



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월29일
 (11) 등록번호 10-1634618
 (24) 등록일자 2016년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *A01N 65/00* (2009.01)
B29D 7/01 (2006.01) *C08K 11/00* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0172682
 (22) 출원일자 2014년12월04일
 심사청구일자 2014년12월04일
 (65) 공개번호 10-2016-0067375
 (43) 공개일자 2016년06월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019980002137 A*
 KR1020110096102 A*
 JP10180868 A*
 JP11139462 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스원패키지(주)
 경기도 화성시 향남읍 발안로 742-33
 (72) 발명자
김동우
 경기도 용인시 수지구 죽전로193번길 35, 106동 1807호 (죽전동, 성현마을반도유보라)
서대원
 경기도 용인시 기흥구 흥덕3로 20, 1207동 1102호 (영덕동, 흥덕마을 신동아 파밀리아아파트)
 (74) 대리인
신동인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 하나 이상의 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 항균 필름**

(57) 요약

본 발명은 식품 부패 억제기능을 갖는 우수한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 항균 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 식품의 신선도를 장기간 유지가능하고, 세균성 부패 억제 가능한, 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 하나 이상의 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 항균 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

자몽종자 추출물, 생강 추출물 및 황백 추출물의 중량 혼합비(w/w)가 0.01-100 : 0.01-1 : 1-100 중량부(w/w)로 배합된 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한, 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지 및 저밀도 폴리에틸렌 계열 합성수지로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 식품포장용 합성 수지로 제조됨을 특징으로 하는 신선도 유지 및 세균성 부패 억제용 식품포장용 항균 필름.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

(1) 자몽종자 추출물, 생강 추출물 및 황백 추출물의 중량 혼합비(w/w)가 0.01-100 : 0.01-1 : 1-100 중량부(w/w)로 배합된 생약 추출물 분말 시료를 준비하는 제 1단계; (2) 상기 분말 시료를 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지 및 저밀도 폴리에틸렌 계열 합성수지로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 식품포장용 합성수지 100 중량% 대비 0.01 내지 20.0 중량% 양으로 첨가하고 교반하여 수지 혼합물을 제조하는 제 2단계; (3) 압출성형기의 호퍼(hopper)에 2단계의 혼합물을 투입하고 교반하면서 실린더(cylinder) 및 다이스(dice)를 가열하여 용융시키고 압출시켜 버블형성 튜브 형태의 필름 압출물을 제조하는 제 3단계; (4) 상기 필름 압출물을 냉각칠러로 냉각시키는 제 4단계; (5) 상기 필름 압출물내의 공기를 제거하여 평판형태의 마스터배치 평판필름을 제조하는 제 5단계; (6) 상기 평판필름에 인쇄 또는 건조 작업이 가능하도록 코로나(corona) 처리 또는 플라즈마(plasma) 작업을 수행하여 식품보관용 항균 필름제품을 제조하는 제 6단계를 포함하는 제 1항의 식품보관용 항균 필름제품을 제조하는 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 제조공정의 제 4단계에서, 상기 냉각칠러는 가스를 이용한 냉각 칠러, 물을 이용한 수냉칠러, 또는 공기를 이용한 에어칠러를 사용함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 8항의 제조방법을 제조된 항균력이 탁월한 식품포장용 항균 필름 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 식품 부패 억제기능을 갖는 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 하나 이상의 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한 우수한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 항균 필름에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] [문헌 1] 한국 특허공개공보 제 1999-0079669호
- [0003] [문헌 2] 한국 특허공개공보 제 1999-0031265호
- [0004] [문헌 3] 한국 특허공개공보 제2000-0032538호
- [0005] [문헌 4] Drewnowski A, Gomez-Carneors C (2000). "Bitter taste, phytonutrients, and consumer: a review". Am. J. Clin. Nutr. 72 (6): 142435. PMID 11101467],
- [0006] [문헌 5] Armando C, Maythe S, Beatriz NP (December 1997). "Antioxidant activity of grapefruit seed extract on vegetable oils". Journal of the Science of Food and Agriculture 77 (4): 4637. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(199808)77:4<463::AID-JSFA62>3.0.CO;2-1]
- [0007] [문헌 6] Braddock RJ, Bryan CR (2001). "Extraction parameters and capillary electrophoresis analysis of limonin glucoside and phlorin in citrus products". J. Agric. Food Chem. 49 (12): 59828. doi:10.1021/jf010737n. PMID 11743796]
- [0008] [문헌 7] Tushiswili LS, Durmishidze SV, Sulaberidze KV (1983). "Sterols of grapefruit, orange, mandarin pulps (Citrus paradisi, Citrus sinensis, Citrus unshiu)". Chem. Nat. Comp. 18: 4457.]
- [0009] [문헌 8] 정보섭 등, 도해향약대사전, 영림사, p260-261, 1998년
- [0010] [문헌 9] 정보섭 등, 도해향약대사전, 영림사, p790-791, 1998년

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 하나 이상의 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 신선도 유지 및 세균성 부패 억제 항균 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 식품의 미생물 증식 억제효과가 우수하고 부패의 진행정도를 매우 느리게 진행시킴으로써 식품의 신선도를 오랫동안 유지할 수 있고, 세균성 부패를 억제할 수 있는 우수한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 신선도 유지 및 세균성 부패 억제 항균 필름에 관한 것이다.
- [0012] 일반적으로, 식품을 다루는 산업분야에서 가장 중요한 화두는 해당 식품의 보존 기간을 늘려 오랫동안 신선한 상태를 유지할 수 있는 기술을 개발하는 것이다. 즉 인간이 살아가는데 필수불가결한 식품은 어떤 다른 물품보다도 중요한 것이며 이의 품질을 오랫동안 보존할 수 있는 기술을 개발하는 것이 식품과 관련된 기술분야에서 가장 중요하다고 할 수 있다.
- [0013] 이러한 식품은 여러 가지 요인들, 예컨대 산소, 미생물, 해충 또는 수분에 의해 그 보존 기간이 정해지는데, 식품의 저장성을 향상시키기 위해 종래에는 인공합성 첨가물인 방부제를 식품에 직접 또는 간접적으로 투입하여 사용하였지만, 이러한 방부제는 인체에 유해한 물질이므로 사용자의 건강에 악영향을 미칠 수 밖에 없고 또한 식품 고유의 맛과 향에도 좋지 않은 영향을 끼치므로 현재는 방부제를 대신할 수 있는 식품 포장용 필름이나 방법이 개발되고 있다.

- [0014] 이와 관련하여, 한국 특허공개공보 제 1999-0079669호에서는 폴리에스테르필름의 중심층과 향균조성물의 표면층으로 구성된 향균폴리에스테르 필름을 제시하고 있는데, 이는 표면층의 입자와 도포막에 의해 필름의 투명성과 향균성 저하를 일으킨다.
- [0015] 이러한 식품 포장용 필름에는 황토, 맥반석, 흑운모, 백옥, 청옥, 제올라이트, 나트륨(Na) 이온을 은으로 치환 합성시킨 제올라이트(Zeolite), 은나노, 실리카, 또는 이마잘릴(Imazalil) 등 많은 향균성을 가진 물질을 폴리에틸렌필름의 소재에 첨가하여 과일, 채소, 치즈의 포장에서 곰팡이균의 생육억제 효과를 얻는 포장용 필름 및 향균제인 벤노밀(Benomyl), 니신(Nisin), 유기산인 프로피오네이트(Propionate), 벤조에이트(Benzoate), 솔비트(Sorbate), 와사비 추출물, 키토산 등을 포장재료에 혼합한 포장용 필름 등이 있다.
- [0016] 종래기술의 예로, 한국 특허공개공보 제 1999-0031265호는 '맥반석을 함유한 합성수지제품 및 그 제조방법'에 관한 것으로, 맥반석, 각섬석, 견운모, 흑운모, 녹옥, 백옥, 청옥 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합 광물을 플라스틱 제품에 혼합하여 제조함으로써 일반 플라스틱 제품에 비하여 다소 향상된 식품 보존 능력을 나타내기는 하였으나, 그 효능이 미비하였고, 또한 한국 특허공개공보 제2000-0032538호는 '향균성 바이오세라믹 포장 필름에 관한 것으로, 폴리에틸렌에 산화철, 산화망간, 제올라이트, 세라믹제 분말, 파라핀, 테레핀 수지, 실리콘오일 등을 혼합하여 바이오세라믹 포장 필름을 제조하였으나, 이 역시 다소 향상된 식품의 보존 능력을 나타내기는 하였으나, 그 효능이 미비하였다.
- [0017] 자몽종자(grapefruit seed)는 아열대 나무인 운향과(Rutaceae)에 속하는 자몽나무(citrus tree, *Citrus paradisi*)의 종자로서, 그 추출물은 GSE 또는 citrus seed extract로 지칭되며, 각종 플라보노이드(flavonoids; Drewnowski A, Gomez-Carneors C (2000). "Bitter taste, phytonutrients, and consumer: a review". *Am. J. Clin. Nutr.* 72 (6): 142435. PMID 11101467], 비타민 C (ascorbic acid; ^ Vitamin C), 토코페롤(tocopherols), 시트르산(citric acid) [Armando C, Maythe S, Beatriz NP (December 1997). "Antioxidant activity of grapefruit seed extract on vegetable oils". *Journal of the Science of Food and Agriculture* 77 (4): 4637. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(199808)77:4<463::AID-JSFA62>3.0.CO;2-1] 리모노이드(limonoids) [Braddock RJ, Bryan CR (2001). "Extraction parameters and capillary electrophoresis analysis of limonin glucoside and phlorin in citrus products". *J. Agric. Food Chem.* 49 (12): 59828. doi:10.1021/jf010737n. PMID 11743796] 스테롤(sterols) 및 미네랄(minerals.[Tushiwili LS, Durmishidze SV, Sulaberidze KV (1983). "Sterols of grapefruit, orange, mandarin pulps (*Citrus paradisi*, *Citrus sinensis*, *Citrus unshiu*)". *Chem. Nat. Comp.* 18: 4457.]을 함유한 것으로 알려져 있으며, 식품첨가제 또는 화장품 첨가제로 사용되어 왔다.
- [0018] 생강은 다년생 초본인 생강과(Zingiberaceae)에 속하고 열대아시아 원산인 생강(*Zinger officinale* Rosc)의 근경을 지칭하며, 징기베롤(zingiberol), 징기베렌(zingiberene), 펠란드렌(phellandrene), 캄펜(camphene), 진저롤(gingerol) 등의 성분이 알려져 있으며, 소화약분비작용 등의 효능이 알려진 바 있다(정보섭 등, 도해향약대사전, 영림사, p260-261, 1998년).
- [0019] 황백은 낙엽교목인 운향과(Rutaceae)에 속하고 전국에 분포하는 황백나무(*Phellodendron amurense* RUPR) 및 동속식물의 수피를 지칭하며, 베르베린(berberine), 자트로리진(jatrorrhizine), 매그노플로린 (magnoflorine), 펠로덴드린(phellodendrine), 오바쿠논(obacunone), 오바쿠락톤(obaculactone) 등의 성분이 알려져 있으며, 이뇨작용 및 건위작용 등의 효능이 알려진 바 있다(정보섭 등, 도해향약대사전, 영림사, p790-791, 1998년).
- [0020] 그러나, 상기 문헌의 어디에도 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 생약 조합 추출물을 향균성 첨가제로 첨가한 식품포장용 합성 수지로 제조됨을 특징으로 하는 신선도 유지 및 세균성 부패 억제용 식품포장용 향균 필름 및 이의 제조방법에 대한 어떠한 내용도 교시되거나 개시된 바는 없다.
- [0021] 이에, 본 발명자는 신규한 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 생약 추출물을 함유하는 식품포장용 향균 필름 및 이의 제조방법을 발견하고 상기 제조방법으로 제조한 식품포장용 향균 필름은 향균시험 및 관능검사법을 통하여, 식품의 신선도를 오랫동안 유지할 수 있고, 세균성 부패를 억제할 수 있는 우수한 향균 특성을 나타냄을 확인하여 종래기술상의 문제점을 해결한 식품포장용 향균 필름을 제공함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 식품의 미생물 증식 억제효과가 우수하고 부패의 진행정도를 매우 느리게 진행시킴으로써 식품의 신선도를 오랫동안 유지할 수 있고, 세균성 부패를 억제할 수 있는 우수한 식품포장용 항균 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 신선도 유지 및 세균성 부패 억제 항균 필름을 제공하고자 하는 것이다.
- [0023] 따라서, 본 발명은 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한 식품포장용 합성 수지로 제조됨을 특징으로 하는 신선도 유지 및 세균성 부패 억제용 식품포장용 항균 필름을 제공한다.
- [0024] 본원에서 정의되는 생약 추출물은 바람직하게는, 자몽종자, 생강 및 황백의 조합, 보다 바람직하게는, 자몽종자, 생강 및 황백의 중량 혼합비(w/w)가 0.01-100 : 0.01-1 : 1-100 중량부, 보다 더 바람직하게는 0.1-50 : 0.1-1 : 1-50 중량부 (w/w), 보다 더 바람직하게는 1-30 : 1 : 1-30 중량부 (w/w)로 배합된 배합물을 포함하는 것임을 특징으로 한다.
- [0025] 본원에서 정의되는 추출물은 물, C₁ 내지 C₄의 저급 알코올 또는 이들의 혼합용매로, 바람직하게는 물 또는 물 및 에탄올 혼합용매, 보다 바람직하게는 물 및 에탄올 혼합용매에 가용한 추출물, 보다 구체적으로는, 분쇄하여 건조된 생약재료인 자몽종자, 생강 및 황백을 각각 세척하여, 상기 시료의 1 내지 20배 (w/v) 중량, 바람직하게는 1 내지 10배 (w/v) 중량의 물, 메탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합용매, 바람직하게는 물 및 에탄올 혼합용매로 50 내지 120℃, 바람직하게는 약 80-100℃에서 1시간 내지 5시간, 바람직하게는 2시간 내지 4시간 동안 열수 추출법, 냉침 추출법 또는 초음파 추출법, 바람직하게는 열수 추출법을 수행하는 제 1단계; 상기 단계에서 얻은 추출액을 여과지로 여과하여 여과물을 수득하는 제 2단계; 상기 여과물을 동결건조, 상온건조 또는 열풍건조, 바람직하게는 동결건조를 수행하여 건조상태의 개개 단일 생약 추출물을 각각 수득하는 제 3단계; 상기 건조 상태의 개개 단일 생약 추출물을 자몽종자, 생강 및 황백의 배합비가, 0.01-100 : 0.01-1 : 1-100 중량부, 보다 바람직하게는 0.1-50 : 0.1-1 : 1-50 중량부 (w/w), 보다 더 바람직하게는 1-30 : 1 : 1-30 중량부로 배합하는 제 4단계 공정을 통하여 본 발명의 혼합 생약 추출물을 제조가능하다.
- [0026] 상기한 자몽종자, 생강 및 황백 등의 생약 추출물은 강력한 항균활성을 나타내는 항균성 첨가제로서, 식품포장용 합성수지 100 중량% 대비 0.01 내지 20.0 중량%, 바람직하게는, 0.1 내지 10.0 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 5.0 중량%로 첨가함을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에서 사용 가능한 합성수지의 함량이 99.9 중량%를 초과하거나 항균성 첨가제의 함량이 0.01 중량% 미만 이 될 경우에는 합성수지의 함량에 비해 상대적으로 항균성 첨가제의 함량이 적기 때문에 식품 포장용 필름의 항균력이 저하되며, 합성수지의 함량이 80.0 중량% 미만이거나 항균성 첨가제의 함량이 20.0 중량%를 초과할 경우에는 식품 포장용 필름의 항균력은 향상되나 항균성 첨가제의 함량 증가에 따라 합성수지의 사슬간의 결합력이 낮아지기 때문에 최종 성형된 식품 포장용 필름의 연신력이 부족하여 기계적 물성인 인장강도가 저하될 뿐만 아니라 경제성도 떨어지는 문제점이 발생하게 된다.
- [0028] 본원에서 정의되는 식품포장용 합성수지로는 이에 제한되는 않으나, 폴리에틸렌(PE; polyethylene), 폴리프로필렌(PP; polypropylene), 폴리아미드(PA; polyamide), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리염화비닐(PVC; polyvinylchloride), 폴리 염화 비닐리덴(PVDC; polyvinylidene chloride) 수지, 폴리우레탄 수지 (polyurethane), 아크릴계 폴리머 수지(acrylic polymer), 폴리스틸렌(PS; polystyrene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate), 및 에틸렌비닐아세테이트 (EVAL; ethylene vinyl acetate)계열 합성수지로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 합성수지, 바람직하게는, 폴리에틸렌(PE; polyethylene), 폴리프로필렌(PP; polypropylene) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate)계열 합성수지로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 합성수지, 보다 바람직하게는, 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지(Linear low-density polyethylene) 및 저밀도 폴리에틸렌(LPE; polyethylene) 계열 합성수지로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 합성수지, 보다 더 바람직하게는, 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지(Linear low-density polyethylene) 40.0 내지 90.0 중량%, 및 저밀도 폴리에틸렌 수지(LPE; polyethylene) 10.0 내지 60.0 중량%로 혼합된 합성수지 혼합물을 포함함을 특징으로 한다.

- [0029] 본 발명은 식품 포장용 필름 내에 항균성 첨가제 입자가 골고루 분산, 분포될 수 있도록 하기 위한 방법으로 사전에 미리 합성수지 필름의 미세 조각과 항균성 첨가제 건조 분말 입자를 골고루 혼합시켜 제조함이 바람직하다.
- [0030] 상기와 같이, 사전에 제조된 1차 혼합 원료를 이용하여 합성수지와 일정 비율 혼합시켜 일반적인 필름의 제조방법에 따라 압출하여 식품 포장용 필름을 제조하기 때문에 생약 추출물 입자가 골고루 분산, 분포된 식품포장용 필름의 공업적 양산이 가능할 뿐만 아니라 연신력 및 인장강도가 우수한 필름을 그대로 유지시킬 수 있는 것이 특징이다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 상기 합성 수지에는 공지의 첨가제들, 예를 들면 내열 안정제, 산화 방지제, 광안정제, 조색제, 나연제, 안료, 염료, 경화제, 중축합촉매, 분산제, 정전인가제, 결정화촉진제, 기백제, 블라킹 방지제 등을 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 첨가해도 무방하다.
- [0032] 또한 상기와 같은 본 발명의 조성물에 사용되는 합성수지의 분자량은 1,000 내지 100,000g/mol이고, 바람직하게는 5,000 내지 50,000 g/mol이다. 상기 합성수지의 용점은 보통 150 내지 185℃, 바람직하게는 155 내지 180℃이고, 상기 합성수지의 유리전이온도는 보통 40 내지 120℃, 바람직하게는 50 ~ 90℃이다.
- [0033] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 항균 필름의 기재층인 폴리에틸렌 필름을 제조하기 위하여, 폴리에틸렌 수지를 진공 조건하에서 150℃의 온도로 3시간 건조시키면서 내부의 수분을 제거한다. 건조 완료된 원료를 270℃ ~ 290℃로 가열된 압출기를 통하여 용융/혼합/이송시킨다. 이때 사용하는 압출기로서 바람직한 조건은 압출량의 변동이 작은 것, 혼련, 분산이 양호하고 균일한 압출이 가능한 것, 저온 압출이 가능하고 수지물성을 저하시키지 않는 것, 기포가 혼입되지 않는 것 등을 만족시키는 대량 압출이 가능한 것이 바람직하다. 그리고 압출량이 시간당 1톤이 넘는 경우는 단축 압출기에서는 수지온도의 상승이 커지고, 수지의 열화나 성형성 저하를 일으켜 품질을 저하시키므로 이런 경우에는 탠덤 압출기를 사용한다.
- [0034] 일반적으로 폴리에틸렌필름에서는 용융수지에 정전하를 부여하여 냉각 물에 밀착시키는 정전 피닝법이 사용된다. 폴리에틸렌필름의 제조에는 일반적으로 축차 연신법이 채용되어 종/횡의 순서로 연신이 행해진다. 종연신 공정에서는 원반을 롤군에서 가열해서 주축이 다른 롤 사이에서 종방향으로 연신하고 분자배향을 부여해서 종방향의 기계적 물성을 향상시킨다. 예열부에서는 시트의 열팽창을 흡수하고 슬립을 방지하고 연신부에서는 폭방향 물성의 균일성과 두께의 정밀도를 유지하기 위해 네킹을 억제하여 연신을 행한다.
- [0035] 폴리에틸렌 필름의 종연신 온도는 90 ~ 110 ℃인데, 연신 온도영역에서 크롬도금롤에 점착될 수 있기 때문에 연신부에 적외선 히터를 사용하거나 비점착롤을 사용한다. 또한, 성형속도를 고속화하기 위하여 다단연신법을 채택할 수 있다. 횡연신공정에서는 종연신후의 시트를 클립으로 단부를 파지하여 상하면의 열풍에 의해 시트를 골고루 예열하고 일정한 패턴으로 설정된 클립안내레일에 따라 일정배율로 폭방향으로 연신, 열처리한 후 냉각한다. 가열실은 필름에 닿는 열풍이 균일 가열되고 각질의 독립성을 유지할 수 있는 구조로 되어있다. 횡연신기로부터 나온 필름은 인취되어 양쪽가장자리를 트리밍해서 권취하게 된다. 필름의 광폭화, 생산의 고속화에 동반하여 권취기의 역할은 아주 중요하다. 상기 폴리에틸렌 필름은 접착성 향상을 위해 표면에 코로나 처리가 되고, 기계적 물성의 향상을 위해 이축연신된 필름인 것이 바람직하다.
- [0036] 또한 본 발명은 종래의 식품보관용 합성 수지의 기본 특성을 보유하면서 항균성, 투명성, 이활성을 향상시켜 신선도 유지를 요하는 식품 포장재나 항균성 소재로 사용될 수 있는 상기 식품보관용 항균 필름을 제조하는 제조방법을 제공한다.
- [0037] 구체적으로는, 본 발명은 (1) 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 생약 추출물 분말 시료를 준비하는 제 1단계; (2) 상기 분말 시료를 식품포장용 합성수지 100 중량% 대비 0.01 내지 20.0 중량%, 바람직하게는, 0.1 내지 10.0 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 5.0 중량% 양으로 첨가하고 교반하여 수지 혼합물을 제조하는 제 2단계; (3) 압출성형기의 호퍼(hopper)에 2단계의 혼합물을 투입하고 교반하면서 실린더(cylinder) 및 다이스(dice)를 가열하여 용융시키고 압출시켜 버블형성 튜브 형태의 필름 압출물을 제조하는 제 3단계; (4) 상기 필름 압출물을 냉각칠러로 냉각시키는 제 4단계; (5) 상기 필름 압출물내의 공기를 제거하여

평판형태의 마스터배치 평판필름을 제조하는 제 5단계; (6) 상기 평판필름에 인쇄 또는 건조 작업이 가능하도록 코로나(corona) 처리 또는 플라즈마(plasma) 작업을 수행하여 식품보관용 항균 필름제품을 제조하는 제 6단계를 포함하는 본 발명의 식품보관용 항균 필름제품을 제조하는 제조방법을 제공한다.

- [0038] 상기 제조공정의 제 1단계에서,
- [0039] 항균용 혼합 생약 추출물 분말 시료는 분쇄하여 건조된 생약재료인 자몽종자, 생강 및 황백을 각각 세척하여, 상기 시료의 1 내지 20배 (w/v) 중량, 바람직하게는 1 내지 10배 (w/v) 중량의 물, 메탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합용매, 바람직하게는 물 및 에탄올 혼합용매로 50 내지 120℃, 바람직하게는 약 80-100℃에서 1시간 내지 5시간, 바람직하게는 2시간 내지 4시간 동안 열수 추출법, 냉침 추출법 또는 초음파 추출법, 바람직하게는 열수 추출법을 수행하는 제 1단계; 상기 단계에서 얻은 추출액을 여과지로 여과하여 여과물을 수득하는 제 2단계; 상기 여과물을 동결건조, 상온건조 또는 열풍건조, 바람직하게는 동결건조를 수행하여 건조 상태의 개개 단일 생약 추출물을 각각 수득하는 제 3단계; 상기 건조 상태의 개개 단일 생약 추출물을 단독 또는 자몽종자, 생강 및 황백의 배합비가, 0.01-100 : 0.01-1 : 1-100 중량부, 보다 바람직하게는 0.1-50 : 0.1-1 : 1-50 중량부 (w/w), 보다 더 바람직하게는 1-30 : 1 : 1-30 중량부로 배합하는 제 4단계 공정을 통하여 제조됨을 특징으로 한다.
- [0040] 상기 제조공정의 제 2단계에서,
- [0041] 또한 상기 식품포장용 합성수지에 첨가되어 마스터배치를 구성할 수 있는 첨가제로는 디옥틸 아디페이트(DOA, Dioctyl Adipate) 또는 디옥틸 프탈레이트(DOP, Dioctyl Phthalate) 등의 가소제, 필름으로의 성형을 용이하게 할 수 있는 것으로서 대두유 등의 활제 또는 열에 의한 분해를 방지하는 역할을 하는 것으로서 디-n-옥틸주석비스(이소옥틸티오글리콜산에스테르)와 같은 비스유기주석계 안정제등의 열안정제를 첨가가능하다.
- [0042] 상기 제조공정의 제 3단계에서,
- [0043] 실린더 (cylinder) 및 다이스(dice)는 합성수지의 용점인 보통 150 내지 185℃, 바람직하게는 155 내지 180℃이고, 상기 합성수지의 유리전이온도는 보통 40 내지 120℃, 바람직하게는 50 ~ 90℃로 가열함을 특징으로 한다.
- [0044] 상기 제조공정의 제 4단계에서,
- [0045] 상기 냉각칠러는 가스를 이용한 냉각 칠러, 물을 이용한 수냉칠러, 또는 공기를 이용한 에어칠러, 바람직하게는 공기를 이용한 에어칠러를 사용함을 특징으로 한다.
- [0046] 상기 제조공정의 제 6단계에서,
- [0047] 상기 코로나 처리법은 고주파 전기방전에 의한 표면처리 방식을 의미하고 플라즈마 처리법은 진공 또는 대기압 상태에서 Ar(아르곤) or N2(질소)Gas등을 투입하고 전기방전을 이용한 플라즈마 발생시키는 표면처리법을 의미한다.
- [0048] 상기 제조방법을 제조한 식품포장용 항균 필름은 항균시험 및 관능검사법을 통하여, 종래 항균성 식품필름에 비하여, 식품의 신선도를 보다 오랫동안 유지할 수 있고, 세균성 부패를 억제할 수 있는 보다 우수한 항균 특성을 나타냄을 확인하여 종래기술상의 문제점을 해결한 식품포장용 항균 필름을 제공 가능함을 확인하였다.
- [0049] 따라서 본 발명은 상기 제조방법을 제조된 항균력이 탁월한 식품포장용 항균 필름 제품을 제공한다.
- [0050] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 구체적인 구성에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 권리범위는 이들 실시예의 기재에만 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 자몽종자, 생강 및 황백으로 구성된 균으로부터 선택된 1개 이상의 생약 추출물을 항균성 첨가제로 첨가한 식품포장용 합성 수지로 제조됨을 특징으로 하는 신선도 유지 및 세균성 부패 억제용 식품포장용 항균 필름은 항균시험 및 관능검사법을 통하여, 종래 항균성 식품필름에 비하여, 식품의 신선도를 보다 오랫동안 유지할 수 있고, 세균성 부패를 억제할 수 있는 보다 우수한 항균 특성을 나타냄을 확인하여 종래기술상의 문제점을 해결한 식품포장용 항균 필름을 제공가능하다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 항균 필름을 제조하는 제조과정을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0054] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예, 참고예 및 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0055] **실시예 1. 혼합생약 추출물의 제조에**

[0056] **(1) 자몽종자 추출물의 제조**

[0057] - 건조 상태의 자몽종자 (경동시장, 서울) 3,000g을 파쇄하여 분말화한 후에 95% 에탄올 6 l를 넣고 90분씩 3회 초음파 추출한 후, 여과하고 감압 조건하에서 농축하였다. 농축된 여과물은 감압 조건하에서 냉동 건조기 (ScanVac, Labogene)로 동결 건조하여 139.4g (4.6%)의 자몽종자 추출물 분말(이하, GSE라 함)을 수득하였다.

[0058] **(2) 생강 추출물의 제조**

[0059] - 건조된 생강(경동시장, 서울) 2Kg에 95% 에탄올 5 l를 넣고 90분씩 2회 초음파 추출한 후, 여과하고 감압 조건하에서 농축하였다. 농축된 여과물은 감압 조건하에서 냉동 건조기 (ScanVac, Labogene)로 동결 건조하여 150g (7.5%)의 추출물 분말(이하, ZOE라 함)을 수득하였다

[0060] **(3) 황백추출물의 제조**

[0061] - 건조된 황백(경동시장, 서울) 1Kg에 95% 에탄올 5 l를 넣고 90분씩 2회 초음파 추출한 후, 여과하고 감압 조건하에서 농축하였다. 농축된 여과물은 감압 조건하에서 냉동 건조기 (ScanVac, Labogene)로 동결 건조하여 35.0g (3.5%)의 추출물 분말(이하, PAE라 함)을 수득하였다

[0062] **(4) 혼합생약 추출물의 제조에 1**

[0063] - 상기 단계에서 얻은 건조 상태의 자몽종자, 생강 및 황백 추출물 10mg을 각각 칭량하여 혼합기(Vortex genie-2, scientific industries, USA)로 혼합하여 혼합생약 추출물을 얻어(이하, "bnkb1이라 함) 이를 다음 단계에 항균용 첨가제로 사용하였다.

[0064] **(5) 혼합생약 추출물의 제조에 2**

[0065] - 상기 단계에서 얻은 건조 상태의 자몽종자 10mg, 생강 20mg 및 황백 추출물 10mg을 각각 칭량하여 혼합기 (Vortex genie-2, scientific industries, USA)로 혼합하여 혼합생약 추출물을 얻어(이하, "bnkb2이라 함)

이를 다음 단계에 향균용 첨가제로 사용하였다.

[0066] 실시예 2-8. 향균용 필름 제조(도 1)

[0067] (1) 원료 투입 및 용융단계

[0068] 본 발명에 따른 향균용 향균필름을 하기 표 1에 개시된 같은 단독 또는 다양한 배합비의 혼합 생약추출물 및 다양한 합성 수지를 고속 분체 혼합기(HKSM-600, 한국분체시스템)를 사용하여 상온에서 교반속도 2,000rpm으로 10분간 교반하면서 혼합시킨 후 혼합된 조성물을 압출성형기(HSE 45, 한국이엠, 길이 2.8m, 직경 10cm의 단축 스크류를 장착한 다이홀 직경 2mm) 호퍼에 투입하고 실린더 및 다이스를 150 ± 5℃로 가열하여 용융시키고 압출하여 버블형태의 튜브형태의 압출물을 얻었다.

표 1

[0069] 단독 또는 다양한 배합비의 생약추출물 및 다양한 합성 수지*

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
합성수지 (100%)	PE계열수지 혼합물 (LLDPE:70%+LDPE:30%)	PE계열수지 혼합물 (LLDPE:50%+LDPE:50%)	PP계열수지 (중량)	PET계열수지 (중량)	PE계열수지 혼합물 (LLDPE:70%+LDPE:30%)	PP계열수지 (중량)	PET계열수지 (중량)
첨가제	bnkb1 (1%)	bnkb2 (2%)	bnkb1 (5%)	bnkb2 (2%)	GSE (2%)	ZOE (2%)	PAE (2%)
*PE; (polyethylene), PP; (polypropylene), PET; (polyethylene terephthalate); LLDPE: Linear low-density polyethylene, LDPE; low-density polyethylene							

[0070] (2) 냉각 및 평판 형성 단계

[0071] 상기 단계의 압출물을 냉각칠러(CHL-003, 부성냉동산업)로 냉각한 다음에 절단하여 폴리에틸렌 마스터배치를 제조한 후에, 상기 튜브형태의 제품은 롤러에 의한 압착에 의해 공기가 제거되면서 평판필름을 완성하였다.

[0072] (3) 코로나 처리 및 제품가공 단계

[0073] 상기 단계의 평판필름에 인쇄 또는 건조 작업이 가능하도록 코로나 장치(AGF-010, 다인씨엔티)로 코로나 작업을 수행한 후에 이후 권취 및 절단 작업을 통하여 최종 제품으로 가공하였다.

[0074] 비교예 1. 비교용 필름 (1) 제조

[0075] 상기 실시예 2-8에 개시된 필름제조시, 실시예 2-8에 개시된 필름 제조법과 동일한 공정을 수행하여 표 1에 기재된 첨가제가 없이 PE계열수지 혼합물 (LLDPE: 70%+LDPE: 30%)로 구성된 PE(polyethylene)계열 비교용 필름 (1)을 제조하여 하기 실험예에 비교용으로 사용하였다.

[0076] 비교예 2. 비교용 필름 (2) 제조

[0077] 상기 실시예 2-8에 개시된 필름제조시, 실시예 2-8에 개시된 필름 제조법과 동일한 공정을 수행하여 표 1에 기재된 첨가제가 없이 PP (polypropylene) 계열 비교용 필름 (2)을 제조하여 하기 실험예에 비교용으로 사용하였다.

[0078] 비교예 3. 비교용 필름 (3) 제조

[0079] 상기 실시예 2-8에 개시된 필름제조시, 실시예 2-8에 개시된 필름 제조법과 동일한 공정을 수행하여 표 1에 기재된 첨가제가 없이 PET; (polyethylene terephthalate)으로 구성된 비교용 필름 (3)을 제조하여 하기 실험예

에 비교용으로 사용하였다.

[0080] **실험예 1. 항균 실험**

[0081] 상기 실시예에 따른 항균 필름을 사용하여 다음과 같은 문헌에 기재된 방법에 따라 측정하였다(Bae JH, Korean J. Nutr., 36, 147-153)

[0082] 1-1. 균배양

[0083] *Propionibacterium acnes*의 배양을 위한 액체배지로는 gifu anaerobic medium (GAM)을 사용 하였으며, *Escherichia coli* 및 *Staphylococcus epidermidis*의 액체배지로는 nutrient broth(NB)를 사용하였고, *Staphylococcus aureus*의 액체배지로는 tryptic soy broth(TSB)를 사용하였다. 고체배지는 상기 액체배지에 agar를 첨가하여 본 실험에 사용하였다. *Propionibacterium acnes*균은 CO₂ incubater에 그 외 균주는 BOD incubator에서 37°C로 배양하였다.

[0084] 1-2. 생육 저해환 (Clear zone) 측정

[0085] 항균력 측정은 paper disc법⁸⁾을 이용하여 측정하였다. 즉, 평판 배지에 배양된 각 균주를 1 백금이 취해서 액체 배지 10mL에서 18~24시간 배양하여 활성화시킨 후 다시 액체 배지 10mL에 균액을 0.1mL 접종하여 3~6시간 본 배양한 후 평판배지 1개당 균수가 약 1×10⁷ cells이 되게 접종하여 멸균 면봉으로 균일하게 도말하였다. 멸균된 filter paper disc (8mm, Tokyo, Japan)를 고체 평판배지에 올려놓은 다음 0.05mL/disc가 되도록 시료를 농도 별로 흡수시켜 37°C에서 18~24시간 배양하여 disc 주위의 clear zone (mm)의 직경을 측정하였다.

[0086] 비교예 1 내지 3의 비교용 필름은 비교적 낮은 항균활성을 나타내는데 반하여, 실시예 2 내지 8의 항균용 식품 필름들은 *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* 및 *Staphylococcus epidermidis*에 대한 clear zone 형성을 관찰한 결과 표 2과 같이 강력한 항균활성을 나타내는 것으로 조사되었다.

표 2

Antimicrobial activity on several microorganisms

Strains	Clear Zone on Plate (mm) ¹⁾									
	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
<i>Propioni bacterium acnes</i> KCTC 3314	5	5	4	3	2	2	2	1	1	1
<i>Escherichia coli</i> KCTC 1039	12	11	16	9	9	10	9	7	5	6
<i>Staphylococcus epidermidis</i> KCTC 1917	12	13	18	12	10	10	11	6	8	8
<i>Staphylococcus aureus</i> KCTC 1621	13	16	17	13	9	12	12	7	10	9

1) Diameter
 2) 실시예 2 : PE계열수지 혼합물(LLDPE: 70% + LDPE: 30%) + bnkb1(1%)
 3) 실시예 3 : PE계열수지 혼합물(LLDPE: 50% + LDPE: 50%) + bnkb2(2%)
 4) 실시예 4 : PP계열수지 + bnkb1(5%)
 5) 실시예 5 : PET계열수지 + bnkb2(2%)

[0088] **실험예 2. 식품보존성 실험 (어류식품)**

[0089] 본 실험예 2은 상기 실시예에 따른 필름을 사용하여 식품의 저장수명 연장 효과를 확인하기 위한 것이다. 이를 위해 고등어 필렛(Fillet)을 대상으로 하여 저장 중 미생물 증식에 미치는 영향을 조사하였다. 선도가 양호한

고등어 필렛을 상기 실시예 2 내지 8에 따른 필름으로 밀착하여 포장한 후 10℃에서 저장하면서 시간에 따른 미생물의 증식패턴을 조사하였다. 최초 미생물의 수는 $1.3 \times E2/g$ 이었다. 여기서 "E2"는 " 10^2 "을 나타낸다.

표 3

	5일	10일	15일	20일
실시예 2	$3.7 \times E2/g$	$0.7 \times E3/g$	$4.2 \times E5/g$	$4.3 \times E7/g$
실시예 3	$4.3 \times E2/g$	$2.8 \times E3/g$	$0.8 \times E5/g$	$2.6 \times E7/g$
실시예 4	$3.8 \times E2/g$	$1.6 \times E3/g$	$3.5 \times E5/g$	$4.3 \times E7/g$
실시예 5	$4.6 \times E2/g$	$2.2 \times E3/g$	$0.2 \times E5/g$	$9.2 \times E7/g$
실시예 6	$5.7 \times E2/g$	$4.3 \times E4/g$	$6.2 \times E6/g$	$1.3 \times E9/g$
실시예 7	$8.8 \times E2/g$	$5.2 \times E4/g$	$3.5 \times E6/g$	$8.8 \times E8/g$
실시예 8	$9.2 \times E2/g$	$6.3 \times E4/g$	$3.1 \times E6/g$	$0.3 \times E9/g$
비교예 1	$2.2 \times E3/g$	$1.3 \times E6/g$	$6.5 \times E8/g$	$8.3 \times E13/g$
비교예 2	$1.3 \times E3/g$	$4.2 \times E6/g$	$3.5 \times E8/g$	$4.1 \times E13/g$
비교예 3	$2.4 \times E3/g$	$3.9 \times E5/g$	$1.1 \times E8/g$	$7.3 \times E10/g$

상기 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 식품포장용 항균 필름으로 포장한 시료의 경우 저장 15일 후에 미생물 수가 $0.2 \times E5/g \sim 4.2 \times E5/g$ 에 도달하게 되어 식용에 적합한 수준으로 확인되어, 본 발명에 따른 식품포장용 항균 필름은 비교예에 의한 일반 PE, PP, PET필름만 사용한 필름에 비해 매우 우수한 미생물 증식 억제 효과를 나타냄을 알 수 있다.

실험예 3. 식품보존성 실험 (과일식품)

본 실험예 3는 시중에 판매되고 있는 방울 토마토를 상기 실시예들과 비교예들에 따른 필름으로 포장한 후 20℃와 30℃의 항온조에 5일, 7일 및 10일 동안 보관한 다음, 방울 토마토의 부패 정도를 육안으로 관찰하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 하기 표 4에서의 기호는 부패 정도를 육안으로 확인하여 "○"은 양호한 상태, "△"은 약간 부패된 상태, "X"는 "부패된 상태"를 의미한다.

표 4

	5일		7일		10일	
	20℃	30℃	20℃	30℃	20℃	30℃
실시예 2	○	○	○	○	○	△
실시예 3	○	○	○	○	○	△
실시예 4	○	○	○	○	○	△
실시예 5	○	○	○	○	○	△
실시예 6	○	○	○	○	△	△
실시예 7	○	○	○	△	△	△
실시예 8	○	○	○	△	△	△
비교예 1	△	X	X	X	X	X
비교예 2	△	△	X	X	X	X
비교예 3	△	X	X	X	X	X

상기 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 식품포장용 항균 필름으로 포장하여 20℃의 항온조에 약 7일 동안 보관한 방울 토마토의 경우 약 7일이 경과하여도 신선도가 그대로 유지되고 있고 10일이 경과했을 때 약간 부패한 것을 알 수 있고, 30℃의 항온조에 약 5일 동안 보관한 방울 토마토의 경우 약 5일이 경과하여도 신선도가 그대로 유지되고 있고 약 7일이 경과했을 때 약간 부패한 것을 알 수 있으나, 비교예에 의한 첨가제없이 사용한 일반 필름으로 사용한 필름들의 경우 20℃와 30℃의 항온조에 5일 만에 부패가 많이 진행됨을 확인할 수 있다.

따라서 상기 표 2 내지 4에서의 결과에서와 같이, 본 발명에 따른 식품포장용 항균 필름은 식품의 미생물 증식 억제효과가 우수하고 부패의 진행정도를 매우 느리게 진행시킴으로써 식품의 신선도를 오랫동안 유지할 수 있고, 세균성 부패를 억제할 수 있는 우수한 효과를 가지게 됨을 알 수 있다.

도면

도면1

