



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0126308
(43) 공개일자 2019년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B29C 41/00 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08L 39/00 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B29C 41/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7025151
(22) 출원일자(국제) 2018년02월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/006618
(87) 국제공개번호 WO 2018/168393
국제공개일자 2018년09월20일

(30) 우선권주장
JP-P-2017-051543 2017년03월16일 일본(JP)

(71) 출원인
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠추오시 미시마카미야초 2
반 60고

(72) 발명자
사카이 카네타다
일본국 기후켄 카니시 도타 500반치 다이오 페이
퍼 코퍼레이션 카니 공장 내
사사키 히로토
일본국 에히메켄 시코쿠추오시 미시마카미야초 5
반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 미시마 공장 내

(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법**

(57) 요약

기재로부터 용이하게 박리할 수 있고, 외관이 뛰어나지만, 제조 공정은 복잡하지 않은 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법을 제공한다.

셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법에 대해, 셀룰로오스 나노파이버의 분산액에, 글리세린, 소르비톨, 및 폴리비닐아세트아미드계 화합물 중에서 선택한 1종 이상의 첨가제를 첨가하여 코팅액을 얻고, 이 코팅액을 탈포하고, 수지 기재에 코팅하고 건조시켜 필름 형상으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/053 (2013.01)

C08L 1/02 (2013.01)

C08L 39/00 (2013.01)

C08L 77/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노파이버의 분산액에, 글리세린, 소르비톨, 및 폴리비닐아세트아미드계 화합물 중에서 선택한 1종 이상의 첨가제를 첨가하여 코팅액을 얻고,

이 코팅액을 탈포하고, 수지 기재(基材)에 코팅하고 건조시켜 필름 형상으로 하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노파이버의 분산액에 포함되는,

글리세린의 첨가 비율이 1.0~10.0질량%이고,

소르비톨의 첨가 비율이 1.0~10.0질량%이며,

폴리비닐아세트아미드계 화합물의 첨가 비율이 1.0~10.0질량%인 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노파이버의 분산액에 포함되는,

글리세린, 소르비톨, 및 폴리비닐아세트아미드계 화합물의 합계 첨가 비율이 8.0~12.0질량%인 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅액의 탈포는 상기 코팅액을 용기에 투입하고, 상기 용기를 공전시키면서 상기 용기 내의 코팅액을 자전시킴으로써 실시하는, 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노파이버의 분산액에, 추가로 아르긴산염 및 폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물을 첨가하여 상기 코팅액을 얻되, 여기서

상기 아르긴산염의 첨가 비율은 1.0~6.0질량%이고,

상기 폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물의 첨가 비율은 0.5~2.0질량%인, 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법으로 얻어지는 셀룰로오스 나노파이버 필름이,

JIS P8113(2006)에 준한 강도가 2.0N/m 이상인 것을 특징으로 하는, 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법으로 얻어지는 셀룰로오스 나노파이버 필름이,

10cm 모서리 사이에 1mm 크기의 기포의 혼입이 5개 미만인 것을 특징으로 하는, 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 목재 펄프의 섬유 지름을 나노 오더까지 미세화한 셀룰로오스 나노파이버(이하, CNF라고도 함)는 제지 용도 외에 화장품, 일용품, 수지 보강 재료, 축전소자 세퍼레이터, 기능성 필터, 저(低)CTE 기재(基材) 필름, 바이오·메디컬용 기재 재료 등의 용도에 대한 응용이 검토되고 있다.

[0003] 한편, CNF는 종이 기재 등에 코팅함으로써 필름 형상으로 할 수 있다. 그러나 CNF는 저고형분 농도이어도 겔 형성의 구조가 되어, 상당히 높은 점성을 나타낸다. 따라서, CNF로부터 원하는 필름을 얻기가 힘들다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1은 "나노피브릴화 셀룰로오스의 현탁액을 직접 플라스틱 지지체의 재료 표면에 침투 및 확산시키고, 그로써, 나노피브릴화 셀룰로오스가 상기 지지체의 재료 상에 막을 형성하는 것을 특징으로 하는" CNF 필름(막)의 제조 방법을 제안한다. 그러나 동(同)제안은 얻어진 막을 지지체로부터 박리하는 점(박리 용이성)에 대해 검토하고 있지 않다. 또한, 동제안은 얻어진 막의 외관을 뛰어난 것으로 하는 점, 예를 들면, 주름이나 깨짐 등이 존재하지 않는 것으로 하는 점에 대해서도 검토하고 있지 않다.

[0005] 또한, 예를 들면, 특허문헌 2는, 단락 0042 이후에 나타내는 바와 같이, "(1) 셀룰로오스 마이크로피브릴 0.05 중량% 이상 0.5중량% 이하, 대기압하에서의 비점 범위가 50℃ 이상 200℃ 이하인 유성 화합물 0.5중량% 이상 10 중량% 이하, 및 물 85중량% 이상 99.5중량% 이하를 포함하는 수계 분산액으로서, 상기 유성 화합물이 수상(水相)에 분산된 에멀전인 수계 분산액을 조제하는 수계 분산액 조제 공정, (2) 셀룰로오스 마이크로피브릴의 농도(고형분 농도) 및 유성 화합물의 농도를 특정 범위로 농축 제어하고, 농축 조성물을 얻는 초지(抄紙) 공정, (3) 농축 조성물을 가열함으로써, 상기 농축 조성물로부터 유성 화합물 및 물을 증발시켜 제거하는 건조 공정의 3개의 공정을 포함하는 셀룰로오스 시트의 제조 방법"을 제안한다. 그러나 이 제안의 제조 공정은 복잡하여 제조 비용이 늘어난다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 특표2015-502835호
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2012-036529호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 주된 과제는 기재로부터 용이하게 박리할 수 있고, 외관이 뛰어나지만, 제조 공정은 복잡하지 않은 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법을 제안하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은,

[0009] 셀룰로오스 나노파이버의 분산액에, 글리세린, 소르비톨, 및 폴리비닐아세트아미드계 화합물 중에서 선택한 1종 이상의 첨가제를 첨가하여 코팅액을 얻고,

[0010] 이 코팅액을 탈포하고, 수지 기재에 코팅하고 건조시켜 필름 형상으로 하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의하면, 기재로부터 용이하게 박리할 수 있고, 외관이 뛰어나지만, 제조 공정은 복잡하지 않은 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법이 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 다음으로, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 설명한다. 한편, 이하의 실시형태는 본 발명의 일례이다. 이하의 실시형태에는 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 다양한 변경을 가할 수 있다.

[0013] 본 형태의 셀룰로오스 나노파이버(CNF) 필름의 제조 방법에서는 CNF의 수용액에, 글리세린, 소르비톨, 및 폴리비닐아세테아미드계 화합물 중에서 선택한 1종 이상의 첨가제를 첨가하여 코팅액을 얻고, 이 코팅액을 탈포하고, 수지 기재에 코팅하고 건조시켜 필름 형상으로 한다. 바람직하게는 CNF의 수용액에 추가로 아르킨산염 및 폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물을 첨가한다. 이하, 순서대로 설명한다.

[0014] (CNF)

[0015] CNF(셀룰로오스 미세섬유)는 셀룰로오스 섬유(원료 섬유)를 해섬(미세화)함으로써 얻어진다.

[0016] 원료 섬유로는 예를 들면, 식물유래의 섬유, 동물유래의 섬유, 미생물유래의 섬유 등을 사용할 수 있다. 이들 섬유는 필요에 따라 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다. 단, 원료 섬유로는 식물유래의 섬유(식물 섬유)를 사용하는 것이 바람직하고, 식물섬유의 일종인 펄프 섬유를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 원료 섬유가 펄프 섬유이면, CNF의 물성을 조절하는 것이 용이하다.

[0017] 식물섬유로는 예를 들면, 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚, 버개스 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 회수 폐지, 파지 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등을 사용할 수 있다. 이들 식물섬유는 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다.

[0018] 목재 펄프로는 예를 들면, 활엽수 크라프트펄프(LKP), 침엽수 크라프트펄프(NKP) 등의 화학 펄프, 기계 펄프(TMP), 폐지 펄프(DIP) 등을 사용할 수 있다. 이들 목재 펄프는 단독으로 또는 복수개를 조합하여 사용할 수 있다.

[0019] 활엽수 크라프트펄프(LKP)는 활엽수 표백 크라프트펄프이어도 되고, 활엽수 미표백 크라프트펄프이어도 되며, 활엽수 반표백 크라프트펄프이어도 된다. 침엽수 크라프트펄프(NKP)는 침엽수 표백 크라프트펄프이어도 되고, 침엽수 미표백 크라프트펄프이어도 되며, 침엽수 반표백 크라프트펄프이어도 된다. 폐지 펄프(DIP)는 잡지 폐지 펄프(MDIP)이어도 되고, 신문 폐지 펄프(NDIP)이어도 되며, 골판지 폐지 펄프(WP)이어도 되고, 그 밖의 폐지 펄프이어도 된다.

[0020] 원료 섬유는 해섬하기에 앞서 필요에 따라 고해(叩解) 등의 전처리를 실시할 수 있다. 이 전처리는 물리적 수법 또는 화학적 수법에 의해, 바람직하게는 물리적 수법 및 화학적 수법에 의해 실시할 수 있다. 해섬하기에 앞서 물리적 수법이나 화학적 수법에 의해 전처리함으로써 해섬의 헛수를 대폭으로 줄일 수 있고, 해섬에 필요한 에너지를 대폭으로 삭감할 수 있다.

[0021] 물리적 수법에 의한 전처리로는 고해를 채용하는 것이 바람직하다. 원료 섬유를 고해해 두면, 원료 섬유가 가지런히 잘리기 때문에, 섬유끼리가 서로 얽혀 응집되는 문제가 해결된다. 이와 같은 관점에서, 고해는 원료 섬유의 여수도(漉水度; freeness)가 120ml 이하가 될 때까지 실시하는 것이 바람직하고, 110ml 이하가 될 때까지 실시하는 것이 보다 바람직하며, 100ml 이하가 될 때까지 실시하는 것이 특히 바람직하다. 한편, 여수도는 JIS P8121-2(2012)에 준거하여 측정된 값이다.

[0022] 고해는 예를 들면, 리파이너나 비터 등을 사용하여 실시할 수 있다.

[0023] 화학적 수법에 의한 전처리로는 예를 들면, 산에 의한 다당의 가수분해(산처리), 효소에 의한 다당의 가수분해(효소처리), 알칼리에 의한 다당의 팽윤(알칼리처리), 산화제에 의한 다당의 산화(산화처리), 환원제에 의한 다당의 환원(환원처리) 등을 채용할 수 있다.

[0024] 전처리로서의 물리적 수법 및 화학적 수법은 동시에 실시할 수도 있고, 따로따로 실시할 수도 있다.

[0025] 전처리로는 이상의 것 외에, 예를 들면, 인산에스테르화 처리, 아세틸화 처리, 시아노에틸화 처리 등의 약품 처리를 실시할 수도 있다.

- [0026] 원료 섬유는 고해 등의 전처리를 실시한 후, 해섬(미세화)한다. 이 해섬에 의해, 원료 섬유가 마이크로피브릴화 되고, CNF(셀룰로오스 나노파이버)가 된다.
- [0027] 원료 섬유의 해섬은 예를 들면, 고압 호모지나이저, 고압 균질화 장치 등의 호모지나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 맷돌식 마찰기, 코니컬리파이너, 디스크리파이너 등의 리파이너, 각종 장치들 중에서 1종 또는 2종 이상의 수단을 선택 사용하여 실시할 수 있다. 단, 원료 섬유의 해섬은 수류, 특히 고압수류로 해섬하는 장치·방법을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다. 이 장치·방법에 따르면, 얻어지는 CNF의 치수 균일성, 분산 균일성이 상당히 높은 것이 된다. 이에 반하여, 예를 들면, 회전하는 스톤 사이에서 마쇄하는 그라인더를 사용하면, 섬유를 균일하게 해섬하는 것이 어렵고, 일부에 풀리지 않은 섬유덩어리가 남아, 목적으로 하는 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다. 이 점에 대해서는, 본 발명자들은 고압수류로 해섬하는 방법과 회전하는 스톤 사이에서 마쇄하는 방법으로 각각 펄프 섬유를 해섬하고, 얻어진 각 섬유를 현미경 관찰하는 시험을 실시하였다. 그 결과, 고압수류로 해섬하는 방법으로 얻어진 섬유 쪽이 섬유 폭이 균일한 것을 지견하였다.
- [0028] 고압수류로 해섬하는 장치로는 예를 들면, 가부시키가이샤 스기노 마신의 스타버스트(등록상표)나 요시다 키카이 고교 가부시키가이샤의 나노베이터(Nanovater)(등록상표) 등이 존재한다. 또한, 그라인더로는 예를 들면, 마스코산교가부시키가이샤의 매스콜로이더(등록상표) 등이 존재한다.
- [0029] 다음으로, 고압수류로 해섬하는 방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0030] 고압수류에 의한 해섬은, 원료 섬유의 분산액을 증압기로 예를 들면 30MPa 이상, 바람직하게는 100MPa 이상, 보다 바람직하게는 150MPa 이상, 특히 바람직하게는 220MPa 이상으로 가압하고(고압 조건), 세공(細孔) 직경 50 μ m 이상의 노즐로부터 분출시켜서, 압력차가 예를 들면 30MPa 이상, 바람직하게는 80MPa 이상, 더 바람직하게는 90MPa 이상이 되도록 감압하는(감압 조건) 방식으로 실시하면 매우 적합하다. 이 압력차로 생기는 벽개 현상에 의해, 원료 섬유가 해섬된다. 고압 조건의 압력이 낮은 경우나, 고압 조건으로부터 감압 조건으로의 압력차가 작은 경우에는 해섬 효율이 떨어져, 원하는 섬유 지름으로 하기 위해 분출을 반복할 필요가 생길 우려가 있다.
- [0031] 고압 수류로 해섬하는 장치로는 고압 호모지나이저를 사용하는 것이 바람직하다. 고압 호모지나이저란, 예를 들면 10MPa 이상, 바람직하게는 100MPa 이상의 압력으로 원료 섬유의 분산액을 토출할 수 있는 호모지나이저이다. 원료 섬유를 고압 호모지나이저로 처리하면, 원료 섬유끼리의 충돌, 압력차, 마이크로캐비테이션(microcavitation) 등이 작용하여, 해섬이 효과적으로 생긴다. 따라서, 해섬의 횡수를 줄일 수 있고, CNF의 제조 효율을 높일 수 있다. 한편, 전처리에 의해 원료 섬유가 충분히 유연화되어 있으면, 고압 호모지나이저에 의해 효과적으로 해섬할 수 있다. 따라서, 해섬의 횡수를 줄일 수 있고, 생산성을 높일 수 있다.
- [0032] 고압 호모지나이저로는 원료 섬유의 분산액을 일직선상에서 대향 충돌시키는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 장치로는 예를 들면, 대향 충돌형 고압 호모지나이저(마이크로플루이다이저(MICROFLUIDIZER)(등록상표), 습식 제트밀이 존재한다. 이 장치에서는 가압된 원료 섬유의 분산액이 합류부에서 대향 충돌하도록 2개의 상류 측 유로가 형성되어 있다. 또한, 원료 섬유의 분산액은 합류부에서 충돌하고, 충돌한 원료 섬유의 분산액은 하류 측 유로로부터 유출된다. 상류 측 유로에 대하여 하류 측 유로는 수직으로 마련되어 있고, 상류 측 유로와 하류 측 유로로 T자형 유로가 형성되어 있다. 이 장치를 사용하면, 상기 장치의 에너지가 충돌 에너지로 최대한으로 변환되기 때문에, 보다 효율적으로 원료 섬유를 해섬할 수 있다.
- [0033] 원료 섬유의 해섬은 얻어지는 CNF의 평균 섬유 지름, 평균 섬유 길이, 보수도(保水度), 결정화도, 유사 입도 분포의 피크값, 펄프 점도가 이하에 나타내는 바와 같은 원하는 값 또는 평가가 되도록 실시하는 것이 바람직하다. 단, 원료 섬유가 소정의 섬유 지름(평균 섬유 지름)이 될 때까지 해섬하는 것이 보다 바람직하다. 원료 섬유가 소정의 섬유 지름이 될 때까지 해섬함으로써, CNF의 보수도를 낮게 억제할 수 있다. 그 결과, 코팅액의 코팅성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] (평균 섬유 지름)
- [0035] CNF의 평균 섬유 지름(단섬유의 직경 평균)은 예를 들면 4~500nm, 바람직하게는 6~300nm, 보다 바람직하게는 10~100nm이다. CNF의 평균 섬유 지름은 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 해쇄 등에 의해 조절할 수 있다.
- [0036] CNF의 평균 섬유 지름의 측정 방법은 다음과 같다.
- [0037] 우선, 고형분 농도 0.01~0.1질량%의 CNF의 수분산액 100ml를 테프론(등록상표)제 멤브레인 필터로 여과하고, 에탄올 100ml로 1회, t-부탄올 20ml로 3회 용매 치환한다. 다음으로, 동결 건조하고, 오스뮴 코팅하여 시료로 한다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 5,000배, 10,000배 또는 30,000배 중 어느 하나의 배율로 전자

현미경 SEM 화상에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는, 관찰 화상에 2개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 3개 긋는다. 또한, 이 3개의 직선과 교차하는 합계 100개의 섬유를 육안으로 계측한다. 그리고 계측값의 중위 지름을 평균 섬유 지름으로 한다.

- [0038] (평균 섬유 길이)
- [0039] CNF의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이)는 예를 들면 1~5000 μ m, 바람직하게는 10~3000 μ m, 보다 바람직하게는 100~1000 μ m이다. CNF의 평균 섬유 길이는 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다. 평균 섬유 길이의 측정 방법은 평균 섬유 지름의 경우와 마찬가지로 하여, 각 섬유의 길이를 육안으로 계측한다. 계측값의 중위 길이를 평균 섬유 길이로 한다.
- [0040] (보수도)
- [0041] CNF의 보수도는 예를 들면 300~500%, 바람직하게는 350~480%, 보다 바람직하게는 380~450%이다. CNF의 보수도는 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다. 보수도는 JAPAN TAPPI No.26(2000)에 준거하여 측정된 값이다.
- [0042] (결정화도)
- [0043] CNF의 결정화도는 예를 들면 50~90%, 바람직하게는 55~88%, 보다 바람직하게는 60~85%이다. CNF의 결정화도는 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다. 결정화도는 JIS-K0131(1996)의 "X선 회절 분석 통칙"에 준거하여, X선 회절법에 의해 측정된 값이다. 이 점에 대해서는 CNF는 비정질 부분과 결정질 부분을 가지고 있고, 결정화도는 CNF 전체에서의 결정질 부분의 비율을 의미하고 있다.
- [0044] (피크값)
- [0045] CNF의 유사 입도 분포 곡선에서의 피크값은 하나의 피크인 것이 바람직하다. 하나의 피크인 경우, CNF는 섬유 길이 및 섬유 지름의 균일성이 높고, 건조성이 뛰어나다.
- [0046] CNF의 피크값은 예를 들면 5~25 μ m, 바람직하게는 7~23 μ m, 보다 바람직하게는 10~20 μ m이다. CNF의 피크값은 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다. 피크값은 ISO-13320(2009)에 준거하여 측정된 값이다. 보다 상세하게는 우선, 입도분포 측정장치(가부시키가이샤 세이신 기교의 레이저 회절·산란식 입도분포 측정기)를 사용하여 CNF의 수분산액의 체적기준 입도분포를 조사한다. 다음으로, 이 분포로부터 CNF의 중위 지름을 측정한다. 이 중위 지름을 피크값으로 한다.
- [0047] (펠프 점도)
- [0048] CNF의 펄프 점도는 예를 들면 1.5~7.0cps, 바람직하게는 1.8~6.8cps, 보다 바람직하게는 2.0~6.5cps이다. CNF의 펄프 점도는 예를 들면, 원료 섬유의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다. 펄프 점도는 JIS-P8215(1998)에 준거하여 측정된 값이다. 펄프 점도가 높을수록 셀룰로오스의 중합도가 높은 것을 의미한다.
- [0049] (CNF의 분산액)
- [0050] 해섬하여 얻어진 CNF는 수계 매체 중에 분산하여 분산액으로 한다. 수계 매체는 전량이 물인 것이 특히 바람직하다(수용액). 단, 수계 매체는 일부가 물과 상용성(相溶性)을 가지는 다른 액체이어도 된다. 이 밖의 액체로는 예를 들면, 탄소 수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.
- [0051] 분산액은 주성분, 바람직하게는 1.0질량% 이상이 CNF가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 분산액의 고형분 농도는 취급이 용이하기 때문에, 1.0질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0052] CNF의 농도를 2질량%(w/w)로 한 경우에서의 분산액의 B형 점도는 코팅성의 관점에서 3500cps 이하인 것이 바람직하다. B형 점도는 고형분 농도 2.0질량%의 CNF의 분산액에 대해, JIS-Z8803(2011)의 "액체의 점도 측정 방법"에 준거하여 측정된 값이다. B형 점도는 분산액을 교반시켰을 때의 저항 토크이며, 높을수록 교반에 필요한 에너지가 많아지는 것을 의미한다.
- [0053] 이상과 같이 하여 얻은 CNF의 수용액에는 이하에서 나타내는 첨가제를 첨가한다. 본 형태에서는 첨가제를 첨가하는 것만으로 기재로부터 용이하게 박리할 수 있고, 외관이 뛰어난 CNF 필름을 얻을 수 있으므로, 제조 공정이 복잡해질 우려가 없다. 이하, 첨가제에 대해 순서대로 설명한다.
- [0054] (글리세린)

- [0055] 글리세린(글리세롤)이란, 3가의 알코올이다. 글리세린은 예를 들면, 유지의 가수분해에 의해 지방산과 함께 얻어진다. 본 명세서에서 글리세린에는 글리세린의 유도체도 포함한다.
- [0056] 첨가제로서 글리세린을 첨가하면, CNF 필름에 유연성을 부여할 수 있기 때문에, 건조 시의 수축 주름이나 깨짐을 경감할 수 있다. (양호한 외관이 얻어짐.)
- [0057] 글리세린으로는 화학 수식되어 있지 않은 글리세린을 사용하는 것이 바람직하다. 화학 수식되어 있지 않은 글리세린을 사용하면, CNF의 분산성이 향상된다. 또한, 화학 수식되어 있지 않은 글리세린을 사용하면, 얻어질 CNF 필름에 유연성이 부여된다. 이것은 화학 수식되어 있지 않은 글리세린이 결정화되기 어려운 것에 기인한다.
- [0058] 글리세린의 첨가 비율은 코팅액 전량에 대하여, 1.0~10.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 2.0~10.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하며, 3.0~10.0질량%로 하는 것이 특히 바람직하다. 첨가 비율이 1.0질량% 미만이면, CNF 필름에 유연성이 없어, 건조 시에 수축 주름이나 깨짐이 일어날 가능성이 있다. 한편, 첨가 비율이 10.0질량%를 초과하면, 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 수 없게 될 가능성이 있다. 상기 현상은 CNF 필름의 젖음성 및 CNF 수용액의 수산기가가 영향을 주고 있다고 추측된다. 또한, 첨가 비율이 10.0질량%를 초과하면, 글리세린의 응집을 원인으로 얻어질 CNF 필름에 미소물(微小物)이 발생할 우려가 있다.
- [0059] (소르비톨)
- [0060] 소르비톨이란, 글루코오스의 당 알코올의 일종이다. 본 명세서에서 소르비톨에는 소르비톨의 유도체도 포함한다.
- [0061] 첨가제로서 소르비톨을 첨가하면, CNF 수용액의 유동성 개선 및 다른 첨가제와의 상용성이 향상된다. (응집물이 저감되어 양호한 외관이 얻어짐.) 또한, 첨가제로서 소르비톨을 첨가하면, CNF 필름의 강도 향상이 도모되고, 수지 기재로부터의 박리 시에 CNF 필름의 파단을 방지할 수 있어, 박리성이 향상된다.
- [0062] 소르비톨로는 화학 수식되어 있지 않은 소르비톨을 사용하는 것이 바람직하다. 화학 수식되어 있지 않은 소르비톨을 사용하면, 수산기를 가지는 다른 첨가제와의 상용성이 향상된다.
- [0063] 소르비톨의 첨가 비율은 코팅액 전량에 대하여, 1.0~10.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 2.0~10.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하며, 3.0~10.0질량%로 하는 것이 특히 바람직하다. 첨가 비율이 1.0질량% 미만이면, CNF 수용액의 유동성이 악화되어 코팅성에 어려움이 생길 가능성이 있다. (외관 불량)
- [0064] 한편, 첨가 비율이 10.0질량%를 초과하면, CNF 수용액의 젖음성(수산기가가)이 높아져, 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 수 없게 될 가능성이 있다. (박리의 곤란화)
- [0065] (폴리비닐아세트아미드계 화합물)
- [0066] 첨가제로서 폴리비닐아세트아미드계 화합물을 첨가하면, 다른 첨가제와의 상용성이 향상된다. (응집물이 저감되어 양호한 외관이 얻어짐.) 또한, 첨가제로서 폴리비닐아세트아미드계 화합물을 첨가하면, CNF 수용액의 전단 응력을 저하시킬 수 있고, CNF 필름의 제막(製膜)을 균일하게 하는 것이 가능하다. (양호한 외관이 얻어짐.)
- [0067] 폴리비닐아세트아미드계 화합물로는 중량 평균 분자량이 5000~2000000인 폴리-N-비닐아세트아미드를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리-N-비닐아세트아미드는 N-비닐아세트아미드를 메인 모노머로 하는 친수성·친알콜성의 폴리머이다. 상기 중량평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC법)에 의해 측정된 값이다.
- [0068] 폴리비닐아세트아미드계 화합물의 첨가 비율은 코팅액 전량에 대하여, 1.0~10.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 2.0~10.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하며, 3.0~10.0질량%로 하는 것이 특히 바람직하다. 첨가 비율이 1.0질량% 미만이면, 다른 첨가제와의 상용성이 나빠, 응집물이 발생할 가능성이 있다. (CNF 필름의 외관 불량) 한편, 첨가 비율이 10.0질량%를 초과하면, CNF 수용액의 전단 응력이 지나치게 저하되어, 제막을 균일하게 할 수 없을 가능성이 있다. (CNF 필름의 외관 불량)
- [0069] 또한, 글리세린, 소르비톨, 및 폴리비닐아세트아미드계 화합물의 합계 첨가 비율은 8.0~12.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 8.5~11.5질량%로 하는 것이 보다 바람직하며, 8.8~11.3질량%로 하는 것이 특히 바람직하다. 합계 첨가 비율이 8.0질량% 미만이면, CNF 필름의 외관을 손상시킬 가능성이 있다. 한편, 첨가 비율이 12.0질량%를 초과하면, 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 수 없을 가능성이 있다.
- [0070] (아르긴산염)
- [0071] 아르긴산이란, 갈조류로부터 얻어지는 끈기가 강한 산성 다당류이다. 아르긴산염이란, 그 염이다. 첨가제로서

아르킨산염을 첨가하면, CNF 필름의 강도를 향상시킬 수 있다.

- [0072] 아르킨산염으로는 아르킨산나트륨 및 아르킨산칼륨 중 적어도 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 아르킨산염을 사용하면, 아르킨산염 자체가 가지는 피막성에 의해 강도가 보다 향상되기 쉽다.
- [0073] 아르킨산염의 첨가 비율은 코팅액 전량에 대하여, 1.0~6.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 2.0~6.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하며, 3.0~6.0질량%로 하는 것이 특히 바람직하다. 첨가 비율이 1.0질량% 미만이면, CNF 필름이 목적으로 하는 강도가 얻어지지 않을 가능성이 있다. (박리의 곤란화) 한편, 첨가 비율이 6.0질량%를 초과하면, CNF 필름이 강고해지기 때문에 건조 시의 수축 주름이 발생할 가능성이 있다. (외관 불량)
- [0074] (폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물)
- [0075] 첨가제로서 폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물을 첨가하면, CNF 필름의 습윤 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0076] 폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물의 첨가 비율은 코팅액 전량에 대하여, 0.1~2.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.3~2.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.5~2.0질량%로 하는 것이 특히 바람직하다. 첨가 비율이 0.1질량% 미만이면, 목적으로 하는 CNF 필름의 습윤 강도가 얻어지지 않을 가능성이 있다. (용도의 감축이나 박리의 곤란화) 한편, 첨가 비율이 2.0질량%를 초과하면, 첨가제가 응집될 가능성이 있다. (외관 불량)
- [0077] (기타 첨가제)
- [0078] CNF의 분산액에는 필요에 따라 예를 들면, 산화방지제, 부식방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 내열안정제, 중합 금지제, 무기 또는 유기 충전제, 금속분, 안료, 염료, 대전방지제, 가소제, 난연제 등을 첨가할 수 있다.
- [0079] (코팅액)
- [0080] CNF의 분산액에 각종 첨가제를 첨가하여 얻은 코팅액은 코팅성의 관점에서 고형분 농도를 0.5~2.0질량%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 코팅액의 B형 점도는 동일한 이유에서 500~3500cps로 하는 것이 바람직하다. 코팅액의 고형분 농도나 B형 점도를 이상의 범위로 조절하는 방법으로는 첨가제를 첨가할 때에 물 등을 첨가하여 희석하는 방법, 점도를 조정하는 다른 첨가제를 첨가하는 방법 등이 존재한다.
- [0081] (탈포 공정)
- [0082] 코팅액의 탈포 방법으로는 예를 들면, 날개가 달린 교반기 등으로 교반한 후, 자연 탈포(정지(靜置))하거나 교반 진공 탈포하는 방법이 존재한다. 그러나 CNF는 고(高)전단력의 조건화에서 틱소트로피(thixotropy)성을 나타내기 때문에, 자연 탈포나 교반 진공 탈포로는 기포가 완전히 소실되지 않을 우려가 있다. 따라서, 기포를 완전히 소실시키기 위해, 코팅액을 얇은 막 형상으로 하고, 기포를 튀게 하는 것이 바람직하다. 이 기포를 튀게 하는 방법으로는 코팅액을 용기에 투입하고, 상기 용기를 공전시키면서 상기 용기 내의 코팅액을 자전시키는(유성 회전) 방법에 의한 것이 바람직하다. 이 방법에서는 원심력에 의해 코팅액 안의 비중이 무거운 액체가 외측으로 이동하고, 또한 상기 액체 안으로 혼입되는 기포가 내측으로 압출되어 액체와 분리되고, 따라서 탈포된다. 또한, 코팅액을 투입한 용기는 공전 작용을 받으면서 자전 작용을 받기 때문에 용기 내의 코팅액에는 나선 형상의 흐름(와류)이 발생하고, 이 와류에 의해 교반된다. 한편, 탈포 공정에서는 코팅액의 성질(특히, 점도)에 따라, 공전수 및 자전수를 적절히 변경할 수 있다. 또한, 용기의 공전 중에 상기 용기의 자전 방향을 정반대로 변경할 수 있다.
- [0083] (수지 기재)
- [0084] 수지 기재로는 예를 들면, 광학 수지 시트, 탄성 수지 시트, 고분자 수지 시트 등을 사용할 수 있다. 고분자 수지 시트로는 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐리덴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리스티렌 등으로 이루어지는 플라스틱 시트를 사용할 수 있다. 또한, 고분자 수지 시트로는 적당한 시트에 실리콘 화합물이나 불소 화합물 등의 이형제를 도포한 시트도 사용할 수 있다.
- [0085] 수지 기재의 두께는 10~75 μ m인 것이 바람직하고, 15~70 μ m인 것이 보다 바람직하며, 20~60 μ m인 것이 특히 바람직하다. 수지 기재의 두께가 10 μ m 미만이면, 유연성이 지나치게 높아져 건조 시에 수지 기재에 주름이나 깨짐이 생기고, 얻어질 CNF 필름에 주름이나 깨짐이 형성될(외관의 저하) 우려가 있다. 한편, 수지 기재의 두께가 75 μ m를 초과하면, 건조 시에서의 수지 기재와 CNF 필름의 수축차를 원인으로, 얻어질 CNF 필름에 주름이나 깨짐이 형성될(외관의 저하) 우려가 있다.
- [0086] (코팅)

- [0087] 수지 기재에 대한 코팅액의 코팅 방식은 연속 방식이어도 되고, 배치(batch) 방식이어도 된다. 연속 방식으로는 예를 들면, 코팅액을 코팅 장치에 연속적으로 공급하고, 상기 코팅 장치에 장착된 다이 등의 토출 수단에 의해 코팅액을 수지 기재 상에 얇게(박층으로) 압출하는 방법이나, 롤 코터, 나이프 코터, 롤나이프 코터, 리버스 코터, 그라비아 코터 등을 사용하여 코팅하는 방법 등을 예시할 수 있다. 배치 방식으로는 예를 들면, 코팅액을 수지 기재 상에 유연(流延)하고, 애플리케이터, 와이어 바, 나이프 코터 등을 사용하여 박층을 형성하는 방법 등을 예시할 수 있다.
- [0088] (건조)
- [0089] 수지 기재에 코팅한 코팅액의 건조는 예를 들면, 건조풍을 쐬는 등으로 하여 실시할 수 있다. 코팅액의 건조는 단독의 건조 공정으로 실시하여도 되고, 복수의 건조 공정을 조합하여 실시하여도 된다.
- [0090] (CNF 필름)
- [0091] 코팅액이 건조되어 얻어진 CNF 필름은 두께가 10~1000 μ m가 되도록 하는 것이 바람직하고, 12~500 μ m가 되도록 하는 것이 보다 바람직하며, 15~100 μ m가 되도록 하는 것이 특히 바람직하다. 두께가 10 μ m 미만이면, 목적으로 하는 강도가 얻어지지 않을 가능성이 있다. (박리의 곤란화) 한편, 두께가 1000 μ m를 초과하면, 건조 공정에 대규모 장치가 필요해져, 제조 공정이 복잡화될 가능성이 있다. CNF 필름의 두께는 JIS P8118(2014) "종이 및 판지-두께, 밀도 및 비용적의 시험 방법"에 준거하여 측정된 값이다.
- [0092] 코팅액이 건조되어 얻어진 CNF 필름은 평량이 5.0~100.0g/m²가 되도록 하는 것이 바람직하고, 10.0~80.0g/m²가 되도록 하는 것이 보다 바람직하며, 20.0~60.0g/m²가 되도록 하는 것이 특히 바람직하다. 평량이 5.0g/m² 미만이면, 목적으로 하는 강도가 얻어지지 않을 가능성이 있다. (박리의 곤란화) 한편, 평량이 100.0g/m²를 초과하면, 건조 공정에 대규모 장치가 필요해져, 제조 공정이 복잡화될 가능성이 있다. CNF 필름의 평량은 JIS P8124(2011) "종이 및 판지-평량 측정 방법"에 준거하여 측정된 값이다.
- [0093] **실시예**
- [0094] 다음으로, 본 발명의 실시예에 대해 설명한다. 한편, 이하의 실시예는 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 다양한 변경을 가할 수 있다.
- [0095] (실시예)
- [0096] 우선, 제지용 활엽수 표백 크라프트펄프(LBKP)를 1.0질량% 수분산액으로 하였다. 이 수분산액을 리파이너를 사용하여 여수도가 100ml 이하가 될 때까지 고해하고, 추가로 고압 호모지나이저를 사용하여 미세화하였다. 이와 같이 하여, CNF(평균 섬유 길이 1.5 μ m, 평균 섬유 지름 39nm, 보수도 280%, 결정화도 78%, 피크값 20 μ m, 펄프 점도 3.3cps)를 얻었다.
- [0097] 다음으로, 이상과 같이 하여 얻은 CNF의 수용액에 첨가제를 첨가하여 코팅액을 얻었다. 첨가제의 종류 및 첨가량은 표 1에 나타났다. 또한, 얻어진 코팅액은 쿠라보 보우세키(주) 제품의 교반 장치(제품명: KK-400W)를 사용하여 교반 및 탈포하였다.
- [0098] 탈포한 코팅액은 PET제의 수지 기재(제품명: E5000, 두께 38 μ m)의 한쪽 면에 얻어질 CNF 필름의 두께가 10 μ m가 되도록 코팅하였다.
- [0099] 얻어진 CNF 필름의 물성, 평가 등에 대해, 표 1에 나타났다. 한편, 표 중의 "질량%"는 CNF 필름을 100질량(절대 건조)으로 한 경우의 절대 건조 질량 비율이다. 또한, "-"는 미배합인 것을 나타낸다. 또한, 각종 첨가제로는 다음의 것을 사용하였다.
- [0100] 아르킨산염: 제품명 "아르기테락스M"(가부시킴이샤 키미카 제품)
- [0101] 글리세린: 제품명 "정제 글리세린"(사카모토 야쿠히 고교 가부시킴이샤 제품)
- [0102] 소르비톨: 제품명 "소르비트KK(60%)"(엠씨 푸드 스페셜티즈 가부시킴이샤 제품)
- [0103] 폴리비닐아세트아미드계 화합물: 제품명 "GE191-053"(쇼와 덴코 가부시킴이샤 제품)
- [0104] 폴리아미드에피클로로하이드린계 화합물: 상품명 "WS4024"(세이코 피엠씨 가부시킴이샤 제품)
- [0105] (비교예 1)
- [0106] 우선, 제지용의 활엽수 표백 크라프트펄프(LBKP)에 대하여 건조 펄프 1.0질량%이 되는 양의 다당류 가수분해 효

소를 첨가하고, 50℃에서 5시간 반응시켰다. 반응 후, 105℃에서 5분간 효소를 실활시키고, 1.0질량% 수분산액으로 했다. 이 수분산액을, 리파이너를 사용하여 여수도가 100ml 이하가 될 때까지 고해하고, 고압 호모지나이저를 사용하여 미세화했다. 이와 같이 하여, CNF(평균 섬유 길이 1.0 μ m, 평균 섬유 지름 40nm, 수분보유도 450%, 결정화도 70%, 피크값 16 μ m, 펄프 점도 3.0cps)를 얻었다.

- [0107] 이상과 같이 하여 얻은 CNF의 수용액은 첨가제를 첨가하지 않고, 쿠라보 보우세키(주) 제품의 교반장치(제품명: KK-400W)를 사용하여 교반 및 탈포하였다.
- [0108] 탈포한 코팅액은, 기재의 한쪽 면에 얻어질 CNF 필름의 두께가 10 μ m가 되도록 코팅하였다.
- [0109] 얻어진 CNF 필름의 물성, 평가 등에 대해 표 1에 나타냈다.
- [0110] (비교예 2, 3)
- [0111] 실시예와 동일한 방법으로 얻은 코팅액을 PET제의 수지 기재(제품명: E5000, 두께 38 μ m)의 한쪽 면에 코팅하였다. 얻어진 CNF 필름의 물성, 평가 등에 대해 표 1에 나타냈다.
- [0112] (평가 방법)
- [0113] 평가 방법은 이하에 기재된 바와 같이 하였다. 한편, 표 중의 "-"는 측정 불가이었던 것을 나타낸다.
- [0114] (외관: 깨짐·주름)
- [0115] ◎: 얻어진 CNF 필름에 깨짐·주름이 없음.
- [0116] ○: 얻어진 CNF 필름에 극히 미세한 주름이 부분적으로 보이지만, 깨짐은 없음.
- [0117] △: 선 형상의 깨짐·주름이 있지만 실용상에 다소 어려움이 있음. (최대 깨짐의 길이가 5mm 미만)
- [0118] ×: 선상의 깨짐·주름이 있어, 실용상 사용할 수 없음. (최대 깨짐의 길이가 5mm 이상)
- [0119] (외관: 기포)
- [0120] ◎: 얻어진 CNF 필름의 10cm 모서리 사이에 기포의 혼입이 없음.
- [0121] ○: 얻어진 CNF 필름의 10cm 모서리 사이에 1mm 크기의 기포의 혼입이 1~2개 보임.
- [0122] △: 얻어진 CNF 필름의 10cm 모서리 사이에 1mm 크기의 기포의 혼입이 3~5개 보이고, 실용상 다소 어려움이 있음.
- [0123] ×: 얻어진 CNF 필름의 10cm 모서리 사이에 1mm 크기의 기포의 혼입이 5개를 초과하여 보이고, 실용상 사용할 수 없음.
- [0124] (필름 강도)
- [0125] JIS P8113(2006) "종이 및 판지-인장 특성의 시험 방법"에 준거하여 측정한 측정값이다. 강도가 2.0N/m 미만이면, 수지 기재로부터의 박리 시에 CNF 필름이 파단되었다.
- [0126] (박리성)
- [0127] ◎: 수지 기재로부터 CNF 필름을 용이하게 박리할 수 있음.
- [0128] ○: 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 때에 다소 어려움을 요함.
- [0129] △: 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 때에 어려움을 요하고, CNF 필름이 일부 파단됨.
- [0130] ×: 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 수 없었음.

표 1

	CNF 질량 %	첨가제					탈포	필름층 평가 결과			
		아르긴산염 질량 %	글리세린 질량 %	소르비톨 질량 %	폴리비닐아세트 아미드 화합물 질량 %	폴리아미드에피클로 로하이드린계 화합물 질량 %		외관	기포	강도 N/m	박리성
실시예 1	83.5	5.0	5.0	5.0	1.0	0.5	-	○	○	13.2	○
실시예 2	88.5	-	3.0	3.0	5.0	0.5	유	○	○	9.1	△
실시예 3	91.0	3.0	-	5.0	-	1.0	유	△	○	9.0	○
실시예 4	86.0	3.0	10.0	-	-	1.0	유	△	○	5.5	○
실시예 5	83.5	6.0	5.0	5.0	-	0.5	유	○	○	11.6	○
실시예 6	84.0	5.0	5.0	5.0	1.0	-	유	○	○	13.7	○
실시예 7	94.0	-	6.0	-	-	-	유	△	△	2.3	○
실시예 8	94.0	-	-	6.0	-	-	유	○	△	3.2	△
실시예 9	95.0	-	-	-	5.0	-	유	○	○	8.4	○
비교예 1	100.0	-	-	-	-	-	유	○	△	-	x
비교예 2	94.0	6.0	-	-	-	-	유	x	△	6.5	○
비교예 3	83.5	5.0	5.0	5.0	1.0	0.5	무	○	x	13.0	○

[0131]

[0132] (참고예)

[0133] 기재 A(참고예 1)와 실시예 1에서 얻어진 CNF 필름을 기재 A의 편면(片面)에 적층시킨 것(참고예 2)을 대비하는 시험을 실시하였다. 마찬가지로, 기재 B(참고예 3)와 실시예 1에서 얻어진 CNF 필름을 기재 B의 편면에 적층시킨 것(참고예 4)을 대비하는 시험을 실시하였다. 결과를 표 2에 나타냈다. 한편, 기재 A, 기재 B, 내유성(키트값), 산소 투과도의 상세한 내용은 다음과 같다.

[0134] 기재 A: 멀티페이퍼 슈퍼화이트J(아스쿨(주) 제품)

[0135] 기재 B: 다이오세이시사 제품 카피 용지

[0136] 키트값: 23℃, 습도 50%의 조건에서 측정된 평면부의 내유도(TAPPI UM-557에 의한 키트값)임.

[0137] 산소 투과도(cc/m²·day·atm): JIS-K-7126-1:2006 "플라스틱-필름 및 시트-가스 투과도 시험 방법-1부: 차압법"에 준거하여, GTR사의 "GTR-11AET"를 사용하여 25℃에서 2시간 측정했을 때의 값이다.

[0138] (고찰)

[0139] 첨가제로서 글리세린, 소르비톨, 또는 폴리비닐아세트아미드계 화합물을 포함하고, 탈포 공정을 거친 실험예에서는 본 발명의 효과를 발휘하였다. 한편, 첨가제를 첨가하지 않았던 비교예 1에서는 수지 기재로부터 CNF 필름을 박리할 수 없었다. 이것은 수지 기재에 대한 코팅액(필름층)의 젖음성이 관계되어 있다고 생각된다.

표 2

	기재	내유성	산소 투과도
		(키투값)	(cc/m ² ·day·atm)
참고예 1	기재 A	0	-
참고예 2	기재 A/필름층	12	-
참고예 3	기재 B	-	10 ⁶ ~10 ⁷
참고예 4	기재 B/필름층	-	4.55

[0140]

산업상 이용가능성

[0141] 본 발명은 셀룰로오스 나노파이버 필름의 제조 방법으로 이용 가능하다.