



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0146284
(43) 공개일자 2023년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 5/24 (2006.01) B32B 27/12 (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01) B32B 37/10 (2006.01)
B32B 5/26 (2006.01) B32B 7/022 (2019.01)
B32B 7/023 (2019.01)

(52) CPC특허분류

B32B 5/24 (2013.01)
B32B 27/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0045078

(22) 출원일자 2022년04월12일

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

전성완

경기도 수원시 권선구 입북로 50, 103동 1302호(입북동, 서수원 자이아파트)

유정목

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

이강윤

경기도 수원시 영통구 매영로415번길 42-26 503호

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

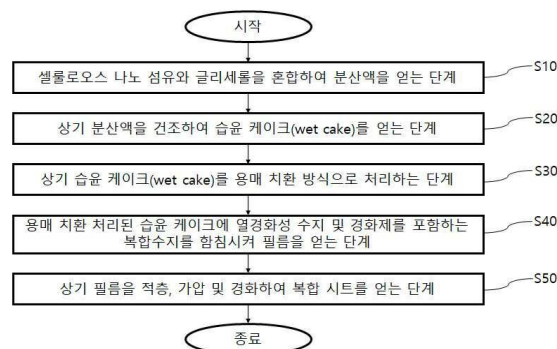
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 투명도 및 강성이 뛰어난 복합 시트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 강성이 뛰어나 형태 변형이 일어나지 않고, 투명도가 뛰어난 복합 시트의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 포함하는 습윤 케이크에 복합수지를 함침시켜 얻은 필름을 적층하여 제조함으로써, 강성 및 투명도를 극대화시키고, 평평하고 두꺼운 복합 시트를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/26 (2013.01)

B32B 37/10 (2013.01)

B32B 5/26 (2021.05)

B32B 7/022 (2022.08)

B32B 7/023 (2019.01)

B32B 2260/021 (2013.01)

B32B 2260/046 (2013.01)

B32B 2262/062 (2013.01)

B32B 2270/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합하여 분산액을 얻는 단계;

상기 분산액을 건조하여 습윤 케이크(wet cake)를 얻는 단계;

상기 습윤 케이크(wet cake)를 용매 치환 방식으로 처리하는 단계;

용매 치환 처리된 습윤 케이크(wet cake)에 열경화성 수지 및 경화제를 포함하는 복합수지를 함침시켜 필름을 얻는 단계; 및

상기 필름을 적층, 가압 및 경화하여 복합 시트를 얻는 단계;를 포함하는 복합 시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 섬유는 TEMPO(2,2,6,6,-Tetramethylpiperidine-1-oxyl)로 산화 처리된 것인 복합 시트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분산액은 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤이 2 내지 6:1의비율을 갖는 복합 시트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 습윤 케이크(wet cake)를 제조하는 단계는 상기 분산액을 40시간 내지 50시간동안 건조하는 것인 복합 시트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 습윤 케이크(wet cake)는 두께가 300 μm 내지 800 μm 인 복합 시트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 습윤 케이크(wet cake)는 반건조 상태인 복합 시트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 용매는 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 복합 시트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열경화성 수지는 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지 및 이들의 조합으로 이루어

진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 복합 시트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가압은 100kPa 내지 5MPa의 압력으로 수행되는 복합 시트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 경화는 80 ℃ 내지 120 ℃의 온도에서 10시간 내지 15시간동안 수행되는 복합 시트의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 복합 시트는 셀룰로오스 나노 섬유 함량이 40% 내지 60%인 복합 시트의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복합 시트의 두께는 0.6mm 내지 2.4mm인 복합 시트의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 복합 시트의 투명도는 600nm에서 66% 내지 85%인 복합 시트의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 복합 시트의 굽힘 강도는 209MPa 내지 273MPa인 복합 시트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 강성이 뛰어나 형태 변형이 일어나지 않고, 투명도가 뛰어난 복합 시트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 셀룰로오스 나노 섬유는 친환경적이며, 우수한 투명도, 기계적 물성(영률 6~14GPa, 극한 인장강도 130~300MPa), 경량 및 낮은 열팽창계수를 갖기 때문에 유망한 친환경 나노소재로 제품 내의 투명도 유지가 중요한 분야에서 각광받고 있다. 그러나, 이러한 셀룰로오스 나노 섬유의 주요 한계는 두께가 얇아 다양한 응용 분야에 적용하기 어렵다는 점이다. 두께가 두꺼워질수록 수축(shrinkage)등의 발생으로 평평한 시트 제조가 어렵고, 시트의 강성이 떨어지는 단점이 발생하고 있다.

[0003] 따라서, 투명도 및 강성이 뛰어나고, 두께가 두꺼운 셀룰로오스 나노 섬유 기반의 시트 개발이 매우 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 공개특허 제10-2021-0139010호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 투명도가 뛰어난 복합 시트의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0006] 본 발명은 강성이 뛰어나 형태 변형이 일어나지 않는 복합 시트의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0007] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에 따른 복합 시트의 제조방법은 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합하여 분산액을 얻는 단계; 상기 분산액을 건조하여 습윤 케이크(wet cake)를 얻는 단계; 상기 습윤 케이크(wet cake)를 용매 치환 방식으로 처리하는 단계; 용매 치환 처리된 습윤 케이크(wet cake)에 열경화성 수지 및 경화제를 포함하는 복합수지를 함침시켜 필름을 얻는 단계; 및 상기 필름을 적층, 가압 및 경화하여 복합 시트를 얻는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0009] 상기 셀룰로오스 나노 섬유는 TEMPO(2,2,6,6,-Tetramethylpiperidine-1-oxyl)로 산화 처리된 것일 수 있다.
- [0010] 상기 분산액은 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤이 2 내지 6:1의비율을 가질 수 있다.
- [0011] 상기 습윤 케이크(wet cake)를 제조하는 단계는 상기 분산액을 40시간 내지 50시간동안 건조하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 습윤 케이크(wet cake)는 두께가 300 μ m 내지 800 μ m일 수 있다.
- [0013] 상기 습윤 케이크(wet cake)는 반건조 상태일 수 있다.
- [0014] 상기 용매는 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 열경화성 수지는 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 가압은 100kPa 내지 5MPa의 압력으로 수행될 수 있다.
- [0017] 상기 경화는 80℃ 내지 120℃의 온도에서 10시간 내지 15시간동안 수행될 수 있다.
- [0018] 상기 복합 시트는 셀룰로오스 나노 섬유 함량이 40% 내지 60%일 수 있다.
- [0019] 상기 복합 시트의 두께는 0.6mm 내지 2.4mm일 수 있다.
- [0020] 상기 복합 시트의 투명도는 600nm에서 66% 내지 85%일 수 있다.
- [0021] 상기 복합 시트의 굽힘 강도는 209MPa 내지 273MPa일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은 투명도가 뛰어난 복합 시트의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명은 강성이 뛰어나 형태 변형이 일어나지 않는 복합 시트의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 복합 시트의 제조방법을 보여주는 플로우 차트이다.
- 도 2는 본 발명의 S10단계를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 S20단계를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 S30단계를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 S40단계를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 S50단계를 도시한 것이다.

도 7은 실시예를 도시한 그림이다.

도 8은 실시예 및 비교예의 굽힘강도 측정 실험 결과를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 투명도 유지 측정 실험 결과이다.

도 10은 실시예 및 비교예의 투과도 측정 실험 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0027] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0028] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0029] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0031] 본 발명은 투명도 및 강성이 뛰어난 복합 시트의 제조방법에 관한 것이다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 도 1은 본 발명에 따른 복합 시트의 제조방법을 보여주는 플로우 차트이다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 복합 시트의 제조방법은 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합하여 분산액을 얻는 단계(S10); 상기 분산액을 건조하여 습윤 케이크(wet cake)를 얻는 단계(S20); 상기 습윤 케이크(wet cake)를 용매 치환 방식으로 처리하는 단계(S30); 용매 치환 처리된 습윤 케이크(wet cake)에 열경화성 수지 및 경화제를 포함하는 복합수지를 함침시켜 필름을 얻는 단계(S40); 및 상기 필름을 적층, 가압 및 경화하여 복합 시트를 얻는 단계(S50);를 포함한다.
- [0033] 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합하여 분산액을 얻는 단계(S10)
- [0034] 도 2는 본 발명의 S10단계를 도시한 것이다. 상기 도 2를 참조하면, 본 발명의 S10 단계는 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합하여 분산액을 얻을 수 있다. 본 발명에서 가장 중요한 것은 복합수지를 함침시키기 전에 수축 없이 두꺼운 습윤 케이크(wet cake)를 만드는 것이다. 따라서, 작은 분자인 글리세롤을 셀룰로오스 나노

섬유와 혼합하면 수소 결합을 형성함으로써, 건조 중에 습윤 케이크가 수축되는 것을 방지할 수 있기 때문에 글리세롤을 첨가하였다. 즉, 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합함으로써, 글리세롤이 연화제로 작용할 수 있어, 수축 없이 두꺼운 필름을 얻을 수 있다.

[0035] 상기 셀룰로오스 나노 섬유는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)로 산화 처리된 것일 수 있다. 상기와 같이 템포로 산화 처리되어 마련되는 셀룰로오스 나노 섬유는 일반적인 셀룰로오스 나노 섬유에 비하여 섬유의 사이즈가 더욱 미세화된다. 이러한 미세한 섬유를 사용하여 필름을 제조하게 되면 필름의 강도를 개선할 수 있다.

[0036] 상기 분산액은 TEMPO(템포)로 산화 처리된 셀룰로오스 나노 섬유 분산액에 글리세롤을 첨가하여 10분 내지 1시간동안 교반하여 얻을 수 있다.

[0037] 상기 분산액은 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤이 2 내지 6:1의 비율을 갖는 것일 수 있다. 이때, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 비율이 2 미만이면(글리세롤의 비율이 높아지면) 과도한 글리세롤에 의해 용매 치환 처리 이후 나노 섬유 사이의 공간이 넓어져 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 나노 섬유의 비율이 6 초과이면(글리세롤의 비율이 낮아지면) 불충분한 글리세롤 양에 의해 건조 과정에서 수축 억제 효과를 제대로 발휘하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0038] 상기 S10단계는 셀룰로오스 나노 섬유와 글리세롤을 혼합하여 얻은 분산액을 petri dish에 넣고 10분 내지 1시간동안 진공상태에서 미세 기포를 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 단계는 기포를 제거 하여 균일성을 확보 하기 위한 단계이다.

[0039] **상기 분산액을 건조하여 습윤 케이크(wet cake)를 얻는 단계(S20)**

[0040] 도 3은 본 발명의 S20단계를 도시한 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 본 발명의 S20 단계는 상기 분산액을 건조하여 습윤 케이크(wet cake)를 얻을 수 있다.

[0041] 상기 S20단계는 30 ℃ 내지 50 ℃의 온도에서, 습도가 80% 내지 100%인 항온 항습기에서 40시간 내지 60시간동안 건조하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 시간이 40시간 미만이면 충분한 건조가 이루어지지 않아 과도한 수분에 의해 나노섬유 사이의 공간이 넓어져 기계적 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 시간이 60시간을 초과하면 에너지 소모가 발생하여 경제성이 저하되며, 오래 방치할 경우 습윤 케이크의 가장자리부터 수축이 발생하는 문제가 발생할 수 있다

[0042] 상기 과정을 거친 습윤 케이크는 반건조 상태일 수 있다. 본 발명에서, 반건조란 분산액의 용매는 모두 증발되었지만, 글리세롤 첨가로 인한 반고체 상태를 의미한다. 반건조 상태가 아닌 완전 건조를 시키는 경우, 셀룰로오스 나노 섬유를 포함한 습윤케이크의 수축이 발생하며 다음 단계인 용매 치환 방식으로 처리하는 단계에서의 용매의 함침이 용이하지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0043] 상기 습윤 케이크는 두께가 300 μm 내지 800 μm일 수 있다. 이때, 상기 두께가 300 μm미만일 경우, 목표 두께를 도달하기 위한 적층 횟수가 지나치게 많아 경제성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 두께가 800 μm를 초과하면, 습윤 케이크 내부까지 에폭시 레진이 충분히 침지되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0044] **상기 습윤 케이크(wet cake)를 용매 치환 방식으로 처리하는 단계(S30)**

[0045] 도 4는 본 발명의 S30단계를 도시한 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 본 발명의 S30 단계는 상기 습윤 케이크를 용매 치환 방식으로 처리할 수 있다.

[0046] 상기 S30 단계는 상기 습윤 케이크를 용매 치환 처리하여 글리세롤을 제거하고, 특정 용매에 체류시켜 용매로 치환함으로써 습윤 케이크에 포함된 셀룰로오스 나노 섬유들 간의 배열이 재배열되고 그 섬유들 사이에 열린 기공이 균일하게 생성되는 단계이다. 또한, 글리세롤을 완전히 제거할 수 있고, 글리세롤을 제거함으로써, 기계적 특성을 강화할 수 있다.

[0047] 습윤 케이크에 포함된 셀룰로오스 나노섬유는 변형되기 쉽고 응집력이 강해 그 크기가 커지면서 섬유들 사이에 단단한 기공이 생길 수 있다. 이에 따라, 고분자인 복합수지와와의 상용성이 좋지 않기 때문에, 추후 상기 습윤 케이크에 복합수지를 함침시키는 공정에서 복합수지가 기공들 사이에 침투(penetration) 하기가 어려워지거나 혹은 불규칙하게 함침되게 되어, 결과적으로 섬유 크기가 조대화(>100 nm) 이상이 되면서 광학 특성이 저하되는 문제점이 발생함을 도출할 수 있다. 이를 해결하기 위해, 본 발명의 용매 치환 방식으로 처리하는 단계는 상기 섬유간 응집력을 억제하고, 추후 복합수지를 섬유 사이 공극에 충분하고 균일하게 침투시키게 할 수 있는 전처

리 단계로써의 특징이 있다.

- [0048] 본 발명에 따른 용매 치환은 상기 습윤 케이크를 특정용매로 처리할 수 있다. 상기 특정용매는 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 공지된 용매로써, 예를 들어, 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함시킬 수 있고, 특정 성분으로 제한되지 아니하나, 바람직하게는, 에탄올과 아세톤일 수 있다.
- [0049] 상기 S30단계에서 용매 치환 방식으로 처리하는 것은 1개 이상의 용매로 1번 이상 수행할 수 있다. 예를 들어, 에탄올로 4시간 내지 8시간동안 2번 반복하여 1차 용매 치환을 수행한 후 아세톤으로 1시간 내지 5시간 동안 2번 반복하여 2차 용매 치환을 수행할 수 있다.
- [0050] 에탄올로 1차 용매 치환을 하는 이유는 글리세롤 제거 목적도 있다. 글리세롤이 잔존할 경우 기계강도가 낮아지기 때문이다. 그 이후 아세톤으로 2차 용매 치환을 하는 이유는 DGEBA(Bisphenol A diglycidyl ether)와 에폭시 수지의 용매 친화성을 높이기 위한 목적도 있다.
- [0051] 이때, 상기 1차 용매 치환이 4시간 미만이면 용매 치환이 완전하게 이뤄지지 않고는 단글리세롤이 완전히 제거되지 않는 단점이 있고, 8시간을 초과하면 과도한 체류시간으로 인해 경제성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0052] 또한, 상기 2차 용매 치환이 1시간 미만이면 용매 치환이 완전하게 이뤄지지 않는 문제점이 있다.
- [0053] **용매 치환 처리된 습윤 케이크(wet cake)에 열경화성 수지 및 경화제를 포함하는 복합수지를 함침시켜 필름을 얻는 단계(S40)**
- [0054] 도 5는 본 발명의 S40단계를 도시한 것이다. 상기 도 5를 참조하면, 본 발명의 S40 단계는 용매 치환 처리된 습윤 케이크에 열경화성 수지 및 경화제를 포함하는 복합수지를 함침시켜 필름을 얻을 수 있다.
- [0055] 상기 복합수지는 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 공지된 투명 복합수지로써, 예를 들어, 열경화성 수지, 경화제를 포함하고, 추가로 촉매 등을 포함할 수 있다. 상기 열경화성 수지는 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 에폭시 수지 일 수 있다. 또한, 촉매는 1-메틸이미다졸(1-methylimidazole)등일 수 있다.
- [0056] 상기 복합수지는 상기 열경화성 수지 100중량부, 상기 경화제 90중량부 내지 100중량부, 및 촉매 0.1중량부 내지 2중량부를 포함 할 수 있다. 이 때, 상기 경화제가 90중량부 미만이거나 100중량부를 초과하면 열경화성 수지의 경화성이 약화되는 문제점이 있다. 또한, 상기 촉매가 0.1중량부 미만이면 열경화성 수지의 경화성이 약화되는 문제점이 있고, 2 중량부를 초과하면 경제성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0057] 상기 S40단계에서 습윤 케이크에 복합수지를 30분 내지 90분동안 진공상태에서 함침시킬 수 있다.
- [0058] **상기 필름을 적층, 가압 및 경화하여 복합 시트를 얻는 단계(S50)**
- [0059] 도 6은 본 발명의 S50단계를 도시한 것이다. 상기 도 6을 참조하면, 본 발명의 S50 단계는 본 발명에 따르면, 상기 필름을 적층, 가압 및 경화하여 복합 시트를 얻을 수 있다.
- [0060] 본 발명에서 가압 및 경화는 동시에 진행될 수 있다.
- [0061] 상기 S50단계는, 예를 들면, 상기 필름을 1층 내지 20층으로 적층할 수 있고, 바람직하게는 2층 내지 15층으로 적층할 수 있다. 이때, 2층 미만으로 적층할 경우, 목표 두께를 도달하지 못하며 유연성이 있는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 15층을 초과할 경우, 모듈러스가 낮아지며 투명도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0062] 상기 필름은 서로 두께가 같을 수도 있고 다를 수도 있다.
- [0063] 상기 S50단계는 고분자 시트 사이에 적층한 필름을 넣고 가압 및 경화할 수 있다. 이 때, 고분자 시트를 사용하는 이유는 열경화성 수지가 프레스에 들러붙지 않게 하기 위함이기 때문에 열경화성 수지, 예를 들면 에폭시 수지와 결합하지 않는 고분자 시트를 사용하는 것이 유리하다.
- [0064] 상기 고분자 시트는 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 공지된 투명 고분자 시트이나, 프레스에 들러붙지 않게 막아주는 겹질 역할만 하기 때문에 투명도는 상관이 없다. 고분자시트로써, 예를 들어, 폴리프로필렌, 테프론(PTFE) 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리프로필렌일 수 있다.

- [0065] 상기 S50단계는 100kPa 내지 5MPa의 압력으로 가압할 수 있다. 이때, 상기 압력이 100kPa 미만이면 적층한 필름 들끼리 밀착이 되지 않아 구조적으로 두께가 불균일해지는 단점이 있고, 5MPa를 초과하면 필름의 형태가 깨지는 단점이 있다.
- [0066] 본 발명에 따르면, 상기 필름을 80 ℃ 내지 120 ℃의 온도에서 10시간 내지 15시간동안 경화할 수 있다. 이 때, 상기 온도가 80 ℃, 경화시간이 10시간 미만이면 경화성이 약해지는 단점이 있고, 상기 온도가 120 ℃, 경화시간이 15시간을 초과하면 색이 변색되는 단점이 있다.
- [0067] **복합 시트**
- [0068] 본 발명에 따른 상기 복합 시트는 셀룰로오스 나노 섬유 함량이 40% 내지 60%일 수 있다. 본 발명과 같이 셀룰로오스 나노 섬유 함량이 40%를 초과할 경우, 자연에서 유래된 친환경 바이오 플라스틱 비율이 증가되며 또한 기계적 강도가 높아질 수 있다.
- [0069] 상기 복합 시트의 두께는 0.6mm 내지 2.4mm일 수 있다.
- [0070] 상기 복합 시트의 투명도는 600nm에서 66% 내지 85%일 수 있다.
- [0071] 상기 복합 시트의 굽힘 강도는 209MPa 내지 273MPa일 수 있다.
- [0073] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 이에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0075] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1**
- [0076] 하기의 방법으로 실시예 및 비교예를 제조하였다. 도 7은 실시예를 도시한 그림이다.
- [0077] 실시예 1
- [0078] 1) 2wt % TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노 섬유 분산액 20mL에 0.1 g의 글리세롤을 첨가 후 30분간 교반하여 분산액을 제조하였다(TEMPO-CNF: glycerol = 4:1). 상기 분산액을 60mm petri dish에 넣고 30분간 진공상태에서 미세기포 제거하였다.
- [0079] 2) 이를 온도 40 ℃, 습도 90 %인 항온 항습기에서 48시간 이상 건조하여 습윤 케이크를 제조하였다.
- [0080] 3) 반 건조 상태의 습윤 케이크를 에탄올로 6시간동안 2번 반복하여 1차용매 치환 처리하고, 아세톤 용액으로 3시간동안 2번 반복하여 2차 용매 치환 처리하였다.
- [0081] 4) 에폭시 수지(KDS-8128), 경화제(RIKACID MH-700G), 촉매(1-methylimidazole)를 100:94:1 중량비로 5분간 교반하여 복합수지를 제조하고, 습윤 케이크에 복합수지를 함침시켜 300 μm 두께의 필름을 제조하였다.
- [0082] 5) 상기 필름을 2장 적층한 뒤, clear Polypropylene 판 사이에 두고 서로 밀착하도록 500 kPa의 압력으로 눌러 주어 100 ℃오븐에서 12시간 경화하여 600 μm 두께의 복합 시트를 얻었다.
- [0083] 실시예 2
- [0084] 실시예 1 제조시의 1)에서 TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노 섬유 분산액 40mL에 0.2 g의 글리세롤을 사용한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일하게 제작하였고, 500 μm 두께의 2장의 필름을 적층, 가압 및 경화하여 1000 μm 두께의 복합 시트를 얻었다.
- [0085] 실시예3
- [0086] 실시예 1 제조시의 1)에서 TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노 섬유 분산액 60mL에 0.3 g의 글리세롤을 사용한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일하게 제작하였고, 800 μm 두께의 2장의 필름을 적층, 가압 및 경화하여 1600 μm 두께의 복합 시트를 얻었다.
- [0087] 실시예 4
- [0088] 실시예 1 제조시의 5)에서 필름을 4장 적층한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일하게 제작하였고, 300 μm 두께의 4장의 필름을 적층, 가압 및 경화하여 1200 μm 두께의 복합 시트를 얻었다.

[0089] 실시예 5

[0090] 실시예 1 제조시의 5)에서 필름을 8장 적층한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일하게 제작하였고, 300 μm 두께의 8장의 필름을 적층, 가압 및 경화하여 2400 μm 두께의 복합 시트를 얻었다.

[0091] 비교예 1

[0092] 에폭시 수지(KDS-8128), 경화제(RIKACID MH-700G), 촉매(1-methylimidazole)를 100:94:1 중량비로 5분간 교반하여 복합수지를 제조하였다. 2mm 두께의 몰드에 옮겨 담은 후 기포를 제거하였다. 100 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 12시간 경화하여 Neat Epoxy로 구성된 2mm 두께의 시트를 얻었다.

[0094] 실험예 1: 강성 측정

[0095] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 복합 필름의 강성을 물성을 측정하였다. 그 결과는 표 1 및 도 8과 같다.

표 1

	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (GPa)	Density (g/cm ³)
비교예 1	98	3.2	1.150
실시예 1	225	15.2	1.310
실시예 2	234	13.2	1.287
실시예 3	166	10.5	1.283

[0097] 도 8은 실시예 및 비교예의 굽힘강도 측정 실험 결과를 도시한 그래프이다. 상기 표 1 및 도 2를 참조하면, 에폭시로만 구성된 비교예 1 대비 본 발명의 실시예 1 내지 3의 굽힘강도, 굴곡탄성률 및 밀도가 월등하게 높은 것을 확인할 수 있다.

[0099] 실험예 2: 투명도 유지력

[0100] 실시예 1, 4, 5에서 제조된 복합 필름의 투명도 유지력을 측정하였다. 그 결과는 도 9와 같다.

[0101] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 투명도 유지 측정 실험 결과이다. 상기 도 9를 참조하면, 두께가 증가해도 투명도가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0103] 실험예 3: 투과도 측정

[0104] 실시예 1, 4 및 비교예 1에서 제조된 복합 필름의 투과도를 측정하였다. 그 결과는 도 10과 같다.

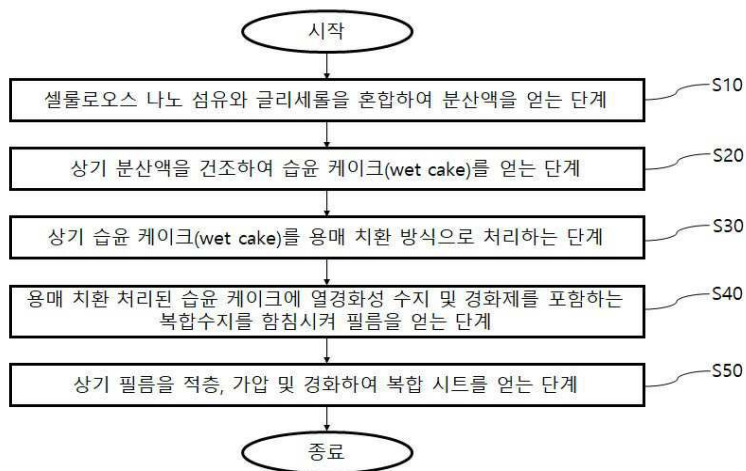
[0105] 도 10은 실시예 및 비교예의 투과도 측정 실험 결과를 도시한 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 가시광선 파장에서의 투과도는 높으며 자외선 파장에서 투과도가 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0107] 따라서, 본 발명에 따른 복합 시트의 제조방법은 셀룰로오스 나노 섬유 및 글리세롤을 포함하는 습윤 케이크에 복합수지를 함침시켜 얻은 필름을 적층하여 제조함으로써, 강성 및 투명도를 극대화시키고, 평평하고 두꺼운 복합 시트를 제공할 수 있다.

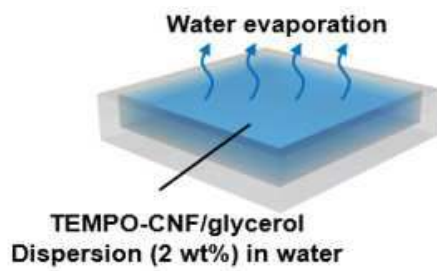
[0109] 이상, 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

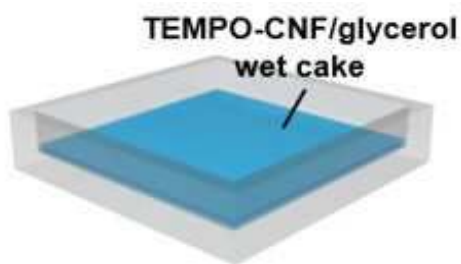
도면1



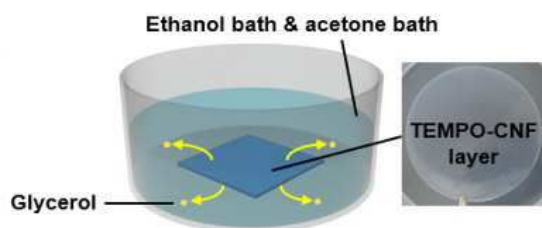
도면2



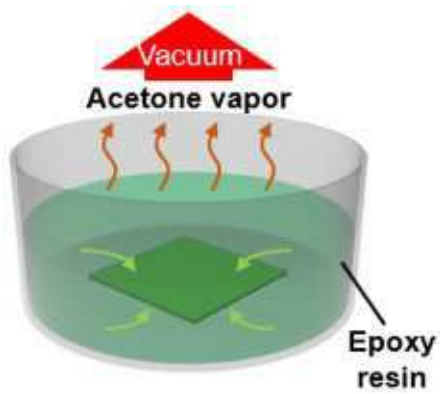
도면3



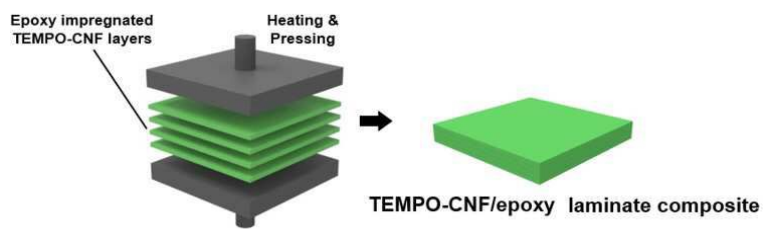
도면4



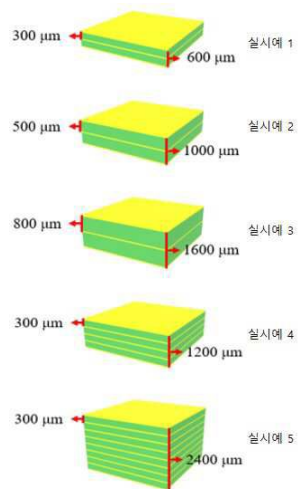
도면5



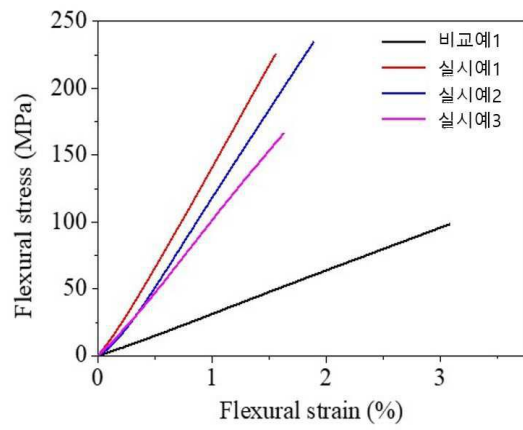
도면6



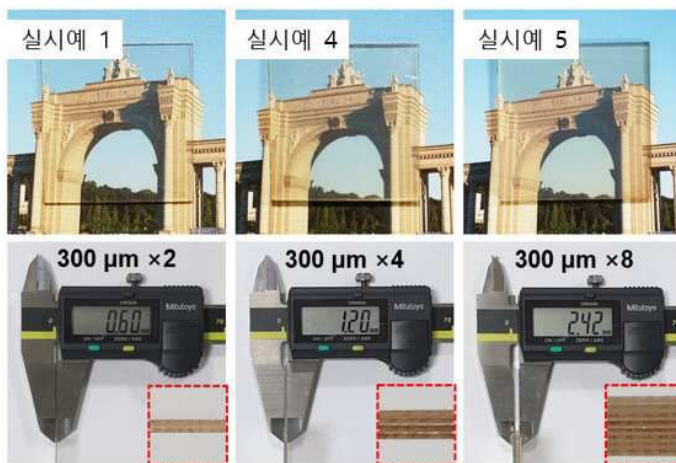
도면7



도면8



도면9



도면10

