



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0094819
(43) 공개일자 2021년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 101/02 (2006.01) C08J 7/054 (2020.01)
C09D 7/40 (2018.01) C09D 7/63 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 101/02 (2013.01)
C08J 7/054 (2020.08)
(21) 출원번호 10-2020-0008515
(22) 출원일자 2020년01월22일
심사청구일자 2020년01월22일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
문성민
인천광역시 미추홀구 경인남길102번길 14 장학하
우스 207호
심봉섭
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 96 더샵
엑스포 6단지 601동 603호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 이용한 고수분 차단성을 지닌 친환경 코팅 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

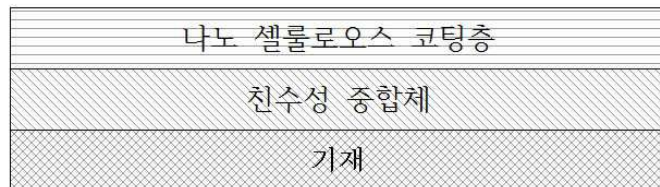
본 발명은 높은 결정화도 및 배향성으로 인하여 수분 차단성, 투명성을 갖는 셀룰로오스 나노결정 코팅 조성물이 개시되며, 상기 코팅 조성물은 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상과 가교제 및 용매를 포함한다. 또한, 본 발명은 상기 코팅 조성물이 코팅된 적층체의 제조방법이 개시되며, 상기 적층체는 수분에 취약한 전자정보 소재를 포장하는 포장재로써 적합하며, 금속 증착층 없이도 수분 차단이 가능하여 포장재 제조공정의 단축 및 비용 절감이 기대된다.

대표도 - 도1

(a)



(b)



(52) CPC특허분류

C09D 7/40 (2018.01)

C09D 7/63 (2018.01)

(72) 발명자

엄태식

인천광역시 미추홀구 한나루로502번길 88 드림하이
즈2차 501호

이승현

울산광역시 중구 북부순환도로 185

허경아

울산광역시 중구 북부순환도로 185

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415162024

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 식품 및 의약품 포장재용 산소투과도 0.5/수분투과도 1.0이하급 고차단성 셀룰로오스나노파이버 기반 친환경 투명 복합필름 개발 (4차년도)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울촌화학(주)

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물에 있어서,

상기 코팅 조성물은 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중에서 선택된 하나 이상의 나노 셀룰로오스와 가교제를 포함하며, 상기 나노 셀룰로오스의 분자들이 가교제를 통하여 가교결합을 이루는 것을 특징으로 하는 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노결정 또는 셀룰로오스 나노 섬유의 결정화도는 80 % 이상인 것을 특징으로 하는 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

셀룰로오스 나노 결정 없이 셀룰로오스 나노 섬유만으로 구성된 나노 셀룰로오스가 사용될 경우, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 결정화도가 80 % 이상인 것을 특징으로 하는 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

셀룰로오스 나노 결정과 셀룰로오스 나노 섬유가 같이 사용될 경우, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 결정화도는 40 % 이상인 것을 특징으로 하는 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가교제는 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중에서 선택된 하나 이상의 나노 셀룰로오스와 미리 혼합되지 않고, 상기 나노 셀룰로오스가 기재에 도포되어 형성된 코팅층으로 투입되도록 구성된 것을 특징으로 하는, 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교제는 설포숙신산 (sulfosuccinic acid), 붕산 (boric acid), 다이바이닐 설펜 (divinyl sulfone), 시트르산(citric acid), 말레산(maleic acid), BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid), 글루타르알데하이드 (glutaraldehyde), 글리옥살(glyoxal), 말론디알데하이드(malondialdehyde), 숙신디알데하이드(succindialdehyde), 테레프탈알데하이드(terephthalaldehyde), 포름알데하이드(formaldehyde), 아세트알데하이드(acetaldehyde), 프로피온알데하이드(propionaldehyde), 부틸알데하이드(butyraldehyde), 벤즈알데하이드

(benzaldehyde), 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 4-메틸벤즈알데하이드(4-Methylbenzaldehyde) 및 푸르푸랄(furfural)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅 조성물에 탄소나노튜브, 풀러렌, 산화그래핀, 그래핀, 선형고분자, 열경화성고분자, 멜라민, 카르복실산기 및/또는 알데히드기를 포함하는 친수성고분자, 나노 클레이 중 선택된 1종 이상 더 포함된 것임을 특징으로 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물.

청구항 8

수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법에 있어서,

(a) 기재(substrate)에 가교제와 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중에서 선택된 하나 이상의 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물을 도포하는 단계;

(b) 상기 (a)단계에서 도포된 코팅 조성물을 건조하여 코팅층을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기재(substrate)는 필름 형태로 제조가 가능한 포장재용 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoates, PHA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)를 포함하는 석유계 고분자, 폴리젓산(poly(lactic acid), PLA), 폴리 카프로락톤(poly(caprolactone), PCL), 폴리 글라이콜산(poly(glycolic acid), PGA), 폴리 젓산 및 폴리 카프로락톤의 블록 공중합체인 PLCL(poly(lactide-caprolactone))를 포함하는 생분해성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 가교 처리된 나노 셀룰로오스 기반 코팅 조성물은 셀룰로오스 나노 결정 및 나노 섬유 중 하나 이상과, 용매 (a)단계 전에 기재의 표면이 친수성을 갖도록 하거나 중합체 기재의 표면에 친수성 층을 형성시키는 전처리 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 (b)단계 후에 상기 나노 셀룰로오스 기반 코팅층 표면의 셀룰로오스에 소수성을 부여하는 후처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 12

수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법에 있어서,

- (a) 기재에, 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상을 포함하는 코팅 조성물을 도포하는 단계;
- (b) 상기 (a)단계에서 도포된 코팅 조성물에 상기 셀룰로오스 나노결정 및/또는 셀룰로오스 나노섬유를 가교 결합시키는 가교제를 도포하는 단계; 및
- (c) 상기 (b) 단계 후에 얻어진 가교제를 포함하는 코팅 조성물을 건조하여 코팅층을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 13

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 적층체를 포함하는 수분 차단용 포장재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친환경성을 지닌 식품, 의약품 및 산업용 포장 분야에 적용 가능한 코팅 조성물 및 이를 포함하는 적층체의 제조방법에 관한 것으로, 높은 결정성과 조밀쌍층구조를 갖는 나노 셀룰로오스 분산액에 가교 결합이 형성되어 고수분 차단성을 지닌 코팅 조성물 및 이를 포함하는 적층체의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 상기 코팅 조성물을 포함하는 적층체를 사용하여 수분 차단성을 높인 포장재에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 물질 중 하나로 나무 (wood), 초목 (plant), 박테리아, 조류, 명계 등 자연에서 추출이 가능한 생분해성을 지닌 친환경 바이오 소재이다. 특히, 나노 셀룰로오스는 기존의 셀룰로오스와는 다른 나노 단위의 결정들이 가지는 특이한 성질 때문에 지금까지 다양한 분야에서 신물질로서 대두되어왔다. 동시에 최근 미세플라스틱과 같은 석유계 고분자 물질로 인한 환경오염 문제가 두드러지며 친환경 소재로서의 셀룰로오스를 산업에 적용시키는 것은 높은 가치를 지니고 있으며, 앞으로의 다양한 응용기술발전에 있어서 친환경 물질의 사용은 필수적인 요소가 될 것이다.

[0005] 나노 셀룰로오스는 처리 방법에 따라 다양한 직경과 길이를 가지며, 직경과 길이에 따라, 수~수백 nm의 직경 및 10~500 nm의 길이를 가진 셀룰로오스 나노결정 (cellulose nanocrystal, CNC)과 수십~수백 μm 의 길이를 가진 셀룰로오스 나노섬유 (cellulose nanofiber, CNF)로 크게 구분된다. 또한, 원재료 및 처리 방법에 따라 나노 셀룰로오스는 높은 결정도를 나타낼 수 있으며, 최대 90%가 넘는 높은 결정도를 지닐 수 있다. (비특허 문헌 1)

[0006] 나노 셀룰로오스를 만드는 방법에는 물리적 처리와 화학적 처리 모두 이용될 수 있으며, 또한 나노 셀룰로오스 표면에는 수산화기(-OH)가 있어 황산, TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy), 카르복실산 할라이드(carboxylic acid halides), 에폭사이드(epoxides), 아이소시아네이트(isocyanates), 클로로실레인(chlorosilanes) 등으로 다양한 표면 개질이 가능하며, 치환된 표면 작용기에 따라 음 혹은 양의 전하를 가질 수 있다. 화학적 처리의 경우, 한 가지 물질이 나노 단위 입자로서의 분산과 표면 개질에 모두 관여할 수 있으며, 대표적인 예시로 황산 처리가 있다.

[0007] 나노 셀룰로오스의 수산화기(-OH)에 의한 수소 결합력과 다양한 표면개질을 통한 표면전하의 활성화 (양전하 혹은 음전하), 그리고 소수성 표면형성 등을 활용하여 다양한 물질과 복합재화 및 다양한 표면의 코팅이 가능하다. 대표적으로 TEMPO 처리 또는 산 처리로 음전하의 활성화를 통해 양전하의 다른 고분자 물질과 층상분자자가 조립법을 이용한 나노박막코팅이 가능하다. 또한, 셀룰로오스 표면개질을 통한 코팅의 다른 일 예시으로써 나노 셀룰로오스가 강하게 접촉되지 않는 기관에의 접촉성을 증대시키기 위하여, 먼저, 기관과 반대의 전하를 가지는

접착층 중합체를 부착시킨 후, 상기 접착층 중합체와 강하게 접착될 수 있도록 이와 반대 전하로 개질된 나노 셀룰로오스 층을 적층하는 층상분자자가조립법을 통해서 필름접착성을 증대 시킬 수 있다. 이는 코팅 공정의 원활한 진행을 가능하게 할 수 있다.

[0008] 또한, 나노 셀룰로오스의 표면은 플라즈마 처리를 통해 개질될 수 있다. 일 예시으로써, 나노 셀룰로오스 표면이 사플루오린화탄소(CF₄)를 이용한 플라즈마 처리를 하는 경우에는 셀룰로오스 표면에 불소 코팅층을 생성하여 소수성을 부여할 수 있다. 이는 플라즈마 처리 전 친수성을 가진 나노 셀룰로오스가 소수성 표면을 가짐으로 소수성 용매에 대한 분산도를 높이거나 수분 차단성을 향상시키는데 이용될 수 있다.

[0009] 나노 셀룰로오스가, 현재 많이 쓰이는 석유계 상용 플라스틱의 대체재로서 주목받는 이유는 생산부터 폐기까지의 과정이 석유계 플라스틱에 비하여 친환경적이며, 이들이 가진 높은 기계적 강도, 높은 투명성, 기체 차단성, 생분해성의 특성을 지니기 때문이다. 상기 나노 셀룰로오스는 단순 플라스틱의 대체뿐만 아니라 산업적인 측면에서 전자소재용 투명기관, 포장재, 고분자강화필러의 응용분야로의 확대 등으로 다양한 산업적 연구들이 진행되고 있다.

[0010] 나노 셀룰로오스 입자는 액정 구조를 가지는 것으로 알려져 있으며, 특히 길이가 짧은 셀룰로오스 나노결정에서 그 특징이 두드러진다. 고결정성을 가진 나노 입자들의 자발적인 정렬을 통해 얻어지는 구조는 배향성이 없이 랜덤하게 이루는 비정질 구조에 비해 더욱 조밀한 구조를 가지며 동시에 나노 단위 입자로 형성된 박막이기에 높은 투명도를 보인다. 나노 셀룰로오스의 액정 성질은 주로 광학 분야에서의 응용 가능성에 대해서 주목을 받았지만 이러한 구조적 특징은 차단 성능과도 연관 지을 수 있다. (비특허 문헌 2)

[0011] 나노 셀룰로오스의 포장재 등 차단 필름으로의 활용가능성 연구 이전에는, 식품, 의료, 전자 소재 등의 산업에서 쓰이는 기존의 포장재는 OPP, PET, CPP, PE, Nylon, PVC, EVOH, 알루미늄 박막 증착 등의 다층 필름의 형태를 지닌 고분자와 금속 증착층 기반의 포장 필름이 일반적이다. 그러나, 상기 다층 필름은 플라스틱 및 알루미늄과 같은 금속 증착층의 분리가 어려워 재활용에 문제가 있다. 따라서 셀룰로오스 단일재료나 생분해성 친환경 소재와의 복합재료 이루어진 수분 차단 필름 적층체의 개발은 환경오염 요소를 줄이려는 현재의 기술 발전 흐름에서 중요한 의미를 가진다. (비특허 문헌 3)

[0012] 수분 차단성은 WVTR (Water Vapor Transmission Rate, g/m²·day)으로 나타내며 단위면적당 수분이 침투하는 정도를 의미한다. 일반적인 식품이나 의료 포장재의 경우는 10⁻¹ ~ 10⁰ g/m²·day의 값을 가지며, OLED 같은 전자 소재에 사용되는 경우는 10⁻⁷ ~ 10⁻⁶ g/m²·day으로 더 낮은 값을 요구한다.

[0013] 상기 포장재의 수분 차단성 요구에 대하여, 한국등록특허 제10-1849028호(2018.05.24.공고)에서는 수분 차단성이 우수함과 동시에 흡습에 의한 팽윤이 효과적으로 억제된 수분트랩층 및 이를 포함하는 기체 배리어성 적층체로서, 플라스틱 기재 상에 제1 무기 배리어층, 수분 트랩층 및 제2 무기 배리어층이 순차적으로 쌓여있는 적층체가 개시되어 있다. 상기 제1 무기 배리어층은 수분 투과도가 10⁻³ g/m²·day로서 적층체 외부로부터 수분 투과를 억제하고, 제1 무기 배리어층 다음에는 흡습제가 포함된 수분 트랩층이 존재하여 상기 제1 배리어층을 투과한 수분을 포착하며, 다시 10⁻¹ g/m²·day 이하의 수증기 투과도를 가지는 제2 무기 배리어층이 복합된 적층체 구조이다. 그러나, 상기 적층체는 개별 구성층들을 제조하기 위한 공정이 복수로 구비되어야 하며, 또한, 상기 개별 구성층들 간의 충분한 접착력 확보를 위하여 개질단계가 수행되거나 별도의 접착제 역할을 하는 개별층이 구비되어야 하는 문제점이 있다.

[0014] 또한, 한국공개특허공보 제10-2019-0064121호(2019.06.10.공개)에서는 우수한 광투과성 및 수분 차단성을 동시에 달성할 수 있는 수분 차단성 투명 기재가 개시되어 있다. 상기 제10-2019-0064121호의 수분 차단성 투명 기재는 투명 고분자 필름, 양이온성 고분자층 및 음이온성 나노클레이층을 포함하며, 상기 투명 고분자 필름 내에서 층상 구조를 갖는 나노클레이 층이 공극 내 수분의 이동경로가 더욱 구부러지도록 유발함으로써 수분 차단성이 강화된 투명 기재가 개시되어 있다.

[0015] 또한, 한국공개특허공보 제10-2019-0031726호(2019.03.27.공개)에서는 통기성을 강화하면서도 투습은 방지할 수 있는 셀룰로오스 나노 파이버를 포함하는 포장재가 개시되어 있으며, 상기 포장재는 셀룰로오스 나노 파이버를 포함하는 코어층 및 영구대전방지 특성을 갖는 외부층으로 구성되며, 추가적으로 상기 코어층 및 외부층 사이에 LLDPE, LDPE, HDPE, PP 등을 각층별로 공압출하여 제조되는 투습방지층이 구비된 포장재가 개시되어 있다. 그러나, 상기 포장재의 투습방지층도 석유계 플라스틱 고분자로 구성되므로 생분해되기 어려우며, 화석연료로부터

유발된 플라스틱을 사용하여 환경 친화적이지 않다는 문제점이 있다.

[0016] 또한, 일본공개특허공보 2016-11392호(2016.01.21. 공개)에는 나노 결정 셀룰로오스(a1) 및 카르복시메틸셀룰로오스 나노섬유(a2)로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 나노 셀룰로오스류(A), 무기충형 화합물(B), 수용성 고분자(C), 수성 고분자용 가교제(D) 및 실란 커플링제(E)를 포함하고 상기 D가 비스 비닐 설폰산 화합물, 폴리아크릴산, 분자 내에 카르복실기를 2개 이상 가지는 하이드록시카르복실산 및 이들의 금속염으로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1종이며 상기 E가 상기 A 및 상기 C 중 하나 적어도 하나와 졸겔 반응해서 이루어지는 반응 생성물인 가스 배리어재가 공지되어 있다. 그러나 상기 2016-11392 특허는 금속 알콕사이드 등의 실란 커플링제를 이용한 졸-겔 코팅 공정을 이용하고 있어, 알콕사이드가 물과 잘 섞이지 않는 특성으로 인해 알콜 등의 물 이외의 용매가 포함되어야 하고, 졸-겔 과정에서 염기 혹은 산 촉매를 필요로 하며, 가수분해와 축합 반응의 연속 반응을 통해 진행되는 만큼 용매와 알콕사이드의 비율, pH, 용매의 종류 및 양 등 제어해야 할 변수가 많아 공정이 복잡하다는 문제점이 있다.

[0017] 따라서, 우수한 수분 차단성을 가짐과 동시에 생분해성 구성성분으로 제조되는 포장재로써 대량 제조 및 폐기에 따른 환경 영향을 최소화하며, 제조 공정이 간단한 수분 차단 필름 적층체의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1849028호(2018.05.24. 공고)
(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2019-0064121호(2019.06.10. 공개)
(특허문헌 0003) 한국공개특허공보 제10-2019-0031726호(2019.03.27. 공개)
(특허문헌 0004) 일본공개특허공보 특개2016-011392호(2016.01.21. 공개)

비특허문헌

- [0020] (비특허문헌 0001) MOON, Robert J., et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chemical Society Reviews, 2011, 40.7: 3941-3994.
(비특허문헌 0002) LAGERWALL, Jan PF, et al. Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films. NPG Asia Materials, 2014, 6.1: e80.
(비특허문헌 0003) QUA, E. H., et al. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. Journal of Materials Science, 2011, 46.18: 6029-6045.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 본 발명은 간단한 공정으로 제조가능 하며, 코팅시 높은 수분 차단성을 가지는 나노 셀룰로오스 코팅 조성물 및 이를 이용한 적층체의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0022] 또한, 상기 코팅 조성물을 이용하여 제조된 적층체를 사용한 수분 차단성을 갖는 포장재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 수분차단 성능이 향상된 나노 셀룰로오스 코팅층 형성을 위한 코팅 조성물에 있어서, 상기 코팅 조성물은 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중에서 선택된 하나 이상의

나노 셀룰로오스와 가교제를 포함하며, 상기 나노 셀룰로오스의 분자들이 가교제를 통하여 가교결합을 이루는 것을 특징으로 한다.

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 셀룰로오스 나노결정 또는 셀룰로오스 나노 섬유는 80 % 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 한편, 나노 결정 없이 셀룰로오스 나노 섬유만으로 구성된 나노 셀룰로오스가 사용될 경우, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 결정화도가 80 % 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서 상기 셀룰로오스 나노 결정과 셀룰로오스 나노 섬유가 같이 사용될 경우, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 결정화도는 40 % 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 가교제는 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중에서 선택된 하나 이상의 나노 셀룰로오스와 미리 혼합되지 않고, 상기 나노 셀룰로오스가 기재에 도포되어 형성된 코팅층으로 투입되도록 구성될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서 상기 가교제는 설포숙신산 (sulfosuccinic acid), 붕산 (boric acid), 다이바이닐 설폰 (divinyl sulfone), 시트르산(citric acid), 말레산(maleic acid), BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid), 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 글리옥살(glyoxal), 말론디알데하이드(malondialdehyde), 숙신디알데하이드(succindialdehyde), 테레프탈알데하이드(terephthalaldehyde), 포름알데하이드(formaldehyde), 아세트알데하이드(acetaldehyde), 프로피온알데하이드(propionaldehyde), 부틸알데하이드(butyraldehyde), 벤즈알데하이드(benzaldehyde), 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 4-메틸벤즈알데하이드(4-Methylbenzaldehyde) 및 푸르푸랄(furfural)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서 상기 코팅 조성물에 탄소나노튜브, 풀러렌, 산화그래핀, 그래핀, 선형고분자, 열경화성고분자, 멜라민, 카복실산기 및/또는 알데히드기를 포함하는 친수성고분자, 나노 클레이 중 선택된 1종 이상 더 포함될 수 있다.
- [0031] 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법에 있어서, (a) 기재(substrate)에 가교제와 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중에서 선택된 하나 이상의 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물을 도포하는 단계; (b) 상기 (a)단계에서 도포된 코팅 조성물을 건조하여 코팅층을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 기재(substrate)는 필름 형태로 제조가 가능한 포장재용 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoates, PHA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)를 포함하는 석유계 고분자, 폴리 젖산 (polylactic acid, PLA), 폴리 카프로락톤(poly(caprolactone), PCL), 폴리 글라이콜산(poly(glycolic acid), PGA), 폴리 젖산 및 폴리 카프로락톤의 블록 공중합체인 PLCL(poly(lactide-caprolactone))를 포함하는 생분해성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서 상기 가교 처리된 나노 셀룰로오스 기반 코팅 조성물은 셀룰로오스 나노 결정 및 나노 섬유 중 하나 이상과, 용매 (a)단계 전에 기재의 표면이 친수성을 갖도록 하거나 중합체 기재의 표면에 친수성 층을 형성시키는 전처리 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서 상기 (b)단계 후에 상기 나노 셀룰로오스 기반 코팅층 표면의 셀룰로오스에 소수성을 부여하는 후처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 또한, 수분 차단성이 향상된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체의 제조방법에 있어서, (a) 기재에, 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상을 포함하는 코팅 조성물을 도포하는 단계; (b) 상기 (a)단계에서 도포된 코팅 조성물에 상기 셀룰로오스 나노결정 및/또는 셀룰로오스 나노섬유를 가교 결합시키는 가교제를 도포하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계 후에 얻어진 가교제를 포함하는 코팅 조성물을 건조하여 코팅층을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0036] 수분 차단용 포장재는 상기 적층체의 제조방법으로 제조된 적층체를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 생분해성 및 고결정성을 갖는 나노 셀룰로오스 기반의 코팅 조성물은 단순 가교결합의 간단한 방법으로 셀룰로오스 고분자의 가교처리함으로써 제조 가능하며, 상기 코팅 조성물로부터 제조되는 적층체는 공극의 구조 조절을 통해 기존 포장재용 적층체를 구성하는 알루미늄 등의 금속 증착층을 구비하지 않더라도 외부 환경으로부터의 기체, 특히 산소 차단 외에도 효과적으로 수분을 차단할 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명의 코팅 조성물로부터 제조되는 적층체는 높은 생체 안정성, 생분해성 및 생체 적합성을 가지는 셀룰로오스 소재를 사용함으로써 친환경적이며, 육안을 통해 내부 확인이 용이한 정도의 투명한 필름을 제조할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 포장재용 적층체는 수분 차단성 확보를 위한 알루미늄 등의 금속 증착 단계가 불필요하므로 제조 공정이 단축되며, 코팅 조성물의 주요 성분인 나노 셀룰로오스 및 이것의 용매로써 물을 사용하므로 환경 편의성이 향상된 친환경적 제조 공정 구축이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명 적층체의 층상 구조를 나타낸 모식도로써, 도 1(a)는 기재 상에 나노 셀룰로오스 코팅층이 형성된 구조를, 도 1(b)는 친수성 중합체 층이 형성된 기재 상에 나노 셀룰로오스 코팅층이 형성된 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 예시로서, 나노 셀룰로오스 (100)과 가교제 (200)가 가교 결합을 이루는 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 예시로서, 셀룰로오스 나노결정 (100)과 셀룰로오스 나노섬유(300)가 가교제 (200)를 통해 가교 결합을 이루는 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 예시로서, 나노 셀룰로오스 (100)과 수산화기를 가진 2D 물질 (400)이 가교제 (200)를 통해 가교 결합을 이루는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0044] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 본 발명을 설명함에 있어 발명의 요지에서 벗어난다고 생각되는 부분은 단순화 될 수 있으며, 구성요소들이 반드시 적절한 비율로 도시되어 있지는 않다. 하지만 동일 분야의 기술자라면 이러한 상세 사항들은 쉽게 이해할 것이다.
- [0045] 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0046] 본 발명 명세서에 기재된 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 처리방법에 따른 직경, 길이 등의 기준에 따라서 분류되는 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상을 포함하는 개념이므로, 나노 셀룰로오스로 표현된 용어는 셀룰로오스 나노결정 또는 셀룰로오스 나노섬유 중 어느 하나에 대해서만 한정적으로 기술하는 것이 아니라, 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 선택된 하나 이상을 표현하는 것이다.
- [0047] 나노 셀룰로오스를 포함하는 포장재에 수분 차단성을 구현하는 연구는 이전부터 진행되어 왔다. 하지만 상기 연구결과와 포장재에의 수분 차단성을 부여하거나 향상시키는 코팅 기술들은 나노 셀룰로오스 단일 소재 혹은 천연 고분자 소재와의 복합재가 아닌, 자연적으로 분해 불가능한 고분자나 나노 탄소 소재 등을 사용하여 구현되었다.
- [0048] 그러나, 상기 코팅 기술들은 코팅을 구성하는 층이 많은 경우에 폐기된 포장재의 재활용 단계에서 포장재를 구성하는 코팅층들의 분리가 어렵고, 자연적으로 분해 불가능한 기존 포장재의 문제점을 개선하기 어려웠다.
- [0049] 상기 문제점을 개선하기 위하여 친환경 포장재로써 셀룰로오스 기반 코팅층을 포함하는 적층체에 대한 연구개발

이 진행중이다. 그러나, 상기 셀룰로오스 기반 코팅층은 산소 및 수분 차단성이 요구되지만, 셀룰로오스가 본래 가지고 있는 수산화기(-OH)의 친수성으로 인하여 수분 차단성 구현에 어려움이 있다고 간주되어 왔으며, 셀룰로오스 단일 소재로는 상용 가능한 수준의 수분 차단성을 확보하기 어려운 실정이다.

[0050] 그러나 본 출원인은 상기 셀룰로오스 기반 코팅층의 수분 차단성을 높이는 연구를 수행하던 중 가교제를 사용하여 적층체의 구성요소인 나노 셀룰로오스가 서로 가교결합을 이루도록 함으로써, 외부 환경에 존재하는 수분 입자가 내부로 투과하는 것을 억제할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다. 상기 셀룰로오스 기반 코팅층을 이용한 적층체는 상용 포장재 수준의 수분 차단성을 가질 수 있다.

[0051] 본 발명은 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다. 상기 코팅 조성물은 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상과 가교제를 포함하며, 상기 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상이 포함된 코팅 조성물은 가교제에 의하여 셀룰로오스 고분자 사이에 가교결합을 가짐으로써 기체 차단성만을 갖던 종래의 셀룰로오스 기반 포장재 대비 수분 차단성도 구현되는 것을 특징으로 한다.

[0052] 셀룰로오스 나노결정은 카이럴 네마틱 (chiral nematic) 액정을 가지며, 일종의 층상구조를 이루며 정렬할 수 있다.

[0053] 셀룰로오스 나노섬유의 경우는 섬유 형태의 입자로 얹혀있기 쉬운 특성으로 셀룰로오스 나노결정과 같은 카이럴 네마틱 구조를 가지기 힘들다고 알려져 있지만, 고결정성을 가지는 나노섬유는 섬유의 비정질 부분이 감소함에 따라 직진성이 높아지고 이는 네마틱 (nematic) 혹은 유사 네마틱 (nematic-like) 정렬을 가지며 조밀쌓임구조를 형성할 수 있게 된다. 이러한 조밀쌓임구조로 인하여 수분 차단성이 증가될 수 있으며, 상기 조밀쌓임구조를 가지는 층상에 가교결합이 더해지면 수분 차단성을 더욱 효과적으로 상승시킬 수 있다.

[0054] 특히, 고결정성을 가진 나노 셀룰로오스는 비정질 부분이 적고 조밀쌓임구조를 형성하는 점에서 저결정성 나노 셀룰로오스에 비해 이점을 가진다. 고결정성의 나노 셀룰로오스는 원소재로부터 나노 셀룰로오스를 추출하는 과정에서 제법에 따라 얻어낼 수 있으며, 대표적인 예시로 황산을 이용하여 장시간, 고농도로 처리하여 얻는 방법이 있다.

[0055] 이와 같이 고결정성 나노 셀룰로오스의 수분차단성이 증가하는 이유는 나노 셀룰로오스 자체의 고결정성에 의한 수분 차단성 향상 및 고결정성 나노 셀룰로오스의 정렬로 조밀쌓임구조가 생성됨에 기인하는 것으로 파악된다. 고결정성에만 제한하지 않고, 입자 단위 정렬을 가진 층상구조를 고려하여 차단성을 높이는 것은 기존의 물질을 생분해성을 가진 단일 소재로 완전히 대체 가능함을 보여주며 이는 환경문제에 대한 근본적인 해결책에 가깝다.

[0056] 기존의 셀룰로오스를 이용한 차단 필름의 연구는 셀룰로오스 단독이 아닌, 폴리비닐알코올 (PVA) 등과 같은 고분자를 첨가하는 방식으로 이루어져 왔다. 이는 첨가된 고분자가 셀룰로오스의 결정성을 향상시키는 데 기여할 수 있기 때문이지만, 이러한 방식으로는 나노입자의 정렬과 조밀쌓임구조까지 구현하는 것은 힘들다. 비정질 부분에 비해 차단성을 향상시키는 고결정성 특성뿐만 아니라 셀룰로오스 나노입자가 가지는 특유의 정렬 구조를 모두 적용하여 높은 수분 차단성을 구현하는 것은 기존 고분자가 들어간 기술들에 비해 확연한 차이점을 보여준다.

[0057] 기존 석유계 플라스틱은 그 자체만으로 어느 정도 이상의 수분 차단성을 보일 수 있다. 따라서 복합재 형태로 차단성을 확보하는 것은 셀룰로오스 단일 소재로 구현하는 것보다 좀 더 용이함이 있다. 하지만 이는 상기 언급한 것과 같이 생분해성 소재를 단일 소재로 사용하는 것에 비해 현재 환경문제로 대두되는 기존 석유계 플라스틱을 대체하려는 근본적인 해결책은 아니다. 셀룰로오스 단일 소재로 수분 차단성을 확보한 상태에서 추가적인 고분자의 도입은 적용 분야는 응용 제품에 따라 선택 가능한 옵션이 될 수 있으며, 이는 고분자를 함유한 복합재가 필수적인 전제로 들어가는 것과 근본적으로 다른 진보성을 보인다.

[0058] 본 발명의 코팅 조성물에 포함된 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노결정 및/또는 셀룰로오스 나노 섬유를 포함한다. 셀룰로오스는 글루코오스(β -D-glucose) 단위체로 구성된 직선형 주쇄들이 수산화기(-OH)를 통해 서로 강한 수소결합을 함으로써 형성된다. 여기서, 비공유결합의 일종인 수소결합에 의해 상호작용하고 있던 소재 내의 셀룰로오스 주쇄들의 가교결합을 유도함으로써 셀룰로오스의 조밀도, 공극 길이 및 배향성 증가와 수산화기(-OH) 감소를 포함한 변화가 유발되어, 상기 셀룰로오스 기반의 코팅층은 수분 차단성이 증가하게 된다.

[0059] 상기 나노 셀룰로오스는 바이오매스로부터 추출될 수 있으며, 예로서, 나무 (wood), 초목 (plant), 조류, 명계, 박테리아 등에서 추출될 수 있다.

- [0060] 본 발명에 따른 나노 셀룰로오스는 나노 단위 입자를 가진 것으로, 기존의 마이크로 단위 이상의 셀룰로오스보다 높은 물성을 가질 뿐만 아니라 더 조밀한 구조를 가질 수 있다. 여기에 본 발명에서는 가교제를 통해 가교결합을 형성하도록 하여 산소 등의 기체 차단성 뿐만 아니라 높은 수분 차단성을 지니도록 한 것을 특징으로 한다.
- [0061] 높은 결정성을 가지는 나노 셀룰로오스는 자발적인 구조적 정렬을 이룰수 있어 입자들의 조밀도를 높이며, 조밀한 액정 구조는 높은 수분 차단성을 지닐 수 있다. 또한 나노 셀룰로오스는 가교 결합에 의해 입자간 상호작용을 더욱 강하게 할 수 있다. 본 발명의 나노 셀룰로오스는 가교제를 통하여 나노 셀룰로오스간 혹은 나노 셀룰로오스와 나노 클레이와 가교되도록 함으로써, 기존에 알려진 나노 셀룰로오스의 산소 차단성뿐만 아니라 수분 차단성 또한 확보함으로써 활용도를 높일 수 있다.
- [0062] 본 발명에서의 셀룰로오스 나노결정은 직경 1 ~ 70nm, 바람직하게는 2 ~ 50 nm, 길이 5 ~ 700nm 바람직하게는 100 ~ 500 nm 인 것이며, 본 발명에 따른 수분 차단성을 갖기 위하여는 결정화도 80 % 이상이며, 바람직하게는 90~100% 결정화도를 가진다. 셀룰로오스 나노결정의 결정화도가 80 % 미만인 경우에는 셀룰로오스의 조밀도 및 배향성이 현저히 감소하므로 만족할 만한 수분 차단성을 가지지 않는다.
- [0063] 본 발명에서의 셀룰로오스 나노섬유는 직경 3 ~ 200 nm, 길이 5 ~ 200 μ m 인 것이며, 본 발명에 따른 수분 차단성을 갖기 위하여는 결정화도 80 % 이상이며, 바람직하게는 90~100% 결정화도를 가진다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 셀룰로오스 나노결정과 셀룰로오스 나노섬유가 동시에 포함될 경우, 셀룰로오스 나노 섬유는 수분 차단을 증진하는 효과 외에 셀룰로오스 나노 결정 층의 연성을 증진시키는 효과를 가져오기 위함도 있으므로 이 경우에는 셀룰로오스 나노 섬유의 결정화도는 40 % 이상, 바람직하게는 50~100% 결정화도를 가질 수 있다.
- [0065] 상기 가교제는 도 2 내지 도 4에 도시된 바와 같이, 셀룰로오스 나노결정 및/또는 셀룰로오스 나노섬유의 셀룰로오스 주쇄들의 수산화기(-OH)를 에스터 결합(Ester bonding)시키는 구성요소이다. 이러한 가교가 이루어질 경우, 나노 셀룰로오스 코팅층의 수분 차단성이 증가되는데, 특정 이론에 구애되는 것은 아니나, 나노 셀룰로오스의 수산화기로부터 유래되는 친수성을 감소시킴으로써 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물에 대한 물 분자의 부착 및 투과를 차단시키며, 가교로 인한 입자간 결합을 통해 더 조밀하고 강한 조밀쌍층구조를 형성할 수 있기 때문에 여겨진다.
- [0066] 상기 가교제의 비제한적인 예시로는, 설포숙신산 (sulfosuccinic acid), 붕산 (boric acid), 다이바이닐 설폰 (divinyl sulfone), 시트르산(citric acid), 말레산(maleic acid), BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid), 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 글리옥살(glyoxal), 말론디알데하이드(malondialdehyde), 숙신디알데하이드(succindialdehyde), 테레프탈알데하이드(terephthalaldehyde), 포름알데하이드(formaldehyde), 아세트알데하이드(acetaldehyde), 프로피온알데하이드(propionaldehyde), 부틸알데하이드(butylaldehyde), 벤즈알데하이드(benzaldehyde), 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 4-메틸벤즈알데하이드(4-Methylbenzaldehyde) 및 푸르푸랄(furfural)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이다. 바람직하게는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)가 사용된다.
- [0067] 상기 가교제의 함량은 나노 셀룰로오스 100 중량부 당 1 ~ 80 중량부, 바람직하게는 2 ~ 10 중량부의 비율로 함유될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 코팅 조성물은 부가 첨가제로서, 나노클레이를 포함하는 2D 물질, 탄소나노재료 및 고분자 물질 중 하나 이상이 더 부가될 수도 있으며, 바람직하게는 나노클레이가 부가될 수 있다. 이 경우 도 4에 도시한 바와 같이, 상기 가교제는 나노 셀룰로오스 주쇄 상의 수산화기(-OH) 간의 가교뿐만 아니라 추가적으로 투입된 나노클레이를 포함하는 2D 물질; 탄소나노재료; 및 카르복실산기 및/또는 알데히드기를 포함하는 친수성고분자; 중 하나 이상인 것이 가지고 있는 수산기와 가교도 가능하다. 후자의 가교는 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물의 차단성뿐만 아니라 열적, 화학적, 기계적 및 광학적 특성 등의 조절을 가능하도록 한다.
- [0069] 상기 2D 물질은 원자들이 단일 원자층 두께(약 1nm=10억분의 1m)를 가지고 평면에서 결정구조를 이루는 물질로써, 일 예시로는 나노클레이가 널리 알려져 있다. 상기 나노클레이는 나노미터 수준의 두께를 가진 판상 물질로써, 강도, 내열성, 가스 차단성 등의 특성을 향상시키기 위해 나노 복합재의 구성요소로 사용되며, 비제한적인 예시로는 Na-몬모릴로나이트, Ca-몬모릴로나이트, 헥타라이트, 사포나이트, 카올린(Kaolin), 팔리고르스카이트-세피올라이트(Palygorskite-sepiolite), 질석, 마이카, 카올리나이트, 탈크 또는 스멕타이트 클레이(smectite clay)가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 Na-몬모릴로나이트가 사용된다.

- [0070] 본 발명 코팅 조성물의 다른 일 실시예로서, 추가 투입될 수 있는 상기 탄소나노재료는 탄소나노튜브, 풀러렌, 그래핀 및 산화그래핀 중 선택되는 하나 이상의 것이 포함될 수 있다.
- [0071] 본 발명 코팅 조성물의 또 다른 일 실시예로서, 상기 친수성 고분자는 구조 내에 나노 셀룰로오스에 존재하는 수산화기와 가교반응이 가능한 카르복실산기 및/또는 알데히드기를 포함하며, 카르복실산기 및/또는 알데히드기를 포함하는 단량체로부터 형성된 것이거나 산화환원 반응을 통해 카르복실산기 및/또는 알데히드기가 형성된 것일 수 있다.
- [0072] 부가 첨가제의 투입량은 나노 셀룰로오스 총 중량 대비 0 ~ 8 wt%이며, 바람직하게는 0 ~ 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 2.5 wt% 일 수 있다.
- [0073] 상기 코팅 조성물은 나노 셀룰로오스가 용매에 용해된 용액 형태로 형성될 수 있다. 상기 용매로서 물, 에테르계 용매, 알코올계 용매, 및 아세테이트계 용매 중 어느 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 물을 사용할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 용액 총 중량 대비 0.1 ~ 10 wt% 투입될 수 있으며, 바람직하게는 1 ~ 2 wt% 포함될 수 있다. 나노 셀룰로오스의 함량이 상기 범위일 경우, 코팅 조성물을 이용한 코팅 작업성 및 건조 후 수분 차단성능이 높아질 수 있다.
- [0074] 본 발명의 가교된 나노 셀룰로오스를 포함하는 코팅 조성물은 수분 차단성을 갖는 포장재용 적층체 제조에 사용될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 포함하는 적층체의 제조방법은 (a) 기재에 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 이용한 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및 (b) 상기 (a)단계에서 도포된 코팅 조성물을 건조하여 코팅층을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0076] 상기 (a)단계의 기재는 필름으로서, 포장 산업에 쓰이는 모든 중합체들이 사용될 수 있다. 비제한적인 예로서, 상기 기재는 필름 형태로 제조가 가능한 포장재용 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoates, PHA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 를 포함하는 석유계 고분자, 폴리 젯산(poly(lactic acid, PLA), 폴리 카프로락톤(poly(caprolactone), PCL), 폴리 글라이콜산(poly(glycolic acid), PGA), 폴리 젯산 및 폴리 카프로락톤의 블록 공중합체인 PLCL(poly(lactide-caprolactone)) 를 포함하는 생분해성 고분자 중의 어느 하나 이상으로 제조된 필름일 수 있으며, 기존 필름 코팅 공정에서 많이 쓰이는 코로나 처리가 된 필름 또한 사용 가능하다.
- [0077] 상기 (a)단계의 기재가 친수성 표면을 갖지 않는 경우에는 기재의 표면이 친수성을 갖도록 하거나 중합체 기재의 표면에 친수성 층을 형성시키는 전처리를 먼저 수행할 수 있다.
- [0078] 상기 기재의 전처리 단계는 기재와 나노 셀룰로오스 기반 코팅 조성물의 결합력을 향상시켜 나노 셀룰로오스 기반 코팅층의 조밀구조 형성 및 필름접착성을 향상시키기 위한 것이다. 상기 전처리 단계에서 직접 기재의 표면의 성질을 변화시켜 중합체 표면의 친수성을 향상시키는 방법으로는 코로나 처리 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0079] 또한 기재의 표면에 친수성 중합체를 정착시켜 기재의 표면에 친수성 중합체 층을 더 코팅하는 방법을 사용할 수 있으며, 상기 정착방법은 층상자가조립 등의 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 기재의 표면에 정착되는 친수성 중합체는 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌이민, 폴리프로필렌이민, 폴리아미도아민, 폴리-L-라이신, 폴리에틸렌이미드, 폴리아미노에스테르, 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 및 폴리알릴아민클로라이드 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌이민이다. 상기 폴리에틸렌이민은 직선형, 가지형 또는 덴드리머형을 포함하며, 이를 구성하는 사슬의 형태에 의해 제한되는 것은 아니다. 또한 통상의 상용 기재 중 코로나 처리가 되어있는 경우에는 표면에 생성된 극성 작용기와와 상호작용을 증가시키기 위하여 반대 전하를 가지는 친수성 중합체를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0081] 상기 친수성 중합체의 정착에는 예로서, 1~80 wt%인 친수성 고분자 수용액에 기재를 침지하여 층상자가조립을 유도할 수 있다.
- [0082] 상기 바람직한 친수성 중합체로서 폴리에틸렌이민은 분자량 100 ~ 25,000 g/mol인 것을 사용하며, 바람직하게는 1,000 ~ 1,500 g/mol인 것을 사용한다. 분자량이 25,000 g/mol 초과인 경우에는 기재 표면에 층상 자기 조립되는 폴리에틸렌이민의 사슬의 길이가 길어 사슬 간 응집이 일어날 수 있고, 이로 인하여 균일한 코팅층 형성이 되지 않는다.

- [0083] 상기 전처리 과정으로서 증상자가조립은 10 ~ 30 ℃에서 0.1 내지 6시간 동안 수행되며, 바람직하게는 15 ~ 30 ℃에서 0.1 내지 1시간 동안 수행된다.
- [0084] 또한 상기 (b) 단계후에 후처리 단계가 실시될 수 있다.
- [0085] 상기 후처리 과정은 플라즈마, 불소 처리 등과 같은 과정을 통해 코팅 표면의 셀룰로오스에 소수성을 부여하며, 불소 결합과 같이 표면에 소수성을 부여할 수 있는 결합을 형성하여 수분 차단성을 조절하는 효과를 가진다. 유입되는 기체는 사플루오린화탄소, 육플루오린화 황 등이 있으며, 진공 또는 상압 하에서 ~200 cc/min의 유량과 ~25kV 전압으로 단독 혹은 아르곤, 헬륨과 같은 비활성 기체와 같이 투입되어 플라즈마 처리로 진행된다.
- [0086] 상기 적층체 제조를 위한 가교 처리된 나노 셀룰로오스 기반 코팅 조성물의 제조는 (i) 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 하나 이상과 용매를 혼합하여 나노 셀룰로오스 용액을 제조하는 단계; (ii) 상기 (i) 단계에서 제조된 나노 셀룰로오스 분산액에 가교제를 투입 후, 교반하여 가교된 나노 셀룰로오스 코팅 조성물 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0087] 상기 (i) 단계에서의 상기 셀룰로오스 나노결정 및 셀룰로오스 나노섬유 중 선택된 하나 이상의 나노 셀룰로오스는 나노 셀룰로오스 용액 총 중량 대비 0.1 ~ 10 wt% 투입될 수 있으며, 바람직하게는 1 ~ 2 wt% 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 함량이 0.1 wt% 미만인 경우, 셀룰로오스의 함량이 적어 이로부터 제조되는 코팅 조성물은 수분 차단성이 발현되지 않으며, 10 wt% 초과인 경우에는 용매에 대한 분산성이 떨어지며, 복합 용액을 만들기 힘들다. 또한 과도한 점도 때문에 코팅에 어려움이 있다.
- [0088] 또한, 상기 (i) 단계에서 셀룰로오스 나노결정 및/또는 셀룰로오스 나노섬유 외에도 부가 첨가제로서 나노클레이를 포함하는 2D 물질; 탄소나노재료; 및 카르복실산기 및/또는 알데히드기를 포함하는 친수성고분자 중 하나 이상이 추가적으로 투입될 수도 있으며; 바람직하게는 나노클레이가 첨가될 수 있다.
- [0089] 상기 부가 첨가제의 투입량은 나노 셀룰로오스 총 중량 대비 0 ~ 8 wt%, 바람직하게는 0 ~ 5wt%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 2.5 wt%이다.
- [0090] 상기 (ii) 단계에서의 나노 셀룰로오스 용액은 10 ~ 60 ℃, 바람직하게는 15 ~ 30 ℃에서, 1 ~ 12 시간 동안, 바람직하게는 5 ~ 6 시간동안 교반되어 가교된 나노 셀룰로오스 분산액이 제조될 수 있다.
- [0091] 상기 (ii) 단계에서 나노 셀룰로오스 분산액에 가교제를 투입 후, 교반하여 가교처리된 나노 셀룰로오스 코팅 조성물 제조하는 단계에 있어서, 상기 가교제는 나노 셀룰로오스 총 중량 대비 0.1~100 wt%만큼 투입되며, 바람직하게는 1~5 wt%만큼 투입된다.
- [0092] 상기 기재에서는 가교제를 나노 셀룰로오스 용액을 제조한 뒤에 첨가하는 것으로 기재하고 있으나, 나노 셀룰로오스와 동시에 용매에 투입할 수도 있으며, 가교제 용액을 먼저 제조한 뒤, 나노 셀룰로오스를 투입할 수도 있다.
- [0093] 또한 상기 (ii) 단계를 생략하고 가교제가 포함되지 않은 나노셀룰로오스와 용매 및 선택적으로 첨가제를 포함하는 코팅 조성물을 제조한 뒤, 상기 코팅 조성물을 기재 위에 코팅한 다음에 가교제를 분무 등의 방법으로 상기 나노 셀룰로오스 기반 코팅층에 도포할 수도 있다.
- [0094] 이와 같이 가교제를 포함하지 않은 나노 셀룰로오스 코팅 조성물을 코팅하여 코팅층을 형성한 뒤에 가교제를 상기 코팅층으로 도포하게 되면, 가교제의 도포 단계가 더 추가되는 번거로움은 있으나, 상기 나노셀룰로오스 코팅 조성물에 가교제가 포함되어 있지 않아, 코팅 조성물내 나노셀룰로오스는 가교결합이 되지 않은 상태이므로 코팅 조성물의 점도가 낮아지게 되어 코팅 조성물을 공정에서 사용 편의성이 증대되며, 또한 코팅 조성물내 나노 셀룰로오스의 농도를 높일 수 있다는 점에서 유리하다.
- [0095] 가교 처리된 나노 셀룰로오스 기반 코팅층을 기재에 코팅하는 방식은 바 코팅 (bar coating), 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 어플리케이터 (applicator), 롤 코팅 (roll coating) 등이 있으며, 공지된 코팅방식을 사용할 수 있다.
- [0096] 코팅 방법의 일례로서 바 코팅은 수십 마이크로 지름의 와이어가 감겨져있는 바를 이용하여 용액을 기관 위에서 수평 방향을 미는 것으로 와이어들 사이로 용액을 채워지게 만들며 코팅을 한다. 딥 코팅은 코팅액에 기관을 넣은 후 용액 표면에 수직한 방향으로 기관을 꺼내어 기관 표면에 코팅액이 고르게 부착되는 방식이다. 스프레이 코팅은 코팅액을 압축 공기와 같이 분무하여 기관에 도포하는 방식이다. 어플리케이터는 수~수백 마이크로미터의 높이로 기관 사이에 공간을 두는 와이어가 없는 코팅바를 수평 방향으로 밀어 코팅하는 방식이다. 롤 코팅은

주로 대량 생산을 위해 응용, 사용되는 방식으로 각종 물리를 단일 혹은 다수 사용하여 기판에 코팅액을 도포하는 방식이다. 본 발명 적층체 제조를 위한 코팅방법은 상기 기재된 방법에 의해 제한되지 않으며, 공지된 코팅방법을 사용해도 무방하다.

- [0097] 상기 코팅방법에 따라 코팅되어 제조되는 본 발명의 적층체는 도 1(a)에 나타난 바와 같이 기재에 나노 셀룰로오스 코팅층이 코팅된 형태이거나, 도 1(b)에 나타난 바와 같이 기재에 친수성 중합체 층이 형성되고, 상기 친수성 중합체 층 위에 다시 나노 셀룰로오스 코팅층이 형성된 구조일 수 있다.
- [0098] 또한, 본 발명의 적층체의 구조는 기재 일면 또는 양면에 코팅 조성물에 의해 코팅된 구조가 형성될 수 있으며, 단층 또는 다층 코팅된 구조가 형성될 수 있다.
- [0099] 기재에의 코팅 단계에 이어서 상기 코팅된 적층체를 상온에서 자연건조하거나 혹은 실온 내지 80 °C 범위의 온도에서 건조하는 단계가 수반될 수 있다.
- [0100] 상기 적층체는 코팅 조성물로부터 형성되는 코팅층이 0.1 ~ 1,000 μm 두께로 도포된 것일 수 있으며, 바람직하게는 1 ~ 10 μm 두께로 도포된 것이다. 코팅 조성물의 두께가 0.1 μm 미만인 경우에는 수분 차단성이 불충분하며, 두께가 1,000 μm 초과하는 경우, 기재와 접착력이 불충분하면 free standing된 코팅 층이 분리될 수 있다.
- [0101] 이와 같이 하여 제조된 적층체는 수분차단용 포장재로 사용될 수 있다.

[0103] 이하 실시예, 비교예 및 실험예를 참고하여 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

[0104] <실시예 1>

[0105] 실시예 1-1: 기재의 전처리

[0106] 분자량 1,300 g/mol인 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI) 60 wt% 수용액을 제조한 다음, 상기 준비된 PEI 전처리 용액에 기재로서 30 μm 두께의 연신 폴리프로필렌(oriented polypropylene, OPP) 필름을 실온에서 60 분간 침지하여 자가 층상 조립법을 수행한다. 상기 자가 층상 조립법이 수행된 기재를 세척 및 건조시켜 전처리된 기재를 회수한다.

[0107] 실시예 1-2: 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 이용한 코팅 조성물의 제조

[0108] 1.5 wt%의 나무 셀룰로오스 나노결정 (CelluForce NCC, 150 nm 길이, 7.5 nm 직경, 20 중형비, 결정화도 90 %) 수용액을 제조한 다음, 상기 셀룰로오스 나노결정 수용액에 가교제로서 글루타르알데하이드(glutaraldehyde, Sigma-Aldrich)를 셀룰로오스 나노결정에 대해 3.3 wt% 만큼 투입한다. 가교제가 투입된 셀룰로오스 나노결정 수용액은 실온에서, 700 rpm 조건에서 마그네틱 바를 이용해 3 분간 교반하여 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 이용한 코팅 조성물을 제조하였다.

[0109] 실시예 1-3: 나노 셀룰로오스를 포함하는 적층체의 제조

[0110] 상기 실시예 1-1에서 전처리된 기재(OPP)를 도공기 유리판에 잘 밀착시킨 후, 상기 실시예 1-2에 따라 제조된 코팅 조성물을 상기 기재 윗부분에 10X10 cm^2 면적 대비 5 ml를 적하하여 250 μm 높이의 어플리케이터(YOSHIMIYSU, YBA 7)를 사용하여 기재에 코팅 조성물을 두께 4 μm 가 되도록 도포하였다. 열풍 건조기를 이용하여 60 °C에서 24 시간 동안 코팅 조성물을 도포한 기재를 건조 및 숙성하여 나노 셀룰로오스를 포함하는 적층체를 제조하였다.

[0112] <실시예 2>

[0113] 상기 실시예 1의 나노 셀룰로오스를 포함하는 적층체의 제조시, 실시예 1-2의 코팅 조성물 대신 아래 기재된 코팅 조성물로 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0114] 실시예 2-2 코팅 조성물의 제조

[0115] 셀룰로오스 나노결정(실시예 1과 동일제품)과 대나무 셀룰로오스 나노섬유(Chuetsu, BBC, 결정화도 56 %)의 중량비가 10 : 1이 되도록 1.5 wt%의 셀룰로오스 나노결정 수용액 및 0.5 wt% 셀룰로오스 나노섬유 수용액을 혼합한 다음, 실온에서 700 rpm으로 5시간 가량 마그네틱 바를 이용해 교반한다. 상기 교반된 용액에 가교제로서 글

루타르알데하이드(glutaraldehyde, Sigma-Aldrich)를 셀룰로오스 나노결정에 대해 3.3 wt% 만큼 투입한다. 가교제가 투입된 셀룰로오스 나노결정 수용액은 실온에서, 700 rpm 조건에서 마그네틱 바를 이용해 3 분간 교반하여 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 이용한 코팅 조성물을 제조하였다.

[0117] <실시예 3>

[0118] 상기 실시예 1의 나노 셀룰로오스를 포함하는 적층체의 제조시, 실시예 1-2의 코팅 조성물 대신 아래 기재된 코팅 조성물로 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0119] 실시예 3-2 코팅 조성물의 제조

[0120] 셀룰로오스 나노결정(실시예 1과 동일제품), 셀룰로오스 나노섬유(실시예 2와 동일제품) 및 Na-몬모릴로나이트(Southern Clay Products Company)의 중량비가 10 : 1 : 1이 되도록 1.5 wt%의 셀룰로오스 나노결정 수용액 및 0.5 wt% 나노 클레이 수용액을 혼합한 다음, 실온에서 700 rpm으로 5 시간 가량 마그네틱 바를 이용해 교반한다. 상기 교반된 용액에 가교제로서 글루타르알데하이드(glutaraldehyde, Sigma-Aldrich)를 셀룰로오스 나노결정에 대해 3.3 wt% 만큼 투입한다. 가교제가 투입된 셀룰로오스 나노결정 수용액은 실온에서, 700 rpm 조건에서 마그네틱 바를 이용해 3 분간 교반하여 가교 처리된 나노 셀룰로오스를 이용한 코팅 조성물을 제조하였다.

[0122] <비교예 1>

[0123] 코팅을 하지 않은 상기 실시예에 쓰인 OPP 필름을 본 실험의 비교예로 사용하였다.

[0124] <비교예 2>

[0125] 상기 실시예 1에서 가교제를 넣지 않은 코팅 필름을 본 실험의 비교예로 사용하였다.

[0126] <비교예 3>

[0127] 상기 실시예 3에서 셀룰로오스 나노결정 함량을 나노 셀룰로오스 용액 총 중량 대비 16 %로 넣은 코팅 필름을 본 실험의 비교예로 사용하였다.

[0128] <비교예 4>

[0129] 상기 실시예 3에서 Na-몬모릴로나이트가 셀룰로오스 총 중량 대비 45 %로 바람직한 범위를 벗어났을 때의 코팅 필름을 본 실험의 비교예로 사용하였다.

[0130] <비교예 5>

[0131] 상기 실시예 3에서 셀룰로오스 결정을 PVA로 대체하여 PVA(분자량 ~195,000, Sigma Aldrich), 셀룰로오스 나노섬유(실시예 2와 동일제품) 및 Na-몬모릴로나이트(Southern Clay Products Company)의 중량비가 1 : 1 : 1이 되도록 코팅 조성물을 제조하였을 때의 코팅 필름을 본 실험의 비교예로 사용하였다.

[0133] 실험예 1

[0134] 상기 실시예 및 비교예로부터 제조된 적층체의 수분 투과도를 측정하기 위하여 수분 투과도 시험기(water vapor transmission rate, WVTR, MOCON, PERMATRAN-W, Model 3/61)를 사용하여 ASTM F 1249-13의 시험방법으로 한국 건설생활환경시험연구원과 같은 공인성적서 발급이 가능한 기관에서 측정하였다.

[0135] 상기 실시예 및 비교예에 대한 수분 투과도 평가를 실시하였다. 그 결과는 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
수분 투과도 WVTR ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)	2.8	3.2	2.9	7	-	-	3.83	3.5

- [0137] [실험 데이터의 비교 해석]
- [0138] 표 1에서 실시예 1은 셀룰로오스 나노결정 단독, 실시예 2는 셀룰로오스 나노결정과 셀룰로오스 나노섬유만이 가교결합을 이루어 각각 2.8, 3.2 g/m²·day의 수분 투과도를 보였다. 이는 본 발명의 대표적인 예시가 되며, 셀룰로오스 단일 소재만으로 가교결합을 통하여 수분 차단성을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 표 1에서 비교예 2의 경우 가교제를 투입하지 않은 경우, 코팅 조성물이 건조 과정에서 기판에 균일하게 있지 못하며 응집을 하여, 코팅층을 유지하지 못하는 모습을 보였다. 이는 가교제로 인한 가교 결합이 코팅층의 유지에도 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 비교예 3의 경우 셀룰로오스 용액의 총 중량 대비 과도한 셀룰로오스가 들어간 경우는 용액의 형태가 아닌 고형의 덩어리로 남아 코팅이 불가능 했다.
- [0140] 실시예 1의 경우, 비교예 1과 비교하여 코팅 필름의 수분 투과도가 현저히 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 4에서 2D 물질인 Na-몬모릴로나이트의 함량이 바람직한 범위보다 과도한 양을 넣은 것으로 수분 차단성이 실시예 3에 비해 떨어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0141] 비교예 5를 보면 실시예 3에 들어가는 셀룰로오스 나노결정을 대체하여 PVA 고분자가 셀룰로오스 나노섬유에 대비하여 중량비 1:1로 들어가 갔을 때 수분 차단성이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 셀룰로오스의 조밀빽빽 구조를 변형하지 않은 범위 내에서 첨가제를 사용하는 것이 더 높은 수분 차단성 보여주는 것을 확인할 수 있다.
- [0142] 따라서, 본 발명에 따른 가교된 나노 셀룰로오스 코팅층은 수분 차단 필름으로 사용될 수 있음을 보여준다.

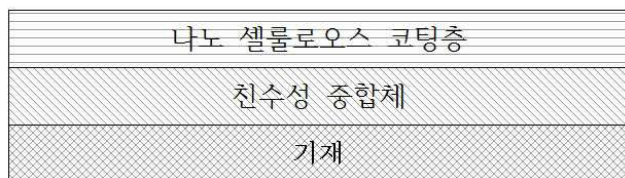
도면

도면1

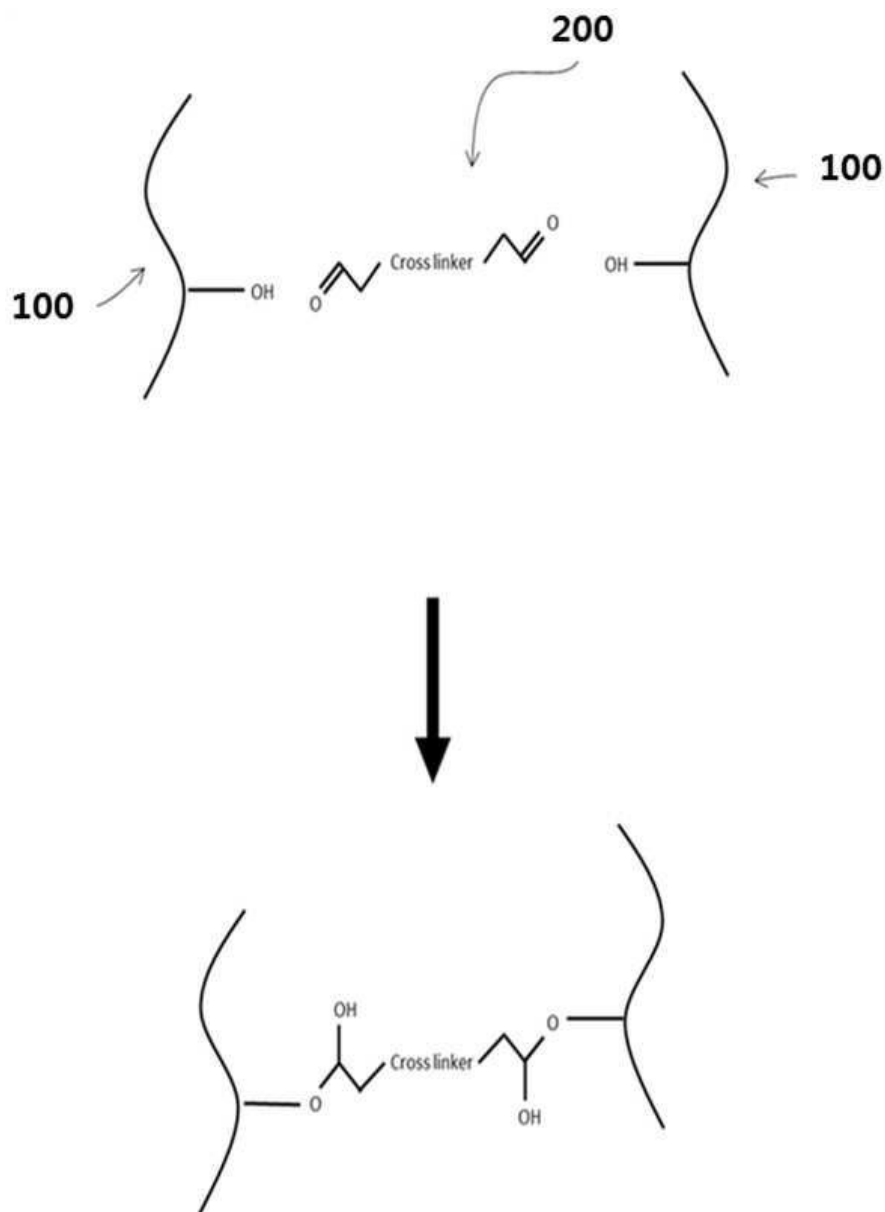
(a)



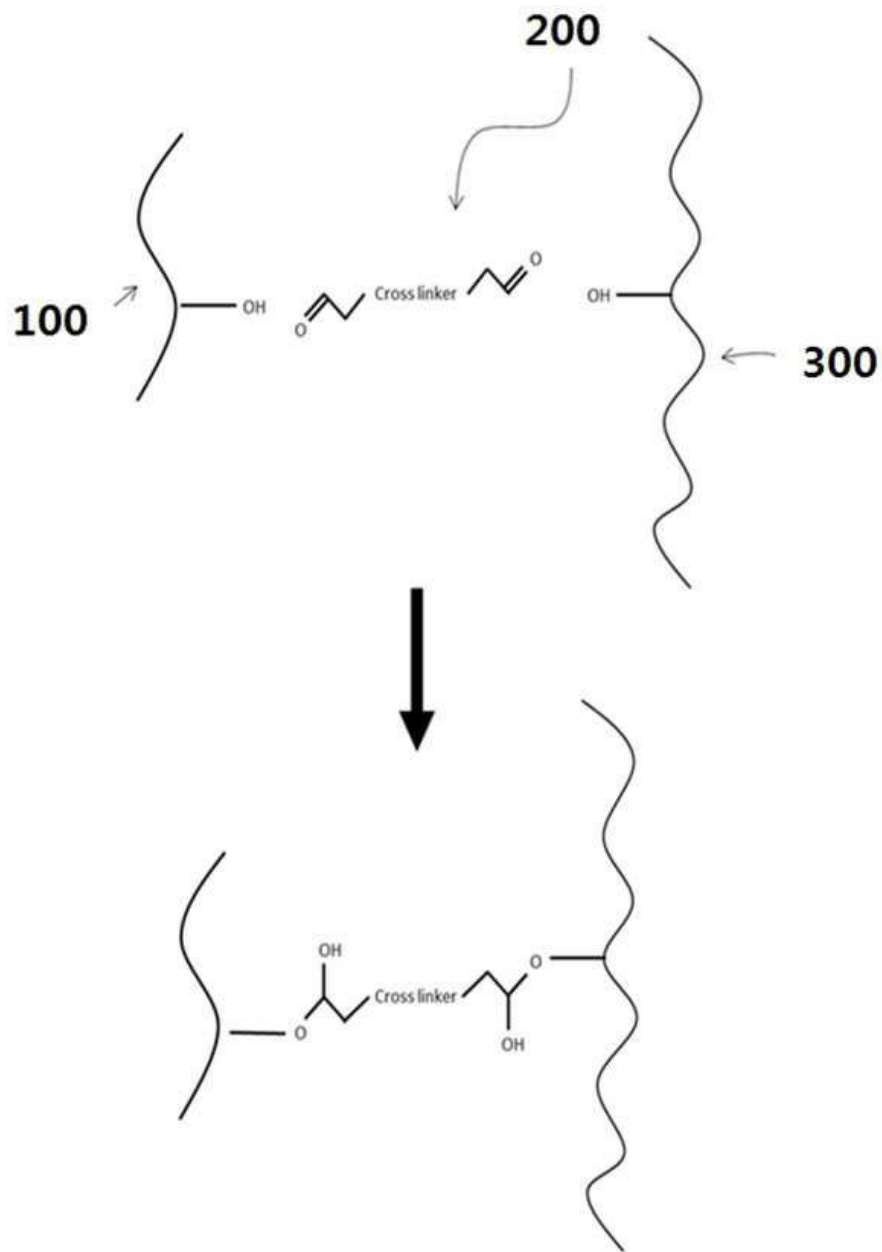
(b)



도면2



도면3



도면4

