



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0139010
(43) 공개일자 2021년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) B32B 17/08 (2006.01)
C08J 3/215 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08L 1/28 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
B32B 17/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0057226

(22) 출원일자 2020년05월13일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

홍채환

서울특별시 양천구 목동서로 221 (목동) 508호

정진우

경기도 수원시 장안구 장안로 232 (정자동, 동신아파트) 111동 703호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 13 항

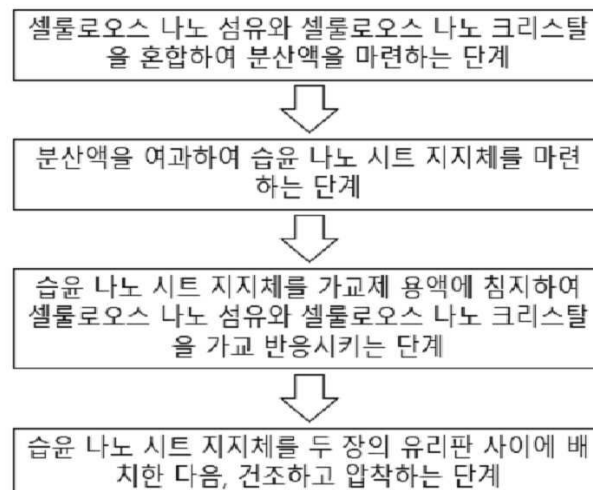
(54) 발명의 명칭 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트 및 그 제조방법

(57) 요약

개시된 실시예는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

개시된 실시예에 따른 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법은 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 혼합하여 분산액을 마련하는 단계, 상기 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련하는 단계, 상기 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하여 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 가교 반응시키는 단계 및 상기 습윤 나노 시트 지지체를 두 장의 유리판 사이에 배치한 다음, 건조하고 압착하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/215 (2013.01)

C08J 3/24 (2021.05)

C08K 5/1515 (2013.01)

C08L 1/02 (2013.01)

C08L 1/288 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

C08J 2301/02 (2013.01)

(72) 발명자

유정목

경기도 용인시 수지구 성북1로164번길 20 (성북동,
버들치마을 성북자이1차) 105동 703호

이강윤

경기도 수원시 영통구 영일로21번길 8-1 (영통동)
204호

전영호

서울특별시 강북구 한천로159길 8 (수유동, 래미안
수유아파트) 104동 404호

김다범

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동) 우
정원 2673호

권구민

경기도 용인시 기흥구 예현로 15 (서천동, 서그내
마을에스케이아파트) 102동 103호

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 혼합하여 분산액을 마련하는 단계;

상기 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련하는 단계;

상기 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하여 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 가교 반응시키는 단계; 및

상기 습윤 나노 시트 지지체를 두 장의 유리판 사이에 배치한 다음, 압착하고 건조하는 단계;를 포함하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 섬유는 템포-산화 처리되어 마련된 것을 특징으로 하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 섬유의 직경은 2nm 내지 15nm이며, 길이는 1 μ m 이하인 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 크리스탈은 산 가수분해 처리되어 마련된 것을 특징으로 하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 크리스탈의 직경은 2nm 내지 5nm이며, 길이는 300nm 이하인 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈은 무게비로 99.8:0.2 내지 90:10으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가교제 용액은 에피클로로하이드린을 1M 내지 2M의 수산화나트륨 용액에 혼합한 용액인 것을 특징으로 하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 가교 반응시키는 단계에서, 가교 반응 시 상기 습윤 나노 시트 지지체 내 글루코오스 유닛과 에피클로로하이드린이 분자비로 1:0.5 내지 1:2.5로 반응시키는 것을 특징으로 하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법.

청구항 9

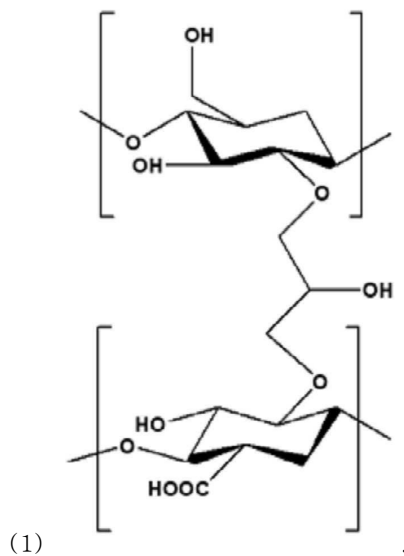
셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈이 가교 결합된 나노 시트 지지체; 및

상기 나노 시트 지지체를 사이에 두고 배치되는 두 장의 유리판;을 포함하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 나노 시트 지지체는 하기 화학식 (1)의 구조를 포함하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트:



청구항 11

제9항에 있어서,

20 μ m 내지 200 μ m의 두께를 갖는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트.

청구항 12

제9항에 있어서,

360nm 내지 740nm의 파장 영역에서 60% 이상의 투과도를 갖는 것을 특징으로 하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트.

청구항 13

제9항에 있어서,

180MPa 이상의 인장강도를 갖는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유리는 투명하고 강하며 열 팽창률이 적은 특징이 있어 실생활 및 산업 전반에 걸쳐 사용되고 있다. 그러나, 유리는 쉽게 깨진다는 치명적인 단점이 있다. 유리를 대체하기 위한 광학 소재로는 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET)와 같은 다양한 플라스틱 소재가 있으나 유리만큼 강하지 않고, 쉽게 변형되며, 열 안정성이 떨어지는 단점이 있어 유리를 대체하기 어렵다.

[0003] 이러한 플라스틱 소재의 단점을 보완하기 위해 투명한 유리 섬유 보강재를 사용하여 보강한 플라스틱 복합소재에 대한 개발이 이루어졌다. 보강된 플라스틱 복합소재는 유리 수준의 강도와 낮은 열 팽창률을 가져 유리를 대체할 수 있는 소재로 각광 받았다. 그러나, 상기 플라스틱 복합소재는 가시광선 영역에서 유리 섬유와 투명 수지의 굴절률이 상이하며, 표면 평탄도가 좋지 않아 탁도 특성이 떨어졌다. 탁도 특성이 떨어진 결과, 투과되는 빛이 퍼져 보이기 때문에 플라스틱 복합소재는 광학 소재로 사용되기에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2019-0125762호 (공개일자: 2019년11월07일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상술한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로서 본 명세서는 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 혼합하여 분산액을 마련하는 단계, 상기 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련하는 단계, 상기 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하여 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 가교 반응시키는 단계 및 상기 습윤 나노 시트 지지체를 두 장의 유리판 사이에 배치한 다음, 압착하고 건조하는 단계를 포함하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법을 개시한다.

[0007] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노 섬유는 템포-산화 처리되어 마련된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0008] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 직경은 2nm 내지 15nm이며, 길이는 1 μ m 이하일 수 있다.

[0009] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈은 산 가수분해 처리되어 마련된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈의 직경은 2nm 내지 5nm이며, 길이는 300nm 이하일 수 있다.

[0011] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈은 무게비로 99.8:0.2 내지 90:10으로 혼합되는 것을 특징으로 할 수 있다.

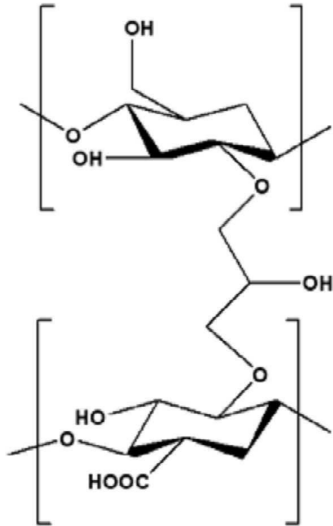
[0012] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 가교제 용액은 에피클로로하이드린을 1M 내지 2M의 수산화나트륨 용액에 혼합한 용액인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법에 있어서, 상기 가교 반응시키는

단계에서, 가교 반응 시 상기 습윤 나노 시트 지지체 내 글루코오스 유닛과 에피클로로하이드린이 분자비로 1:0.5 내지 1:2.5로 반응시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 또한, 상술한 목적을 달성하기 위한 다른 수단으로서 본 명세서는 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈이 가교 결합된 나노 시트 지지체 및 상기 나노 시트 지지체를 사이에 두고 배치되는 두 장의 유리판을 포함하는 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트를 개시한다.

[0015] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트에 있어서, 상기 나노 시트 지지체는 하기 화학식 (1)의 구조를 포함할 수 있다.



[0016] (1)

[0017] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트는 $20\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트는 360nm 내지 740nm의 파장 영역에서 60% 이상의 투과도를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 각 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트는 180MPa 이상의 인장강도를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 실시예에 따르면 가시광선 영역에서 60% 이상의 투과도를 갖는 투명도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트를 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명의 실시예에 따르면 180MPa 이상의 인장강도를 갖는 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트를 제공할 수 있다.

[0022] 특히, 본 발명의 실시예에 따르면 투명도와 강도 모두가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트를 제공할 수 있다. 이러한 물성을 곁힘이 가능한 광학 소재에 있어서 중요한 산업적 이점이 된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가교 반응에 대한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가교 반응이 완료된 습윤 나노 시트 지지체의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

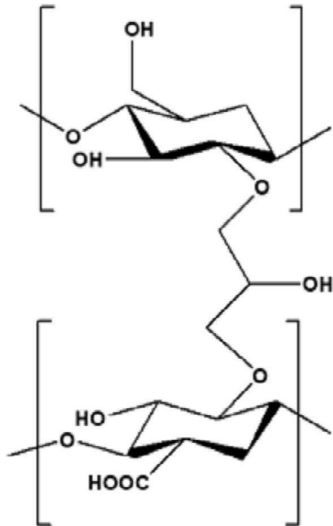
[0024] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술사상이 이하에서 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공

되는 것이다.

- [0025] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.
- [0026] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다. 가령, 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0027] 또한, 본 명세서의 "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법을 제조하기 위한 각 단계의 순서도이다. 본 발명의 일 예에 따른 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트의 제조방법은 셀룰로오스 나노 섬유(cellulose nano fiber, CNF)와 셀룰로오스 나노 크리스탈(cellulose nano crystal, CNC)을 혼합하여 분산액을 마련하는 단계, 상기 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련하는 단계, 상기 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하여 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 가교 반응시키는 단계 및 상기 습윤 나노 시트 지지체를 두 장의 유리판 사이에 배치한 다음, 압착하고 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 이하, 각 단계에 대해 설명한다.
- [0030] 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 혼합하여 분산액을 마련하는 단계
- [0031] 본 발명의 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 섬유는 템포-산화 처리되어 마련될 수 있다. 템포-산화(TEMPO-oxidizing) 처리는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, TEMPO) 라디칼을 촉매로 이용한 산화 반응 처리일 수 있다. 템포-산화 처리되어 마련되는 셀룰로오스 나노 섬유는 일반적인 셀룰로오스 나노 섬유에 비하여 섬유의 사이즈가 더욱 미세화된다. 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 섬유는 직경 2nm 내지 15nm, 길이는 1 μ m 이하일 수 있다. 이러한 미세한 섬유를 사용하여 나노 시트를 제조하게 되면 나노 시트의 강도를 개선할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 크리스탈은 산 가수분해 처리되어 마련될 수 있다. 산 가수분해 처리는 미결정(microcrystalline) 셀룰로오스를 황산 용액에 침지하여 산 가수분해 처리할 수 있다. 산 가수분해 처리하게 되면 셀룰로오스 내의 비결정(noncrystalline) 영역을 제거하여 결정 영역만을 남겨 미세한 사이즈의 셀룰로오스 나노 크리스탈을 제조할 수 있게 된다. 산 가수분해 처리되어 마련된 셀룰로오스 나노 크리스탈은 일반적인 셀룰로오스 나노 크리스탈에 비하여 사이즈가 더욱 미세화된다. 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 크리스탈은 직경 2nm 내지 5nm, 길이는 300nm 이하일 수 있다. 이러한 미세한 크리스탈을 사용하여 나노 시트를 제조하게 되면 나노 시트의 강도를 개선할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 혼합하여 분산액을 마련하는 단계에서, 셀룰로오스 나노 섬유 분산액과 셀룰로오스 나노 크리스탈 분산액을 혼합할 수 있다. 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈은 무게비로 99.8:0.2 내지 90:10으로 혼합될 수 있다. 일 예에 따르면 셀룰로오스 나노 섬유 분산액의 양은 1ml 내지 30ml가 될 수 있으며, 이와 혼합되는 셀룰로오스 나노 크리스탈의 양은 물성에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [0034] 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련하는 단계
- [0035] 본 발명에 따르면 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈을 혼합하여 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 예에 따라 마련된 상기 분산액은 알칼리 성질을 가질 수 있다. 이에 따라, 분산액을 여과할 때 알칼리 용액에 내성을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 소재의 여과용 멤브레인을

사용하는 것이 바람직하다. 이때, 멤브레인의 공극은 $0.05\mu\text{m}$ 내지 $0.15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

- [0037] 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하여 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 가교 반응시키는 단계
- [0038] 본 발명에 따르면 분산액을 여과하여 마련된 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하여 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 가교 반응시킬 수 있다.
- [0039] 일 예에 따르면 가교제로는 에피클로로하이드린(epichlorohydrin, ECH)을 사용할 수 있으며, 에피클로로하이드린에 의한 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈이 원활하게 가교 반응하기 위해서는 알칼리 환경이 요구된다. 이를 고려하여, 본 발명의 일 예에 따르면 가교제 용액은 에피클로로하이드린을 1M 내지 2M의 수산화나트륨 용액에 혼합한 용액일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예에 따르면 가교 반응이 충분히 이루어질 수 있도록 습윤 나노 시트 지지체를 가교제 용액에 침지하는 시간은 10분 내지 12시간일 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 예에 따르면 가교 반응 시 습윤 나노 시트 지지체 내 글루코오스 유닛과 에피클로로하이드린이 분자비로 1:0.5 내지 1:2.5로 반응시킬 수 있다.
- [0042] 일 예에 따르면 가교 반응은 가교제인 에피클로로하이드린에 의하여 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈이 가교 반응하게 된다. 첨부된 도 2는 가교 반응을 도시한 도면이다. 도 2에서 CNC는 셀룰로오스 나노 크리스탈을 의미하며, TEMPO-CNF는 템포-산화 처리된 셀룰로오스 나노 섬유를 의미한다. 에피클로로하이드린에 의한 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈의 가교 반응 결과로, 습윤 나노 시트 지지체는 화학식 (1)의 구조를 포함하게 된다.
- [0043] 첨부된 도 3은 본 발명에 따른 가교 반응이 완료된 습윤 나노 시트 지지체의 모식도이다. 도 3에서, CNC는 셀룰로오스 나노 크리스탈을 의미하며, TEMPO-CNF는 템포-산화 처리된 셀룰로오스 나노 섬유를 의미하며, ECH는 에피클로로하이드린을 의미한다.
- [0044] 가교 반응이 완료된 습윤 나노 시트 지지체는 투명도의 저하를 방지하기 위하여 가교제 용액에서 꺼낸 다음, 증류수로 행구어 잔여 수산화나트륨 용액을 완전히 씻어내는 것이 바람직하다.
- [0045] 습윤 나노 시트 지지체를 두 장의 유리판 사이에 배치한 다음, 압착하고 건조하는 단계
- [0046] 가교 반응이 완료된 습윤 나노 시트 지지체는 두 장의 유리판 사이에 배치된 다음, 압착되고 건조되어 복합 셀룰로오스 나노 시트로 마련된다. 습윤 나노 시트가 건조되는 과정에서 수분이 빠져나가 나노 시트 지지체의 형상이 찌그러질 우려가 있으므로, 압착시킨 다음 건조하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상술한 제조방법에 따라 제조되는 본 발명의 일 예에 따른 투명도와 강도가 우수한 복합 셀룰로오스 나노 시트는 셀룰로오스 나노 섬유와 셀룰로오스 나노 크리스탈이 가교 결합된 나노 시트 지지체 및 상기 나노 시트 지지체를 사이에 두고 배치되는 두 장의 유리판을 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 따른 복합 셀룰로오스 나노 시트는 하기 화학식 (1)의 구조를 포함할 수 있다.



(1)

본 발명의 일 예에 따른 복합 셀룰로오스 나노 시트는 $20\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

본 발명에 따른 복합 셀룰로오스 나노 시트는 우수한 투명도를 가질 수 있으며, 일 예에 따르면 가시광선 영역대인 360nm 내지 740nm 의 파장 영역에서 60% 이상의 투과도를 가질 수 있다.

본 발명에 따른 복합 셀룰로오스 나노 시트는 우수한 강도를 가질 수 있으며, 일 예에 따르면 180MPa 이상의 인장강도를 가질 수 있다.

본 발명에 따른 복합 셀룰로오스 나노 시트는 우수한 투명도와 강도를 모두 확보할 수 있다. 일 예에 따른 복합 셀룰로오스 나노 시트는 가시광선 영역대인 360nm 내지 740nm 의 파장 영역에서 60% 이상의 투과도와 180MPa 이상의 인장강도를 가질 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

{실시예}

발명예 1의 제조

(a) 100ml의 템포-산화 처리된 셀룰로오스 나노 섬유 분산액과 10ml의 셀룰로오스 나노 크리스탈 분산액을 혼합하여 균일하게 분산된 분산액을 마련한다. 그 다음, 마련된 분산액을 여과하여 습윤 나노 시트 지지체를 마련한다.

(b) 여과 공정은 $0.1\mu\text{m}$ 크기의 공극을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 소재의 멤브레인을 여과 기재로 사용하고, 여과 기재를 증류수에 적신 상태로 감압 여과기에 올린다. 그 다음, 110ml의 분산액을 멤브레인 상부에 붓고 펌프를 이용하여 진공 분위기를 형성하고 여과를 시작한다.

(c) 여과 공정에 의해 마련되는 습윤 나노 지지체를 25ml의 2M NaOH 용액과 $20\mu\text{l}$ 의 에피클로로하이드린 용액의 혼합액에 침지하여 6시간 동안 함침 및 반응시킨다.

(d) 반응이 완료된 습윤 나노 지지체를 두 장의 유리판 사이에 배치한 다음 60°C 의 드라이 오븐에서 3시간 동안 압착하고, 건조하여 복합 셀룰로오스 나노 시트로 제조하였다.

발명예 2의 제조

발명예 2는 (a) 템포-산화 처리된 셀룰로오스 나노 섬유 분산액과 셀룰로오스 나노 크리스탈 분산액을 10:3의 부피비로 혼합하여 균일하게 분산된 110ml의 분산액을 마련하였다. (c) 발명예 1의 $20\mu\text{l}$ 의 에피클로로하이드린 용액 대신 $50\mu\text{l}$ 의 에피클로로하이드린 용액을 혼합하였으며, 6시간 동안 함침, 반응시킨 것이 아닌 12시간 동안 함침 및 반응시켰다. (b), (d) 공정은 발명예 1과 동일한 조건 하에 제조하였다.

[0063] 비교예 1의 제조

[0064] 비교예 1은 (a) 110ml의 템포-셀룰로오스 나노 섬유 분산액 만을 여과하여 분산액을 마련하였다. (c) 발명에 1의 20 μ l의 에피클로로하이드린 용액 대신 50 μ l의 에피클로로하이드린 용액을 혼합하였다. 비교예 1은 셀룰로오스 나노 크리스탈의 물성 강화 효과 없이 나노 시트 지지체를 형성하고, 별도의 가교반응을 수행하지 않는다. (b), (d) 공정은 발명에 1과 동일한 조건 하에 제조하였다.

[0065] 비교예 2의 제조

[0066] 비교예 2는 발명에 1의 (c) 공정을 생략하여 제조되었다. 에피클로로하이드린 용액에 의한 가교반응을 생략한 채로 복합 셀룰로오스 나노 시트를 제조하였다.

[0067] 상기 각 발명에 및 비교예의 제조공정 조건에 대해서는 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	발명에 1	발명에 2	비교예 1	비교예 2
(a)	10:1	10: 3	10:0	10:1
(b)	PTFE 재료의 멤브레인 / 0.1 μ m 크기의 공극 조건 110ml의 혼합 셀룰로오스 나노섬유 분산액/ 멤브레인 상부에 붓고 진공 조건	PTFE 재료의 멤브레인 / 0.1 μ m 크기의 공극 조건 110ml의 혼합 셀룰로오스 나노섬유 분산액/ 멤브레인 상부에 붓고 진공 조건	PTFE 재료의 멤브레인 / 0.1 μ m 크기의 공극 조건 110ml의 혼합 셀룰로오스 나노섬유 분산액/ 멤브레인 상부에 붓고 진공 조건	PTFE 재료의 멤브레인 / 0.1 μ m 크기의 공극 조건 110ml의 혼합 셀룰로오스 나노섬유 분산액/ 멤브레인 상부에 붓고 진공 조건
(c)	25ml의 NaOH (2M) 용액과 20 μ l의 에피클로로하이드린 용액 혼합액 6 hr	25ml의 NaOH (2M) 용액과 50 μ l의 에피클로로하이드린 용액 혼합액 12 hr	25ml의 NaOH (2M) 용액과 50 μ l의 에피클로로하이드린 용액 혼합액 6 hr	- (처리 없음) (처리 없음)
(d)	60 ° C의 드라이 오븐 / 3hr	60 ° C의 드라이 오븐 / 3hr	60 ° C의 드라이 오븐 / 3hr	60 ° C의 드라이 오븐 / 3hr

[0069] 상술한 바에 따라 제조된 각 발명에 및 비교예의 투과도, 외관, 강도를 평가하였다. 평가 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0070] 광투과도는 KONIA MINOLTA 사의 분광광도기(Spectrophotometer CM-5)를 이용하여 가시광선 영역대인 360nm 내지 740nm 파장영역에서의 투과도를 측정하였다.

[0071] 외관 평가는 외평면의 평탄도 및 미세기공 유무를 눈으로 평가한 결과로, 육안으로 평가하였을 때 면의 평탄도가 균일하고 미세기공이 없으면 '양호'로 나타내고, 그렇지 않으면 '불량'으로 나타내었다.

표 2

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
광투과도	65%	65%	65%	70%
외관평가	양호	양호	불량	불량
인장강도 (MPa)	190	180	150	175

[0073] 발명에 1, 2의 복합 셀룰로오스 나노 시트는 우수한 투명도를 가졌으며, 가시광선 영역대인 360nm 내지 740nm의 파장 영역에서 60% 이상의 투과도를 가졌다. 또한, 발명에 1, 2의 복합 셀룰로오스 나노 시트는 외관 평가에서 외관이 양호하였으며, 180MPa 이상의 우수한 인장강도를 가졌다.

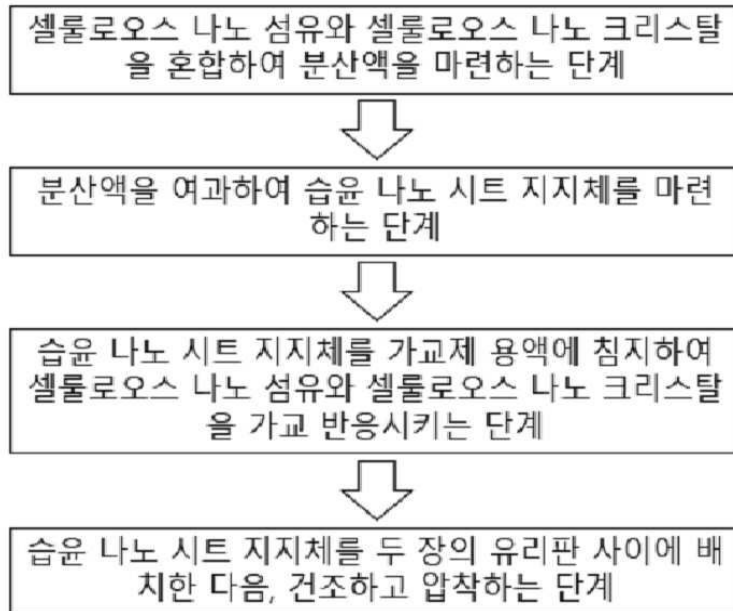
[0074] 반면, 비교예 1, 2는 외관 평가에서 외관이 불량하였으며, 가교반응을 수행하지 않은 채 나노 시트 지지체를 형성하여 셀룰로오스 나노 크리스탈에 의한 물성 강화 효과를 이루지 못하였다. 그 결과, 비교예 1, 2는 180MPa 미만의 인장강도로 목표하는 강도를 충분히 확보하지 못하였다.

[0075] 이상에서와 같이 첨부된 도면과 표를 참조하여 개시된 실시예들을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고도, 개시된 실시예들과 다른 형태로 본 발명이 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 개시된 실시예들은 예시적인 것이며, 한정적으로 해석되

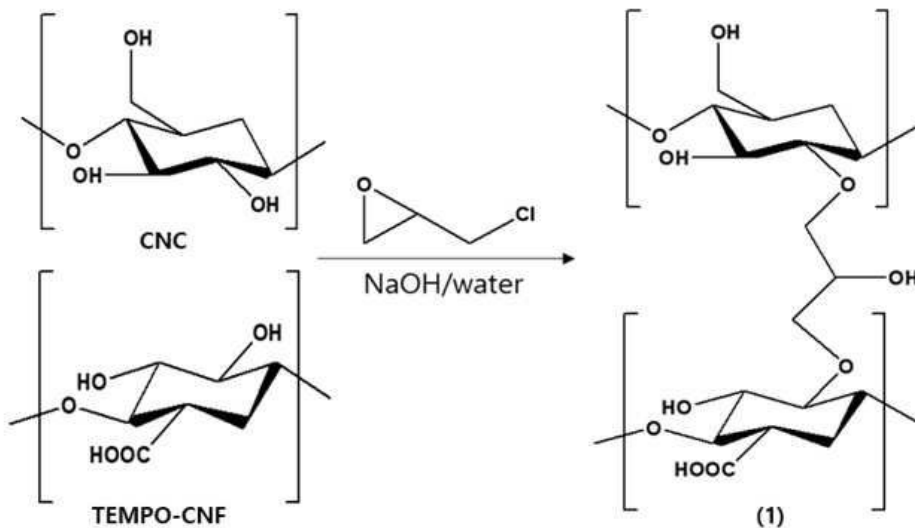
어서는 안 된다.

도면

도면1



도면2



도면3

