



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월05일
 (11) 등록번호 10-1904757
 (24) 등록일자 2018년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 27/06 (2006.01) B29C 47/00 (2018.01)
 B65D 65/46 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)
 C08K 3/34 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
 C08K 5/09 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
 C08K 5/17 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C08L 27/06 (2013.01)
 B29C 47/0004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0076393
 (22) 출원일자 2017년06월16일
 심사청구일자 2017년06월16일

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020150050896 A
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
(주)바이오소재
 경기도 부천시 원미구 지봉로 43 ,
 창업보육센터305호(소사동,가톨릭대학교)

(72) 발명자
유영선
 서울특별시 강서구 공항대로 75길 30, 101동 100
 1호 (염창동, 삼정그린코아아파트)

(74) 대리인
차준용

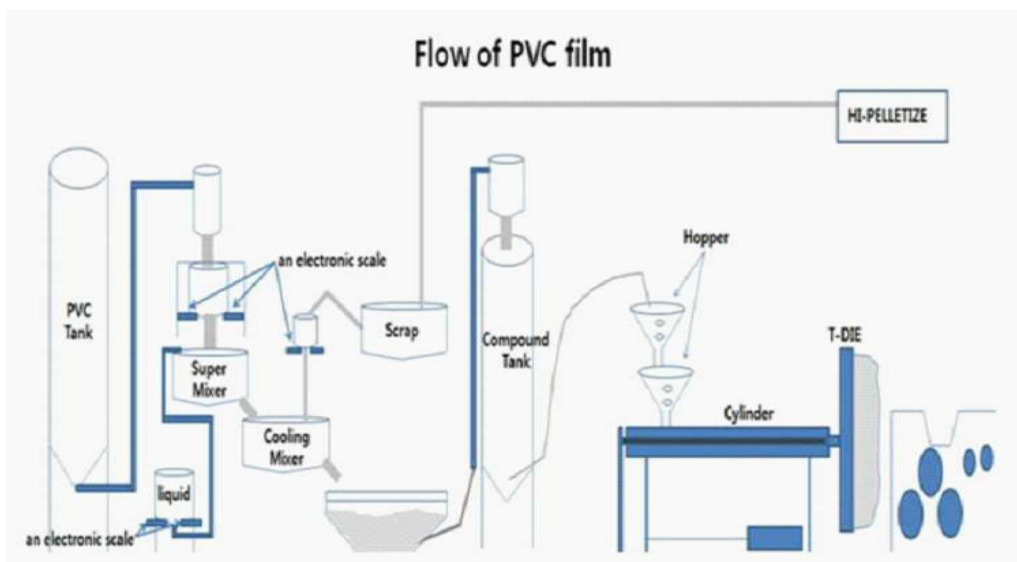
심사관 : 송미현

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소, 산소 및 습기 투과도가 우수한 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩**

(57) 요약

본 발명은 투명 바이오 랩에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 염화비닐수지에 탄소중립(Carbon neutral)형 식물체 가스제인 에폭시화 대두유와 생분해 촉매제 및 신선도 유지를 위한 성분 등을 첨가하여 식품포장재의 원료 조성물을 제조하고 이를 필름의 형태로 압출성형함으로써, 탄소저감, 생분해 특성 및 신선도 유지 기능을 유지하면서 우수한 투명성, 유연성 및 기계적 물성을 조화롭게 구현하도록 한, 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물, 이러한 조성물이 압출성형되어 제조된 투명 바이오 랩, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- | | |
|---|--|
| (52) CPC특허분류 <i>B29C 47/0021</i> (2013.01) <i>B65D 65/466</i> (2013.01) <i>C08K 3/26</i> (2013.01) <i>C08K 3/346</i> (2013.01) <i>C08K 5/0033</i> (2013.01) <i>C08K 5/09</i> (2013.01) <i>C08K 5/10</i> (2013.01) <i>C08K 5/175</i> (2013.01) <i>B29K 2995/006</i> (2013.01) | (56) 선행기술조사문헌 KR1020090041860 A KR1020150012804 A KR1020170043024 A KR101817954 B1 |
|---|--|

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 S346615
 부처명 중기청
 연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원
 연구사업명 제품공정개선기술개발사업
 연구과제명 신선도유지, 산화생분해 기능을 가지는 친환경 과채류 포장재 개발
 기여율 1/2
 주관기관 (주)바이오소재
 연구기간 2015.12.01 ~ 2016.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 경기도 과학기술과 3095
 부처명 경기도
 연구관리전문기관 경기도
 연구사업명 2017 경기도 바이오 천연패키징 개발 사업
 연구과제명 바이오 플라스틱 소재 개발 및 기술이전 사업화
 기여율 1/2
 주관기관 한국건설생활환경시험연구원 / 참여기관 : (주)바이오소재
 연구기간 2017.05.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

PVC랩 원료 100 중량부에 대하여;

1차 가소제로서 에스테르계 가소제 27 내지 51 중량부;

열안정제로서 칼슘-아연계 유기 복합체 열안정제 0.1 내지 2 중량부;

산화생분해 촉매제로서 바이오매스를 함유하는 산화생분해 펠릿 0.1 내지 2 중량부; 및

신선도 유지를 위한 첨가제로서 백토 분말 0.1 내지 1.0 중량부;를 포함하며,

상기 1차 가소제는 디스틸레드 아세틸레이티드 모노글리세리드(Distilled acetylated monoglycerides), 글리세롤 디아세테이트 라우레이트(Glycerol diacetate laurate), 1,2-사이클로헥산디카르복시산, 디이소노닐 사이클로헥세인-1,2-디카르복시산(Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate) 및 디이소노닐 헥사하이드로프탈레이트(Diisononyl hexahydrophthalate)의 혼합물이며,

상기 열안정제는 라우린산, 올레인산, 벤조산, 베헨산, 스테아린산 및 리시놀산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방산을 갖는 칼슘 및 아연의 지방산염 혼합물이고,

상기 산화생분해 촉매제는 바이오매스, 아세틸카바메이트금속염, 바인더 수지, 불포화지방산, 탄산칼슘 및 스테아린산으로 구성된 것이며,

식품포장재의 원료로 사용되는 것을 특징으로 하는,

바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

아세틸카바메이트금속염은 페릭아세틸카바메이트, 알미늄아세틸카바메이트, 망간아세틸카바메이트 또는 그 혼합물임을 특징으로 하는,

바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

PVC랩 원료 100 중량부에 대하여;

1차 가소제 39 중량부;

열안정제 1 중량부;

산화생분해 촉매제 1 중량부; 및

신선도 유지를 위한 첨가제 0.2 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물.

청구항 4

제1항에 따른 조성물이 압출성형되어 제조된,
 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩.

청구항 5

제4항에 있어서,
 인장강도가 2.2 내지 4.2 kgf/mm², 연신율이 262 내지 402 %, 최대하중 연신율이 259 내지 396 %, 헤이즈가 3, 두께가 10 내지 15 μm인 것을 특징으로 하는,
 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩.

청구항 6

제4항에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩의 제조방법으로서,
 각각의 원료 성분을 슈퍼믹서에 투입한 후 1,400 rpm 및 140 ± 5 °C의 조건을 유지하면서, 12분간 믹싱하여 배합물을 준비한 다음,
 다이 직경 90 mm, L/D 28인 압출성형기를 이용하여 스크류 온도 180 내지 200 °C, T-DIE 온도 200 내지 205 °C의 조건을 유지하면서, 배합물을 압출한 다음,
 냉각을 위해 냉각롤 1, 2, 3번을 20 내지 26 °C로 유지하면서 통과시킨 후 와인더 롤을 통해 두께 12 μm의 필름을 제조하는 것을 특징으로 하는,
 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화생분해성 투명 바이오 랩에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 주원료인 염화비닐수지에 탄소중립(Carbon neutral)형 식물체 가소제인 에폭시화 대두유와 생분해 촉매제 및 신선도 유지를 위한 성분 등을 첨가하여 식품포장재의 원료 조성물을 제조하고 이를 필름의 형태로 압출성형함으로써, 탄소저감, 생분해 특성, 투기성, 투습성 및 신선도 유지 기능을 유지하면서 우수한 투명성, 유연성 및 기계적 물성을 조화롭게 구현하도록 한, 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물, 이러한 조성물이 압출성형되어 제조된 산화생분해성 투명 바이오 랩 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 환경에 대한 중요성을 인식하기 시작하면서, 환경을 오염시키지 않는 기술개발이 필수적인 상황이다. 우리 생활에 필수품이 된 플라스틱은 썩지 않아 환경오염의 주범이 되었으나, 최근 자연에서 분해되는 플라스틱 기술개발이 활발해지고 있으며, 그 수요 또한 폭발적으로 증가하고 있다.

[0004] 바이오 플라스틱(Bio plastics)은 크게 생분해 플라스틱(Bio degradable plastics), 산화생분해 플라스틱(Oxo-biodegradable plastics) 및 바이오 베이스 플라스틱(bio based plastics)로 나누어지는 데, 이중 바이오 베이스 플라스틱에 산화생분해 첨가제가 더 포함된 산화생분해 플라스틱은 옥수수 등 식물로부터 유래하는 탄소중립(Carbon neutral)형 바이오매스를 25% 이상 함유하는 플라스틱에 산화생분해 첨가제를 첨가한 플라스틱으로 탄소배출을 억제하는 효과가 있고, 한정된 자원인 석유의 소비량을 줄일 수 있으며, 폐기 후에는 미생물에 의해 분해되고, 특히 물성개선 및 가격경쟁력 유지 측면에서 친환경적인 소재로 각광을 받고 있다.

[0005] 친환경 소재로 주목을 받고 있는 바이오 플라스틱 중 산화생분해 플라스틱은 기존 생분해 플라스틱의 단점으로 지적되어 온 조기 생분해문제, 물성저하, 가격경쟁력, 재활용의 어려움을 극복할 수 있어 급격히 산업화가 진행되고 있다. 바이오베이스 플라스틱은 기존 PET에 사탕수수유래 바이오매스를 약 30% 첨가 사용한 플랜트바틀(Plant Bottle)로 사용되기 시작하였고, 코카콜라는 Bio PET 음료수 병인 '플랜트 보틀(Plant Bottle)'을 개발 및 상용화에 들어가 2009년부터 지금까지 전 세계 20여 개국에서 200억 개 이상 판매했으며 향후 바이오매스 함

량을 대폭 증가시킨 제품을 출시하기 위해 연구개발 중이다. 삼성전자에서는 리모컨, 설명서 등 TV 액세서리의 포장재로 사탕수수 원료를 첨가한 바이오 플라스틱을 적용하여 제품을 판매하고 있다. 그 외에도 휴대용 찬함류, 유아용세트, 바이오 비닐, 식품용기, 농업용 멀칭필름, 각종 일회용품을 비롯한 식품의 용기분야와 자동차 및 전자제품 분야에도 바이오 플라스틱의 사용이 증가하고 있는 추세이다. 최근 세계 각국에서는 난분해 플라스틱에 대한 사용 규제와 더불어 바이오 플라스틱의 식별표시제도를 운영하고 인증라벨을 부여하고 있다. 아랍에미리트(UAE)는 환경보호를 위해 2009년부터 관련 법안제정작업을 시작하여 2012년 1월부터 일회용품, 쓰레기 봉투에 대해 규제를 시행 선포한 이후, 2014년 1월 1일부터 산화생분해(Oxo-biodegradable) 포장재 및 제품만을 UAE 역내 수입 및 유통이 가능하게 하고 난분해 플라스틱 사용 금지 및 인증을 시작하였고, 이후 산화생분해 인증은 캐나다, 영국, 한국, 싱가포르, 벨기에, 사우디아라비아, 미국 등으로 확산되고 있는 추세이다.

[0006] 전 세계적으로 친환경에 대한 시장 요구와, 기업의 연구개발 속도에 힘입어, 바이오 플라스틱은 금세기 초 세계 플라스틱 시장의 1 내지 5 %를 차지하는 수준이었으나, 2018년 이후에는 10 % 이상을 점유하는 산업으로 성장할 것으로 전망된다. 하지만 바이오 플라스틱은 아직까지 사용범위가 제한된 편이다. 원가상승으로 기존 플라스틱 제품에 비해 2배 내지 3배 가량 비싸고, 기존 합성 플라스틱 보다 물성이 낮아 전자제품 및 산업용품 등에서 사용하기 위해서 해결해야 하는 문제가 남아 있다.

[0007] 최근에 플라스틱에 탄소저감형 식물체 바이오매스, 범용 플라스틱, 생분해수지, 생분해 촉진제, 산화제, 상용화제 등을 이용하여 제품이 개발 되어 물성 개선에는 효과가 있으나 가소성이 떨어지며 얇은 박막 포장재로 사용하기 위한 필름 형태로 제작되는 경우 제조된 필름의 물리적 성질이 떨어지는 단점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Guillet, J. E., "Polymers and Ecological Problems," Baum, B. and White, R.A. (eds.), Plenum Press, New York, 1973, pp. 45-60.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 탄소저감 기능, 생분해 특성, 투기성, 투습성, 신선도 유지 기능, 투명성, 유연성 및 기계적 물성을 조화롭게 구현할 수 있으며 가격경쟁력을 유지할 수 있는 산화생분해성 투명 바이오 랩을 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기한 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 주원료로서 열가소성 수지 100 중량부; 1차 가소제로서 에스테르계 가소제 27 내지 51 중량부; 2차 가소제로서 탄소중립(Carbon neutral)형 식물체 가소제 6 내지 12 중량부; 방담제로서 다가 알코올 지방산 에스테르 1 내지 2 중량부; 열안정제로서 칼슘-아연계 유기 복합체 열안정제 0.1 내지 2 중량부; 산화생분해 촉매제로서 바이오매스를 함유하는 산화생분해 촉매제 0.1 내지 2 중량부; 및 신선도 유지를 위한 첨가제로서 백토(White Clay) 분말 0.1 내지 1.0 중량부;를 포함하며, 상기 열가소성 수지는 폴리염화비닐(PVC)이고, 상기 1차 가소제는 디스틸레드 아세틸레이티드 모노글리세리드(Distilled acetylated monoglycerides), 글리세롤 디아세테이트 라우레이트(Glycerol diacetate laurate), 1,2-사이클로헥산디카르복시산, 디이소노닐 사이클로헥세인-1,2-디카르복시산(Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate) 및 디이소노닐 헥사하이드로프탈레이트(Diisononyl hexahydrophthalate)의 혼합물이며, 상기 2차 가소제는 에폭시화 대두유(Epoxidized soybean oil)이고, 상기 방담제는 폴리글리세롤 모노올레이트(Polyglycerol monooleate)이며, 상기 열안정제는 라우린산, 올레인산, 벤조산, 베헨산, 스테아린산 및 리시놀산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방산을 갖는 칼슘 및 아연의 지방산염 혼합물이고, 상기 산화생분해 촉매제는 바이오매스, 아세틸카바메이트금속염, 바인더 수지, 불포화지방산, 탄산칼슘 및 스테아린산으로 구성된 것이며, 상기 신선도 유지를 위한 첨가제는 백토(White clay) 분말이고, 식품포장재의 원료로 사용되는 것을 특징으로 하는, 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 측면으로, 상기한 바와 같은 조성물이 압출성형되어 제조된, 바이오매스 및 생분해 촉매

제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩을 제공한다.

- [0014] 구체적으로, 인장강도가 2.2 내지 4.2 kgf/mm², 연신율이 262 내지 402 %, 최대하중 연신율이 259 내지 396 %, 헤이즈가 3, 두께가 10 내지 15 μm인 것을 특징으로 하는, 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩을 제공한다.
- [0015] 또한, 습기 투과도, 산소 및 이산화탄소 투과도가 우수하여 투습도가 500 g/(m²·24h) 이상, 산소 투과도가 20,000 cm³/(m²·day) 이상, 이산화탄소 투과도가 5,000 cm³/(m²·day·atm) 이상인 것을 특징으로 하는, 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명의 또 다른 측면으로, 상기한 바와 같은 산화생분해성 투명 바이오 랩의 제조방법으로서, 각각의 원료 성분을 슈퍼믹서에 투입한 후 1,400 rpm 및 140 ± 5 °C의 조건을 유지하면서, 12분간 믹싱하여 배합물을 준비한 다음, 다이 직경 90 mm, L/D 28인 압출성형기를 이용하여 스크류 온도 180 내지 200 °C, T-DIE 온도 200 내지 205 °C의 조건을 유지하면서, 배합물을 압출한 다음, 냉각을 위해 냉각롤 1, 2, 3번을 20 내지 26 °C로 유지하면서 통과시킨 후 와인더 롤을 통해 두께 12 μm의 필름을 제조하는 것을 특징으로 하는, 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 산화생분해성 조성물은 바이오매스 유래 탄소중립형(Carbon neutral) 유기탄소의 함량이 높아 탄소저감효율이 우수한 장점을 가진다.
- [0019] 본 발명에 따른 산화생분해성 조성물은 인장강도, 연신율 및 최대하중 연신율과 같은 기계적 물성이 우수하여 포장용 필름, 포장재 및 3D 프린터용 바이오 필라멘트와 같이 유연성을 요하는 다양한 연질?경질의 제품군에서 사용될 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩은 신선도 유지 기능이 뛰어나 식품포장재로서 특히 적합하게 사용될 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩은 높은 투명성을 가지는 것에 의하여, 투명성이 요구되는 다양한 제품군에서 사용될 수 있다.
- [0022] 아울러, 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩은 폐기 시 산화분해후 생분해됨으로써 환경문제를 해결할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물 및 이로부터 제조되는 식품포장용 랩의 생산 공정에 대한 개략도이다.
- 도 2, 도 3 및 도 4는 산화생분해 촉매제가 첨가되지 않은 대조구와 산화생분해성 투명 바이오 랩의 인장강도, 연신율 및 최대하중 연신율을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 ASTM D 6954에 의한 산화분해 및 생분해에 의한 노출 및 테스트 관련 표준 가이드를 보여주는 도표이다.
- 도 6 및 도 7은 셀룰로오스 및 산화생분해성 투명 바이오 랩의 평균 생분해도를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 바이오 랩의 유기탄소 함량 시험결과이다.

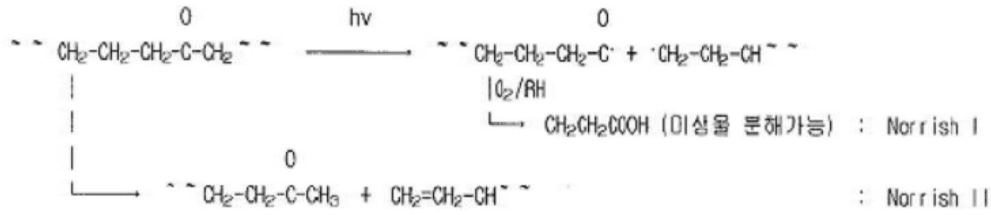
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물은,
- [0026] 통상의 PVC 랩 원료 100 중량부에;
- [0027] 1차 가소제로서 에스테르계 가소제 27 내지 51 중량부;
- [0028] 2차 가소제로서 탄소중립(Carbon neutral)형 식물체 가소제 6 내지 12 중량부;
- [0029] 방담제로서 다가 알코올 지방산 에스테르 1 내지 2 중량부;

- [0030] 열안정제로서 칼슘-아연계 유기 복합체 열안정제 0.1 내지 2 중량부;
- [0031] 산화생분해 촉매제로서 바이오매스를 함유하는 산화생분해 펠릿 0.1 내지 2 중량부; 및
- [0032] 신선도 유지를 위한 첨가제로서 백토(White clay) 분말 0.1 내지 2 중량부;를 포함하며,
- [0033] 상기 1차 가소제는 디스틸레드 아세틸레이티드 모노글리세리드(Distilled acetylated monoglycerides), 글리세롤 디아세테이트 라우레이트(Glycerol diacetate laurate), 1,2-사이클로헥산디카르복시산, 디이소노닐 사이클로헥세인-1,2-디카르복시산(Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate) 및 디이소노닐 헥사하이드로프탈레이트(Diisononyl hexahydrophthalate)의 혼합물이며,
- [0034] 상기 2차 가소제는 에폭시화 대두유(Epoxided soybean oil)이고,
- [0035] 상기 방담제는 폴리글리세롤 모노올레이트(Polyglycerol monooleate)이며,
- [0036] 상기 열안정제는 라우린산, 올레인산, 벤조산, 베헨산, 스테아린산 및 리시놀산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방산을 갖는 칼슘 및 아연의 지방산염 혼합물이고,
- [0037] 상기 산화생분해 촉매제는 바이오매스, 아세틸카바메이트금속염, 바인더 수지, 불포화지방산, 탄산칼슘 및 스테아린산으로 구성된 것이며,
- [0038] 상기 신선도 유지를 위한 첨가제는 백토(White clay) 분말이고,
- [0039] 포장재의 원료로 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 발명에 따른 바이오 랩 조성물의 원료가 되는 통상의 염화비닐수지는, 산화생분해성 바이오 랩 조성물로부터 제조되는 다양한 압출·사출 성형 제품의 특성을 결정짓는 역할을 할 수 있다. 생산하고자 하는 제품의 특성에 따라 수지의 물성을 결정하는 주요한 인자가 되는 중합도(DP)가 먼저 결정될 수 있어야 하고, 중합도가 낮을수록 가공성은 향상되지만 기계적 강도와 같은 물성이 저하되는 반면, 중합도가 높을수록 물성은 향상되지만 가공성이 저하되게 된다. 이에 따라 필름, 포장재, 와이어와 같이 유연성을 요하는 연질·경질의 제품 생산을 위하여 염화비닐수지는 950 내지 1050의 중중합도를 갖는 것이 유리할 수 있고, 중중합도 염화비닐수지는 제품의 투명성, 인장강도 및 방담성과 같은 물성을 향상시키는 데에도 유리하게 작용할 수 있다. 이와 동시에 중중합도 염화비닐수지가 갖는 빠른 용융화속도 및 가소제 흡수속도는 겔화를 촉진하고, 원료의 배합시간을 단축하는 것과 동시에, 우수한 작업 안정성으로 가공 용이성을 향상시킬 수 있도록 한다. 한편, 물성의 향상, 기능성 부여 등을 위하여 필연적으로 첨가되는 가소제, 열안정제와 같은 첨가제의 흡수를 위하여 수지는 적절한 다공 구조를 가지는 것이 유리할 수 있다. 원료 배합의 용이성과 단위시간당 압출량의 향상을 위하여 좁은 입도 분포 범위를 가지면서 입도에 적절한 겔보기 비중을 갖는 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 입도 분포 범위가 넓어지게 되면 원료간의 혼합 상태가 좋지 않게 되어 가공에 어려움이 따르게 되고, 입도의 크기가 지나치게 작아지게 되면 입자간의 마찰과 열분해로 인한 수지의 용융을 방해하여 정상적인 물성을 얻지 못하게 된다. 이에 따라 적절한 입도, 입도 분포 범위 및 겔보기 비중을 갖는 것이 유리할 수 있고, 바람직하게 염화비닐수지는 300 내지 350 μm 의 입도 분포 범위에서 0.51 내지 0.59 g/cc의 겔보기 비중을 가질 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본 발명에 따른 바이오 랩 조성물에는 원료 수지의 가소화를 촉진하고 조성물로부터 제조되는 필름에 연성 및 점착력 등의 성능을 부여하기 위하여 소정의 가소제가 사용된다.
- [0045] 1차 가소제는 에스테르계 가소제로서 디스틸레드 아세틸레이티드 모노글리세리드(Distilled acetylated monoglycerides), 글리세롤 디아세테이트 라우레이트(Glycerol diacetate laurate), 1,2-사이클로헥산디카르복시산, 디이소노닐 사이클로헥세인-1,2-디카르복시산(Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate) 및 디이소노닐 헥사하이드로프탈레이트(Diisononyl hexahydrophthalate)의 혼합물 (예컨대, 20:20:20:20:20의 중량비로 혼합된 것)이 사용된다. 또한 상기 에스테르계 가소제는 염화비닐수지 100 중량부에 대하여 27 내지 51 중량부가 첨가될 수 있다.
- [0047] 2차 가소제로는 식물체 유래 가소제로서 에폭시화 대두유가 사용된다. 에폭시화 대두유는 본 발명의 바이오 랩 조성물에 탄소중립(Carbon neutral)형 바이오매스로 포함되어 탄소저감 기능을 증대시킨다. 또한 통상적으로 사용되는 가소제에 비하여 비용이 저렴하여 원가절감에도 유리한 효과를 가질 수 있고, 열안정제로서의 역할도 일부 수행하여 후술하는 열안정제와 함께 열안정 효과를 극대화시킬 수 있다. 다만 에폭시화 대두유를 지나치게 과량 사용 시 제품에서 블리드 아웃되어 고온다습한 조건이나 저온 등의 환경에서 보관될 경우 필름 표면이 백화되는 문제점이 발생한다. 이에 따라 에폭시화 대두유는 적절한 비율로 첨가될 필요가 있고, 바람직하게 염화

비닐수지 100 중량부에 대하여 6 내지 12 중량부가 첨가될 수 있다.

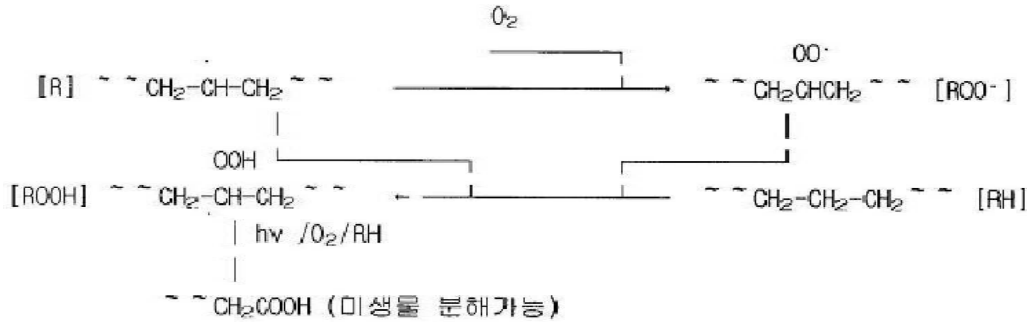
- [0049] 방담제는 필름 표면에 증기의 응축으로 인하여 형성되는 물방울의 생성을 저지하기 위한 것으로, 모노글리세린 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 솔비탄 지방산 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르와 같은 다가 알코올 지방산 에스테르, 특히 폴리글리세롤 모노올레이트(Polyglycerol monooleate)가 사용된다. 방담제는 과량 첨가 시 투명성 저하의 문제를 야기할 수 있으므로, 바람직하게 염화비닐수지 100 중량부에 대하여 1 내지 2 중량부가 첨가될 수 있다.
- [0051] 열안정제는 고온의 가공 조건에서 염화비닐수지의 열분해를 방지하고, 가열에 의한 염화수소의 발생을 억제하기 위한 성분으로, 비납계 열안정제, 특히 칼슘-아연계 유기 복합체 열안정제가 사용된다. 칼슘-아연계 유기 복합체 열안정제는 라우린산, 올레인산, 벤조산, 베헨산, 스테아린산 및 리시놀산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방산을 갖는 칼슘 및 아연의 지방산염 혼합물이 될 수 있으며, 바람직하게 염화비닐수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2 중량부가 첨가될 수 있다.
- [0053] 산화생분해 촉매제는 플라스틱의 완전분해기간을 1년 내지 5년으로 단축하거나, 최종 생분해의 기간을 제어하기 위한 성분으로, 본 발명에서는 바이오매스, 아세틸카바메이트금속염, 바인더 수지, 불포화지방산, 탄산칼슘 및 스테아린산으로 구성된 것을 사용한다. 여기서 상기 바이오매스는 전분, 셀룰로오스 등 유기탄소를 함유한 식물체 바이오매스 또는 혼합물일 수 있으며, 바이오매스 부산물이 사용될 수도 있다. 상기 아세틸카바메이트금속염은 페릭아세틸카바메이트, 알미늄아세틸카바메이트, 망간아세틸카바메이트 또는 그 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌이 사용될 수 있는데, 바람직하게는 폴리에틸렌이 사용될 수 있다. 상기 불포화지방산은 올레산, 리놀레산, 아라키돈산, 리놀렌산 등 이중 결합이 2개 이상인 폴리엔 지방산을 사용할 수 있는데, 바람직하게는 알파 리놀레산과 아라키돈산의 혼합물을 사용할 수 있다. 불포화 지방산은 고분자 자동산화 기능을 수행하여 고분자 분해에 기여할 수 있다. 상기 탄산칼슘은 무기필러의 역할을 할 수 있다. 상기 스테아린산은 이중 결합이 없는 포화지방산으로 생산성, 흐름성을 원활하게 해주는 왁스류와 같은 활제 기능을 수행할 수 있다. 전체적으로 상기 성분의 혼합물이 본 발명에서 산화생분해 촉매제로 사용되어 본 발명에 따른 조성물 및 필름을 포함한 제품의 생분해기간을 제어할 수 있게 된다. 한편 상기 성분은 중량 기준으로 바이오매스 25 중량부 초과, 아세틸카바메이트금속염 0.3 중량부 초과, 바인더 수지 50 중량부 미만, 불포화지방산 5 중량부 미만, 탄산칼슘 40 중량부 미만 및 스테아린산 3 중량부 미만의 비율, 예컨대 바이오매스 30 중량부, 페릭아세틸카바메이트 0.1 중량부, 알미늄아세틸카바메이트 0.3 중량부, 바인더 수지 37 중량부, 불포화지방산 5 중량부, 탄산칼슘 25 중량부 및 스테아린산 2.6 중량부의 비율로 포함될 수 있다.
- [0054] 아세틸카바메이트금속염인 페릭아세틸카바메이트, 알미늄아세틸카바메이트, 망간아세틸카바메이트의 철, 알미늄, 망간은 광산화반응을 촉진시키는 역할을 수행한다.
- [0056] 고분자를 산화분해시키는 광산화반응 메커니즘은 설명하면 다음과 같다.
- [0057] 고분자 사슬은 탄소-탄소 및 탄소-수소의 결합고리로 이루어져 있고, 그 결합에너지는 대략 82~84 kcal이다. 따라서, 같은 양 또는 그 이상의 에너지(열, 빛, 기계적 에너지 포함)를 고분자에 가하면, 고분자는 사슬이 파괴되어 라디칼(Radical)화 되는 노리시(Norrish) I 반응을 하거나, 단량체화 되는 노리시(Norrish) II 반응을 하게 된다.
- [0058] 빛은 하기의 식에 의해 수치화된 에너지로 환산할 수 있으며, 파장이 짧을수록 에너지 값은 커지게 된다.
- [0060] $E = h \nu = h(c/\lambda)$
- [0061] (E: energy, h: 프랑크(Plank) 상수, c: 빛의 속도, λ : 파장, ν : 주파수)
- [0063] 상기 식으로부터 고분자 사슬을 파괴하기 위한 빛의 파장대는 자외선 290 ~ 320 nm임을 알 수 있고, 지구표면에 도달하는 태양광선은 이 범위의 자외선을 포함하고 있다. 자외선에 의해 파괴된 고분자는 촉매가 있을 경우 산소와 결합하여 자유 라디칼 반응에 의해 급격히 분해가 진행되게 된다.



[0064]

[0066]

자유라디칼 산화반응은 다음과 같다.



[0067]

[0069]

이상과 같이, 합성 수지 고분자는 자외선에 의한 산화 반응에 의하여 저분자의 카르복실산으로 분해되고, 이러한 저분자량 카르복실산 화합물은 다시 미생물에 의해 분해되어 자연으로 돌아가게 된다.

[0070]

그러나, 전술한 바와 같이, 합성 수지 고분자를 매립하는 경우에는 매립된 부위가 자외선에 노출될 수 없어 초기 분해가 어렵기 때문에 상기와 같은 저분자량 카르복실산 화합물이 생성될 수 없으므로 미생물에 의한 분해 역시 어렵다는 단점을 가지고 있다.

[0071]

이에, 본 발명은 바이오매스, 아세틸카바메이트금속염, 불포화지방산 등을 적용함으로써, 광산화분해가 어려운 고분자를 광이 없는 조건에서도 1단계로 열, 수분, 산소의 작용으로 분자량 감소가 이루어지고, 이어서 자동 산화 반응을 통해 산화분해를 진행시키고, 2단계로 생분해가 이루어지는 산화생분해 특성이 부여된 산화생분해성 투명 바이오 랩을 제공하게 되었다.

[0073]

산화생분해 촉매제 중 아세틸카바메이트금속염의 산화생분해를 촉진시키는 메커니즘을 설명하면 아세틸카바메이트금속염에 포함된 금속이온은 과산화물과 산화환원반응을 반복하여 에너지를 생성시키며, 이 에너지로 인해 라디칼 반응이 시작된다. 또한 이 반응에 의해 고분자의 탄소사슬이 절단되고 산화분해 작용이 일어나서 고분자의 분자량이 저분자화 된다. 이렇게 생성된 산화 저분자화물은 최종적으로 자연환경의 미생물에 의해 소화 흡수되고 물, 이산화탄소로 변환되어 분해가 완료된다.

[0075]

일반적인 산화 생분해 메커니즘은,

[0076]

1단계에서는 생분해 성분의 미생물 분해 및 산화분해가 진행되어 조성물에 포함된 생분해 성분이 분해되면서 물리적 붕괴가 일어나면서 표면적이 증가되어 분해작용 가속화가 진행되며, 강도 및 신율이 저하되고 다공성 상태로 되면서 구조 약화가 진행된다.

[0077]

2단계에서는 화학분해로 인해 분자량이 감소되어 생분해로 전이가 이루어지게 된다. 이는 생분해로 인해 생성된 카르복시산, 케톤류, 알데히드류 등에 의해 자동산화가 진행되고, 표면이 점차 친수성이 되어 3단계 생분해가 진행이 가속된다. 또한 첨가된 산화 분해제의 작용으로 열적, 화학적 분해가 촉진된다.

[0078]

3단계에서는 미생물 분해가 일어나 최종 생분해가 진행되게 된다.

[0079]

이때 폴리올레핀 등 고분자가 저분자화되어 알코올, 알데히드, 지방산으로 변화된 후, 더욱 분해가 진행되어 물, 이산화탄소 및 바이오매스로 변화되어 생분해가 이루어진다.

[0080]

이들 생분해는 실제 자연환경에서는 1-3단계가 상호 동시 및 상호 보완적으로 동시 진행이 되며, G. Scott etc., Polymer Degradation and Stability Vol. 46, p.211~224(1994)에 의하면 분자량이 4만 이하로 떨어지면, 첨가제 등의 작용이 없어도 미생물에 의한 분해가 활발히 진행된다고 한다.

[0082]

ASTM D 6954에 의하면 산화생분해 실험은 단계별로 시행하고 있다.

- [0083] 제1단계는 UV, 열에 의해 고분자의 저분자화가 진행 및 유기화합물로 붕괴가 되는 것을 확인하기 위해 휘발성 물질량 측정 및 분자량 변화를 측정하고,
- [0084] 제2단계에서는 붕괴된 고분자의 생분해 정도를 일정시간내에 이산화탄소 발생량으로 측정한다.
- [0085] 제3단계에서는 제2단계에서 생분해가 되지 않는 잔류물의 독성시험을 실시할 수 있지만, 대부분 국가별, 시험기관별로 2단계의 생분해도까지만 실험하고, 생태독성 시험을 위해 식물체 배양, 토양 독성 영향 평가 등인 3단계 독성시험은 필요한 경우에만 실시를 하고 있다.
- [0087] 상기 신선도 유지 첨가제는 포장 대상인 식품의 색변, 시듦, 산패 등을 방지하고 그 선도를 유지하기 위해 첨가되는 성분으로, 본 발명에서는 백토(White clay) 분말을 사용한다. 바람직하게는 백토분말 300 내지 1,000메시의 분말을 사용한다. 300메시 미만의 분말을 사용하는 경우, 얇은 박막 필름을 제조하는 경우 표면 거침현상이 발생할 수 있고, 1,000메시 초과인 분말을 사용하는 경우 제조원가가 상승하여 가격경쟁력 측면에서 불리하다. 한편 신선도 유지를 위한 첨가제는 신선도 유지 및 경제성을 동시에 만족하는 측면에서 염화비닐수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1.0 중량부의 함량으로 첨가되는 것이 바람직하다
- [0089] 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물은 일련의 압출 및 냉각 과정을 통하여 얇은 판막 형상의 필름으로 얻어질 수 있다. 조성물 단계에서 미리 설정한 기계적 물성이 필름에서도 구현될 수 있어야 하고, 이에 따라 필름의 두께가 설정될 필요가 있다. 본 발명에 따른 산화생분해성 투명 바이오 랩의 두께는 바람직하게 10 내지 15 μm 가 될 수 있고, 더 바람직하게 11 내지 13 μm 가 될 수 있다. 11 내지 13 μm 의 두께 범위에서 필름에 적합한 우수한 물성이 나타날 수 있다.
- [0091] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.
- [0093] **실시예**
- [0094] (1) 산화생분해 촉매제의 제조
- [0095] PLA 전분 30 중량부, 페릭아세틸카바메이트 0.1 중량부, 알미늄아세틸카바메이트 0.3 중량부, LLDPE 37 중량부, 리놀레산 5 중량부, 탄산칼슘 25 중량부, 스테아린산 2.6 중량부를 헨셀믹서에 투입한 후, 고온 혼합시 발생하는 자열에 의해 80℃ 이상이 될때까지 회전속도 400RPM으로 혼합 및 건조를 한 다음, 통상의 익스트루더를 이용하여 가공온도 210℃, 스크류 회전속도 500RPM으로 스트랜드를 생산하고 공냉 또는 수냉식으로 냉각후 펠리타이저로 절단하여 펠릿 형상의 산화생분해 촉매제를 제조하였다.
- [0097] (2) 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물의 제조
- [0098] 폴리염화비닐(P-1000, 한화케미칼), 1차 가소제(A-5004, 일신웰스), 2차 가소제로서 에폭시화 대두유(Epoxided soybean oil, E.S.O, 사조해표), 방담제로서 다가 알코올 지방산 에스테르(ALMAX-9280, 일신웰스), 칼슘-아연계 유기복합체 열안정제(LTX, 케이디켄), 산화생분해 촉매제 및 신선도 유지를 위한 첨가제로서 백토 분말(A-325, 양구광업) (단위: kg)으로 혼합하여 슈퍼믹서에 투입한 후, 140 ± 5 ℃의 온도를 유지하며 1,400 rpm으로 12분간 믹싱하여 투명성을 갖는 조성물을 준비하였다. 또한 산화생분해 촉매제를 사용하는 것을 제외하고는, 상기와 동일한 조건으로 대조구를 준비하였다.
- [0100] [표 1]

| 조성 | 대조구 | 산화생분해성 조성물 |
|------------|-----|------------|
| 폴리염화비닐 | 100 | 100 |
| 1차 가소제 | 39 | 39 |
| 2차 가소제 | 9 | 9 |
| 방담제 | 1.5 | 1.5 |
| 열안정제 | 1 | 1 |
| 산화생분해 첨가제 | 0 | 1 |
| 신선도 유지 첨가제 | 0.5 | 0.5 |

[0101]

[0103]

(3) 산화생분해성 투명 바이오 랩(포장용)의 제조

[0104]

다이 직경이 90 mm, L/D가 28인 압출 성형기(#90-28, Power INC, Cheongju, Korea)를 이용하여 스크류 온도를 180 내지 200 °C로 유지하고, T-DIE(T-DIE, Cn tech industrial company, Hwaseong, Korea)의 온도를 200 내지 205 °C로 유지하면서 상기와 같이 제조된 대조구 및 산화생분해성 투명 바이오 랩 조성물을 압출하였다. 그리고 냉각을 위해 냉각롤 1, 2, 3번을 20 내지 26 °C로 유지하면서 통과시킨 후, 와인더 롤을 통하여 두께 12 μm의 필름을 제조하였다.

[0106]

상기와 같이 제조된 실시예와 대조구의 랩 물성을 다음과 같은 방법으로 측정하고, 그 결과를 분석하였다.

[0108]

실험예

[0109]

(1) 바이오매스 유래 유기탄소의 함량

[0110]

제품 내 바이오매스 유래 유기탄소 함량을 측정하는 규격인 ASTM D 6866(유럽 공인 방식 명칭 CEN16137)에 의거하여 미국 BETA 연구소에 의뢰해 실시예로부터 얻어진 산화생분해성 필름 시료 25 g으로 시험을 진행하였다.

[0111]

도 8의 BETA 연구소 시험결과 바이오 랩의 유기 탄소함량은 35 %로, 미국농무부(United States Department of Agriculture) 인증기준인 25 %보다 높은 것으로 나타났다.

[0113]

(2) 인장강도, 연신율 및 최대하중 연신율

[0114]

산화생분해 촉매제가 첨가되지 않은 대조구와 실시예로부터 얻어진 산화생분해성 필름 시료를 ASTM D3039 규준에 따라 5 × 150 mm로 재단하여 만능재료시험기(WL2100C UTM, Withlab Corporation, Gunpo, Korea)를 이용하여 기계적 물성(인장강도, 연신율 및 최대하중 연신율)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한 대조구와 산화생분해성 필름의 인장강도, 연신율 및 최대하중 연신율을 나타낸 그래프를 도 2, 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0115]

[표 2]

| 구분 | 대조구 | | 산화생분해성 필름 | |
|-----------------------------|---------|---------|-----------|---------|
| | MD | TD | MD | TD |
| 인장강도 (kgf/mm ²) | 3.112 | 2.424 | 4.147 | 2.210 |
| 연신율 (%) | 217.292 | 412.236 | 262.236 | 401.716 |
| 최대하중 연신율 (%) | 214.188 | 406.356 | 259.736 | 395.232 |

[0116]

[0118]

시험 결과, 대조구와 산화생분해성 필름 모두 MD 방향에서 높은 인장강도와 연신율을 나타내었고, TD 방향에서 산화생분해성 필름이 대조구 대비 낮은 인장강도와 연신율을 보였지만 유의차가 90 % 이상으로 강도가 약화되지 않음을 알 수 있다. 반면, MD 방향에서 산화생분해성 필름은 대조구 대비 높은 인장강도와 연신율을 보였고, 이는 산화생분해성 필름의 강도가 증가하여 대조구보다 더 우수한 것으로 나타났다.

[0119]

산화생분해성 필름의 최대하중 연신율은 MD 방향에서 대조구 대비 높은 수치로 나타내었고, TD 방향의 경우 대

조구 보다 조금 떨어졌으나 유의차가 90% 이상인 경우 큰 차이가 없는 것으로 판단되므로, 생분해성 필름과 대조구는 비슷한 수준으로 판단되었다.

[0121] (3) 분자량 감소 시험

[0122] 바이오 랩의 분자량 감소를 측정하기 위하여 ASTM D 5208-01(Cycle C)에 따라 UV 345nm로 400시간, 500시간, 600시간 처리한 다음, 고온 GPC(PL-GPC 220 system)로 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)을 측정하였고 그 결과를 표 3에 나타내었다. UV처리후 바이오 랩의 분자량은 처리전에 비해 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 종합해 보면 분자량이 큰 장쇄고분자가 빛에 의하여 자동산화가 진행되어 사슬이 끊어져 단사슬의 저분자화가 되었음을 나타내며, 이러한 저분자화된 고분자는 미생물이 이용할 수 있어 생분해의 가능성을 더욱 명확히 나타낸다고 볼 수 있다.

[0123] [표 3]

| UV 처리시간 | Mn | Mw |
|---------|--------|---------|
| 0시간 | 55,100 | 112,800 |
| 400시간 | 278 | 6,750 |
| 500시간 | 238 | 4,980 |
| 600시간 | 194 | 3,920 |

[0124]

[0125] 1) 전개용매 : TCB + 0.04 BHT(after drying with 0.1% CaCl₂)

[0126] 컬럼 : 2 x PLgel mixed-B (7.5x300mm)

[0127] 검출기 : RI detector

[0128] 2) Mn : 수평균 분자량

[0129] 3) Mw : 중량평균분자량

[0131] (4) 생분해성 시험

[0132] 표준물질인 셀룰로오스와 상기 실시예로부터 제조된 산화생분해성 바이오 랩의 생분해성을 평가하기 위하여 ASTM D 6954-04에 따라 시험을 진행하였다. 생분해성 평가는 도 5와 같이 3 단계로 구분되며, 1 단계에서는 ASTM D 5208-01 CYCLE A방법으로 UVA 340 nm로 100 시간 처리하여 화학적 분해를 시킨 후, UV 처리된 시료의 생분해도를 KSM-3100-1의 방법으로 측정하였다. ASTM D 6954-04 방법에 의한 45 일간의 생분해성 시험의 결과를 하기 표 4에 나타내었고, 표준물질 및 생분해성 필름의 평균 생분해도를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0133] [표 4]

| 구분 | CO ₂ 방출량에 의하여 계산된 평균 생분해도 | | 생분해성 필름/ 표준물질 |
|--------|--------------------------------------|---------|------------------|
| | 표준물질 | 생분해성 필름 | |
| % (단위) | 76.1 | 46.7 | 61.4 |

[0134]

[0136] 시험 결과, 표준물질인 셀룰로오스의 이산화탄소 방출량에 의하여 계산된 평균 생분해도는 76.1 %로 나타났고, 본 발명에 따라 제조된 생분해성 필름의 이산화탄소 방출량에 의하여 계산된 평균 생분해도는 46.7 %로 나타났다. 특히 16일 이후부터 본 발명에 의해 제조된 생분해성 필름의 생분해도는 거의 일정한 생분해도로 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 표준물질에 대비 61.4 %의 생분해도를 나타내었다.

[0138] (5) 식품포장재로서의 필름 안정성

[0139] 실시예로부터 제조된 산화생분해성 필름을 KFDA의 규정에 따라 식품공전의 기구 및 용기·포장의 기준·규격 중 합성수지제 방법에 의거하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[0140] [표 5]

| 구분 | | 규격 | |
|-----------------|--------------------------|-------|------------------|
| 재질시험 (mg/kg) | 납 (Pd) | 10 이하 | 100 이하 (합계로서) |
| | 카드뮴 (Cd) | 10 이하 | |
| | 수은 (Hg) | 10 이하 | |
| | 6가크롬 (Cr ⁶⁺) | 10 이하 | |
| 용출시험 (mg/l) | 중금속 (Pd) | 1 이하 | |
| | 과망간산칼륨 소비량 | 10 이하 | |
| | 총 용출량 | 10 이하 | |

[0141]

[0143] 시험 결과, 재질에서 Pb, Cd, Hg, Cr⁶⁺은 측정 설비의 검출한계인 10 mg/kg 이하였고, 합계로서 100 이하인 규격기준에 적합한 것으로 나타났다. 또한 용출 시험에서 중금속, 과망간산칼륨 소비량 및 총 용출량이 규격기준에 알맞은 것으로 나타났다. 이에 따라 본 발명에 따른 생분해성 필름은 식품용 용기 포장 규격에 매우 적합함을 알 수 있다.

[0145] (6) 유럽 1차 식품포장재 적합성 시험 분석

[0146] LFGB(German Food and Feed Code) Reg(EU) No 10/2011 Dir 92/64/EC packaging regulation 따라, 실시예로부터 제조된 바이오 랩의 유해성분 등 식품포장재 적합성 시험을 진행하였고 그 결과 하기 표 6에 나타내었다. 시험 결과, 7가지 항목에서 Pass되어, 식품에 직접 접촉이 되어도 안전한 유럽 1차 식품포장재 인증 규격기준에 적합한 것으로 나타났다.

[0147] [표 6]

| Summary of test results [Übersicht über Prüfergebnisse] | | | |
|---|---------------------------------|-------------------|---------------------|
| Parameter [Parameter] | Sample name [Probenbezeichnung] | Result [Ergebnis] | Comment [Bemerkung] |
| Specific migration primary aromatic amines [spezifische Migration von primären aromatischen Aminen] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Specific migration of metals [spezifische Migration von Metallen] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Overall migration acetic Acid 3 % [Gesamtmigration Essigsäure 3 %] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Overall migration ethanol 95 % [Gesamtmigration Ethanol 95 %] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Overall migration isooctane [Gesamtmigration Isooctan] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Organoleptic test [Sensorik] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Metals acc. packaging regulation [Metalle nach Verpackungsverordnung] | Sample 1 [Probe 1] | pass [erfüllt] | |
| Overall test result [Gesamtprüfergebnis] | | | |
| pass [erfüllt] | | | |

[0148]

[0150] (7) 투명도

[0151] 투명도 평가는 ASTM D1003 표준 시험방법에 따라 헤이즈를 측정하였다. 헤이즈는 빛이 투명한 재료 안을 통과할 때 재료의 종류에 따라서는 반사나 흡수 외에 그 재료의 고유 성질에 따라 광선이 확산되어 불투명한 흐림상 외관이 나타나는 현상이다. 이같이 투명한 것에 입사한 광선이 확산하는 정도를 헤이즈라고 하고, 확산 투과율(Td)과 전광선 투과율(Tt)을 측정하고 그 비율(Td/Tt × 100)로 표시하며, 이러한 헤이즈 값이 1 이하이면 광학적으로 매우 우수한 재료이며, 3 이하이면 광학 재료로 사용할 수 있다.

[0152] 시험 결과, 생분해성 필름의 헤이즈는 3으로 투명성이 우수함을 알 수 있었다.

[0154] (8) 습기 투과도

[0155] 습기 투과도 평가는 ASTM F 1249-13 시험방법에 따라 투습도를 측정하였다. 산화생분해 바이오 랩을 미국 MOCON 사 PERMATRAN-W, Model 3/61 장비를 이용하여 시험면적 10cm², 38±2 °C, 상대습도 100% 조건에서 시험한 결과

500 g/(m²·24h) 이상으로 습기 투과성이 우수함을 알 수 있었다. 습기 투과도는 장비의 측정한계치에 도달한 수치로 실체는 이보다 더 투습도가 더 높을 것으로 예상된다.

[0157] (9) 기체 투과도

[0158] 기체 투과도를 평가하기 위하여 산소 및 이산화탄소 투기도 실험을 하였다. 산소 투과도 평가는 ASTM F 1227-14 방법에 따라 미국 MOCON사 OX-TRAN, Model 2/61 장비를 이용하였고 23±2 °C 조건에서 시험을 수행하였고, 이산화탄소 투과도 평가는 KS M ISO 2556:2006의 시험방법에 따라 일본 TOYOSEIKI사 GAS TRANSMISSION RATE, Model BT-3 장비를 이용하였고 23±2°C 조건에서 시험을 수행하였다.

[0159] 상기 시험을 한 결과, 산소 투과도는 34,300 cm³/(m²·day), 이산화탄소 투과도가 8,000 cm³/(m²·day·atm) 이상이었다. 이중 이산화탄소 투과도는 장비의 측정한계치에 도달한 수치로 실체는 이보다 더 투과성이 높을 것으로 예상된다.

[0160] 투습도, 산소 투과도, 이산화탄소 투과도를 표 7에 나타내었다.

[0161] [표 7]

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------|--|--------------------|--------------------------|------------------------|
| 투습도 | g/(m ² ·24h) | ASTM F 1249-13 | 500 초과 (측정한계 500) | (38±2)°C, 100% R.H. |
| 산소투과도 | cm ³ /(m ² ·day) | ASTM F 1227-14 | 34,300 | (23±2)°C |
| 이산화탄소투과도 | cm ³ /(m ² ·day·atm) | KS M ISO 2556:2006 | 8,000 초과 (측정한계 8,000) | (23±2)°C |

[0162]

[0164] (10) 신선도 기간 연장 시험

[0165] 신선도 연장 효과를 확인하기 위하여 밀감, 오이, 사과, 브로콜리를 바이오 랩 필름 및 대조구로 포장한 후 상온에 저장하면서 육안검사를 실시한 결과 저장 기간 증가에 따라 10일 동안 저장한 밀감, 브로콜리, 오이의 경우, 밀감은 곰팡이 발생 및 연부현상이 관찰되었고, 브로콜리는 미생물 발생 등 부패가 진행, 그리고 오이는 세포벽 파괴에 의한 수분 발생정도 및 무름 현상이 대조구에 비하여 처리구인 바이오 랩이 더 우수함을 육안으로 확인하였다. 또한 40일 동안 저장한 사과의 경우에는 바이오 랩을 적용한 실험구에 비해 대조구는 부패와 연부 현상이 심하였다. 저장 시험 결과는 표 8에 나타내었다.

[0166] [표 8]

| | 대조구 [Ⓢ] | 바이오랩 [Ⓢ] |
|----------------------|--|--|
| 10 days [Ⓢ] |  |  |
| 10 days [Ⓢ] |  |  |
| 10 days [Ⓢ] |  |  |
| 40 days [Ⓢ] |  |  |

[0167]

[0169] **결과 검토**

[0170] 본 발명에서는 식물체 유래 가소제, 생분해 촉매제 등을 이용하여 산화생분해성 투명 바이오 랩을 새롭게 개발하였다.

[0171] 산화 생분해 촉매제 유무에 따라 유형을 나누어 인장강도, 연신율 및 최대하중 연신율을 비교한 결과는 서로 유사하였다.

[0172] 탄소 중립(Carbon neutral)형 식물체 바이오매스는 지구의 이산화탄소 총량을 증가시키지 않는 점에서 주목을 받고 있는데 산화생분해 투명 바이오 랩은 바이오매스 함량이 35%로 USDA 기준인 25%보다 높았다. 또한 투명 바이오 랩의 안전성 시험결과 한국 식약처 식품포장 규격기준에 적합하였고, 식품과 직접 접촉을 하는 1차 식품 포장재로서 적합성을 시험한 결과 유럽 LFGB 규격기준에 적합하였다. 또한 생분해도를 45일간 측정된 결과 셀룰로오스 대비 61.4%의 생분해를 나타내어 관련 산화생분해 규격기준인 ASTM D 6954 및 UAE S 5009의 기준에도 적합하였다.

[0173] 나아가, 신선도 유지 관련 추가적인 실험을 수행한 결과, 본 발명의 투명 바이오 랩은 A-325를 사용하지 않은 경우 대비, 포장된 각종 과채류의 색변, 갈변 및 시듦 현상이 효과적으로 억제되어 신선도 유지에 효과가 있음을 확인하였다.

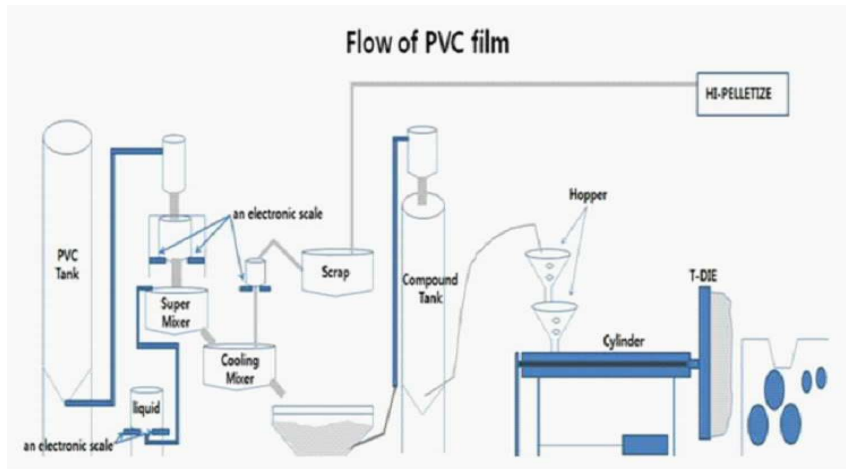
산업상 이용가능성

[0175] 본 발명에 따른 바이오매스 및 생분해 촉매제를 적용시킨 산화생분해성 투명 바이오 랩은 생분해성 및 기계적 물성이 우수하고, 유기탄소 함량이 미국농무성 등의 바이오 베이스 플라스틱 규격 기준에 적합하며, 포장된 식품의 신선도를 유지하는데도 유리하다. 특히 미국에서 판매되고 있는 일반 랩과 유사한 가격경쟁력이 있어 향후 더욱 많은 물량의 수출이 용이할 것으로 판단된다.

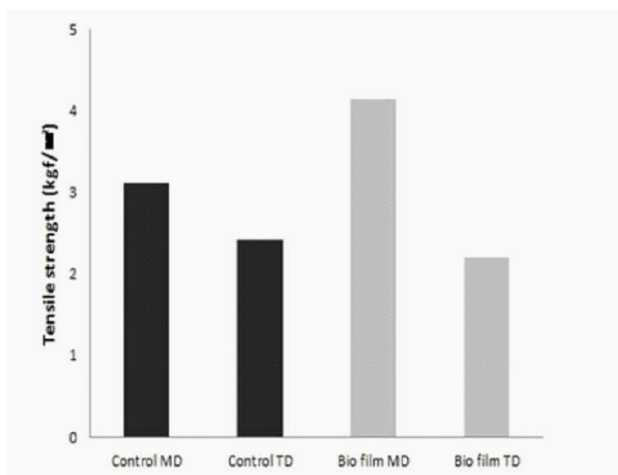
[0176] 이러한 본 발명의 산화생분해성 투명 바이오 랩은 식품포장재를 포함한 친환경 패키징, 3D 프린터용 바이오 필라멘트 등 다양한 제품군에 활용될 수 있을 것이며, 그 사업적 파급효과 또한 클 것으로 기대된다.

도면

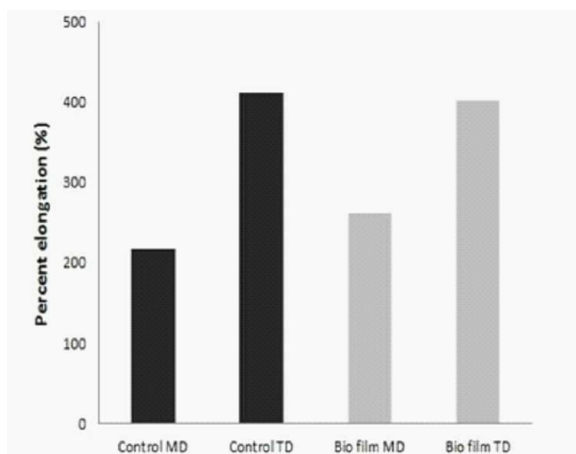
도면1



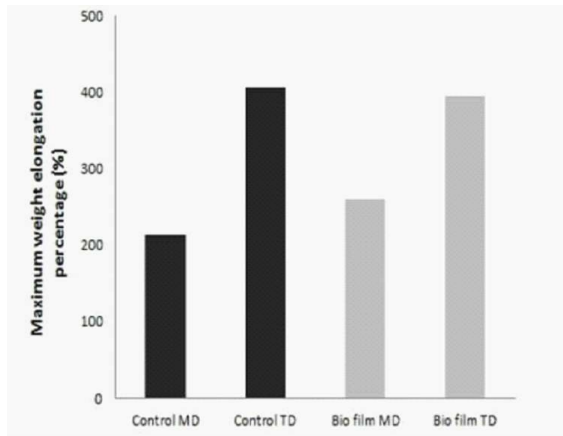
도면2



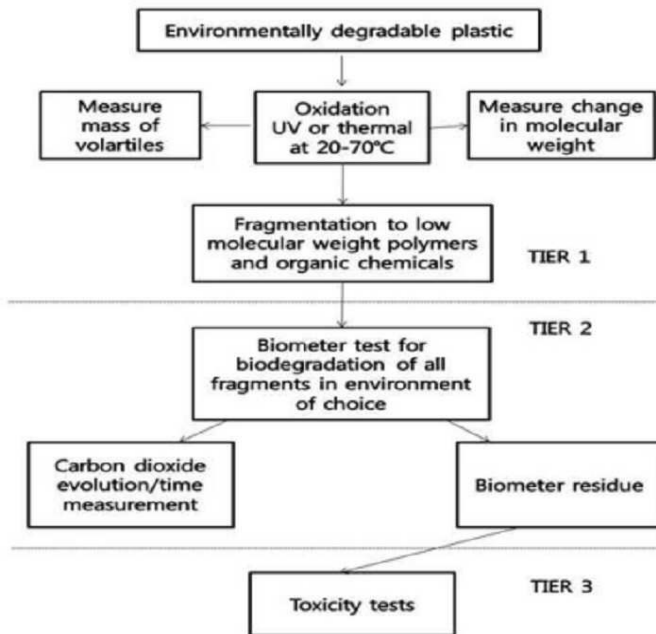
도면3



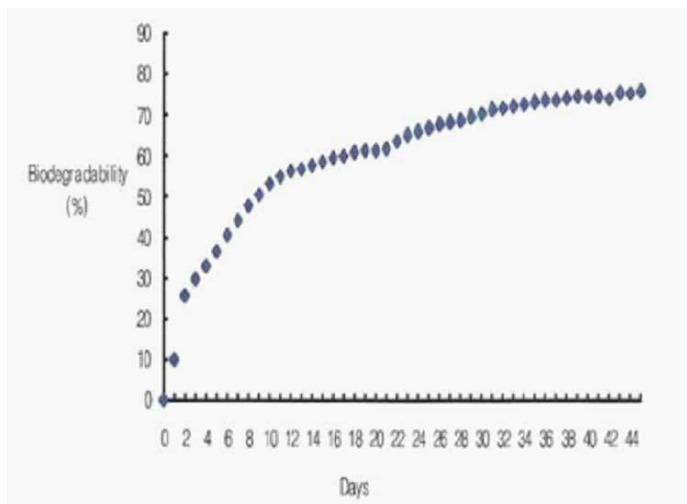
도면4



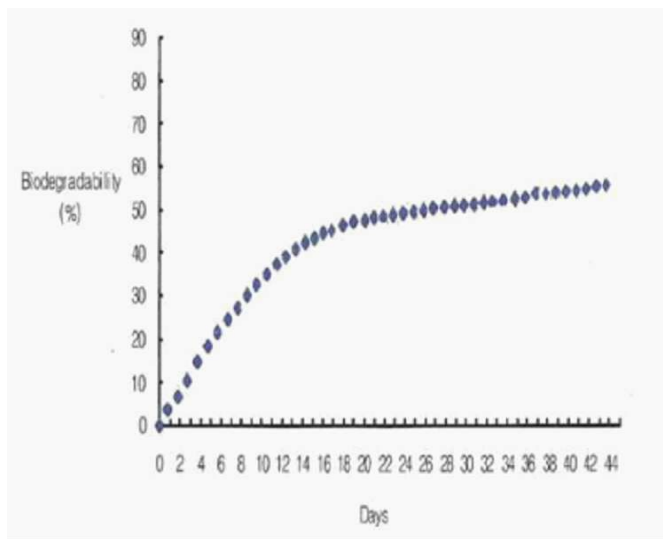
도면5



도면6



도면7



도면8

