



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0109058
(43) 공개일자 2024년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/38 (2014.01) *G01N 21/78* (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01) *G01N 33/02* (2006.01)
G09F 3/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09D 11/38 (2013.01)
G01N 21/78 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2023-0000747
 (22) 출원일자 2023년01월03일
 심사청구일자 2023년01월03일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
 강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
 (72) 발명자
고성혁
 강원도 원주시 지정면 신지정로 250, 502동 1501호 (원주 롯데캐슬 골드파크 1차)
권성영
 서울특별시 송파구 성내천로 314, 203동 1205호 (마천동, 마천동 금호어울림2차 아파트)
 (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **신선도 지시용 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 잉크 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%를 포함하는, 신선도 지시계 잉크 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 일반 가정용, 사무용 잉크젯 프린터를 포함한 각종 잉크젯 프린터에 적용 가능하여 특수한 장비를 사용하지 않고도 손쉽게 신선도 지시계 라벨을 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1

인쇄 회차	0회	1회	2회	3회	4회
사진					

(52) CPC특허분류

G01N 31/22 (2013.01)

G01N 33/02 (2013.01)

G09F 3/0291 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711169949
과제번호	2020R1F1A1068893
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	나노셀룰로오스 기반 식품신선도 지시계 인쇄형 라벨의 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%를 포함하는, 신선도 지시계 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 셀룰로오스나노크리스탈 수용액과 질산은 수용액을 반응시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면에너지 조절제는 2-부탄올인 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 습윤제는 에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 신선도 지시계 잉크 조성물의 표면에너지는 40 mN/m 미만인 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 신선도 지시계 잉크 조성물은,

셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액 80 wt%, 표면에너지 조절제 7wt% 및 습윤제 13wt%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물.

청구항 7

셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액을 제조하는 제1 단계; 및

상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액과 2-부탄올 및 에틸렌글리콜을 혼합하고 교반하여 신선도

지시계 잉크 조성물을 제조하는 제2 단계;를 포함하는 신선도 지시계 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 단계는,

셀룰로오스나노크리스탈 현탁액을 제조하는 단계; 및

셀룰로오스나노크리스탈 현탁액과 질산은 수용액을 혼합하고 60 내지 110℃에서 반응시켜 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제2 단계에서, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액 77~80 wt%, 2-부탄올 7~10 wt% 및 에틸렌글리콜 10~13 wt%의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 10

기재; 및

상기 기재에 인쇄된 신선도 지시계층;을 포함하며,

상기 신선도 지시계층은, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 신선도 지시계 잉크 조성물 또는 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 신선도 지시계 잉크 조성물이 인쇄되어 형성되는 것을 특징으로 하는, 신선도 지시계 라벨.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신선도 지시계 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 잉크 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 잉크젯 프린터에 적용할 수 있도록 신선도 지시계 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 물질을 잉크 조성물 형태로 제공하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 식품포장의 주 목적은 내용물의 안전성, 건전성 및 품질을 지속적으로 유지시키는데 있다. 최근 식품의 판매와 소비의 형태에 다변화가 일어, 소비자에게 식품이나 유통과 관련된 정보전달을 위한 추가적인 기능을 제공하는 새로운 포장의 개념인 지능형 식품 포장이 대두되었다.

[0003] 지능형 식품 포장에 사용되는 것으로 지시계와 센서가 있으며 이 중 지시계는 어떤 물질의 존재 유무에 대한 정보 또는 두 물질 간의 반응 정도를 색 변화와 같은 형태로 나타내어주는 도구로, 시간-온도 이력지시계, 가스 지시계, 신선도 지시계등이 있다.

[0004] 시간-온도 이력지시계는 식품의 제조에서부터 최종 소비단계까지의 전체 혹은 부분적인 온도 이력의 전체적인 효과를 감시, 기록하고, 누적하여 나타낼 수 있는 단순한 지시계로, 저렴하고 사용이 간단하나 식품 품질에 대한 직접적인 정보를 제공하지 못하는 문제가 있다.

[0005] 라벨 형태 또는 포장 필름에 인쇄된 가스 지시계는 포장 내부의 가스 변화를 모니터링하고 식품의 안전성과 품질에 대한 정보를 제공하고, 신선도 지시계는 포장된 식품의 미생물학적 품질을 나타내는 대사산물을 직접 감지

하여 식품의 품질 변화를 실시간으로 나타내나, 이 두 종류의 지시계 모두 포장 내부에 부착되어야 하므로, 식품의 품질에 영향을 미칠 가능성이 있다.

[0006] 이와 같이 지능형 식품 포장에 사용되는 지시계를 통해 식품에 대한 정보를 얻을 수 있으나, 식품과 접촉이 필요한 경우에는 식품 품질에 영향을 미칠 수 있으므로, 식품의 접촉에도 무해한 소재의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-1972654호(2019.04.19 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에서는 잉크젯 프린터에 적용할 수 있는 신선도 지시용 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 잉크 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예는, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%를 포함하는, 신선도 지시계 잉크 조성물에 관한 것이다.

[0010] 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 셀룰로오스나노크리스탈 수용액과 질산은 수용액을 반응시켜 얻어질 수 있다.

[0011] 상기 표면에너지 조절제는 2-부탄올일 수 있다.

[0012] 상기 습윤제는 에틸렌글리콜일 수 있다.

[0013] 상기 신선도 지시계 잉크 조성물의 표면에너지는 40 mN/m 미만일 수 있다.

[0014] 상기 신선도 지시계 잉크 조성물은, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액 80 wt%, 표면에너지 조절제 7wt% 및 습윤제 13wt%를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예는, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액을 제조하는 제1 단계; 및 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액과 2-부탄올 및 에틸렌글리콜을 혼합하고 교반하여 신선도 지시계 잉크 조성물을 제조하는 제2 단계;를 포함하는 신선도 지시계 잉크 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[0016] 상기 제1 단계는, 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액을 제조하는 단계; 및 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액과 질산은 수용액을 혼합하고 60 내지 110℃에서 반응시켜 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 제2 단계에서, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액 77~80 wt%, 2-부탄올 7~10 wt% 및 에틸렌글리콜 10~13 wt%의 비율로 혼합될 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예는, 기재; 및 상기 기재에 인쇄된 신선도 지시계층;을 포함하며, 상기 신선도 지시계층은, 본 발명의 일 실시예에 따른 신선도 지시계 잉크 조성물 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 방법으로 제조된 신선도 지시계 잉크 조성물이 인쇄되어 형성된 식품 신선도 지시계 라벨에 관한 것이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 본 발명의 신선도 지시용 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 잉크 조성물은 식품의 신선도를 육안으로 판별할 수 있는 지시계 물질을 포함하여 식품의 신선도를 육안으로 확인할 수 있다.

[0020] 또한, 일반 가정용, 사무용 잉크젯 프린터를 포함한 각종 잉크젯 프린터에 적용 가능하여 특수한 장비를 사용하

지 않고도 손쉽게 신선도 지시계 라벨을 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 CNC-Ag 수용액을 사용한 인쇄 회차별 인쇄물의 사진이다.
- 도 2는 성분비를 달리하여 제조된 잉크 조성물을 사용한 인쇄 결과물 사진이다.
- 도 3(A) 및 3(B)는 각각 원료 및 시료의 흡광도를 측정한 그래프 및 외관을 촬영한 사진이다.
- 도 4(A) 및 도 4(B)는 각각 시료 11의 인쇄물 사진 및 인쇄물의 흡광도를 측정한 그래프이다.
- 도 5(A) 및 도 5(B)는 각각 저장 시점에 따른 실험예 6의 인쇄물의 외관 사진이다.
- 도 6(A) 및 도 6(B)는 각각 저장 시점에 따른 신선 닭가슴살 내 총균수 및 인쇄물의 흡광도 그래프이다.
- 도 7(A) 및 도 7(B)는 각각 저장 시점에 따른 실험예 7의 인쇄물의 외관 사진이다.
- 도 8(A) 및 도 8(B)는 각각 저장 시점에 따른 브로콜리 내 총균수 및 인쇄물의 흡광도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 상세히 설명하기에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 함을 밝혀둔다.
- [0023] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서 전체에서, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 “%” 는 별도의 언급이 없는 경우, 고체/고체는 (중량/중량)%, 고체/액체는 (중량/부피)%, 그리고 액체/액체는 (부피/부피)% 를 의미한다.
- [0025] 각 단계들에 있어 식별부호는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 실시될 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 실시될 수도 있고 실질적으로 동시에 실시될 수도 있으며 반대의 순서대로 실시될 수도 있다.
- [0026] 이하에서는, 본 발명의 실시예를 살펴본다. 그러나 본 발명의 범주가 이하의 바람직한 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당업자라면 본 발명의 권리범위 내에서 본 명세서에 기재된 내용의 여러 가지 변형된 형태를 실시할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 신선도 지시계 잉크 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 신선도 지시계 잉크 조성물은 일반 가정용, 사무용 잉크젯 프린터를 포함한 각종 잉크젯 프린터에 적용 가능하여 특수한 장비를 사용하지 않고도 손쉽게 신선도 지시계 라벨이나 포장재를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 신선도 지시계 잉크 조성물은 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액, 표면에너지 조절제 및 습윤제를 포함한다.
- [0029] 구체적으로, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체가 물에 분산된 조성물이다.
- [0031] 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체는 셀룰로오스나노크리스탈 구조체가 은나노입자를 지지하고 있는 형태의 복합체로, 셀룰로오스나노크리스탈은 은나노입자의 지지체로써 기능하고, 은나노입자는 식품의 부패시 발생하는 황화수소(hydrogen sulfide), 이황화메틸(dimethyl disulfide), 암모니아 등과 같은 다양한 휘발 물질과 화학 결합하여 광학적 특성이 변하는 성질이 있어, 식품의 부패시 색 변화를 통해 육안으로 식품의 변질 정도를 확인할 수 있는 신선도 지시계로써 기능한다.
- [0032] 상기 셀룰로오스나노크리스탈은 셀룰로오스 나노크리스탈 또는 네트워크형 구조 사이에 가지 또는 얽힘을 나타내지 않는 주로 결정질(crystalline) 및 파라 결정질(para crystalline) 영역을 포함하는, 적어도 하나의 기본

적인 피브릴로 구성된 셀룰로오스로, 넓은 표면적을 갖고, 생체적합성이 우수한 물질이다. 이러한 셀룰로오스나 노크리스탈로는 시판되는 것 또는 당업계에 공지된 방법을 사용하여 합성된 것, 예컨대 일반 목재펄프에서 추출한 셀룰로오스를 마이크로크리스탈린 셀룰로오스(microcrystalline cellulose)화 한 후 황산 가수분해하여 합성된 것을 사용할 수 있다.

- [0033] 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 셀룰로오스나노크리스탈 수용액과 질산은 수용액을 반응시켜 제조될 수 있으며, 구체적으로 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액과 질산은 수용액을 혼합한 뒤 60 내지 110℃에서 반응시켜 제조될 수 있다. 구체적인 제조방법은 후술될 본 발명의 다른 실시예에 따른 신선도 지시용 잉크 조성물의 제조방법에서 설명한다.
- [0034] 상기 신선도 지시계 잉크 조성물 내에 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 77~80 wt%로 포함될 수 있으며, 77wt% 미만으로 포함되는 경우에는 신선도 지시를 위한 충분한 발색성 및 변색성 확보가 곤란하고, 80wt%를 초과하는 경우에는 잉크 조성물의 표면에너지 변화로 인해 잉크젯 프린터의 노즐이 막히거나 인쇄성이 불량해지는 등의 문제가 발생하므로 상술한 중량 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 표면에너지 조절제는 신선도 지시계 잉크 조성물의 표면에너지를 변화시켜 잉크젯 프린터로 인쇄시 노즐에서 토출되는 양, 토출시 잉크 방울의 형태를 조절함으로써 양호한 인쇄성을 확보하기 위해 첨가되는 성분이다.
- [0036] 본 발명에서 표면에너지 조절제로 2-부탄올이 사용될 수 있다. 2-부탄올은 4개의 탄소수를 갖는 부틸알코올 중 하이드록시 그룹이 2번 탄소에 결합된 알코올로, 잉크 조성물 내의 기포를 제거하는 소포제의 역할과 함께 표면 에너지를 낮춰 인쇄성을 향상시키고 계면활성제로써 다른 성분들의 혼화성을 향상시킬 수 있으므로, 본 발명에서는 표면에너지 조절제로 2-부탄올을 사용한다.
- [0037] 표면에너지 조절제는 신선도 지시계 잉크 조성물 내에 7~10 wt%로 포함될 수 있는데, 표면에너지 조절제의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 소포 효과, 표면에너지 저감을 통한 인쇄성 향상 등의 효과가 미미하여 잉크젯 프린터로 인쇄하는 경우에 잉크 조성물이 토출되지 않거나, 불량하게 토출되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함되는 경우에는 표면에너지가 과도하게 감소하여 잉크젯 프린터 노즐에서 잉크 조성물이 흘러 내리는 문제가 발생하므로 상술한 중량 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 습윤제는 신선도 지시계 잉크 조성물의 습윤성을 향상시켜 잉크 조성물 마름에 의한 노즐 막힘을 방지하기 위해 첨가되는 성분이다.
- [0039] 본 발명에서 습윤제로 에틸렌글리콜을 사용하는 것이 바람직하다. 에틸렌글리콜은 물과 혼합될 경우 물의 응고 점을 낮추는 특징이 있고, 잉크 조성물을 사용하여 잉크젯 프린터로 인쇄할 때, 혹은 인쇄 후에 노즐에 수용된 잉크 조성물이 마르는 것을 방지하는 특징이 있다. 뿐만 아니라 습윤제로써 인쇄 불량을 방지하고 인쇄 적성을 향상시키는 등 인쇄 품질 향상에 효과적이므로, 본 발명에서는 습윤제로써 에틸렌글리콜을 사용한다.
- [0040] 상기 습윤제는 신선도 지시계 잉크 조성물 내에 10~13wt%로 포함될 수 있으며, 상기 중량 범위 미만으로 포함되는 경우에는 노즐막힘 방지, 인쇄 품질 향상 등의 효과가 미미하고, 상기 중량 범위를 초과하여 포함되는 경우에는 인쇄 후 건조성이 저하되고, 다른 성분들의 함량이 상대적으로 감소함에 따른 인쇄성 저하, 신선도 지시 효과 불량 등의 문제가 발생하므로, 상술한 중량 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 신선도 지시계 잉크 조성물의 표면에너지는 40 mN/m 미만일 수 있다. 잉크 조성물의 표면에너지가 40 mN/m 이상인 경우에는 과도한 표면에너지로 인해 잉크젯 프린터에 적용시 잉크 조성물이 노즐에서 토출되지 않고, 노즐에서 토출되더라도 토출량이 일정하지 않으며, 토출되는 잉크 방울의 형태가 불량하므로 인쇄 품질이 불량한 문제가 있기 때문이다.
- [0042] 또한, 신선도 지시계 잉크 조성물의 표면에너지 하한은 30 mN/m 이상인 것이 바람직한데, 이는 표면에너지의 값이 너무 낮으면 잉크젯 카트리지에 충전시 인쇄중이 아니더라도 노즐에서 흘러버리거나, 인쇄시 잉크가 퍼져버리는 문제가 발생하여 인쇄 품질이 불량해지기 때문이다.
- [0043] 이와 같이 신선도 지시계 잉크 조성물의 표면에너지를 40 mN/m 미만으로 조절하기 위해 잉크 조성물이 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0044] 한편, 본 발명의 다른 실시예는 신선도 지시계 잉크 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 본 실시예의 제조방법에 따라 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 신선도 지시계 잉크 조성물이 제조될 수 있으므로, 중복되는 설

명은 생략한다.

- [0045] 본 실시예에 따른 신선도 지시계 잉크 조성물의 제조방법은, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노(Cellulose nanocrystal-silver nanoparticle; CNC-Ag) 복합체 수용액을 제조하는 제1 단계; 및 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액과 2-부탄올 및 에틸렌글리콜을 혼합하고 교반하여 신선도 지시계 잉크 조성물을 제조하는 제2 단계;를 포함한다.
- [0046] 상기 제1 단계는 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액을 제조하는 단계이다.
- [0047] 이 단계는, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액을 제조하는 단계로, 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액을 제조하는 단계; 및 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액과 질산은 수용액을 혼합하고 60 내지 110℃에서 반응시켜 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0048] 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액은 셀룰로오스나노크리스탈과 물을 혼합하고 교반하여 제조될 수 있으며, 물은 정제수, 증류수 및 탈이온수 중 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 셀룰로오스나노크리스탈 0.1~3.0% 및 잔량의 물을 혼합하고 교반하여 제조될 수 있으며, 이때 보다 균일한 분산 및 용해를 위해 5~20분간 초음파 분산이 수행될 수 있다. 또한, 이렇게 제조된 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액은 용액 안정성 확보를 위해 pH 11~12로 조절될 수 있다. 이때 pH 조절을 위해 수산화나트륨 수용액 등과 같은 pH 조절제가 사용될 수 있으며, pH 조절제로 통상적으로 사용되는 다양한 종류의 pH 조절제가 사용될 수 있다.
- [0050] 다음으로, 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액과 질산은 수용액을 혼합하고 60 내지 110℃에서 반응시켜 제조될 수 있다. 이때 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액 90~99 wt% 및 질산은 수용액 1~10 wt%의 비율로 혼합될 수 있으며, 혼합시 분산성 향상을 위해 초음파 분산이 수행될 수 있다.
- [0051] 이때 사용되는 질산은 수용액은 농도 0.5~250 mM일 수 있고, 바람직하게는 1~150 mM일 수 있다. 반응시간은 10분 내지 5시간일 수 있으며, 바람직하게는 30분 내지 3시간일 수 있다. 이러한 과정을 거쳐 제조된 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액은 상온에서 냉각되어 준비될 수 있다.
- [0052] 상기 제2 단계는 상기 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액과 2-부탄올 및 에틸렌글리콜을 상온(25℃)에서 혼합하고 교반하여 신선도 지시계 잉크 조성물을 제조하는 단계이다.
- [0053] 이 단계에서 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%의 중량 비율로 혼합하고 교반하여 신선도 지시계 잉크 조성물을 제조할 수 있다. 혼합은 상온(15~30℃)에서 수행될 수 있으며, 균일한 조성물이 형성될때까지 교반이 이루어질 수 있다.
- [0054] 본 발명의 실시예에 따른 신선도 지시계 잉크 조성물은 잉크젯 프린터를 통해 각종 기체에 인쇄되어 신선도 지시계 라벨로 적용될 수 있다. 기재로는 종이, 고분자, 섬유 등 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 신선도 지시계 잉크 조성물은 잉크젯 프린터를 통해 포장재에 직접 인쇄되어 포장재와 일체화된 신선도 지시계로 적용될 수도 있다.
- [0056] 신선도 지시계 잉크 조성물을 인쇄하는 잉크젯 프린터로는 일반 가정용이나 사무용 잉크젯 프린터를 포함한 각종 잉크젯 프린터가 사용될 수 있다.
- [0057] 이하, 본 발명의 일 실시예를 통해 본 발명의 구체적인 작용과 효과를 설명하고자 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로서 제시된 것으로, 실시예에 따라 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0059] **[실험예 1]**
- [0060] 먼저, 셀룰로오스나노크리스탈과 물을 혼합하고 상온(25℃)에서 교반하여 얻어진 2wt% 농도의 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액에 5N NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 11~12로 조절한 뒤, pH 조절된 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액(CNC 용액) 48g과 100mM 질산은 수용액 2g을 혼합하고 95℃에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온(25℃)에서 냉각하여 셀룰로오스나노크리스탈-은나노 복합체 수용액(이하, "CNC-Ag 수용액"이라 함)을 제조하였다. 이렇게 제조된 CNC-Ag 수용액 내의 Ag 농도는 2.25 wt%이다.
- [0061] 이후, 상기 CNC-Ag 수용액을 일반 사무용 잉크젯 프린터용 카트리지에 충전하여 일반 복사용지에 4회 중복 인쇄

하고, 각 인쇄 회차별 인쇄물의 사진을 촬영하여 도 1에 도시하였다.

[0062] 도 1을 참조하면, CNC-Ag 수용액 단독으로 인쇄하였을 때 인쇄물의 발색도와 선명도가 현저히 낮은 것으로 나타났다. 이는, 잉크젯 카트리지 노즐 부분에 heat resister에 의한 잉크 마름 현상 발생으로 인해 노즐이 막혀서 잉크 분사가 제대로 이루어지지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

[0063] 따라서, CNC-Ag 수용액을 잉크젯 프린터에 적용하기 위해 노즐 막힘을 방지할 수 있는 수단이 필요함을 알 수 있었다.

[0065] [실험예 2]

[0066] 실험예 1과 동일한 방법으로 CNC-Ag 수용액을 제조하고, CNC-Ag 수용액과 표면에너지 조절제인 2-부탄올 및 습윤제인 에틸렌글리콜을 표 1에 기재된 다양한 조성비로 혼합하여 신선도 지시계 잉크 조성물을 제조하였다. 이렇게 제조된 각 시료의 표면에너지를 Contact angle(Smarddrop)을 사용하여 측정된 뒤 표 1에 함께 기재하였다. 구체적으로, Contact angle에 장착된 1ml 시린지 디스펜서에 각 시료를 충전하고, 디스펜서 끝에 고정될 수 있도록 부피 6 μ l 미만의 액적을 분주한 뒤 pendant drop mode에서 180초 동안 측정하고 얻어진 값들의 평균값을 시료의 표면에너지로 활용하였다.

표 1

[0067]

	조성비(wt%)			표면에너지(mN/m)
	CNC-Ag 수용액	2-부탄올	에틸렌글리콜	
시료 1	100	-	-	71.10
시료 2	90	10	-	33.90
시료 3	90	-	10	66.20
시료 4	90	3	7	48.10
시료 5	90	5	5	44.07
시료 6	80	10	10	33.37
시료 7	80	7	13	36.77
시료 8	80	5	15	45.10

[0068] 잉크 조성물의 표면에너지가 40 mN/m 이상인 경우에는 잉크젯 프린터를 사용하여 인쇄할 때 인쇄 불량 문제가 발생할 수 있다. 이에, 잉크 조성물의 표면에너지를 40mN/m 미만으로 조절해야 할 필요가 있으며 노즐 막힘에 따른 인쇄 불량을 방지하기 위해 습윤제를 함께 첨가해야 할 필요가 있다. 상기 표 1의 실험 결과를 참조하면, 시료 2, 6, 7의 경우에만 표면에너지가 40 mN/m 미만으로 측정되어, 이들 시료만이 잉크젯 프린터를 사용한 인쇄가 가능한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 시료 2의 경우에는 습윤제가 포함되지 않아 노즐막힘이 발생할 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

[0069] 따라서, 본 실험 결과, CNC-Ag 수용액은 90wt% 미만으로, 바람직하게는 84wt% 이하로 포함되면서, 표면에너지 조절제는 7~10wt%로 포함되고, 습윤제는 10~13wt%로 포함되는 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.

[0071] [실험예 3]

[0072] 실험예 2와 동일한 방법으로 신선도 지시계 잉크 조성물을 제조하되, CNC-Ag 수용액과 2-부탄올 및 에틸렌글리콜의 함량을 하기 표 2와 같이 조절하여 제조하였다. 이후, 각 잉크 조성물을 잉크젯 프린터로 인쇄하여 도 2에 도시하였다.

표 2

[0073]

	조성비(wt%)		
	CNC-Ag 수용액	2-부탄올	에틸렌글리콜
시료 9	70.0	12.0	18.0
시료 10	75.0	9.5	15.5
시료 11	80.0	7.0	13.0

[0074] 도 2의 실험 결과를 참조하면, CNC-Ag 수용액의 함량을 낮추는 경우, 선명도 및 발색도가 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 인쇄 중 잉크 마름 현상으로 인한 노즐 막힘 최소화화 인쇄물의 선명도, 발색도 확보를 위해 CNC-Ag 수용액 함량은 77 wt% 이상인 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.

[0075] 또한, 실험예 2 및 실험예 3의 실험 결과를 종합적으로 살펴보면, 신선도 지시계 잉크 조성물은 셀룰로오스나노크리스탈-은나노복합체 수용액 77~80 wt%, 표면에너지 조절제 7~10 wt% 및 습윤제 10~13 wt%를 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 셀룰로오스나노크리스탈-은나노복합체 수용액 80wt%, 표면에너지 조절제 7wt%, 습윤제 13wt%를 포함하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0077] **[실험예 4]**

[0078] 실험예 1의 CNC-Ag 수용액 제조방법으로 제조된 CNC-Ag 수용액과 2- 부탄올 및 에틸렌글리콜을 80 : 7 : 13의 중량비로 혼합하여 시료 11 잉크 조성물을 제조하였다.

[0079] 원료인 2-부탄올(①), 에틸렌글리콜(②), 셀룰로오스나노크리스탈 현탁액(③), CNC-Ag 수용액(④), 시료 11의 잉크 조성물(⑤) 및 30일간 상온에서 보관된 시료 11의 잉크 조성물(⑥)을 준비하고, 이들의 흡광도를 측정하여 도 3(A)에 도시하였으며, 외관을 촬영하여 도3(B)에 도시하였다.

[0080] 도 3(A) 및 3(B)를 참조하면, CNC-Ag가 포함된 용액들에서 400nm 파장영역대에 강한 흡수 피크가 확인되었다. 또한, 시료 11의 잉크 조성물은 30일 보관 후에도 제조 직후와 동일한 광흡수 특성 및 외관을 나타내, 시료 11의 잉크 조성물에 포함된 각 성분들이 서로 우수한 혼합성을 가지고, 서로 간섭하지 않으며 안정적으로 혼합상태를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0082] **[실험예 5]**

[0083] 실험예 4에서 제조된 시료 11 잉크 조성물의 표면에너지를 실험예 2와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0084] 또한, 시료 11 잉크 조성물을 잉크젯 프린터로 인쇄하고, 인쇄물의 사진을 촬영하여 도 4(A)에 도시하였으며, 흡광도를 측정하여 도 4(B)에 도시하였다.

[0085] 시료 11 잉크 조성물의 표면에너지는 36.03 mN/m로, 잉크젯 프린터로 인쇄하기 양호한 표면에너지를 갖는 것으로 확인되었다.

[0086] 또한, 시료 11 잉크 조성물을 이용하여 인쇄한 결과 뚜렷한 문양 인쇄와 균일한 잉크 분사가 가능한 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 434 nm 파장영역에서의 은나노 입자의 광학적 특성에 기인한 흡광 피크가 관찰되어, 인쇄 전후 은나노입자의 광학적 특성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0088] **[실험예 6]**

[0089] 먼저, 실험예 5에서 제조된 시료 11 잉크 인쇄물과 신선 닭가슴살 100g을 밀폐용기에 넣고 밀봉하여 7℃의 냉장고에서 10일간 보관하되, 저장 3, 6, 7, 8, 9, 10일 경과 시점에서의 인쇄물의 외관을 촬영하여 도 5(A) 및 5(B)에 도시하고, 각 경과 시점에서 신선 닭가슴살 내 총균수를 측정하여 도 6(A)에 도시하였으며, 각 경과 시점에서의 인쇄물의 흡광도를 측정하여 도 6(B)에 도시하였다. 또한, 각 경과 시점에서의 인쇄물의 CIE 색차도를 측정하여 표 3에 기재하였다.

표 3

[0090]

경과일(일)	L*	a*	b*
0	87.6	-1.9	20.6
3	88.7	0.0	19.8
6	87.4	2.5	15.0
7	91.5	-0.6	4.3
8	92.0	-0.6	4.4
9	92.0	-0.6	4.3
10	91.8	-0.6	4.4

[0091] 도 5(A) 및 도 5(B)의 실험 결과를 참조하면, 저장 3일차까지는 라벨의 색변화가 거의 없었고, 저장 6일차부터 뚜렷한 색변화가 나타났다. 식품의약품안전처에 의하면 신선 닭가슴살 내 미생물수가 6 logCFU/g을 초과하는 경우에 부패하는 것으로 간주되는데, 도 6(A)에 도시된 바와 같이 저장 6일차부터 부패한 것으로 확인되었다. 신선 닭가슴살의 부패 시작 시점에 신선도 지시계 잉크 조성물이 인쇄된 인쇄 라벨의 뚜렷한 색변화가 시작된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 6(B)에 도시된 바와 같이 저온 저장 3일차까지는 435nm 파장 영역대에서의 피크 강도 변화가 크지 않았으나, 저장 6일차에 피크 강도가 초기 대비 25.4% 감소한 것으로 나타났고, 표 3의 CIE색차계 분석 결과 6일차부터 b* value (yellow-green)가 초기 대비 27.2% 감소한 것으로 보아, 신선 닭가슴살 부패 시점인 저장 6일차부터 흡광 강도 감소 및 인쇄라벨의 뚜렷한 색 변화가 확인되었다.

[0092] 이러한 결과로부터 본 발명의 신선도 지시계 잉크 조성물이 육류를 포함하는 식품의 신선도 지시계로 사용하기 적합한 것을 확인할 수 있었다.

[0094] [실험예 7]

[0095] 먼저, 실험예 5에서 제조된 시료 11 잉크 인쇄물과 브로콜리 120g을 밀폐용기에 넣고 밀봉하여 7℃의 냉장고에서 6일간 보관하되, 1일 경과 시점마다 인쇄물의 외관을 촬영하여 도 7(A) 및 7(B)에 도시하고, 각 경과 시점에서 브로콜리 내 총균수를 측정하여 도 8(A)에 도시하였으며, 각 경과 시점에서의 인쇄물의 흡광도를 측정하여 도 8(B)에 도시하였다. 또한, 각 경과 시점에서의 인쇄물의 CIE 색차도를 측정하여 표 4에 기재하였다.

표 4

경과일(일)	L*	a*	b*
0	88.8	-1.6	18.4
1	90.6	-1.5	18.2
2	90.6	-1.4	17.9
3	88.1	1.3	8.5
4	91.0	-0.5	4.9
5	92.0	-0.4	4.9
6	91.4	-0.6	5.0

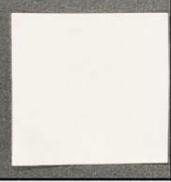
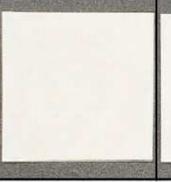
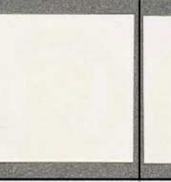
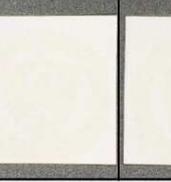
[0097] 도 7(A) 및 7(B)를 참조하면, 저장 3일차부터 뚜렷한 색변화가 나타났다. 참고문헌(Microbiological Quality of Fresh-Cut Produce and Organic Vegetables, 2011)에 의하면, 브로콜리 내 미생물 수가 5 logCFU/g을 초과하는 경우에 부패된 것으로 간주하는데, 도 7(A) 및 7(B)에서의 색변환 시점과 도 8(A)의 브로콜리 부패 시점이 동일하게 나타났다. 또한, 도 8(B)를 참조하면, 433 nm 파장영역대에서의 피크 강도가 3일차부터 급격히 감소한 것으로 확인되었으며, 표 4의 색차에서 b* value가 저장 3일 경과시점부터 급격히 저하된 것으로 나타났다.

[0098] 따라서, 이러한 실험 결과로부터 본 발명의 신선도 지시계 잉크 조성물이 신선 채소를 포함하는 식품의 신선도 지시계로 사용하기 적합한 것을 확인할 수 있었다.

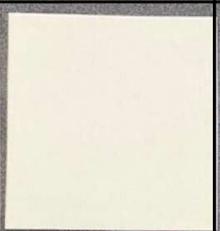
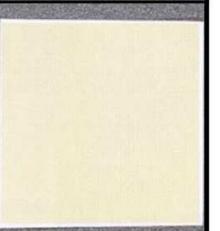
[0099] 본 발명은 상술한 특징의 실시예 및 설명에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능하며, 그와 같은 변형은 본 발명의 보호 범위 내에 있게 된다.

도면

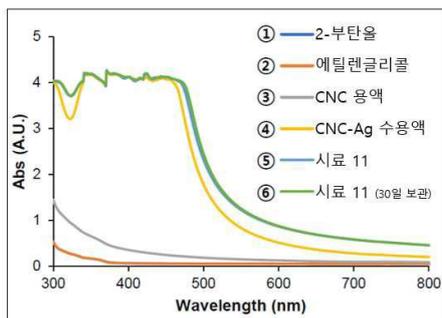
도면1

인쇄 회차	0회	1회	2회	3회	4회
사진					

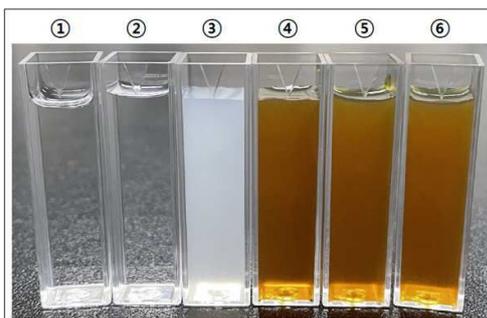
도면2

	시료 8	시료 9	시료 10
마크 인쇄			
영역 인쇄			

도면3

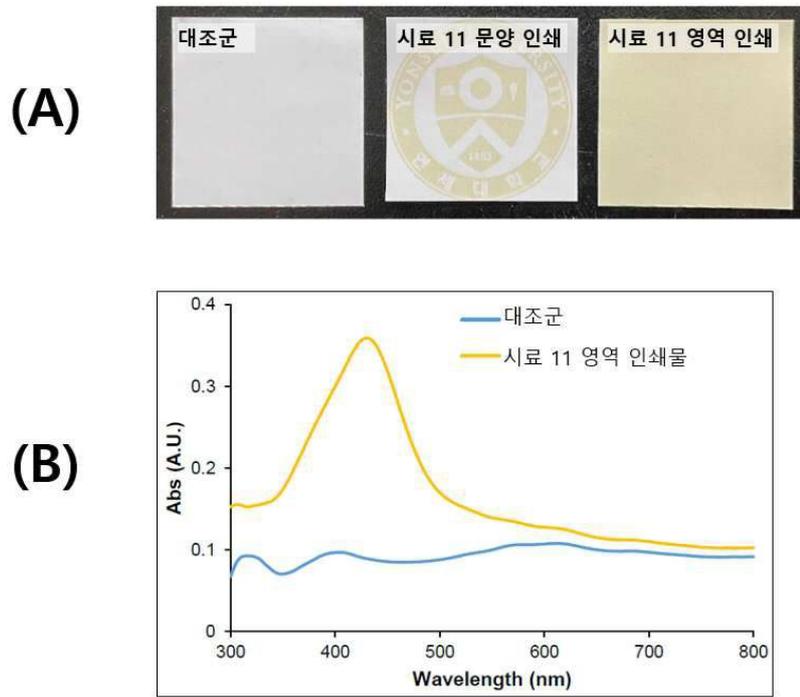


(A)

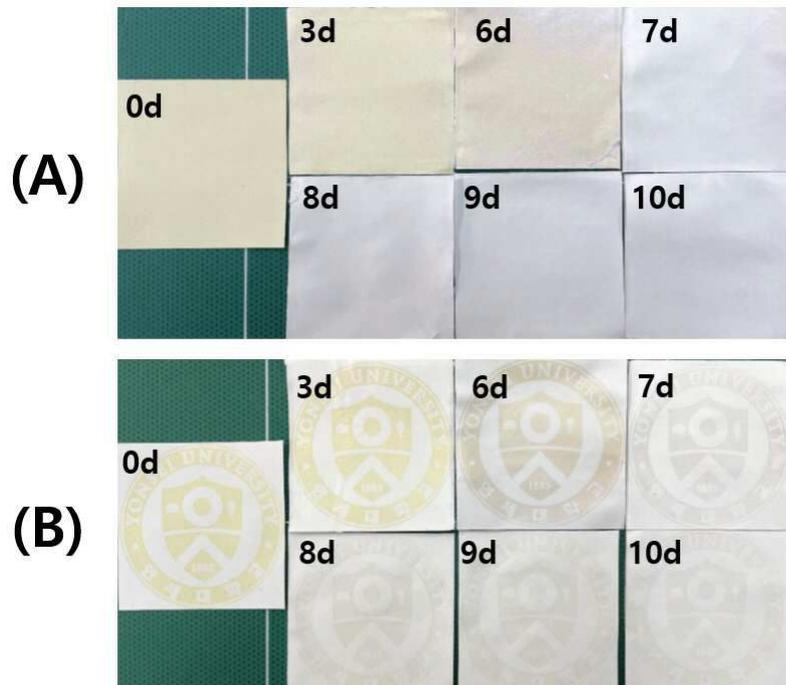


(B)

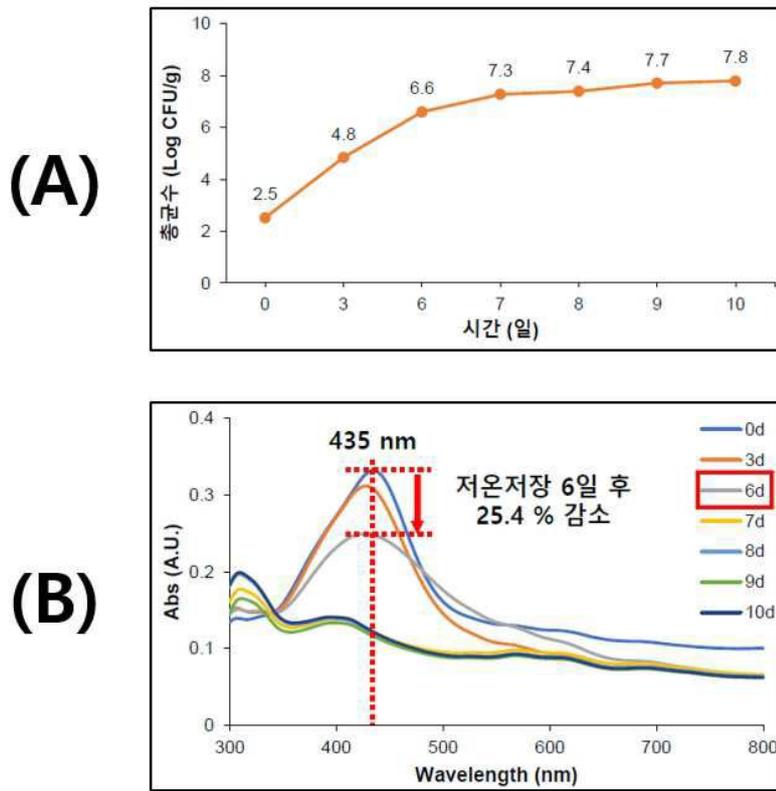
도면4



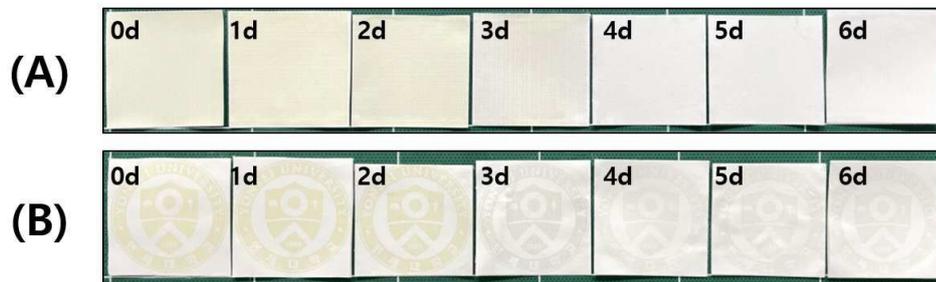
도면5



도면6

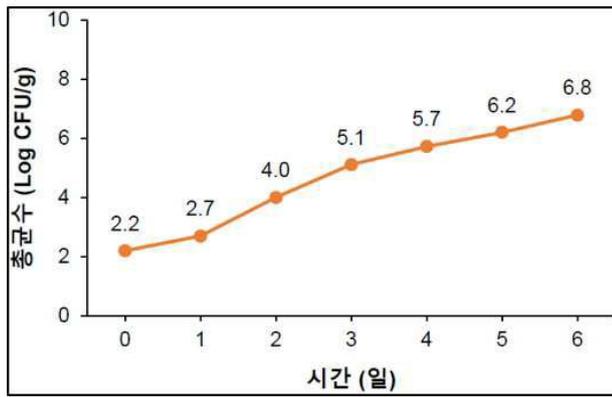


도면7



도면8

(A)



(B)

