



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월04일
 (11) 등록번호 10-1455366
 (24) 등록일자 2014년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 D21H 19/56 (2006.01) D21H 23/52 (2006.01)
 D21H 21/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0122591
 (22) 출원일자 2011년11월23일
 심사청구일자 2012년12월06일
 (65) 공개번호 10-2013-0056929
 (43) 공개일자 2013년05월31일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20100323201 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 에스케이이노베이션 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 에스케이종합화학 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 (72) 발명자
 전민호
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 408동 1402호
 (전민동, 엑스포아파트)
 유지은
 대전 유성구 엑스포로 325, 140-1 (원촌동, (주)SK대덕기술원)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 6 항

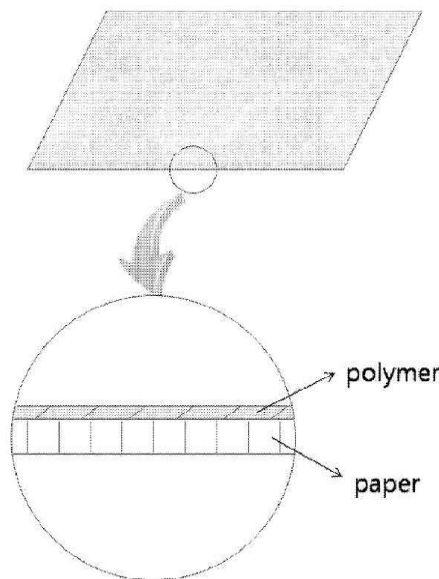
심사관 : 신동환

(54) 발명의 명칭 **고차단성 종이 코팅용 조성물**

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소와 할로젠 또는 알콕시로 치환 또는 비치환된 (C2-C10)알킬렌 옥사이드; 할로젠 또는 알콕시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로젠, 알콕시, 알킬 또는 아릴로 치환 또는 비치환된(C8-C20)스타이렌옥사이드;로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 서로 다른 2종 이상의 에폭사이드 화합물을 반응시킨 평균분자량 30,000~300,000의 지방족 폴리카보네이트를 포함하며 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 같은 폴리올레핀 수지를 0 ~ 40% 포함하는 종이 코팅용 조성물에 관한 것이다. 그리고 상기 종이 코팅용 조성물을 종이에 130~250℃에서 압출 코팅하여 코팅 종이를 제조하는 것을 특징으로 하는 종이 코팅 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최문정

서울 서초구 잠원로 37-48, 202동 1006호 (잠원동,
신반포한신아파트)

옥명안

대전 유성구 배울2로 133, 209동 302호 (용산동,
경남아너스빌2단지)

특허청구의 범위

청구항 1

이산화탄소와 할로겐 또는 알콕시로 치환 또는 비치환된 (C2-C10)알킬렌 옥사이드; 할로겐 또는 알콕시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, 알콕시, 알킬 또는 아릴로 치환 또는 비치환된(C8-C20)스타이렌옥사이드;로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 서로 다른 2종 이상의 에폭사이드 화합물을 반응시킨 중량평균분자량 30,000 ~ 300,000인 지방족 폴리카보네이트 및 폴리올레핀계 수지를 포함하며,

상기 폴리올레핀계 수지는 전체 조성물에 대하여 40 중량% 이하 함유되고, 상기 지방족 폴리카보네이트는 용융 지수(Melt Index, 150도/5kg)가 0.1 ~ 20인 것을 특징으로 하는 종이 코팅용 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

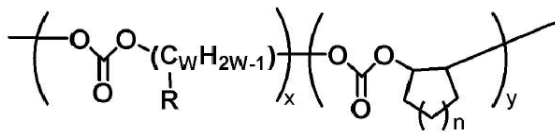
상기 폴리올레핀계 수지는 용융지수가 0.5 내지 100인 것을 특징으로 하는 종이 코팅용 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 지방족 폴리카보네이트는 하기 화학식1로 표시되는 것을 특징으로 하는 종이 코팅용 조성물.

[화학식1]



[상기 화학식 1에서, w는 2 내지 10의 정수이고, x는 5 내지 100의 정수이며, y는 0 내지 100의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이고, R은 수소, (C1-C4)알킬 또는 -CH2-O-R'(R'는 (C1-C8)알킬)이다.]

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

안료, 염료, 충전제, 산화방지제, 자외선차단제, 대전방지제, 블록킹 방지제, 슬립제, 무기 충전제, 혼련제, 안정제, 점착 부여 수지, 개질 수지, 레벨링제, 형광증백제, 분산제, 열안정제, 광안정제, 자외선흡수제 및 윤활제로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 종이 코팅용 조성물.

청구항 6

제1항, 2항, 3항 및 5항 중에서 선택되는 어느 한 항의 조성물을 130~250℃의 온도에서 압출 코팅하여 코팅 종이를 제조하는 것을 특징으로 하는 종이 코팅 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 코팅시 두께는 1 내지 50μm인 것을 특징으로 하는 종이 코팅 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 고차단성 종이 코팅용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과학기술의 발달과 생활문화 질의 향상 및 편리함으로 인하여 일회용품의 사용이 급격히 증가하고 있으며, 특별히 종이에 폴리에틸렌 (Polyethylene, PE) 과 같은 고분자를 코팅한 종이 다양한 범위의 일회용 용기 분야에 이용되고 있다. 일반적인 폴리에틸렌 코팅된 종이는 종이의 한 단면 또는 양면에 폴리에틸렌을 압출코팅 (extrusion coating) 하여 제조되며, 그로 인하여 내용물의 유출과 수분의 흡수를 방지하는 역할을 하는 종이를 통칭하여 말한다.

[0003] 그러나 폴리에틸렌이 코팅된 종이는 수분차단성이 우수하여 습기로부터는 차단시켜주지만, 산소에 대한 차단성은 낮아 용기를 제조하였을 경우, 내용물이 산화되어 부패되는 단점을 가진다. 따라서 산소와의 접촉으로 인한 음식물의 산화, 부패 등을 방지하고 장기보존을 가능케 하기 위하여, 테트라팩 (Tetra Pak) 과 같이 알루미늄 코팅층을 도입하여 산소차단성을 부여하거나 Nylon, EVOH 등을 코팅하기도 한다. 그러나 알루미늄 코팅층의 도입은 알루미늄이 고가의 재료일 뿐만 아니라 고가의 공정이 요구되므로 경제적인 단점을 나타내고 Nylon, EVOH 도 고가이며 또한 추가적인 접합층이 필요하여 경제적인 단점을 나타낸다.

[0004] 또한 폴리에틸렌은 대표적인 비극성수지로서, 포장재료로서 중요하게 요구되는 인쇄성이 좋지 않으며 또한 비극성으로 인해 종이와의 접착성이 낮아 종이와의 접착성을 부여하기 위하여 300℃에서 350℃의 고온에서 압출하여 폴리에틸렌을 열산화 (thermal oxidation) 시켜 Melt 표면에 극성기를 유도하며 종이에 코팅하여야 한다.

[0005] 또한 식품용으로 사용되는 폴리에틸렌이 코팅된 종이 용기는 고출력 전자레인지 사용시 코팅면의 변형 및 파손의 우려가 있다.

[0006] 따라서, 산소차단성이 우수하며, 인쇄성이 좋고 높은 열안정성을 가지는 코팅 종이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 코팅면의 변형 및 손상이 발생하지 않고, 산소차단성 및 인쇄성이 우수하며, 높은 열안정성을 가지는 친환경적이면 고차단성의 종이 코팅용 조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여,

[0009] 이산화탄소와 할로젠 또는 알콕시로 치환 또는 비치환된 (C2-C10)알킬렌 옥사이드; 할로젠 또는 알콕시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로젠, 알콕시, 알킬 또는 아릴로 치환 또는 비치환된(C8-C20)스타이렌옥사이드;로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 서로 다른 2종 이상의 에폭사이드 화합물을 반응시킨 평균분자량 30,000~300,000의 지방족 폴리카보네이트를 포함하는 종이 코팅용 조성물을 제공한다.

[0010] 본 발명은 상기 조성물 전체에 대하여 폴리올레핀계 수지를 0 내지 40중량%를 포함할 수 있다. 상기 폴리올레핀계 수지를 상기 범위로 포함하였을 때 코팅종이의 내열성 및 코팅가공시 가공성이 향상될 수 있고 수분차단성이 향상될 수 있으며, 40중량%를 초과하면 조성물의 혼련이 어려워지며, 산소차단성이 구현되지 않을 수 있다.

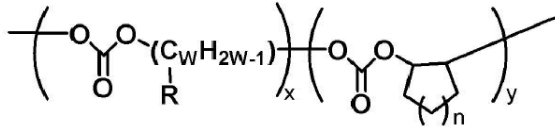
[0011] 상기 폴리올레핀계 수지는 용융지수(MI; 2.16kg의 하중하 230?에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)가 0.5 내지 100인 것을 특징으로 하며, 상기 범위를 벗어나면 조성물의 균일한 혼련이 어려워 균일한 코팅물을 얻기 어렵다.

[0012] 본 발명에서 바람직한 폴리올레핀계 수지로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 호모 폴리프로필렌, 랜덤 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 호모 폴리프로필렌과 저밀도 폴리에틸렌 또는 랜덤 폴리프로필렌과 저밀도 폴리에틸렌을 혼합하는 것이 좋다. 이때, 폴리프로필렌의 함량을 상대적으로 높이면 내열성을 향상시킬 수 있는 장점이 있고 폴

리에틸렌의 함량을 상대적으로 높이면 코팅후의 후가공시 필요한 열접착성을 향상시킬 수 있다. 하지만 어떠한 경우든 폴리올레핀의 함량이 40% 이상이 되면 균일한 조성물을 얻는데 한계가 있고 산소차단성이 저하되는 문제가 있다.

[0013] 본 발명에서 상기 지방족 폴리카보네이트는 에스케이 이노베이션에서 기출원한 (한국공개특허공보 제2009-0090154호, 제2010-067593호 및 제2010-0013255)된 것을 사용할 수 있으며, 하기 화학식1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [상기 화학식 1에서, w는 2 내지 10의 정수이고, x는 5 내지 100의 정수이며, y는 0 내지 100의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이고, R은 수소, (C1~C4)알킬 또는 -CH₂-O-R'(R'는 (C1~C8)알킬)이다.]

[0017] 상기 폴리(알킬렌 카보네이트) 수지는 중량평균분자량이 30,000 내지 300,000인 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 50,000 내지 150,000이 좋다.

[0018] 이때, 상기 폴리(알킬렌 카보네이트)수지의 유리전이온도(Tg)는 20℃ 이상인 것이 바람직하며, 용융지수(MI(Melt Index), 150℃/5kg)는 0.1~20인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 범위를 갖는 폴리(알킬렌 카보네이트) 수지를 사용하여 고차단성 특성을 가지는 코팅을 구현할 수 있으며, 상기 분자량보다 낮은 분자량을 갖거나 용융지수가 높은 폴리(알킬렌 카보네이트)를 사용하는 경우 코팅물의 기계적 물성이 저하되어 코팅물로 사용이 곤란할 수 있고, 상기 분자량보다 높거나 용융지수가 낮은 폴리(알킬렌 카보네이트)를 사용하는 경우 폴리(알킬렌 카보네이트)의 가공 가능한 온도범위인 250℃ 이하에서 용융점도가 너무 높아 압출 코팅성이 현저히 저하되어 목적하는 코팅속도 및 코팅두께를 구현할 수 없다. 또한, 상기 유리전이온도 (Tg) 보다 낮은 유리전이온도를 갖는 폴리(알킬렌 카보네이트)를 사용하는 경우 산소차단성 및 수분차단성이 현저히 저하되어 고 차단성의 코팅물을 얻을 수 없다.

[0020] 본 발명은 필요에 따라 상기 코팅용 조성물은 안료, 염료, 충전제, 산화방지제, 자외선차단제, 대전방지제, 블록킹 방지제, 슬립제, 무기 충전제, 안정제, 점착 부여 수지, 개질 수지, 레벨링제, 형광증백제, 분산제, 열안정제, 광안정제, 자외선흡수제 및 윤활제로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 등의 필름 또는 시트의 제조에 통상적으로 사용되는 첨가제나 수지간의 혼련성을 좋게하기 위한 혼련제(Compatibilizer)가 추가될수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0021] 본 발명은 종이 코팅용 조성물을 종이에 130~250℃, 보다 바람직하게는 160~230℃ 에서 압출코팅하여 코팅 종이를 제조하는 것을 특징으로 하는 종이 코팅 방법을 제공한다. 상기 온도 보다 높은 온도에서 코팅시 코팅 특성이 급격히 저하되고, 상기 지방족 폴리카보네이트의 변성이 심하게 발생할 수 있으며, 이보다 낮은 온도에서 코팅시 균일한 멜트커튼(Melt Curtain)의 형성이 이루어지지 않아 코팅 두께 편차가 커질 수 있다. 이때, 상기 코팅시 두께는 1 내지 50μm인 것을 특징으로 하며, 상기 범위 내에서 본 발명이 목적하는 물성을 발현할 수 있다.

[0022] 상기 코팅 방법에서 압출코팅시 코팅 압출기는 코팅 조성물의 송출 안정성 및 코팅 조성물의 체류시간이 길고 분포가 넓은 쌍축 압출기 보다는 조성물의 체류시간이 짧고 분포가 균일한 단축 압출기를 사용하는 것이 좋다.

발명의 효과

[0023] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 코팅종이는 산소차단성이 우수하여 음식용기로 활용하였을 때 음식물이 쉽게 부패하지 않는 장점이 있으며 인쇄성이 우수하고 접착성이 우수하여 코팅을 용이하게 할 수 있다. 또한, 기존 폴리에틸렌 코팅 용지보다 높은 내열성을 가져 고출력 전자레인지에서 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

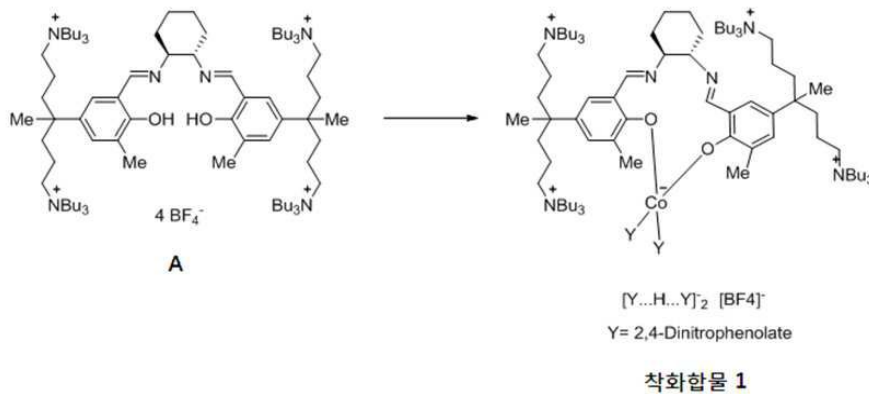
[0024] 도 1은 본 발명에 따른 코팅종이를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 하기 도1은 본 발명에 따른 코팅종이를 나타낸 것이며, polymer는 본 발명에 따른 지방족폴리카보네이트를 의미한다.

[0026] [제조예 1] 착화합물 1의 합성

[0027] 착화합물 1은 하기의 화학식 3에 의해 합성되었다. 화합물 A는 공지된 방법으로 합성하였다 (Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748).



[0028]

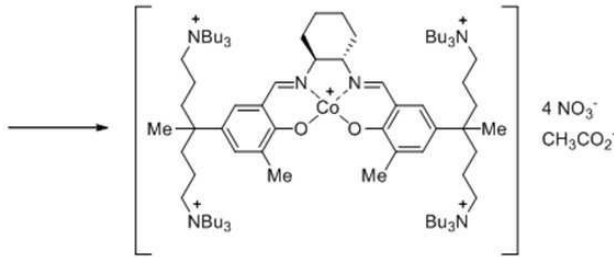
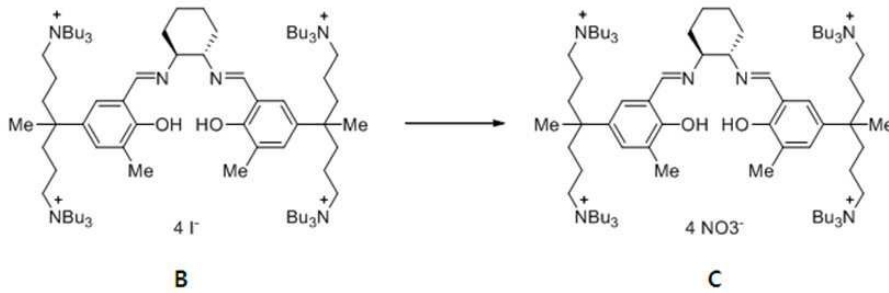
[0029] [화학식 3]

[0030] 글러브 박스 안에서 50 mL 등근 플라스크에 화합물 A (0.376 g, 0.230 mmol) 및 Co(OAc)₂(0.041 g, 0.230 mmol)를 정량하여 넣은 후 에탄올(17 mL)를 넣고 3시간 동안 교반한다. 디에틸 에테르 20 mL를 첨가하여 침전이 떨어지도록 하고 글래스필터를 이용하여 여과한 후 디에틸 에테르 10 mL로 3번 더 씻어 낸다. 얻어진 주황색의 고체를 감압 하에 용매를 완전히 제거한다. 이렇게 만든 Co(II)화합물 (0.200 g, 0.117 mmol)에 2,4-디나이트로페놀(0.022 g, 0.117 mmol)을 넣고 메틸렌클로라이드 (5 mL)를 첨가하여 녹인다. 그 후 산소 분위기 하에서 3시간 동안 교반하여 산화 시키고 60 mol% 소듐 다이나이트로페놀레이트 (0.121 g, 0.585 mmol)를 첨가하여 12시간 동안 교반한다. 글래스필터를 이용하여 여과하여 고체를 제거하고 얻어진 메틸렌클로라이드 용액을 감압하에 용매를 제거하여 적갈색의 고체를 얻었다 (0.284 g, 0.111 mmol). 수율 95%,

[0031] ¹HNMR(dmsO-d₆, 40 °C): δ 8.62(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 8.03(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.87(br, 1H, CH=N), 7.41-7.22(br, 2H, m-H), 6.71(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.62(br, 1H, cyclohexyl-CH), 3.08(br, 16H, NCH₂), 2.62(s, 3H, CH₃), 2.09(1H, cyclohexyl-CH), 1.89(1H, cyclohexyl-CH), 1.72-1.09(br, 37H), 0.87(br, 18H, CH₃)ppm.

[0032] [제조예 2] 착화합물 2의 합성

[0033] 착화합물 2는 하기의 화학식 4에 의해 합성되었다. 화합물 B는 공지된 방법으로 합성하였다 (Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748).



착화합물 2

[0034]

[0035] [화학식 4]

[0036] 화합물 C의 합성

[0037] 화합물 B (100 mg, 0.054 mmol)와 AgNO₃(37.3 mg, 0.219 mmol)를 에탄올 (3 mL)에 녹인 후 밤샘 교반하였다. 셀라이트를 이용하여 여과하여 생성된 AgI를 제거하였다. 용매를 진공 감압하여 제거하여 노란색 고체 분말 형태의 화합물 C를 얻었다(0.80 g, 94%).

[0038] ¹H NMR (CDCl₃): δ 13.51(s, 2H, OH), 8.48(s, 2H, CH=N), 7.15(s, 4H, *m*-H), 3.44(br, 2H, cyclohexyl-CH), 3.19(br, 32H, NCH₂), 2.24(s, 6H, CH₃), 1.57-1.52(br, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.43-1.26(br, 74H), 0.90-0.70(br, 36H, CH₃)ppm.

[0039] 착화합물 2의 합성

[0040] 화합물 C (95 mg, 0.061 mmol)와 Co(OAc)₂(10.7 mg, 0.061 mmol)을 플라스크에 넣고 메틸렌클로라이드 3 mL를 가해 용해시켰다. 상온에서 3시간 동안 산소 기체 하에 교반한 후 감압하여 용매를 제거하여 갈색 고체 분말 형태의 착화합물 2를 얻었다 (85 mg, 83 %).

[0041] ¹H NMR (DMSO-d₆, 38°C): 메이저 시그널 세트, δ 7.83 (s, 2H, CH=N), 7.27(br s, 2H, *m*-H), 7.22, 7.19 (br s, 2H, *m*-H), 3.88(br, 1H, cyclohexyl-CH), 3.55(br, 1H, cyclohexyl-CH), 3.30-2.90(br, 32H, NCH₂), 2.58(s, 3H, CH₃), 2.55(s, 3H, CH₃), 2.10-1.80(br, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.70-1.15(br m, 74H), 1.0-0.80(br, 36H, CH₃)ppm; 마이너 시그널 세트, δ 7.65(s, 2H, CH=N), 7.45(s, 2H, *m*-H), 7.35(s, 2H, *m*-H), 3.60(br, 2H, cyclohexyl-CH), 3.30-2.90(br, 32H, NCH₂), 2.66(s, 6H, CH₃), 2.10-1.80(br, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.70-1.15(br m, 74H), 1.0-0.80(br, 36H, CH₃)ppm.

[0042] ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7.65(br, 2H, CH=N), 7.34(br, 2H, *m*-H), 7.16(br, 2H, *m*-H), 3.40-2.00(br, 32H, NCH₂), 2.93(br s, 6H, CH₃), 2.10-1.80(br m, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.70-1.15(br m, 74H), 1.1-0.80(br, 36H, CH₃)ppm.

[0043] [제조예 3] 이산화탄소/프로필렌옥사이드를 이용한 공중합체(PPC) 합성

[0044] 3 L 오토클레이브 반응기(autoclave reactor)에 착화합물 1 (0.454g, 단량체/축매 비에 따라 계산된 양)이 용해

된 프로필렌옥사이드 (1162 g, 20.0 mol)를 케놀라를 통해 주입하였다. 착화합물은 제조예 1을 따라 제조된 착화합물 1을 사용하였다. 반응기에 이산화탄소를 17 bar 압력으로 주입하고 미리 온도가 70 °C로 맞춰진 순환식 항온수조 (Circulation Water Bath)로 반응기의 온도를 올리면서 교반을 시작하였다. 30분 뒤 이산화탄소 압력이 떨어지기 시작하는 시점의 시간을 측정하여 기록하고 그 시점 후 반응을 2시간 시킨 후 이산화탄소 가스 압력을 빼어 반응을 종결시켰다. 얻어진 점액성의 용액에 프로필렌 옥사이드 830g을 추가로 투입하여 용액의 점도를 낮춘 후 실리카 겔(50 g, 메르크사 제조, 0.040~0.063 mm 입경(230~400 메쉬) 패드를 통과시켜 무색의 용액을 얻었다. 단량체를 진공 감압하여 제거하여 백색 고체 283g을 얻었다. 얻어진 고분자의 질량평균 분자량(Mw)은 290,000, 다분산 지수(PDI, Polydispersity Index)는 1.30 이었다. 얻어진 고분자의 질량평균 분자량과 다분산 지수는 GPC를 이용하여 측정하였다.

[0045] [제조예 4] 이산화탄소/프로필렌옥사이드를 이용한 공중합체(PPC) 합성

[0046] 3 L 오토클레이브 반응기(autoclave reactor)에 착화합물 2 (0.224g, 단량체/촉매 비에 따라 계산된 양)가 용해된 프로필렌옥사이드 (1162 g, 20.0 mol)를 케놀라를 통해 주입하였다. 착화합물은 제조예 2를 따라 제조된 착화합물 2를 사용하였다. 반응기에 이산화탄소를 17 bar 압력으로 주입하고 미리 온도가 70 °C로 맞춰진 순환식 항온수조 (Circulation Water Bath)로 반응기의 온도를 올리면서 교반을 시작하였다. 30분 뒤 이산화탄소 압력이 떨어지기 시작하는 시점의 시간을 측정하여 기록하고 그 시점 후 반응을 2시간 시킨 후 이산화탄소 가스 압력을 빼어 반응을 종결시켰다. 얻어진 점액성의 용액에 프로필렌 옥사이드 830g을 추가로 투입하여 용액의 점도를 낮춘 후 실리카 겔(50 g, 메르크사 제조, 0.040~0.063 mm 입경(230~400 메쉬) 패드를 통과시켜 무색의 용액을 얻었다. 단량체를 진공 감압하여 제거하여 백색 고체 348g을 얻었다. 얻어진 고분자의 질량평균 분자량(Mw)은 316,000, 다분산 지수(PDI, Polydispersity Index)는 1.78 이었다. 얻어진 고분자의 질량평균 분자량과 다분산 지수는 GPC를 이용하여 측정하였다.

[0047] [제조예 5] 이산화탄소/프로필렌옥사이드/사이클로헥센 옥사이드를 이용한 삼원 공중합체(CO₂/PO/CHO Ter Polymer) 합성

[0048] 3 L 오토클레이브 반응기(autoclave reactor)에 착화합물 1 (0.406g, 단량체/촉매 비에 따라 계산된 양)이 용해된 프로필렌옥사이드 (622.5 g, 10.72 mol), 사이클로헥센 옥사이드 (701.2 g, 7.14 mol)를 케놀라를 통해 주입하였다. 착화합물은 제조예 2를 따라 제조된 착화합물 1을 사용하였다. 반응기에 이산화탄소를 17 bar 압력으로 주입하고 미리 온도가 70 °C로 맞춰진 순환식 항온수조 (Circulation Water Bath)로 반응기의 온도를 올리면서 교반을 시작하였다. 30분 뒤 이산화탄소 압력이 떨어지기 시작하는 시점의 시간을 측정하여 기록하고 그 시점 후 반응을 2시간 시킨 후 이산화탄소 가스 압력을 빼어 반응을 종결시켰다. 얻어진 점액성의 용액에 프로필렌 옥사이드 830g을 추가로 투입하여 용액의 점도를 낮춘 후 실리카 겔(50 g, 메르크사 제조, 0.040~0.063 mm 입경(230~400 메쉬) 패드를 통과시켜 무색의 용액을 얻었다. 단량체를 진공 감압하여 제거하여 백색 고체를 283g을 얻었다.

[0049] 얻어진 고분자의 질량평균 분자량(Mw)은 210,000, 다분산 지수(PDI, Polydispersity Index)는 1.26 이었고, 고분자 내에 사이클로헥센 카보네이트의 비율은 25 mol% 였다. 얻어진 고분자의 질량평균 분자량과 다분산 지수는 GPC를 이용하여 측정하였고, 고분자 내의 사이클로헥센 카보네이트의 비율은 ¹H NMR 스펙트럼을 분석하여 계산하였다.

[0050] [실시예1]

[0051] 상기 제조예3에서 제조된 평균분자량 150,000인 폴리프로필렌 카보네이트(PPC)를 티다이(T-die) 단축 압출기(brabender사)를 통해 압출하되 종이 위에 연속적으로 코팅하였다.

[0052] 상기 압출기의 압출기배럴은 4부분으로 나누어져 있으며, 각각의 온도는 150-170-200-200°C로 하고, T-die 온도는 200°C였다. 이때, 제조된 코팅종이 전체 두께는 200 μ m이고 코팅두께는 15 μ m였다.

[0053] [실시예2]

[0054] 상기 압출기에서 압출기 배럴의 4부분으로 나뉜 각각부분의 온도가 180-210-220-230°C이고, T-die 온도는 230°C인 것을 제외하고는, 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 이때, 제조된 코팅종이의 전체두께는 200 μ m이고 코팅두께는 11 μ m였다.

[0055] [실시예3]

- [0056] 폴리프로필렌 카보네이트(PPC)를 PPC, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 7:2:1의 중량비율로 혼합한 혼합물을 사용하고, 압출기 배럴의 4부분의 온도는 150-200-210-210℃, T-die 온도는 210℃를 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0057] 상기 폴리프로필렌은 용융지수(MI; 2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 33인 호모 폴리프로필렌(H893S, SK종합화학)을 사용하였고, 폴리에틸렌은 용융지수(MI)12인 저밀도 폴리에틸렌(LDPE; XL700, 호남석유화학)를 사용하였다.
- [0058] 상기 제조된 코팅종이의 전체두께는 200 μ m이고 코팅두께는 15 μ m였다.
- [0059] [실시예4]
- [0060] 폴리프로필렌 카보네이트(PPC)를 PPC, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 6:2:2의 중량비율로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0061] 상기 폴리프로필렌은 용융지수(MI; 2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 33인 호모 폴리프로필렌(H893S, SK종합화학)을 사용하였고, 폴리에틸렌은 용융지수(MI)12인 저밀도 폴리에틸렌(LDPE; XL700, 호남석유화학)를 사용하였다.
- [0062] 상기 제조된 코팅종이의 전체두께는 200 μ m이고 코팅두께는 16 μ m였다.
- [0063] [비교예1]
- [0064] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되, PPC 대신에 폴리에틸렌을 사용하였고, 압출기 배럴은 4부분으로 나뉘져 있으며 각각부분의 온도는 270-300-320-320℃ 이고, T-die 온도는 320℃였다.
- [0065] 상기 제조된 코팅종이 전체 두께는 200 μ m이고 코팅두께는 15 μ m였다.
- [0066] [시험예1]
- [0067] 상기 제조된 실시예1 내지 3의 물성을 측정하여 하기 표1에 나타내었다.
- [0068] 하기 표1에서 코팅특성 평가 방법은 다음과 같다
- [0069] <코팅특성 평가 방법>
- [0070] 0 : 코팅면의 외관이 양호하고 코팅두께도 균일함.
- [0071] Δ : 코팅면의 외관이 양호하나 두께편차가 있음.
- [0072] X : 코팅면의 외관이 불량하고 기포 등이 있음
- [0073] 하기 표1에서 내열온도 평가방법은 다음과 같다.
- [0074] <내열온도 평가방법>
- [0075] 제조된 코팅종이를 항온수조에 넣고 일정한 온도를 유지하며 30분 경과시까지 코팅면이 들뜨거나 코팅면의 변형이 일어나지 않는 상한 온도.

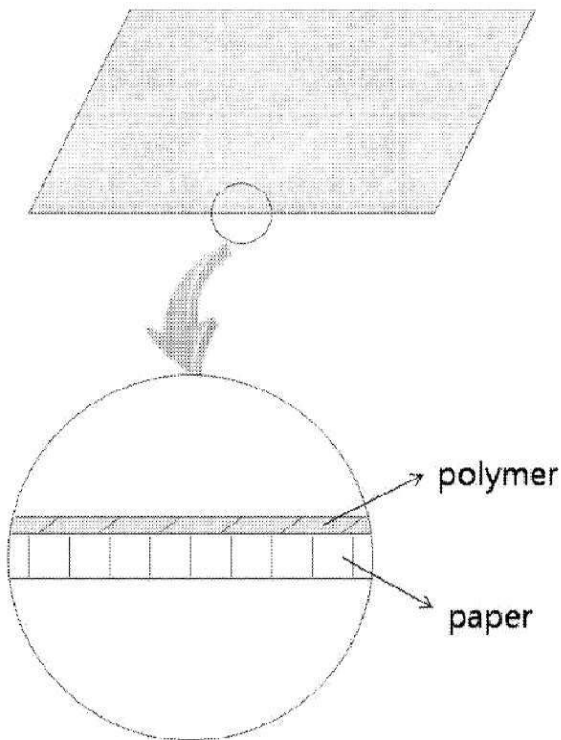
[0076] 표 1.

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예4	비교예 1
코팅두께	μm	15	11	15	16	15
산소투과도	cc/m ² day (23°C, RH 0%)	121	182	340	510	>5,000
수분투과도	g/m ² day (38°C, RH 100%)	143	201	90	85	48
코팅특성	-	○	×	○	○	○
내열온도	°C	85	85	≥ 100	≥ 100	100
Heat Seal 가능온도	°C	90	90	150	140	130

[0077]

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

종이 코팅용 조성물.는 것을 특징으로 하는 종이 코팅용 조성물.

【변경후】

종이 코팅용 조성물.