



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0092876
(43) 공개일자 2019년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 101/02 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09D 101/02 (2013.01)
C08J 7/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0012148

(22) 출원일자 2018년01월31일

심사청구일자 2018년01월31일

(71) 출원인

울촌화학 주식회사

서울특별시 동작구 여의대방로 112 (신대방동)

(72) 발명자

김홍석

경기도 화성시 동탄반석로 277, 115동 2302호

문경민

경기도 안산시 상록구 석호공원로1길, 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

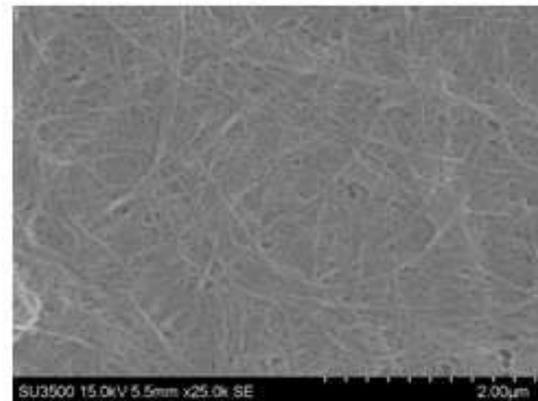
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **가스배리어성을 갖는 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 코팅액 조성물**

(57) 요약

본 명세서에는 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 코팅액 조성물, 상기 코팅액 조성물로 형성된 코팅층을 포함하는 포장재 및 상기 코팅액 조성물의 제조방법이 개시된다. 상기 코팅액 조성물은 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하여 셀룰로오스 나노파이버 분자 간의 수소결합을 약화시키지 않으면서 가스배리어성을 향상시켜 주는 효과가 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류
CO8L 1/02 (2013.01)

전승범

경기도 안산시 단원구 범지기로 78

(72) 발명자

권대현

경기도 안산시 상록구 해양1로 11, 609동 1203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067368

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업:산업핵심기술개발사업

연구과제명 식품 및 의약품 포장재용 산소투과도 0.5/수분투과도 1.0이하급 고차단성 셀룰로오스나노
파이버 기반 친환경 투명 복합필름 개발

기여율 1/1

주관기관 율촌화학(주)

연구기간 2016.09.01 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노파이버 (cellulose nanofiber); 및
셀룰로오스 나노크리스탈 (cellulose nanocrystal)을 포함하는 코팅액 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노파이버는 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식으로 제조된 것인, 코팅액 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 2 이상의 노즐을 통해 500 bar 이상의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것인, 코팅액 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,
상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 충돌 각도 120° , 충돌 방향 3방향으로, 3개의 노즐을 통해 500 내지 2,000 bar의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것인, 코팅액 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노파이버는 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 3.0 wt%를 포함하는 것인, 코팅액 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 하기 중 1 이상의 특성을 갖는 것인, 코팅액 조성물.

- i) 0.5 내지 0.9 g/cm³의 밀도;
- ii) 13,000 내지 30,000 g/mol의 분자량;
- iii) 200 내지 600 m²/g의 비표면적; 및

iv) 직경 1 내지 10 nm 및 길이 10 내지 50 nm의 입자 크기.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈은 1 : 0.5 내지 5의 중량비로 혼합된 것인, 코팅액 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 코팅액 조성물은 포장재용인, 코팅액 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 코팅액 조성물은 가스배리어성을 개선하는 것인, 코팅액 조성물.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 코팅액 조성물로 형성된 코팅층을 포함하는 포장재.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 코팅층은 0.5 내지 2 μm 의 두께를 갖는 것인, 포장재.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 코팅층이 형성되는 코팅 기재필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 (PE), 나일론 (Ny), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN) 및 폴리이미드 (PI)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 플라스틱 필름인 것인, 포장재.

청구항 13

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 코팅액 조성물의 제조방법으로,

셀룰로오스 나노파이버가 분산된 수용액을 제조하는 단계; 및

상기 수용액에 셀룰로오스 나노크리스탈을 첨가하는 단계를 포함하는 코팅액 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 명세서에는 향상된 가스배리어성을 갖는 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 복합 코팅액 조성물이 개시된다.

배경 기술

- [0002] 식품, 비식품, 의약품 등의 포장에 이용되는 포장 재료는 내용물의 변질을 억제하고 이들의 기능이나 성질을 유지하기 위해 가스 배리어성을 구비하는 것이 요구된다. 종래 이러한 포장 재료에는, 온도, 습도 등에 의한 영향이 적은 알루미늄 등의 금속으로 이루어진 금속박이나 염화비닐리덴 필름을 가스 배리어층으로 이용한 포장 재료가 일반적으로 사용되어 왔다.
- [0003] 그러나, 이러한 포장 재료는 포장 재료를 투시하여 내용물을 확인할 수 없고, 사용 후 폐기 시에 불연물로 처리해야만 하는 단점이 있다. 또한, 염화비닐리덴 필름을 이용한 포장 재료는 소각 시에 다이옥신이 발생하는 등의 결점을 갖고 있다. 이에, 최근 이러한 포장 재료는 환경오염을 초래한다고 하여 그 사용을 제한하고 있고, 목재 펄프 등의 식물 섬유를 이용한 재료를 필름 등에 사용하는 것이 제안되어 왔다.
- [0004] 셀룰로오스는 자연계에서 석탄 다음으로 다량 존재하는 유기화합물로, 공업적으로 매우 중요한 자원이다. 셀룰로오스는 고등식물 세포벽의 주성분이며 목질부의 대부분을 차지하는 다당류로서, 예를 들어 나무의 약 50%, 목화(cotton)의 약 98%가 셀룰로오스로 이루어져 있다. 고등식물 이외에도 세균, 바닷말, 해산물인 멧게류의 외피에도 존재하며, 아세트산균의 균체 외분비물에도 함유되어 있다.
- [0005] 셀룰로오스는 냄새가 없는 백색 고체이며 물에 녹지 않고 알칼리에 상당히 강하지만, 산에서는 가수분해되어 글루코오스가 된다. 또한, 셀룰로오스는 균류, 세균, 연체동물 등의 셀룰라아제에 의하여 분해된 후 최종적으로 글루코오스가 된다. 셀룰로오스는 화학 약품에 대한 저항성이 강하고 미생물에도 침식당하지 않아 셀룰로오스 유도체들은 다양한 분야에서 응용되고 있다.
- [0006] 셀룰로오스에서 얻어지는 나노셀룰로오스는 셀룰로오스를 10억분의 1 m 수준으로 분해한 우수한 인장강도를 갖는 유기고분자 물질로서, 각종 목재와 식물자원 등의 천연재료들로부터 얻어지기 때문에 친환경적인 재생자원이자, 나노셀룰로오스의 고분자 복합재 응용은 고분자의 기계적 강도를 현저하게 개선시킬 수 있을 뿐 아니라, 낮은 공기투과도, 우수한 기계적 성질, 투명한 광학적 성질로 인해 식용 및 의약품 포장재료에 널리 이용될 수 있으며, 낮은 열팽창계수에 따라 리튬이온전지용 분리막, 디스플레이, 태양전지, 전자종이, 센서 등에 적용 가능성이 높다. 이에 따라 나노셀룰로오스에 대한 다양한 연구가 활발히 수행되고 있다.
- [0007] 셀룰로오스 원료를 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실(TEMPO로 약칭)과 저가의 산화제인 차아염소산 나트륨의 공존 하에서 처리하면, 셀룰로오스 마이크로피브릴 표면에 카르복실기를 효율적으로 도입할 수 있고 이 카르복실기를 도입한 셀룰로오스계 원료는 수중에서 믹서, 고압 호모게나이저 등의 간단한 기계처리를 함으로써 셀룰로오스 나노파이버 수분산액의 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.
- [0008] 이와 같이, 종래의 기술에 따르면 N-옥실 화합물과 브롬화물, 요오드화물 혹은 이들의 혼합물과의 존재 하에서 분말 셀룰로오스를 산화시키고, 얻어진 산화된 분말 셀룰로오스를 압력 100 MPa 이상에서 습식 미립화 처리함으로써 농도 2 wt% 수분산액의 B형 점도(60 rpm, 20℃)가 500~3000 mPas, 바람직하게는 500~2000 mPas인 높은 유동성을 가지며 높은 투명도를 가지는 셀룰로오스 나노파이버를 제조할 수 있다. 그러나, 종래의 기술은 화학 처리 공정에서 강한 산의 원액이 사용되어 다량의 폐수가 발생하거나 안정성 문제, 친환경적이지 못한 문제가 있다.
- [0009] 한편, 종래의 기술에서 표면 개질을 통한 셀룰로오스 나노파이버 분산액은 셀룰로오스 나노파이버의 분자 내 또는 분자들 간에 존재하는 강력한 수소결합을 약화시킴으로써, 분자 간의 응집 현상을 방지할 뿐만 아니라 가스의 통로가 늘어나는 현상으로 가스배리어 특성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 다량의 첨가제나 각종 효소를 첨가하여 만든 셀룰로오스 나노파이버 분산 코팅액은 기재필름과의 부착력 및 투명성은 향상되지만, 마찬가지로 셀룰로오스 나노파이버 분자들 간의 수소결합을 약화시키는 문제가 있다. 아울러, 셀룰로오스 나노파이버층 이외 방습층을 한 층 더 형성하여 가스배리어 특성을 부여하는 경우, 가스배리어성을 부여하고는 있지만 셀룰로오스 나노파이버의 흡습, 팽윤의 영향이 크기 때문에 셀룰로오스 나노파이버 막 자체를 내습화하는 방법이 요구되며 코팅막 형성을 2회 이상 해야하는 추가 공정이 필요한 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) JP 2008-308802 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 일 측면에서, 본 명세서는 친환경적이면서 가스배리어성이 향상된 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 코팅액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 다른 측면에서, 본 명세서는 상기 코팅액 조성물로 형성된 코팅층을 포함하는 포장재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또 다른 측면에서, 본 명세서는 상기 코팅액 조성물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 일 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 셀룰로오스 나노파이버 (cellulose nanofiber); 및 셀룰로오스 나노크리스탈 (cellulose nanocrystal)을 포함하는 코팅액 조성물을 제공한다.

[0015] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식으로 제조된 것일 수 있다.

[0016] 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 2 이상의 노즐을 통해 500 bar 이상의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.

[0017] 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 충돌 각도 120° , 충돌 방향 3방향으로, 3개의 노즐을 통해 500 내지 2,000 bar의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.

[0018] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 3.0 wt% 를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 i) 0.5 내지 0.9 g/cm³의 밀도; ii) 13,000 내지 30,000 g/mol의 분자량; iii) 200 내지 600 m²/g의 비표면적; 및 iv) 직경 1 내지 10 nm 및 길이 10 내지 50 nm 의 입자 크기 중 1 이상의 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0020] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 3.0 wt%를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈은 1 : 0.5 내지 5의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0022] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅액 조성물은 포장재용인 것일 수 있다.

[0023] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅액 조성물은 가스배리어성을 개선하는 것일 수 있다.

[0024] 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 코팅액 조성물로 형성된 코팅층을 포함하는 포장재를 제공한다.

[0025] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅층은 0.5 내지 2 μm의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0026] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅층이 형성되는 코팅 기재필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 (PE), 나일론 (Ny), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN) 및 폴리이미드 (PI)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 플라스틱 필름인 것일 수 있다.

[0027] 또 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 코팅액 조성물의 제조방법으로, 셀룰로오스 나노파이버가 분산된 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 수용액에 셀룰로오스 나노크리스탈을 첨가하는 단계를 포함하는 코팅액 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 일 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 친환경적이고 셀룰로오스 나노파이버 분자 간의 수소결합을 약화시키지 않으면서 가스배리어성이 향상된 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 코팅액 조성물을 제공하는 효과가 있다.
- [0029] 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 코팅액 조성물로 형성된 코팅층을 포함하는 포장재를 제공하는 효과가 있다.
- [0030] 또 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 코팅액 조성물의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 명세서의 일 비교예에 따른 셀룰로오스 나노파이버 (1 wt%)를 포함하는 코팅액 조성물에 의한 코팅 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 명세서의 일 비교예에 따른 셀룰로오스 나노크리스탈 (1 wt%)을 포함하는 코팅액 조성물에 의한 코팅 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 명세서의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 나노파이버 (1 wt%) 및 셀룰로오스 나노크리스탈 (1 wt%)을 포함하는 코팅액 조성물에 의한 코팅 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0033] 본 명세서에 개시된 기술은 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 코팅액 조성물에 관한 것으로서, 식품, 의약품, 전기전자부품소재 등의 포장을 위한 포장재의 기재필름을 코팅하기 위한 것이다.
- [0034] 일 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 셀룰로오스 나노파이버; 및 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하는 코팅액 조성물을 제공한다.
- [0035] 나노셀룰로오스는 천연 나노 소재로써 주로 식물 세포에 적층되어 있고 기계적 및 화학적 처리 방법에 따라 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈로 분류된다. 셀룰로오스 나노파이버는 약 1 내지 200 nm 크기의 파이버 형태로써 실다래처럼 얽혀 있는 구조를 갖는 반면, 셀룰로오스 나노크리스탈은 셀룰로오스 나노파이버 형성 과정 중에 분해/해리 단계를 더 부가하여 더욱 작은 입자로 절단한 상태로써 약 1 내지 50 nm의 크기를 갖고 파이버 형태보다 길이가 짧으며 결정성 구조를 갖는데 더욱 유리하다.
- [0036] 본 명세서에 따른 코팅액 조성물은 셀룰로오스 나노파이버 수용액, 즉 셀룰로오스 나노파이버가 분산된 수성 분산액에 셀룰로오스 나노크리스탈을 첨가하여 셀룰로오스 나노파이버 분자들 간의 수소결합을 약화시키지 않으면서 기재필름 상에 코팅층 형성 시 한 층의 코팅층으로도 가스배리어성을 부여할 수 있는 효과가 있다.
- [0037] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 목질계 (예컨대 활엽수, 침엽수 등) 또는 비목질계 (예컨대 대나무, 목화 등) 셀룰로오스를 기계적 해섬 공정으로 가공하여 제조된 것일 수 있다.
- [0038] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 불순물 유입이 없는 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식으로 제조된 것일 수 있다. 수용성 상호 충돌 방식은 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 충돌시켜 셀룰로오스 섬유 체인이 분쇄되는 방식으로, 셀룰로오스 섬유 체인이 고압의 충돌에 의해 나노화되어 셀룰로오스 나노파이버를 얻을 수 있다. 이는 물 이외 별도의 용매를 사용하지 않고 화학적인 처리 없이 물리적인 유체 충돌 방식으로 셀룰로오스 나노파이버 제조가 가능하여 친환경적이다.
- [0039] 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 2 이상의 노즐을 통해 500 bar 이상의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.
- [0040] 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 방식은 500 bar 이상, 1,000 bar 이상 또는 1,500 bar 이상의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.
- [0041] 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 방식은 2,000 bar 이하, 1,500 bar 이하 또는 1,000 bar 이하의 압력으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.
- [0042] 예시적인 일 구현예에서, 상기 충돌 횟수는 5회 이상, 10회 이상, 15회 이상 또는 20회 이상인 것일 수 있다.

다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 충돌 횟수는 30회 이하, 25회 이하 또는 20회 이하인 것일 수 있다.

- [0043] 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 3개의 노즐을 통해 500 내지 2,000 bar의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.
- [0044] 예시적인 일 구현예에서, 상기 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식은 충돌 각도 120° , 충돌 방향 3방향으로, 3개의 노즐을 통해 500 내지 2,000 bar의 고압으로 마이크로피브릴 셀룰로오스를 포함하는 수용액을 분사하여 충돌시키는 것일 수 있다.
- [0045] 예시적인 일 구현예에서, 상기 노즐은 0.1 내지 1.0 mm, 0.1 내지 0.8 mm, 0.1 내지 0.6 mm, 0.2 내지 0.5 mm 또는 0.2 내지 0.4 mm의 직경을 갖는 것일 수 있다.
- [0046] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 1 nm 이상, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 40 nm 이상 또는 50 nm 이상의 직경을 갖는 것일 수 있다. 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 100 nm 이하, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하 또는 50 nm 이하의 직경을 갖는 것일 수 있다.
- [0047] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 1 nm 이상, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 40 nm 이상, 50 nm 이상, 60 nm 이상, 70 nm 이상, 80 nm 이상, 90 nm 이상 또는 100 nm 이상의 길이를 갖는 것일 수 있다. 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 200 nm 이하, 190 nm 이하, 180 nm 이하, 170 nm 이하, 160 nm 이하, 150 nm 이하, 140 nm 이하, 130 nm 이하, 120 nm 이하, 110 nm 이하 또는 100 nm 이하의 길이를 갖는 것일 수 있다.
- [0048] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 20 내지 100 nm의 직경 및 50 내지 200 nm의 길이를 갖는 것이 셀룰로오스 나노파이버 간의 얽혀 있는 사슬 구조 틈새에 상대적으로 작은 입자 크기를 갖는 셀룰로오스 나노크리스탈이 위치하여 개선된 가스 차단 특성을 제공하는데 효과적인 것일 수 있다.
- [0049] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 wt% 이상, 0.5 wt% 이상, 1.0 wt% 이상, 1.5 wt% 이상, 2.0 wt% 이상 또는 2.5 wt% 이상을 포함하는 것일 수 있다. 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 3.0 wt% 이하, 2.5 wt% 이하, 2.0 wt% 이하, 1.5 wt% 이하, 1.0 wt% 이하 또는 0.5 wt% 이하를 포함하는 것일 수 있다. 또 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버는 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 2.5 wt%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 셀룰로오스의 무정형 부분을 제거하여 마이크로크리스탈을 얻고 이 크리스탈을 절단하여 얻어질 수 있다. 마이크로크리스탈을 나노크리스탈로 만들기 위해서는 산 처리를 하여 마이크로크리스탈 내의 무정형 부분을 절단할 수 있다. 사용되는 산은 황산, 말레익산, 염산, 등이 사용될 수 있다.
- [0051] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 수용액 형태 또는 분무 건조 분말 (spray dried powder) 형태로 사용할 수 있다.
- [0052] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 i) 0.5 내지 0.9 g/cm³의 밀도; ii) 13,000 내지 30,000 g/mol의 분자량; iii) 200 내지 600 m²/g의 비표면적; 및 iv) 직경 1 내지 10 nm 및 길이 10 내지 50 nm의 입자 크기 중 1 이상의 특성을 갖는 것일 수 있다.
- [0053] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 직경 1 내지 5 nm 및 길이 10 내지 30 nm의 입자 크기를 갖는 것일 수 있다.
- [0054] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 wt% 이상, 0.5 wt% 이상, 1.0 wt% 이상, 1.5 wt% 이상, 2.0 wt% 이상 또는 2.5 wt% 이상을 포함하는 것일 수 있다. 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 3.0 wt% 이하, 2.5 wt% 이하, 2.0 wt% 이하, 1.5 wt% 이하, 1.0 wt% 이하 또는 0.5 wt% 이하를 포함하는 것일 수 있다. 또 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 2.5 wt%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈의 혼합 중량은 코팅액 조성물

전체 중량을 기준으로 0.5 내지 6.0 wt%인 것일 수 있다.

- [0056] 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈의 혼합 중량은 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 0.5 wt% 이상, 1.0 wt% 이상, 1.5 wt% 이상, 2.0 wt% 이상, 2.5 wt% 이상, 3.0 wt% 이상, 3.5 wt% 이상, 4.0 wt% 이상, 4.5 wt% 이상, 5.0 wt% 이상 또는 5.5 wt% 이상인 것일 수 있다.
- [0057] 또 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈의 혼합 중량은 코팅액 조성물 전체 중량을 기준으로 6.0 wt% 이하, 5.5 wt% 이하, 5.0 wt% 이하, 4.5 wt% 이하, 4.0 wt% 이하, 3.5 wt% 이하, 3.0 wt% 이하, 2.5 wt% 이하, 2.0 wt% 이하, 1.5 wt% 이하 또는 1.0 wt% 이하인 것일 수 있다.
- [0058] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈은 1 : 0.5 내지 5, 1 : 0.5 내지 4, 1 : 1 내지 5, 1 : 1 내지 4, 1 : 1 내지 3 또는 1 : 1 내지 2의 중량비로 혼합된 것이 바람직할 수 있다.
- [0059] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅액 조성물은 알코올, 예컨대 이소프로필알콜, 메탄올, 에탄올 등을 첨가하여 코팅액 조성 시 용매의 건조를 용이하게 조절할 수 있다.
- [0060] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅액 조성물은 포장재용인 것일 수 있다.
- [0061] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅액 조성물은 가스배리어성을 개선하는 것일 수 있다.
- [0062] 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 코팅액 조성물로 형성된 코팅층을 포함하는 포장재를 제공한다.
- [0063] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅층은 0.5 μm 이상, 1.0 μm 이상 또는 1.5 μm 이상의 두께를 갖는 것일 수 있다. 다른 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅층은 2 μm 이하, 1.5 μm 이하 또는 1.0 μm 이하의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [0064] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅층이 형성되는 코팅 기재필름은 플라스틱 필름인 것일 수 있다.
- [0065] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅층이 형성되는 코팅 기재필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 (PE), 나일론 (Ny), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN) 및 폴리이미드 (PI)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 플라스틱 필름인 것일 수 있다.
- [0066] 예시적인 일 구현예에서, 상기 코팅 기재필름은 10 내지 200 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [0067] 또 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 코팅액 조성물의 제조방법으로, 셀룰로오스 나노파이버가 분산된 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 수용액에 셀룰로오스 나노크리스탈을 첨가하는 단계를 포함하는 코팅액 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0068] 예시적인 일 구현예에서, 상기 제조방법은 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식으로 셀룰로오스 나노파이버 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 수용액에 셀룰로오스 나노크리스탈을 첨가하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0070] **실시예.**
- [0071] 본 실시예에서 셀룰로오스 나노파이버 수용액은 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식으로 제조하여 사용하였다. 구체적으로, 셀룰로오스 원료인 활엽수를 쓰에즈펠프社에서 제공 받아 유체 충돌 장치를 이용하여 충돌 각도 120°, 충돌 방향 3방향, 노즐 직경 0.3 mm로 2000 bar의 고압으로 20회 pass한 셀룰로오스 나노파이버 수용액을 사용하였다. 수용액상 셀룰로오스 나노파이버의 농도는 0.5 내지 1.5 wt%로 제조하였다. 이후, celluforce社로부터 입수한 셀룰로오스 나노크리스탈 NCV100 (CAS No. 9005-22-5)을 분말 형태 (밀도 0.7 g/cm³, 분자량 14,700 내지 27,850 g/mol, 비표면적 400 m²/g, 입자 크기는 직경 1 내지 5 nm, 길이 10 내지 30 nm)로 셀룰로오스 나노파이버 수용액에 첨가하여 코팅액 조성물을 제조하였다 (표 1 참조). 셀룰로오스 나노크리스탈은 코팅액 조성물에 대해 0.5 내지 2.0 wt%로 첨가하였고, 혼합한 후 3시간 동안 초음파 분산기를 이용하여 코팅액을 조성하였다. 조성된 코팅액 조성물은 기재필름 위에 코팅층을 형성하였다. 기재필름으로는 PET50 (SKC社)을 사용하였다. 코로나 처리된 필름 면에 bar coater (Mayer bar #18)를 이용하여 두께 0.5 내

지 2.0 μm의 코팅층을 형성하였다. 코팅 시 건조 온도는 100 °C에서 2분 내지 10분 동안 진행하였고, 1회 코팅하여 코팅층을 형성하였다.

[0072] **비교예.**

[0073] 비교예로써, 하기와 같이 셀룰로오스 나노파이버 분산액과 셀룰로오스 나노크리스탈 분산액을 각각 준비하였다.

[0074] 셀룰로오스 나노파이버 분산액은 수용성 상호 충돌 (ACC: Aqueous Counter Collision) 방식으로 제조하여 사용하였다. 구체적으로, 셀룰로오스 원료인 활엽수를 쓰에쯔펠프社에서 제공 받아 유체 충돌 장치를 이용하여 충돌 각도 120°, 충돌 방향 3방향, 노즐 직경 0.3 mm로 2000 bar의 고압으로 20회 pass한 셀룰로오스 나노파이버 수용액을 사용하였다. 수용액상 셀룰로오스 나노파이버의 농도는 0.5 내지 1.5 wt%로 제조하였고, 3시간 동안 초음파 분산기를 이용하여 코팅액을 조성하였다 (표 1 참조). 이후, 코팅액 조성물은 셀룰로오스 나노크리스탈 없이 기재필름 위에 코팅층을 형성하였다. 기재필름으로는 PET50 (SKC社)을 사용하였다. 코로나 처리된 필름면에 bar coater (Mayer bar #18)를 이용하여 두께 0.5 내지 2.0 μm의 코팅층을 형성하였다. 코팅 시 건조 온도는 100 °C에서 2분 내지 10분 동안 진행하였고, 1회 코팅하여 코팅층을 형성하였다.

[0075] 또한, celluforce社로부터 입수한 셀룰로오스 나노크리스탈 NCV100 (CAS No. 9005-22-5)을 분말 형태 (밀도 0.7 g/cm³, 분자량 14,700 내지 27,850 g/mol, 비표면적 400 m²/g, 입자 크기는 직경 1 내지 5 nm, 길이 10 내지 30 nm)로 사용하여 0.5 내지 2.0 wt%의 농도로 3시간 동안 초음파 분산기를 이용하여 코팅액 조성물을 제조하였다 (표 1 참조). 이후, 코팅액 조성물은 셀룰로오스 나노파이버 없이 기재필름 위에 코팅층을 형성하였다. 기재필름으로는 PET50 (SKC社)을 사용하였다. 코로나 처리된 필름면에 bar coater (Mayer bar #18)를 이용하여 두께 0.5 내지 2.0 μm의 코팅층을 형성하였다. 코팅 시 건조 온도는 100 °C에서 2분 내지 10분 동안 진행하였고, 1회 코팅하여 코팅층을 형성하였다.

[0076] **실험예.**

[0077] 상기 실시예 및 비교예의 코팅액 조성물로 코팅층이 형성된 기재필름의 투과도를 측정하기 위해 ASTM D1003에 의한 전광선 투과율과 헤이즈 (haze)를 측정하였다. 코니카미놀타社의 CM-2000 장비를 활용하여 400 내지 850 nm의 가시광선 파장 범위에서 전광선 투과율과 헤이즈를 측정하였다.

[0078] 또한, 코팅된 필름의 가스배리어성을 확인하기 위하여 ASTM D3985에 의한 산소투과도를 측정하였다. MOCON社의 OXTRAN 장비를 활용하여, 23°C~40°C / 0% RH~90% RH 조건에서 3일간 가스배리어 특성을 평가하였다.

표 1

[0079]

셀룰로오스 나노파이버 (활엽수)	셀룰로오스 나노크리스탈 (wt%)	광투과도 (%)	헤이즈 (%)	산소투과도 (cc/m ² .day)
0	0	92.1	1.5	34
	0.5	91.8	3.5	26
	1	91.5	3.8	25
	1.5	91.1	4.1	25
	2	90.8	4.5	24
0.5wt%	0	91.3	4.1	29
	0.5	91	4.8	23
	1	90.1	5.6	11
	1.5	89.9	5.9	6
	2	89.1	6.3	1
1.0wt%	0	91.2	4.9	27
	0.5	90.8	5.6	13
	1	90.3	6.7	5
	1.5	89.7	6.9	1
	2	89.5	7.8	0.7
1.5wt%	0	90.4	6.1	25
	0.5	90.2	7.5	16
	1	89.8	8.3	1
	1.5	89.1	9.2	0.7
	2	88.7	9.9	0.4

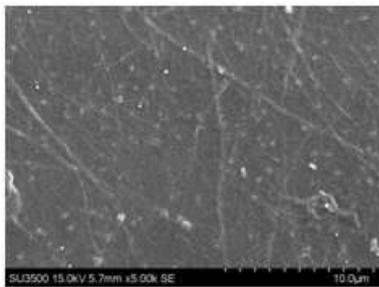
[0080] 표 1에 나타난 바와 같이, 코팅 기재필름인 PET50에 유체 충돌 장치를 통해 나노화된 셀룰로오스 나노파이버와 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하는 코팅액 조성물을 코팅한 후 광 특성 및 가스배리어 특성 (산소투과도)을 측정된 결과, 산소투과도가 최대 $0.4 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 까지 향상됨을 알 수 있었다. 이는 셀룰로오스 나노파이버 간의 얽혀 있는 사슬 구조 틈새에 상대적으로 작은 입자 크기를 갖는 셀룰로오스 나노크리스탈이 자리를 잡고 산소의 path way를 보다 길게 하여 가스 차단 특성이 향상된 것으로 여겨진다.

[0081] 이에 따라, 본 명세서에 따른 코팅액 조성물은 셀룰로오스 나노크리스탈의 첨가 없이 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 코팅액 조성물로 코팅하였을 때와 큰 차이가 없는 투과도를 확보하면서, 셀룰로오스 나노파이버 분자 간의 수소결합을 약화시키지 않고 우수한 분산성을 가지며 한 층의 코팅만으로도 가스배리어 특성을 크게 향상시켜 주는 효과가 있음을 확인하였다.

[0082] 이상, 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

