예 5**

[0227] 단계 (2)에서 미세 입자를 투입하지 않고(단계 (1)을 수행하지 않음), 단계 (3)에서 코팅 조성물을 전처리하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0229] **비교예 6**

[0230] 단계 (2)에서 미세 입자를 투입하지 않고(단계 (1)을 수행하지 않음), 단계 (3)에서 하기 표 1과 같은 평균 직경 및 평균 길이를 갖는 나노 셀룰로오스를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 생분해성 적층 필름을 제조하였다.

[0232] **[실험예]**

[0233] **실험예 1: 평균 입도 및 입도 편차**

[0234] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 코팅 조성물에 대하여, Zetasizer Nano ZS(제조사: Marven)를 이용하여 25℃의 온도 및 175° 의 측정앵글각도에서 동적 광산란(DLS)의 원리를 통해 평균 입도 및 입도 편차를 측정하였다. 이 때, 0.5의 신뢰구간에서의 다분산지수(PdI)를 통해 도출된 피크(peak)의 값을 입도로 측정하였고(5회 반복 측정하여 평균 입도 계산), 15 스캔(scan)하여 얻은 최대값 및 최소값을 통해 입도 편차를 계산하였다.

[0236] **실험예 2: 광투과율의 변화율**

[0237] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 코팅 조성물에 대하여, 터비스캔(제조사: Formulaction)을 이용하여 30℃의 온도 및 850 nm의 파장에서 12시간 동안 광투과율의 변화율을 측정하였다.

[0238] 상기 광투과율의 변화율은 하기 식 1에 따라 계산하였다. 이때, 상기 코팅 조성물을 넣은 용기의 상부층에서 광투과율을 측정하였으며, 상기 상부층은 상기 코팅 조성물을 넣은 용기의 전체 높이에 있어서, 상단으로부터 1/3인 위치까지의 부분을 의미한다.

[0239] [식 1]

[0240] $$\text{광투과율의 변화율}(\%) = \frac{|\ LT1 - LT2\ |}{LT1} \times 100$$

[0241] 상기 식 1에서,

[0242] LT1은 상기 코팅 조성물을 30℃의 온도 및 850 nm의 파장 조건에서 측정한 1차 광투과율(%)이고,

[0243] LT2는 상기 조건에서 12시간 후에 측정한 2차 광투과율(%)이다.

[0245] **실험예 3: 침전 발생 유무**

[0246] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 코팅 조성물에 대하여, 상온에서 12시간 동안 체류한 후에 상분리나 침전이 발생하였는지 육안으로 관찰하였다.

[0248] **실험예 4: 인장강도**

[0249] ASTM D638 V형 기준으로 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 생분해성 적층 필름을 재단하여 시편을 제조하고, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 상품명: 4206-001)를 이용하여 인장속도 100 mm/분의 속도로 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램으로 인장강도(kgf/㎟ = 9.8 Mpa)를 측정하였다.

[0251] **실험예 5: 인열강도**

[0252] KSM 6518-B 기준으로 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 생분해성 적층 필름을 재단하여 시편을 제조하고, 중앙에 2 mm 노치를 준 후, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 상품명: 4206-001)를 이용하여 측정하였고, 하기 식 A에 따라 인열강도를 계산하였다.

[0253] [식 A]

[0254]
$$\text{인열강도(N/cm)} = \frac{\text{인열될 때의 걸리는 힘(N)}}{\text{시편의 두께(cm)}}$$

[0256] **실험예 6: 산소투과도**

[0257] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 생분해성 적층 필름에 대하여, ASTM D3985의 측정법에 따라 투과도 측정기(OX-TRAM 2/21, 제조사: MOCON)를 이용하여, 23±2℃의 온도 및 760 mmHg의 압력에서 50 cm^2의 투과 면적으로 5회 측정한 산소투과도의 평균값을 계산하였다.

[0259] **실험예 7: 수분투과도**

[0260] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 생분해성 적층 필름에 대하여, ASTM F1249의 측정법에 따라 투과도 측정기(PERMATRAN_W 3/33 MA, 제조사: MOCON)를 이용하여, 23℃±2℃의 온도 및 85% R.H 조건에서 9.92 m^3/min의 체적유량 및 50 cm^2의 투과 면적으로 5회 측정한 수분투과도의 평균값을 계산하였다.

[0262] **실험예 8: 생분해도**

[0263] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 생분해성 적층 필름에 대하여, KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량을 측정하여 생분해도를 측정하였다. 구체적으로, 퇴비 공장에서 제조된 퇴비만 있는 접종원용기를 준비하고, 상기 퇴비에 상기 퇴비의 건조 중량의 5 중량%로 필름을 투입한 시험용기를 준비하였다. 이후, 온도 58±2℃, 함수율 50% 및 산소 농도 6% 이상의 조건에서 180일 동안 배양하며, 각 용기에서 발생하는 이산화탄소를 포집하고, 이를 페놀프탈레인 수용액으로 적정함으로써 각 용기에서 발생하는 이산화탄소 발생량을 측정하였다. 측정된 이산화탄소 발생량으로 하기 식 B에 따라 생분해도를 계산하였다.

[0264] [식 B]

[0265] $$생분해도(\%) = \frac{(시험용기에서의\ CO_2\ 발생량) - (접종원용기에서의\ CO_2\ 발생량)}{(시험용기에서의\ 이론적인\ CO_2\ 발생량)} \times 100$$

표 1

[0267]

구분			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
기재층	수지	디올 (몰%)	PLA	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)
		디카르복실산 (몰%)		DMT(50) AA(50)	DMT(50) AA(50)	DMT(50) AA(50)	DMT(50) AA(50)
	FP의 함량		0.1 중량%	0.2 중량%	0.2 중량%	-	0.3 중량%
	FP의 전처리 유무		○	○	○	-	○
	FP의 평균 직경		10 nm	10 nm	50 nm	-	50 nm
	FP의 평균 길이		150 nm	150 nm	200 nm	-	200 nm
	두께		50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛
배리어층의 유무			○	○	○	○	○
배리어층	코팅조성물	NC의 함량	1 중량%	2 중량%	4 중량%	4 중량%	2 중량%
		NC의 평균 직경	100 nm	50 nm	100 nm	100 nm	100 nm
		NC의 평균 길이	5 ㎛	3 ㎛	5 ㎛	5 ㎛	0.2 ㎛
		전처리 유무	○	○	○	○	○
		평균 입도(nm)	2,550	1,525	2,550	2,550	150
		입도 편차(%)	10	10	10	10	25
		광투과율의 변화율(%)	22	10	9	9	29
		침전 발생 유무	X	X	X	X	X
	두께		2 ㎛	2.5 ㎛	2 ㎛	2 ㎛	1 ㎛
인장강도(Mpa)			48	45	48	33	42
인열강도(N/cm)			350	700	790	600	710
산소투과도 (cc/㎡.day.atm)			35	25	18	35	65
수분투과도(g/m^2.day)			90	82	71	85	99
생분해도(%)			90	91	92	90	90

표 2

[0269]

구분			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
기재층	수지	디올 (몰%)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)	1,4-BDO (100)
		디카르복실산 (몰%)	DMT(45) AA(55)	DMT(55) AA(45)	DMT(50) AA(50)	DMT(50) AA(50)	DMT(50) AA(50)	DMT(50) AA(50)
	FP의 함량		0.2 중량%	-	-	0.2 중량%	-	-
	FP의 전처리 유무		○	-	-	○	-	-
	FP의 평균 직경		100 nm	-	-	50 nm	-	-
	FP의 평균 길이		1 ㎛	-	-	200 nm	-	-
	두께		50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛	50 ㎛
배리어층의 유무			X	X	○	○	○	○

배리어층	코팅 조성물	NC의 함량	-	-	PVDC	4 중량%	4 중량%	4 중량%
		NC의 평균 직경	-	-		100 nm	100 nm	100 nm
		NC의 평균 길이	-	-		5 ㎛	5 ㎛	20 ㎛
		전처리 유무	-	-	X	X	X	○
		평균 입도(nm)	-	-	-	2,550	2,550	10,050
		입도 편차(%)	-	-	-	60	60	38
		광투과율의 변화율(%)	-	-	-	47	47	60
		침전 발생 유무	-	-	-	0	0	0
	두께		-	-	4 ㎛	2 ㎛	2 ㎛	2 ㎛
인장강도(Mpa)			40	33	33	44	33	33
인열강도(N/cm)			550	430	600	680	570	560
산소투과도 (cc/㎡.day.atm)			850	1,350	138	200	285	880
수분투과도(g/m^2.day)			240	310	201	220	245	270
생분해도(%)			90	90	85	91	92	91

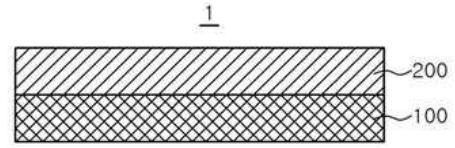
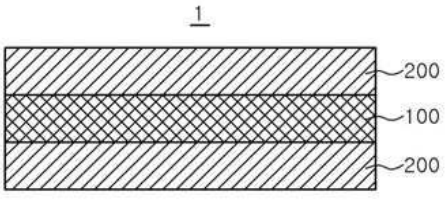
[0271] 상기 표 1 및 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 생분해성 적층 필름은 비교예 1 내지 6에 비하여 생분해성, 인장강도, 인열강도, 산소투과도 및 수분투과도가 모두 우수한 결과를 나타내었다.

[0272] 구체적으로, 실시예 1 내지 5의 생분해성 적층 필름은 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물로 형성된 배리어층을 포함함으로써, 생분해성, 인장강도 및 인열강도가 저하되지 않으면서, 배리어 특성, 특히 산소투과도 및 수분투과도가 우수했다. 더욱 구체적으로, 상기 배리어층은 평균 입도, 입도 편차, 광투과율의 변화율 및 분산성이 우수한 코팅 조성물로 제조됨으로써, 인장강도 및 인열강도와 같은 기계적 물성을 저하시키지 않으면서 산소투과도 및 수분투과도와 같은 배리어 특성을 향상시켰다.

[0273] 반면, 비교예 1 내지 6의 필름은 인장강도 및 인열강도가 크게 저하되지는 않았으나, 산소투과도 및 수분투과도가 좋지 않아 배리어 특성이 매우 낮았다. 특히, 종래에 주로 사용되던 PVDC를 이용하여 형성된 배리어층을 포함하는 비교예 3의 필름은 실시예 1 내지 6의 생분해성 적층 필름에 비하여 산소투과도 및 수분투과도가 좋지 않은 것은 물론, 코팅 접착력이 낮은 PVDC로 인해 기재층과 배리어층 사이의 들뜸 현상이 발생하기 쉬워 배리어 특성이 매우 좋지 않았다.

도면

도면1



도면2