(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월24일
(11) 등록번호 10-1821657
(24) 등록일자 2018년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/04 (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 67/04 (2013.01)
C08J 3/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0155282
(22) 출원일자 2016년11월21일
심사청구일자 2016년11월21일
(56) 선행기술조사문헌
Jong-Whan Rhim외 2인, Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films, LWT-Food Science and Technology, 2009.03., pp 612-617*
KR1020000020504 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
김승환
경상북도 구미시 박정희로 511, 13동 401호 (송정동, 우방타운)
(74) 대리인
특허법인아주

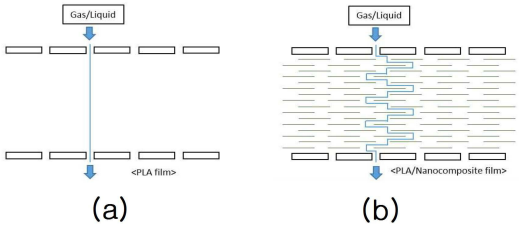
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **가식성 필름 포장재 제조방법 및 이에 의해 제조된 가식성 필름 포장재**

(57) 요 약

본 발명은 가식성 필름 포장재 제조방법 및 이에 의해 제조된 가식성 필름 포장재에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 가식성 필름 포장재 제조방법은 폴리유산 수지(polylactic acid) 및 나노클레이(nanoclay)를 초음파 분산하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 성형하는 단계;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 3/346 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리유산 수지(polylactic acid) 및 나노클레이(nanoclay)를 초음파 분산하여, 폴리유산 수지, 나노클레이, 용매 및 미강 분말을 포함하는 분산액을 제조하고; 그리고

상기 분산액을 성형하는 단계;를 포함하며,

상기 폴리유산 수지 및 나노클레이는 1:0.005~1:0.1 중량비로 포함되며,

상기 분산액은 용매 100 중량부, 폴리유산 수지 3~6 중량부, 나노클레이 0.01~0.05 중량부 및 미강 분말 0.01~0.5 중량부를 포함하고,

상기 성형은 상기 분산액을 금형에 주입하고 10^{-1}bar~10^{-3}bar의 압력에서 5~15시간 동안 감압하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가식성 필름 포장재 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노클레이는 몬모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 카올리나이트(kalinite), 넌트로나이트(nontronite), 및 할로이사이트(halloysite) 중에서 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 가식성 필름 포장재 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 용매는 메탄올(methanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디에틸에테르(diethyl ether) 및 클로로포름(chloroform) 중에서 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 가식성 필름 포장재 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 초음파 분산은 상기 폴리유산 수지(polylactic acid) 및 나노클레이(nanoclay)에 15kHz~50kHz의 초음파를 1분 내지 10분 동안 인가하여 분산하는 것을 특징으로 하는 가식성 필름 포장재 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항, 제3항 내지 제5항중 어느 한 항의 가식성 필름 포장재 제조방법에 의해 제조된 가식성 필름 포장재.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 포장재는 가식성 필름의 포장재로 사용되는 것을 특징으로 하는 가식성 필름 포장재.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 포장재는 ASTM D3039-00에 의해 측정한 영모듈러스가 2000 MPa 이상, ASTM D3039-00에 의해 측정한 인장강도가 40 MPa 이상이고, 용융점(Tm)이 100℃ 이상인 가식성 필름 포장재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가식성 필름 포장재 제조방법 및 이에 의해 제조된 가식성 필름 포장재에 관한 것이다. 보다 상세하게는 가식성 필름의 포장재 용도로 사용될 수 있는 가식성 필름 포장재 제조방법 및 이에 의해 제조된 가식성 필름 포장재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 플라스틱(plastic)은 석유를 이용하여 제조되는 고분자 화합물을 가르킨다. 플라스틱은 열과 압력을 가하여 성형할 수 있으며, 열을 가하였을 때 재가공이 가능한지에 따라 열가소성 수지와 열경화성 수지로 나눌 수 있다. 이러한 플라스틱은 우수한 물성, 사용의 편리성, 높은 가격경쟁력, 편리한 가공성 및 우수한 생산성 등 많은 장점을 가지고 있어 다양한 분야에 활용되고 있다. 그러나, 최근 중국 및 인도 등의 급격한 경제성장으로 인하여, 석유 자원의 사용량이 매년 크게 증가하고 있어, 석유 자원의 고갈 문제가 심화되고 있다.

[0004] 한편, 플라스틱 제품은 여러 환경오염 발생의 원인이 되고 있다. 예를 들면, 플라스틱 제조시 사용되는 디이소시아네이트(TDI)의 경우, 인체 노출시 상당히 위험한 물질로 알려져 있다. 또한 플라스틱 제품은 토양매립(landfill), 소각(incineration) 및 해양투기(ocean dumping)와 같은 방법으로 폐기하게 되는데, 토양매립의 경우 플라스틱은 토양 미생물에 의해 분해가 되지 않기 때문에 토양오염을 유발하게 되며, 플라스틱 소각 시에는 이산화탄소와 환경호르몬인 다이옥신 같은 유독가스를 배출하기 때문에 오존층 파괴 및 대기오염과 같은 심각한 환경오염을 야기하게 된다. 또한 플라스틱의 해양 투기는 바닷물을 오염시킬 뿐 아니라 바닷속 생물들을 위해하는 문제점이 있다.

[0005] 이러한 플라스틱으로 인한 환경오염에 대처하기 위해, 세계 각국에서는 플라스틱 폐기물 규제를 강화하고 있으며, 우리나라는 1992년 런던협약(London Dumping Convention)에 가입함으로서 통해 폐기물들의 해양투기 및 해양소각 방지의무를 가지게 되었다. 또한 석유를 이용한 플라스틱을 대체하기 위해, 토양이나 수중 미생물에 의해 최종적으로 물과 이산화탄소 또는 물과 메탄 가스로 분해되는 생분해성 플라스틱 또는 복합체의 개발에 대한 연구가 최근 크게 증가하고 있다.

[0006] 식물성 원료를 이용한 생분해성 고분자는 주원료가 매년 생산되기 때문에 지속가능하고(sustainable), 가격이 저렴하며, 일부 생분해성 고분자의 경우 물성이 우수하여 기존의 플라스틱을 대체할 수 있는 소재로 많은 관심을 가지고 있다. 생분해성 고분자의 한 종류인 폴리유산 수지(poly(lactic acid), PLA)은 옥수수, 사탕수수 등의 식물을 발효시켜 생성된 젖산(lactic acid)을 주원료로 하며, 상기 유산의 중축합 혹은 락티드의 개환 중합으로 합성될 수 있는 지방족 폴리에스테르(aliphatic polyesther) 계열 열가소성 수지이다. 이러한 폴리유산 수지는 성형성이 우수하여 여러 가지 용도로 사용할 수 있으나, 기존 합성 플라스틱에 비해 열적으로 불안정하고 물리적 특성이 약한 문제점이 있었다.

[0007] 본 발명과 관련한 배경기술은 대한민국 공개특허공보 제2011-0067477호(2011.06.22. 공개, 발명의 명칭: 친환경 생분해성 플라스틱 제조용 중합체 조성물)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 투명성이 우수하며, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 가식성 필름 포장재 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 보관성, 성형성, 배리어성이 우수한 가식성 필름 포장재 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 경제성 및 친환경성이 우수한 가식성 필름 포장재 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 가식성 필름 포장재 제조방법에 의해 제조된 가식성 필름 포장재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 하나의 관점은 가식성 필름 포장재 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 가식성 필름 포장재 제조방법은 폴리유산 수지(polylactic acid) 및 나노클레이(nanoclay)를 초음파 분산하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 성형하는 단계;를 포함한다.

[0015] 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지 및 나노클레이는 1:0.005~1:0.1 중량비로 포함될 수 있다.

[0016] 한 구체예에서 상기 나노클레이는 몬모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 카올리나이트(kalinite), 넌트로나이트(nontronite), 및 할로이사이트(halloysite) 중에서 하나 이상 포함할 수 있다.

[0017] 한 구체예에서 상기 분산액은 용매를 더 포함하며, 상기 용매는 메탄올(methanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디에틸에테르(diethyl ether) 및 클로로포름(chloroform) 중에서 하나 이상 포함할 수 있다.

[0018] 한 구체예에서 상기 분산액의 고형분 함량은 0.01%~5% 일 수 있다.

[0019] 한 구체예에서 상기 초음파 분산은 상기 폴리유산 수지(polylactic acid) 및 나노클레이(nanoclay)에 1KHz~50KHz의 초음파를 1분 내지 10분 동안 인가하여 분산하는 것일 수 있다.

[0020] 한 구체예에서 상기 성형은 상기 분산액을 금형에 주입하고 10^{-1}bar~10^{-3}bar의 압력에서 5~15시간 동안 감압하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0021] 한 구체예에서 상기 분산액 제조시, 미강 분말을 더 투입할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 관점은 상기 가식성 필름 포장재 제조방법에 의해 제조된 가식성 필름 포장재에 관한 것이다.

[0023] 한 구체예에서 상기 포장재는 가식성 필름의 포장재로 사용될 수 있다.

[0024] 한 구체예에서 상기 포장재는 ASTM D3039-00에 의해 측정한 영모듈러스가 2000 MPa 이상, ASTM D3039-00에 의해 측정한 인장강도가 40 MPa 이상이고, 용융점(Tm)이 100℃ 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 가식성 필름 포장재 제조방법에 의해 제조된 가식성 필름 포장재는 투명성, 내열성이 우수하며, 연신율 및 인장강도 등의 기계적 강도가 우수하고, 성형성이 우수하며, 대량 생산이 용이하여 경제성이 우수하고, 생분해성을 확보하여 친환경성이 우수하고, 수분 및 가스를 차단하는 배리어(barrier)성이 우수하여, 가식성(edible) 필름, 식품 및 비타민제 등의 포장재 용도로 적합할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1(a)는 폴리유산 수지를 적용하여 제조된 가식성 필름 포장재의 단면을 나타낸 것이며, 도 1(b)는 폴리유산 수지 및 나노클레이를 적용하여 제조된 가식성 필름 포장재의 단면을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 시편의 중심부와, 인장시험시 끊어진 부분을 나타낸 광학 현미경 사진이다.

도 3은 실시예 시편의 시차열량분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 시편의 열중량분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0030] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0031] 본 발명의 하나의 관점은 가식성 필름 포장재 제조방법에 관한 것이다.

[0033] **가식성 필름 포장재 제조방법**

[0034] 상기 가식성 필름 포장재 제조방법은 폴리유산 수지(polylactic acid) 및 나노클레이(nanoclay)를 초음파 분산하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 성형하는 단계;를 포함한다.

[0036] **(a) 분산액 제조단계**

[0037] 상기 단계는 폴리유산 수지(polylactic acid), 나노클레이(nanoclay)를 초음파 분산하여 분산액을 제조하는 단계이다.

[0039] **폴리유산 수지**

[0040] 상기 폴리유산 수지는 생분해성을 가지면서, 투명성이 우수하고, 강도 및 내충격성이 우수하다. 본 발명에서 상기 폴리유산 수지는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지는 L-유산 및 D-유산 단량체로부터 제조될 수 있다. 다른 구체예에서 상기 폴리유산 수지는 상기 L-유산 및 D-유산 단량체 이외의 단량체를 더 포함할 수 있다. 예를 들면 글리콜산, 3-하이드록시-3,3-디메틸부티르산, 4-하이드록시부티르산, 2-하이드록시-n-부티르산, 2-하이드록시-3,3-디메틸부티르산, 2-하이드록시-3-메틸부티르산, 2-메틸 유산, 2-하이드록시카프로산 등의 2관능 지방족 하이드록시카르본산, 및 카프로락톤, 부티로락톤 및 발레로락톤 등의 락톤계 단량체 중에서 하나 이상의 단량체를 더 포함할 수 있다. 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지는 L-유산 20~95 중량% 및 D-유산 5~80 중량%로 이루어질 수 있다. 상기 범위에서 내가수분해성 및 내충격성이 우수할 수 있다.

[0041] 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지의 중량평균분자량은 8000g/mol~300000g/mol 일 수 있다. 상기 범위에서 본 발명의 성형성과 열안정성, 투명성 및 기계적 강도가 우수할 수 있다.

[0043] **나노클레이**

[0044] 상기 나노클레이는 상기 가식성 필름 포장재의 내열성, 난연성, 결합력 및 신장특성을 향상시키고, 폴리유산 수지 만으로 확보하기 어려운 배리어성을 확보하는 목적으로 포함된다. 상기 나노클레이는 나노미터 스케일의 실리케이트(silicate) 층상 구조를 가지는 것을 사용할 수 있다. 구체예에서 상기 나노클레이의 층 사이로 폴리유산 수지를 침투시킴으로써, 상기 층의 박리를 유발시켜 나노 스케일의 판상 실리케이트를 상기 폴리유산 수지 메트릭스에 분산시켜, 본 발명의 기계적 특성 및 가스/수분 차단성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0045] 도 1(a)는 폴리유산 수지를 적용하여 제조된 가식성 필름 포장재의 단면을 나타낸 것이며, 도 1(b)는 폴리유산 수지 및 나노클레이를 적용하여 제조된 가식성 필름 포장재의 단면을 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 가식성 필름 포장재 제조시 나노클레이가 상기 폴리유산 수지 매트릭스에 분산되어, 수분 및 가스의 이동경로가 복잡해져, 수분 및 가스에 대한 배리어성을 확보할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0046] 한 구체예에서 상기 나노클레이는 몬모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 카올리나이트(kalinite), 넌트로나이트(nontronite), 및 할로이사이트(halloysite) 중에서 하나 이상 포함할 수 있다.

[0047] 한 구체예에서 상기 나노클레이는 평면 형태일 수 있다.

[0048] 한 구체예에서 상기 나노클레이의 평균입경은, 1nm~500nm일 수 있다.

[0049] 한 구체예에서 상기 나노클레이는 유기화제로 표면 개질된 것을 사용할 수 있다. 지방족 아민 또는 지방족 암모

늄을 포함할 수 있다. 상기 유기화제의 구체예로는 옥타데실아민(octadecyl amine), 도데실아민(dodecyl amine), 디메틸 디알킬아민(dimethyl dialkyl amine) 및 트리메틸 스테아릴 암모늄(trimethyl stearyl ammonium) 중에서 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 디메틸디알킬아민은 탄소수가 12 내지 18개인 알킬기를 포함할 수 있다.

[0050] 상기 유기화제로 상기 나노클레이의 표면을 개질시, 상기 나노클레이의 분산성이 더욱 향상되어, 본 발명의 인장 특성 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다.

[0051] 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지 및 나노클레이는 1:0.005~1:0.1 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비로 포함시 상기 가식성 필름 포장재의 투명성을 확보하면서, 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다. 예를 들면 1:0.03~1:0.08 중량비로 포함될 수 있다.

[0053] **용매**

[0054] 한 구체예에서 상기 분산액은 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 폴리유산 수지 및 나노클레이를 균일하게 분산하기 위한 역할로 포함될 수 있다. 한 구체예에서 상기 용매는 메탄올(methanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디에틸에테르(diethyl ether) 및 클로로포름(chloroform) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0055] 한 구체예에서 상기 분산액은 용매 100 중량부, 폴리유산 수지 1~8 중량부, 나노클레이 0.01~0.05 중량부를 포함할 수 있다. 상기 범위로 포함시 본 발명의 성형성, 투명성을 확보하면서 상기 나노클레이의 분산성이 우수하여, 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 용매 100 중량부, 폴리유산 수지 3~6 중량부, 및 나노클레이 0.01~0.05 중량부를 포함할 수 있다.

[0056] 한 구체예에서 상기 초음파 분산은 상기 용매에 나노클레이 및 폴리유산 수지를 분산시키고, 상기 나노클레이의 층상구조의 박리를 용이하게 하여 혼합성 및 분산성을 향상시키는 목적으로 실시된다.

[0057] 한 구체예에서 상기 초음파 분산은, 상기 분산액에 1KHz~50KHz의 초음파를 1분~10분 동안 인가하여 이루어질 수 있다. 상기 조건으로 초음파 인가시, 상기 나노클레이의 박리를 용이하게 하여 혼합성 및 분산성이 향상되어 본 발명의 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다. 예를 들면, 상기 분산액에 5KHz~35KHz의 초음파를 3~8분 동안 인가하여 이루어질 수 있다.

[0059] **가소제**

[0060] 한 구체예에서 상기 분산액은 가소제를 더 포함할 수 있다. 상기 가소제는 본 발명의 가공성을 향상시키는 목적으로 포함될 수 있다. 한 구체예에서 상기 가소제는 글리콜계 가소제를 사용할 수 있다. 한 구체예에서 상기 글리콜계 가소제로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 솔비톨, 글리세롤, 메톡시프로필렌 글리콜(methoxypolyethylene glycol), 및 트리-n-부틸 시트레이트(tri-n-butyl citrate) 중에서 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜을 포함할 수 있다.

[0061] 본 발명의 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지, 가소제 및 나노클레이는 1:0.01~0.5:0.05~0.1 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비로 포함시 분산성 및 성형성이 우수하여 본 발명의 가식성 필름 포장재의 투명성을 확보하면서, 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다. 예를 들면 1:0.01~0.1:0.03~0.08 중량비로 포함될 수 있다.

[0063] **미강 분말**

[0064] 한 구체예에서 상기 분산액은, 미강 분말을 더 포함할 수 있다. 상기 미강은, 벼에서 왕겨를 뽑고 난 다음 현미를 백미로 도정하는 공정에서 분리되는 고운 속겨를 의미한다. 상기 미강 분말을 포함시, 상기 가식성 필름 포장재의 투명성을 확보하면서, 가수 안정성, 인장 특성 및 가스/수분 배리어 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 본 발명에서 상기 미강 분말은, 50㎛~2㎜ 크기로 사용할 수 있다. 상기 크기는, 상기 미강 분말의 최대 길이를 의미하는 것으로 정의하도록 한다.

[0065] 한 구체예에서 상기 미강 분말은 상기 용매 100 중량부에 대하여 0.01~0.5 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 가식성 필름 포장재의 투명성을 확보하면서, 가수 안정성, 인장 특성 및 가스/수분 배리어 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0066] 한 구체예에서 상기 폴리유산 수지, 가소제, 나노클레이 및 미강 분말은 1:0.01~0.5:0.05~0.1:0.05~0.1 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비로 포함시 분산성 및 성형성이 우수하여 본 발명의 가식성 필름 포장재의 투명

성을 확보하면서, 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다. 예를 들면 1:0.01~0.1:0.03~0.08:0.03~0.08 중량비로 포함될 수 있다.

[0068] 한 구체예에서 상기 분산액의 고형분 함량은 0.01%~10%일 수 있다. 상기 범위에서 작업성, 혼합성이 우수하면서, 상기 가식성 필름 포장재의 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다.

[0069] 한 구체예에서 상기 분산액 전체중량에 대하여 상기 폴리유산 수지는 0.01~8 중량% 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 가식성 필름 포장재의 치수 안정성, 신장특성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다.

[0070] 한 구체예에서 상기 분산액 전체중량에 대하여 상기 나노클레이는 0.01~0.08 중량% 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 본 발명의 성형성, 투명성을 확보하면서 상기 나노클레이의 분산성이 우수하여, 치수 안정성, 내열성, 인장강도, 및 가스/수분 배리어 특성이 우수할 수 있다.

[0071] 한 구체예에서 상기 성형은 상기 분산된 분산액을 금형에 주입하여 감압하는 것일 수 있다. 한 구체예에서 상기 용매에 분산된 폴리유산 수지, 및 나노클레이를 금형에 주입하고 10^{-1}bar~10^{-3}bar의 압력에서 5~15 시간 동안 감압할 수 있다. 상기 조건으로 감압시, 상기 용매성분을 용이하게 제거할 수 있다.

[0072] 한 구체예에서 상기 분산액을 금형에 주입하고 20~35℃에서 15~25시간 동안 건조한 다음, 감압할 수 있다. 상기 조건으로 건조 후 감압시, 상기 가식성 필름 포장재의 기계적 강도, 및 투명성이 우수할 수 있다.

[0073] 한 구체예에서 상기 감압된 분산액을 20~35℃에서 30~60시간 동안 컨디셔닝할 수 있다. 상기 조건에서 상기 분산액이 경화되어 기계적 강도가 우수한 가식성 필름 포장재가 제조될 수 있다. 한 구체예에서 상기 가식성 필름 포장재는, 필름 형태로 제조될 수 있다.

[0075] **가식성 필름 포장재**

[0076] 본 발명의 다른 관점은 상기 가식성 필름 포장재 제조방법에 의해 제조된 가식성 필름 포장재에 관한 것이다.

[0077] 한 구체예에서 상기 가식성 필름 포장재는 시트(sheet) 또는 필름(film) 형태일 수 있다. 상기 가식성 필름 포장재는 투명성, 내열성이 우수하며, 연신율 및 인장강도 등의 기계적 강도가 우수하고, 성형성이 우수하며, 대량 생산이 용이하여 경제성이 우수하고, 생분해성을 확보하여 친환경성이 우수할 수 있다. 특히, 투명성이 우수하면서 나노클레이 층 구조로 인해 수분 및 가스의 이동경로가 복잡하게 되면서 배리어성이 향상되어, 식품 패키징의 유통기한 연장, 의약품, 의료기계 및 전기/전자제품 패키징 등에 적용 가능할 수 있다.

[0078] 한 구체예에서 상기 가식성 필름 포장재는 필름형 비타민을 포장하기 위한 포장재 용도로 사용될 수 있다.

[0079] 한 구체예에서 상기 포장재는 가식성 필름의 포장재로 사용될 수 있다.

[0080] 한 구체예에서 상기 포장재는 ASTM D3039-00에 의해 측정한 영모듈러스가 2000 MPa 이상, ASTM D3039-00에 의해 측정한 인장강도가 40 MPa 이상이고, 용융점(Tm)이 100℃ 이상일 수 있다. 예를 들면, 상기 포장재는 영모듈러스가 2000~3000 MPa, 인장강도가 40~65MPa 이고, 용융점(Tm)이 100~160℃일 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0083] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0085] **실시예 및 비교예**

[0086] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용된 성분의 구체적인 사양은 하기와 같다.

[0087] (A) 폴리유산 수지: 그린케미칼 사에서 구입한 폴리유산 수지를 사용하였다.

[0088] (B) 나노클레이: (B1) 몬모릴로나이트(montmorillonite)를 사용하였다. (B2) sigma aldrich 사에서 제조된 Nanomer(20~30 중량%의 트리메틸 스테아릴 암모늄(trimethyl stearyl ammonium)으로 표면 개질된 몬모릴로나이트)를 사용하였다. (B3) sigma aldrich 사에서 제조된 Nanomer I.30E(25~30 중량%의 옥타데실아민

(octadecylamine)으로 표면 개질된 몬모릴로나이트)를 사용하였다. (B4) sigma aldrich 사에서 제조된 Nanomer I.44P(35~40 중량%의 디메틸디알킬(C14~C18)아민(dimethyl dialkyl(C14-C18) amine)으로 표면 개질된 몬모릴로나이트)를 사용하였다. (B5) 할로이사이트(halloysite)를 사용하였다.

[0089] (C) 용매: 클로로포름(OCI사 제조)을 사용하였다.

[0090] (D) 미강 분말: 300㎛ 크기의 미강 분말을 사용하였다.

[0092] **실시예 1**

[0093] 용매(D) 80 중량부에 폴리유산 수지(A) 4 중량부를 넣고, Ball Miller (Programmable Ball Mill, BML-2, DAIHAN Scientific Co. LTD., Wongu, Korea)를 이용하여 12시간 동안 350 rpm으로 혼합하였다. 또한, 용매(D) 20 중량부에 나노클레이(B1) 0.04 중량부를 넣고 초음파 발생기(Ultrasonication, VCX 750, Soincs & Materials Inc, Newtown, USA)를 이용하여 1KHz~50KHz의 초음파를 20분간 처리하여 균일하게 분산하였다. 그 다음에, 상기 혼합된 폴리유산수지 및 나노클레이가 분산된 용매를 혼합하고, 10KHz~50KHz의 초음파를 5분간 처리하여 균일하게 분산하여 분산액을 제조하였다.

[0094] 상기 분산액을 테프론(BYTAC VWR International LLC., Newyork, USA)이 코팅된 유리판(250 mm × 140 mm) 상에 주입하고, 진공건조기(vacuum dry oven, JSVO-30T, JS Reaserch INC., Gongu, Korea)를 이용해 60℃에서 12시간 잔류 용매를 제거시킨 다음, 제조된 PLA 필름은 25℃, 50% RH (relative humidity)의 항온항습기에서 48시간 동안 컨디셔닝 하여 500㎛ 두께의 시트(sheet) 형태의 가식성 필름 포장재를 제조하였다.

[0096] **실시예 2~6**

[0097] 하기 표 1과 같은 성분 및 함량을 적용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가식성 필름 포장재를 제조하였다.

[0099] **비교예 1**

[0100] 용매(D) 100 중량부에 폴리유산 수지(A) 4 중량부를 넣고, magnetic stirrer (Systematic Multi-Hotplate Stirrers, WiseStir SMHS-3 DAIHAN Scientific Scientific Co. LTD., Wongu, Korea)를 이용하여 350 rpm으로 실온에서 12시간 동안 혼합하여 분산액을 제조하였다. 테프론(BYTAC VWR International LLC., Newyork, USA)이 코팅된 유리판(250 mm × 140 mm)에 상기 분산액을 주입하고, 진공건조기(vacuum dry oven, JSVO-30T, JS Reaserch INC., Gongu, Korea)를 이용해 60℃에서 12시간 잔류 용매를 제거시킨 다음, 제조된 PLA 필름은 25℃ 및 50% RH (relative humidity)의 항온항습기에서 48시간 동안 컨디셔닝 하여 500㎛ 두께의 시트 형태의 가식성 필름 포장재를 제조하였다.

[0102] **비교예 2**

[0103] 초음파 분산을 실시하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가식성 필름 포장재를 제조하였다.

표 1

[0104]

구분 (단위: 중량부)		실시예						비교예	
		1	2	3	4	5	6	1	2
(A)		4	4	4	4	4	4	4	4
(B)	(B1)	0.04	-	-	-	-	0.04	-	0.04
	(B2)	-	0.04	-	-	-	-	-	-
	(B3)	-	-	0.04	-	-	-	-	-
	(B4)	-	-	-	0.04	-	-	-	-
	(B5)	-	-	-	-	0.04	-	-	-
(C)		100	100	100	100	100	100	100	100
(D)		-	-	-	-	-	0.04	-	-
초음파 분산		○	○	○	○	○	○	○	X

[0105] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 가식성 필름 포장재의 물성을 하기 물성 평가 방법에 따라 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0107] **물성 평가 방법**

[0108] (1) 인장강도(tensile strength): 상기 실시예 1~6의 가식성 필름 포장재의 인장강도를 ASTM D3039-00에 의거하여, 만능재료시험기(Universal Testing Machine, Zwick Z010TN, Zwick GmbH & Co. KG, ULM, Germany)를 이용하여 측정하였다. 이때 실시예 및 비교예 시편은 각각 150 mm × 10 mm의 직사각형 모양으로 절단하였고, grip distance는 50 mm로 고정하였고, strain rate는 50mm/min으로 하였다. 인장강도를 계산하기 위해 사용되는 필름의 두께는 0.01 mm의 정밀도를 갖는 micriometer caliper (MDC-25MJ, Mitutoyo, Kawasaki, Japan)를 이용하여 각 시편 당 4회 측정하여 평균값을 계산하였다. 각 시편의 기계적인 특성은 최소 15회 이상의 평균값을 구하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 실시예 중 대표적으로 실시예 1~5 필름 시편의 중심부분과, 인장강도를 측정하였을 때 시편의 끊어진 부분을, 광학 현미경(Olympus, U-LHLEDC, Tokyo, Japan)을 이용하여 촬영한 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0109] (2) 신장률(elongation): 상기 실시예 1~6 및 비교예 1의 가식성 필름 포장재의 신장률을 ASTM D3039-00에 의거하여 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0110] (3) 영모듈러스(Young's modulus): 상기 실시예 1~6 및 비교예 1의 가식성 필름 포장재의 영모듈러스를 ASTM D3039-00에 의거하여 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0111] (4) 투명도: 상기 실시예 1~6 및 비교예 1의 투명도를 평가하기 위하여, 색차계(Chroma meter (Minolta, CR-400, Tokyo, Japan))를 이용하여 색도를 측정하였다. 이때, 백색(L* = 97.75, a* = -0.49, b* = 1.96)을 표준으로 설정하여 색도를 측정하였으며, 실시예 및 비교예 시편의 L*(lightness, 명도), a*(redness, 적색도), 및 b*(yellowness, 황색도)를 10회씩 반복 측정하여 평균값을 구하여 하기 식 1에 따라 총 색차(△E)를 구하였다:

[0112] [식 1]

[0113] $$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

[0114] (5) 시차열량분석: 상기 실시예의 열적 특성을 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (Q20, TA INC., New Castle, USA)을 이용하여 시차열량분석하여 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다. 실시예 1~6을 각각 질소 기류 하에서 10℃/min씩 상승시켜 실온에서부터 200℃까지 승온 한 다음 200℃에서 1분 동안 등온 시키고, 10℃/min의 속도로 냉각을 실시하였다. 두 번째 run으로 다시 10℃/min씩 상승시켜 200℃까지 승온 하면서 유리전이온도(Tg), 용융점(Tm), 및 용융열(△Hm)을 측정하여 하기 도 3에 나타내었다.

[0115] (6) 열중량분석: 실시예 1~6에 대하여 열중량분석계(TGA-4000, PerkinElmer INC., Seoul, Korea)을 이용하여 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하여 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다. 연소 조건을 위해 O_2 20%의 공기를, 그리고 열분해 조건을 0~500℃ 범위로 설정하였고, 10ml/min으로 변화 시켜가면서 최대 500℃까지 승온시켰다. 그리고 TGA curve의 측정온도에서 시간이 지남에 따라 전환율을 미분하여 원료에 포함되어 있는 물질의 분해 온도를 나타내었다.

표 2

[0117]

구분	영모듈러스(MPa)	인장강도(Mpa)	신장률(%)
실시예 1	2005.7±281.32	46.01±3.65	2.88±0.36
실시예 2	2448.8±253.53	60.80±3.84	3.76±0.62
실시예 3	2530.1±141.76	58.00±3.78	3.69±0.90
실시예 4	2385.3±154.33	43.48±3.21	473.02±54.68
실시예 5	2402.5±253.53	58.07±1.84	3.77±0.31
실시예 6	2622.5±202.11	63.10±3.14	4.04±0.62
비교예 1	1951.4±150.54	39.15±4.17	2.99±0.78
비교예 2	1961.4±150.54	32.15±1.55	3.11±0.55

표 3

[0119]

구분	L* (Lightness)	a* (redness)	b* (yellowness)	△E (total color difference)
실시예 1	90.23±0.08	2.41±0.05	-5.91±0.05	90.45±0.08
실시예 2	90.63±0.02	2.44±0.01	-5.93±0.03	90.86±0.02
실시예 3	90.54±0.03	2.47±0.03	-5.99±0.07	90.77±0.03
실시예 4	90.64±0.21	2.48±0.02	-5.88±0.03	90.86±0.21
실시예 5	90.57±0.04	2.47±0.03	-6.07±0.10	90.81±0.04
실시예 6	90.53±0.04	2.44±0.01	-5.92±0.09	90.51±0.04
비교예 1	90.45±0.03	2.42±0.02	-6.26±0.02	90.70±0.10
비교예 2	90.53±0.01	2.43±0.05	-6.11±0.02	90.25±0.21

[0121] 상기 표 2 및 표 3의 결과를 참조하면, 실시예 1~6은 비교예 1~2의 영모듈러스 및 인장강도 값보다 우수한 값을 나타내었으며, 실시예 4의 신장률이 크게 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

[0122] 도 2는 실시예 1~5 시편의 중심부와, 인장시험시 끊어진 부분을 나타낸 광학 현미경 사진이다. 하기 도 2를 참조하면, 실시예 1의 중심부는 실시예 2~5의 중심부보다, 상대적으로 조대한 입자들이 존재하는 것을 알 수 있으며, 이것은 상기 실시예 2~5의 나노클레이가 상기 실시예 1의 나노클레이(몬모릴로니트릴)에서 추가적 가공이 이루어짐으로 인하여 입자 크기가 더욱 미세화된 것을 알 수 있었다. 또한, 인장강도를 측정하고 끊어진 시편은, 나노클레이가 존재하지 않는 부분에서 끊어진 것을 알 수 있었으며, 이를 통해 나노클레이가 함유됨으로서 필름 시편 인장강도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

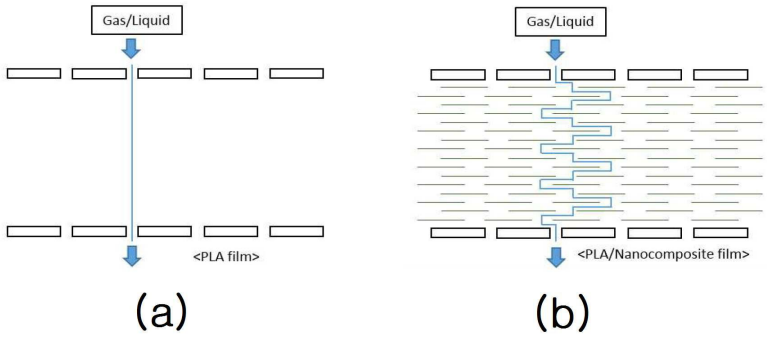
[0123] 도 3은 실시예 1~5 시편의 시차열량분석(DSC) 결과를 나타낸 그래프이다. 하기 도 3을 참조하면, 내열성과 관련한 유리전이 온도(Tg)는 실시예 4가 가장 높게 측정되었으며, 결정화 온도(Tc)는 실시예 2가 가장 높았으며, 용융점(Tm)은 실시예 2가 가장 높은 것을 알 수 있었다.

[0124] 도 4는 실시예 1~5 시편의 열중량분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 실시예 1~5는 모두 400℃ 근처의 온도에서 weight loss가 최저가 되었으며, 이를 통해 나노클레이의 종류에 따라 내열성에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

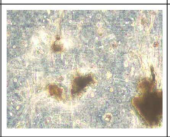
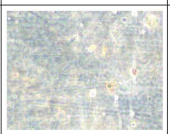
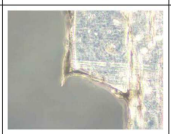
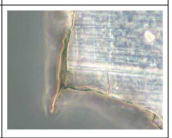
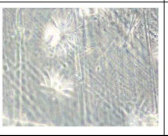
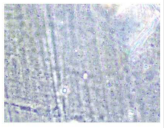
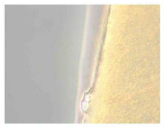
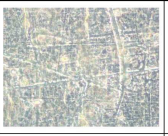
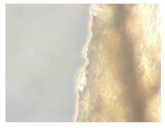
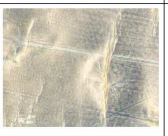
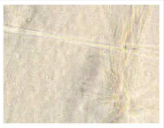
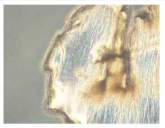
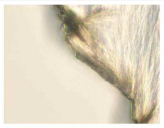
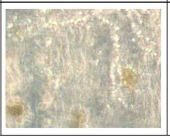
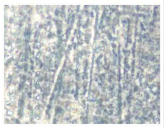
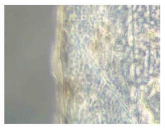
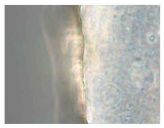
[0126] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

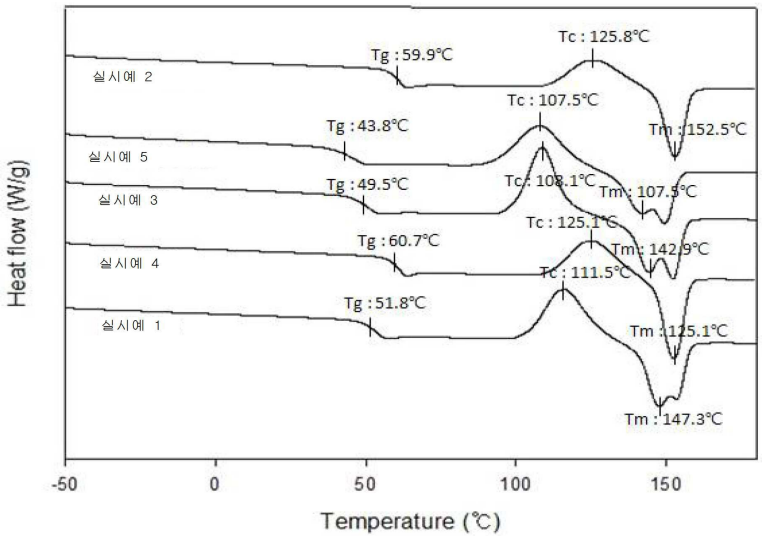
도면1



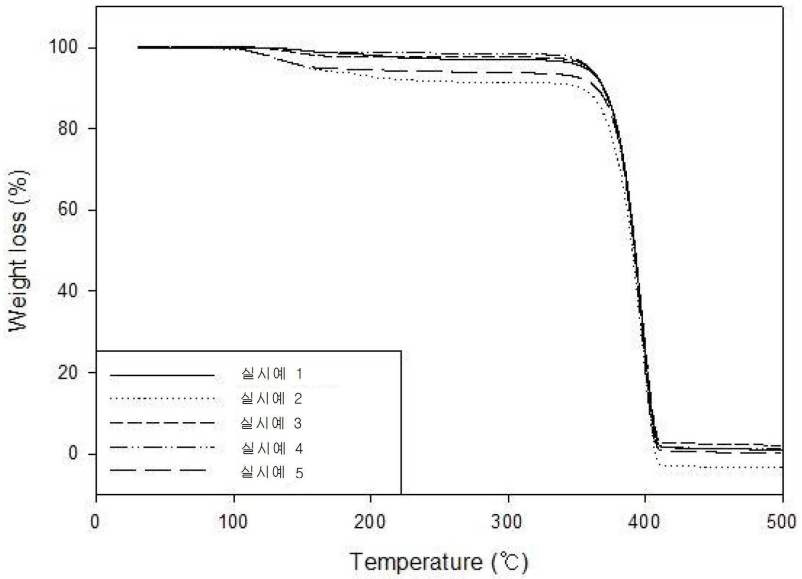
도면2

구분	중심 부분		끊어진 부분	
	200배	400배	200배	400배
실시예 1				
실시예 2				
실시예 3				
실시예 4				
실시예 5				

도면3



도면4


Weight loss (%)
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
Temperature (℃)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5