

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0051732

(43) 공개일자 2022년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 9/00 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01) C09J 103/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 9/00 (2013.01)

C08K 5/0058 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0135484

(22) 출원일자 2020년10월19일

심사청구일자 2020년10월19일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

한계준

서울특별시 서초구 잠원로8길 35, 106동 1404호 (잠원동, 래미안 신반포 팰리스)

김정현

서울특별시 송파구 송파대로 567, 522동 410호(잠실동, 잠실주공아파트)

(74) 대리인

이명진

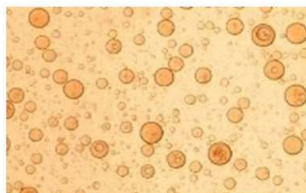
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 미세캡슐화된 계피 정유를 유효성분으로 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물 및 이의 제조 방법

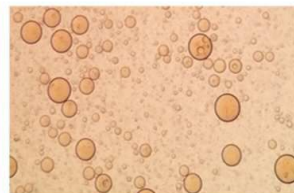
(57) 요약

본 발명은 고분자 화합물로 미세캡슐화된 계피 정유(cinnamon essential oil)를 유효성분으로 포함하는 서방성(sustained-release) 방충용 접착제 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 접착제 조성물은 저장해충에 대한 우수한 방충 효과를 나타내면서도 접착력이 감소되지 않는 특징이 있다. 나아가, 계피 정유의 방출 속도가 조절됨으로써 장기간 동안에도 방충력이 유지되는 장점이 있다.

대표도 - 도1



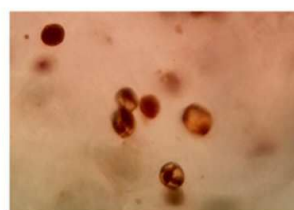
단순 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO)



말도덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)



베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/B-CD/CO)



폴리비닐알코올로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)

(52) CPC특허분류

C08K 9/10 (2013.01)

C09J 103/02 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하이드록시기(hydroxy group)를 갖는 고분자 화합물로 미세캡슐화된 계피 정유; 및 바인더를 포함하는, 서방성(sustained-release) 방충용 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 계피 정유는 조성물의 총 중량 기준 2.0 내지 10.0 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 말토덱스트린(maltodextrin), 베타사이클로덱스트린(β -cyclodextrin) 및 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 베타사이클로덱스트린은 조성물의 총 중량 기준 2.0 내지 10.0 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 폴리비닐알콜은 조성물의 총 중량 기준 0.1 내지 1.0 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 바인더는 전분(starch)계인 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전분은 조성물의 총 중량 기준 10 내지 30 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 접착제 조성물은 화랑곡나방(*Plodia interpunctella*) 유충에 대한 기피력을 갖는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 접착제 조성물은 종이 계열의 접착에 적용되는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물.

청구항 10

하기의 단계를 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법:

- (a) 계피 정유를 베타사이클로텍스트린 또는 폴리비닐알콜로 미세캡슐화 하는 단계; 및
- (b) 상기 미세캡슐화된 계피 정유를 바인더와 혼합하는 단계.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 베타사이클로텍스트린을 사용하는 경우, 상기 방법은 (a) 단계 전에 베타사이클로텍스트린을 수화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 폴리비닐알콜을 사용하는 경우, 상기 방법은 (a) 단계 전에 폴리비닐알콜을 겔화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법.

청구항 13

하기의 단계를 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법:

- (a) 말토텍스트린을 바인더에 분산시키는 단계; 및
- (b) 상기 말토텍스트린이 분산된 바인더에 계피 정유를 첨가하여 균질화하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 쌀 등과 같은 저장 곡류에 높은 빈도로 발생하는 저장해충에 대해 뛰어난 방충 효과를 갖는 방충 물질 함유 접착제로서, 계피로부터 추출된 정유(essential oil)를 미세캡슐화하여 제조된 접착제 조성물 및 이의 제조 방법 등에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 저장해충(storage pest)은 세계 전역에 분포하며 저장곡류를 비롯한 다양한 종류의 식품에 가장 큰 피해를 일으키는 해충으로서, 곡류뿐만 아니라 가공식품 등 다양한 식품군에 있어서 식품의 질적, 양적 손실을 야기하여 전반적인 식품 산업에 큰 타격을 입히고 있다. 이는 식품의약품안전처의 연구 결과에서도 잘 드러나는데, 식품 내 이물질 보고 현황에 따르면 곤충 및 해충에 대한 빈도가 46.4%로 가장 높게 나타났다.
- [0004] 일반적으로 저장해충의 방충에는 메틸 브로마이드(methyl bromide)나 포스핀(phosphine)과 같은 화학 합성물이 주로 사용되어 왔으나, 이와 같은 화학 합성물은 환경 파괴와 체내 축적 등의 문제점을 가지고 있다. 이에 따라, 상기 문제점을 해결하기 위해 화학 합성물이 아닌 천연물 유래의 정유를 이용하여 저장해충을 제어하는 방법이 대두되고 있다.
- [0005] 한편, 계피는 3대 향신료로서 전통적으로 약재로도 많이 쓰이며, 특히 쌀과 같은 곡류의 저장에 있어 저장해충에 의한 피해를 방지하기 위해서도 사용되어 왔다. 계피 정유(cinnamon essential oil)의 주요 단일 물질은 트랜스-시나말데하이드(trans-cinnamaldehyde)로서, 상기 물질을 이용한 방충용 제제들이 어느 정도 만들어지고는 있으나, 계피에서 추출한 오일을 여러 가지 외벽물질(wall material)로 미세캡슐화(microencapsulation)한 접착제, 계피 정유의 미세캡슐화 물질에 따른 방충 효과 및 물성 변화에 대한 연구는 전무한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) KR 10-2020-0027863 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명자들은 미세캡슐화된 계피 정유를 이용하여 접착제를 제조하는 경우, 장기간 동안 방충 효과가 유지되더라도 접착력은 감소되지 않음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0009] 따라서 본 발명의 목적은 하이드록시기(hydroxy group)를 갖는 고분자 화합물로 미세캡슐화된 계피 정유; 및 바인더를 포함하는, 서방성(sustained-release) 방충용 접착제 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 미세캡슐화된 계피 정유를 함유하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하이드록시기(hydroxy group)를 갖는 고분자 화합물로 미세캡슐화된 계피 정유; 및 바인더를 포함하는, 서방성(sustained-release) 방충용 접착제 조성물을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 계피 정유는 조성물의 총 중량 기준 2.0 내지 10.0 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 고분자 화합물은 말토덱스트린(maltodextrin), 베타사이클로덱스트린(β -cyclodextrin) 및 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 베타사이클로덱스트린은 조성물의 총 중량 기준 2.0 내지 10.0 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 폴리비닐알콜은 조성물의 총 중량 기준 0.1 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 바인더는 전분(starch)계일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 전분은 조성물의 총 중량 기준 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 접착제 조성물은 화랑곡나방(*Plodia interpunctella*) 유충에 대한 기피력을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 접착제 조성물은 종이 계열의 접착에 적용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 또한, 본 발명은 (a) 계피 정유를 베타사이클로덱스트린 또는 폴리비닐알콜로 미세캡슐화 하는 단계; 및 (b) 상기 미세캡슐화된 계피 정유를 바인더와 혼합하는 단계를 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 베타사이클로덱스트린을 사용하는 경우, 상기 방법은 (a) 단계 전에 베타사이클로덱스트린을 수화시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 폴리비닐알콜을 사용하는 경우, 상기 방법은 (a) 단계 전에 폴리비닐알콜을 겔화시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 (a) 말토덱스트린을 바인더에 분산시키는 단계; 및 (b) 상기 말토덱스트린이 분산된 바인더에 계피 정유를 첨가하여 균질화하는 단계를 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 접착제 조성물은 계피로부터 추출한 정유(essential oil)를 함유하고 있어 저장해충에 대한 우수한 방충 효과를 나타낸다. 보다 구체적으로, 계피 정유를 베타사이클로덱스트린(β -cyclodextrin) 또는 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)로 미세캡슐화하여 이를 포함하는 접착제를 제조하는 경우, 접착력은 감소되지 않으면서도 우수한 방충 효과를 나타내며, 나아가 계피 정유의 방출 속도가 조절됨으로써 장기간 동안에도 방충력이 유지되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 다양한 외벽물질로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제의 광학현미경 사진으로서, 각각 단순 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO; 좌측 상단), 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO; 우측 상단), 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO; 좌측 하단) 및 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO; 우측 하단)를 나타낸다.
- 도 2는 계피 정유 함유 전분계 접착제 조성물의 저장해충에 대한 기피력을 측정하기 위한 실험 기구의 모식도를 나타낸 도이다.
- 도 3은 말토덱스트린(CS/MD/CO), 베타사이클로덱스트린(CS/ β -CD/CO) 및 폴리비닐알콜(CS/PVS/CO)의 외벽물질로 각각 미세캡슐화한 계피 정유를 함유하는 전분계 접착제 조성물의 저장해충에 대한 기피 효과를 비교하여 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 말토덱스트린(CS/MD/CO), 베타사이클로덱스트린(CS/ β -CD/CO) 및 폴리비닐알콜(CS/PVS/CO)의 외벽물질로 각각 미세캡슐화한 계피 정유를 함유하는 전분계 접착제의 계피 정유 휘발 경향성을 날짜 별로 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 계피 정유 함유 전분계 접착제를 사용하여 제작한 식품 포장용 골판지 상자의 사진이다.

도 6은 본 발명에 따른 다양한 외벽물질로 미세캡슐화된 계피 정유를 함유하는 방충용 전분계 접착제의 골판지 상자에 대한 접착력을 비교한 그래프이다.

도 7은 말토덱스트린(CS/MD/CO), 베타사이클로덱스트린(CS/ β -CD/CO) 및 폴리비닐알콜(CS/PVS/CO)의 외벽물질로 각각 미세캡슐화된 계피 정유를 함유하는 전분계 접착제를 사용하여 제작된 골판지 상자에 대한 저장해충의 침투력 측정 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명자들은 계피 정유를 접착제에 적용하여 방충 효과를 갖게 하고자 예의 연구한 결과, 장기간 동안 방충 효과는 유지되면서도 접착력은 일반적인 접착제와 비교하여 감소되지 않는 방충용 접착제 조성물을 개발하여 본 발명을 완성하였다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에서는, 계피 정유를 각기 다른 4종의 외벽물질로 미세캡슐화하고, 여기에 접착성이 있는 전분을 첨가하여 전분계 접착제를 제조하였다. 그 결과, 미세캡슐화가 되지 않은 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO) 및 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO) 모두 계피 정유가 갈색 방울(droplet) 형태의 유화액(emulsion) 상태로 고르게 분산되어 안정화된 유화 상태가 유지됨을 확인하였다. 또한, 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)는 베타사이클로덱스트린과 응집(aggregation)된 형태로 존재하였고, 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)는 내부에 계피 오일을 포함하고 있는 구형의 캡슐이 생성되었으며, 120시간이 경과된 뒤에도 외벽 물질인 폴리비닐알콜이 용해되지 않고 그 형태를 유지하는 것을 확인하였다(실시예 1 참조).
- [0032] 본 발명의 다른 실시예에서는, 각각의 미세캡슐화된 계피 정유 함유 접착제의 초기 기피력을 확인하였고, 그 결과 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)의 24시간 내 초기 기피 효과가 가장 강력한 것으로 확인되었으며, 시간의 흐름에 따른 계피 정유 방출량을 비교한 결과 상기와 같은 현상은 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO) 그룹 및 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO) 그룹이 다른 두 그룹과 비교하여 계피 정유의 휘발 성분을 제어하지 못해 발생한 것임을 확인하였다(실시예 2 참조).
- [0033] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 각각의 미세캡슐화된 계피 정유 함유 접착제의 접착력을 확인하였고, 그 결과 계피 정유가 포함되지 않은 전분계 접착제와 비교하여 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO) 및 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)는 접착력이 유의하게 감소한 반면, 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO) 및 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)는 접착력의 저하가 전혀 나타나지 않음을 확인하였다(실시예 3 참조).
- [0034] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 본 발명에 따른 전분계 접착제를 실제 골판지 상자에 적용하여 방충 효과를 테스트하였고, 그 결과 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)와 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)의 방충 효과가 가장 뛰어났으며, 장기간 동안에도 방충력이 유지됨을 확인하였다(실시예 4 참조).
- [0035] 따라서 본 발명은 하이드록시기(hydroxy group)를 갖는 고분자 화합물로 미세캡슐화된 계피 정유; 및 바인더를 포함하는, 서방성(sustained-release) 방충용 접착제 조성물을 제공할 수 있다.
- [0036] 본 명세서에서 사용된 용어 “미세캡슐화(microencapsulation)”란, 고체, 액체 또는 기체 상의 물질을 특정 조건하에서 조절된 속도로 내용물을 방출할 수 있도록 어떤 물질이나 조직 내부에 포장하는 것을 의미한다. 미세한 포장 단위를 미세캡슐(microcapsule)이라 하고, 크기는 수 μ m에서 수 mm로 다양하며, 모양은 구형이 이상적이나 캡슐화되기 전 원래 물질의 구조에 따라 크게 영향을 받는다. 내부에 코팅되는 물질을 핵물질(core material, payload, active, internal phase 또는 fill), 외부의 피복부위는 외벽물질(wall material, carrier, membrane, shell 또는 coating)로 부르는데, 이 피복부위의 두께와 층수에 따라 다양하게 분류된다. 식품분야에 있어서 미세캡슐의 이용은 다른 공업분야와 비교하여 볼 때 피복물질이나 용매에 제약이 있고, 처리 비용, 기능성 등을 고려하여 캡슐 제조 방법, 내부 유용물질, 유화제, 피막물질 등 적절한 공정을 선택하는 것이 중요하다.
- [0037] 본 명세서에서 사용된 용어 “서방성(sustained-release)”이란, 조성물에 포함된 활성 물질이 의도된 기간 동안

안 지속적으로 방출될 수 있는 것을 의미한다. 따라서 용어 “서방성”은 용어 “지속 방출” 또는 “장기간 방출”과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 서방성 조성물은 적게는 수분 내지 수시간, 길게는 수일 내지 수개월간 조성물 내 포함된 활성 물질을 방출할 수 있다. 본 발명에 따른 접착제 조성물은 방출 성분인 계피 정유를 미세 캡슐화 함으로써 초기의 급격한 방출을 방지하면서도, 장기간 동안 지속적인 방출이 가능하도록 하여 방출 효능이 지속되도록 한다.

- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 계피 정유는 조성물의 총 중량 기준 2.0 내지 10.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 화합물은 말토덱스트린(maltodextrin), 베타사이클로덱스트린(β -cyclodextrin) 및 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 계피 정유의 미세캡슐화를 통해 본 발명과 유사한 효과, 즉 접착력 유지 및 장기간의 방출 성분 방출 효과를 나타낼 수 있도록 하는 고분자 화합물이라면 이에 제한되지 않으며, 상기 고분자 화합물로서 바람직하게는 베타사이클로덱스트린 또는 폴리비닐알콜을 사용할 수 있다.
- [0040] 본 명세서에서 사용된 용어 “말토덱스트린(maltodextrin)”은, 녹말의 불완전 가수분해로 생성된 80.16 g/mol의 분자량을 갖는 탄수화물의 일종으로서, 가변 길이의 사슬로 연결된 D-글루코스 단위로 구성되어 있다. 위 D-글루코스는 α -1,4-글루코시드 결합에 의해 결합되며, 전형적으로 1 및 20 사이의 텍스트로오스 당량(DE) 값을 특징으로 한다.
- [0041] 본 명세서에서 사용된 용어 “베타사이클로덱스트린(β -cyclodextrin)”은, 6개의 D-글루코피라노스(D-glucopyranose)기가 α -1,4-글루코시드 결합에 의해 원형으로 결합된 도넛 모양(환원형)의 분자구조를 지닌 물질로서, 7개의 1차 수산기(primary hydroxyl group)가 분자의 내부에 위치하고 바깥 표면 안쪽에 14개의 2차 글루코피라노스 수산기(secondary glucopyranose hydroxyl group)가 존재하여, 내부는 소수성(hydrophobic), 외부는 친수성(hydrophilic)을 나타내기 때문에, 분자 내부에 소수성 물질을 포함하는 특성을 지닌다. 이와 같은 성질로 인하여 본 발명의 일 구현예에 따른 계피 정유를 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화한 전분계 접착제의 경우 베타사이클로덱스트린 분자 내부의 소수성기에 계피 정유가 포접하는 포접 화합물(inclusion compound)이 생성됨을 확인하였다(도 1 및 실시예 1 참조).
- [0042] 본 명세서에서 사용된 용어 “폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)”은, 수용성의 합성 고분자로서, 이상적으로는 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ 의 화학식을 갖는다. 고분자의 수산기 간의 수소결합형성 및 물과의 수소결합 형성에 의해 물을 흡수하면 쉽게 팽윤되는 성질이 있다. 고분자 내의 가수분해 되지 않은 적은 양의 아세테이트기가 고분자 수산기 간의 수소결합을 방해하거나 약화시키는 작용을 하여 용해도를 증가시키지만, 반대로 아세테이트기가 많아지면 친수성의 수산기는 줄어들고 소수성이 강화되어 물에 용해되지 않는 특성을 갖고 있다. 특히, 폴리비닐알콜은 외벽물질로 널리 이용되는 물질이긴 하나 상기와 같은 친수성 때문에 전분 슬러리 내에 투입시 용해되어 외벽물질로서의 역할을 제대로 수행하지 못하는 단점이 있었으나, 본 발명자들은 이의 극복을 위해 낮은 pH 환경에서 하이드로겔을 제작하고, 단순 코아세르베이션법(simple coacervation procedure)을 이용하여 계피 정유를 감싼 마이크로캡슐을 생성함으로써 이를 극복하였다(도 1 및 실시예 1 참조).
- [0043] 본 발명에 있어서, 상기 베타사이클로덱스트린은 조성물의 총 중량 기준 2.0 내지 10.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 폴리비닐알콜은 조성물의 총 중량 기준 0.1 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 바인더는 전분(starch)계일 수 있으며, 예를 들어 옥수수 전분을 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기 전분은 조성물의 총 중량 기준 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 접착제 조성물은 저장해충에 대한 기피력을 가지며, 예를 들면, 화랑곡나방(*Plodia interpunctella*) 유충에 대한 기피력을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 접착제 조성물은 재질에 관계 없이 적용 가능하나, 열접착이 가능한 재질, 예를 들면 종이 계열의 접착에 적용되는 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 다른 양태로서, 본 발명은 (a) 계피 정유를 베타사이클로덱스트린 또는 폴리비닐알콜로 미세캡슐화하는 단계; 및 (b) 상기 미세캡슐화된 계피 정유를 바인더와 혼합하는 단계를 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 베타사이클로덱스트린을 사용하는 경우, 상기 방법은 (a) 단계 전에 베타

사이클로덱스트린을 수화시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 (a) 단계에서 폴리비닐알콜을 사용하는 경우, 상기 방법은 (a) 단계 전에 폴리비닐알콜을 겔화시키는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명의 또 다른 양태로서, 본 발명은 (a) 말토덱스트린을 바인더에 분산시키는 단계; 및 (b) 상기 말토덱스트린이 분산된 바인더에 계피 정유를 첨가하여 균질화하는 단계를 포함하는 서방성 방충용 접착제 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0053] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0054] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0057] 실시예 1. 미세캡슐화된 계피 정유 함유 접착제의 제조

[0058] 본 발명자들은 외벽물질에 따른 접착제의 방충 효과 및 접착력의 차이를 비교 분석하기 위해, 각각 말토덱스트린(maltodextrin), 베타사이클로덱스트린(β -cyclodextrin) 또는 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)로 계피 정유를 미세캡슐화한 3종의 전분계 접착제 및 대조군으로서 단순 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제를 제조하였다. 각각의 접착제에 대한 구체적인 제조방법은 하기와 같다.

[0060] 1.1. 호화 전분 용액의 제조

[0061] 전분계 접착제의 제조를 위한 호화 전분 용액을 먼저 제조하였다. 전분의 수화를 위해 1 L의 증류수를 수조에서 38℃로 가열하였다. 이어서, 옥수수 전분 분말 258.1 g을 예열된 증류수에 넣어주고, 30분 동안 기계적 교반을 통해 분산시켜 옥수수 전분을 겔화시켰다. 그 후, 겔화된 옥수수 전분을 교반을 하면서 30℃로 냉각시켰다. 겔화된 옥수수 전분에 50℃로 가열된 27.7 g의 33.3%(w/w) 수산화나트륨 용액을 첨가하여 전분의 팽창을 유도하였다. 그 다음, 팽윤된 전분 용액에 4.1 g의 붕산(99.5%)을 첨가하여 팽윤 반응을 중지시켰다. 상기와 같이 제조된 전분 용액은 이후 접착제로 사용될 때까지 지속적으로 교반하였다.

[0063] 1.2. 단순 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO)의 제조

[0064] 대조군으로서 캡슐화가 되지 않은 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO)를 제조하기 위해, 상기 실시예 1.1에서 미리 준비한 호화 전분 용액 95 g에 5 g의 계피 정유와 0.03 g의 계면 활성제(Span[®] 80)을 첨가하였다. 이후, 상기 혼합물을 균질화기를 사용하여 10,000 rpm에서 5분 동안 교반하여 단순 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO)를 완성하였다.

[0066] 1.3. 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)의 제조

[0067] 계피 정유를 말토덱스트린으로 미세캡슐화하기 위해, 말토덱스트린 분말 5 g을 상기 실시예 1.1에서 준비한 호화 전분 용액 95 g에 넣고 2시간 동안 교반하여 말토덱스트린을 전분 용액에 분산시켰다. 그 다음, 5 g의 계피 정유 및 0.03 g의 유화제(Span[®] 80)를 말토덱스트린이 분산된 전분 용액에 첨가하였다. 마지막으로, 상기 혼합물을 균질화기를 사용하여 10,000 rpm에서 5분 동안 균질화하여 에멀션(emulsion) 형태의 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)를 완성하였다.

[0069] 1.4. 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)의 제조

[0070] 계피 정유를 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화하기 위해, 먼저 베타사이클로덱스트린을 수화시켰다. 베타사이클로덱스트린의 수화를 위해 10 g의 베타사이클로덱스트린 건조 분말을 1 L 증류수에 넣고 1시간 이상 교반하여 잘 분산시켰다. 그 다음으로, 10 g의 계피 정유를 베타사이클로덱스트린과 1:1 비율이 되도록 상기 분산된 베타사이클로덱스트린 용액에 첨가하였다. 상기 베타사이클로덱스트린-계피 정유 혼합물을 250 rpm에서 4시간 동안 교반하여 계피 정유가 베타사이클로덱스트린의 소수성 내부 공간에 포집(캡슐화)이 되도록 하였다.

[0071] 상기와 같은 방법으로 수득한 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 20 g을 상기 실시예 1.1에서 제조한 전분 용액 190 g에 첨가하여, 최종적으로 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)를 완성하였다.

[0073] 1.5. 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)의 제조

[0074] 계피 정유를 폴리비닐알콜로 미세캡슐화하기 위해, 폴리비닐알콜을 겔화시켰다. 이는 폴리비닐알콜이 친수성을 나타내기 때문에 전분 기반의 접착제에서 캡슐화 재료로서 적절하게 사용되기 어렵기 때문에, 서방성을 더 부여하기 위한 방편으로서 폴리비닐알콜 하이드로겔을 제조한 것이다. 구체적으로, 2%(w/v)의 폴리비닐알콜 수용액을 교반하여 균질화 하였다. 그 후, 계피 정유 10 g과 20%(w/v)의 황산나트륨 25.1 g을 폴리비닐알콜 수용액에 첨가하여 폴리비닐알콜의 상분리를 유도하였다. 그 다음, 상기 혼합 용액을 1°C/min의 속도로 50°C까지 가열하여 폴리비닐알콜의 응집 현상을 유도하였다. 이후, 25%(w/v) 글루타르알데하이드 수용액 1.0 g, 메틸알콜 5.5 g, 아세트산 2.2 g 및 황산 0.1 g으로 구성된 가교제를 1 g 첨가하고 35°C에서 3시간 동안 교반하여 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유를 제조하였다.

[0075] 상기에서 제조한 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 20 g을 호화된 전분용액 190g과 혼합하여 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)를 완성하였다.

[0077] 1.6. 계피 정유가 미세캡슐화된 전분계 접착제의 형태 관찰

[0078] 제조된 4종류의 전분계 접착제에 함유되어 있는 미세캡슐화된 계피 정유의 형태학적 분석을 위해, 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며, 현미경 이미지는 도 1에 나타내었다. 먼저, 도 1의 상단 현미경 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이, 미세캡슐화가 되지 않은 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO) 및 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO) 모두 계피 정유가 갈색 방울(droplet) 형태의 유화액(emulsion) 상태로 고르게 분산되어 있었으며, 24시간이 경과된 뒤에도 안정된 유화 상태를 유지함을 확인하였다.

[0079] 이와 비교하여, 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)는 접착제 내에 홀로 잔존하는 계피 정유 방울 형태가 관찰되지 않았으며, 오히려 베타사이클로덱스트린과 응집(aggregation)된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다(도 1의 좌측 하단 사진 참조).

[0080] 한편, 폴리비닐알콜은 현재 외벽물질로서 이용되고 있는 고분자 화합물 중 하나이지만, 친수성을 나타내므로 접착 성분인 전분 슬러리와 혼합되는 경우 용해되어 외벽물질로서의 역할을 제대로 수행하지 못하는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 본 발명자들은 상기 실시예 1.1에서 기술한 바와 같이 황산(sulphuric acid), 아세트산(acetic acid) 및 메탄올(methanol)이 존재하는 낮은 pH 환경하에서 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)에 의해 가교되어 물에 용해되지 않는 하이드로겔(hydrogel)을 제작하였고, 강한 전해질(electrolyte)인 황산나트륨(sodium sulfate)에 의해 고분자 화합물이 염이 되어 상분리(phase separation)되는 단순 코아세르베이션법(simple coacervation procedure)을 이용하여 계피 정유를 감싼 마이크로캡슐을 생성하였다. 이를 광학현미경으로 400배 확대 촬영한 결과, 내부에 계피 오일을 포함하고 있는 구형의 캡슐이 생성되었으며, 120시간이 경과된 뒤에도 외벽물질인 폴리비닐알콜이 용해되지 않고 그 형태를 유지하는 것을 확인하였다(도 1의 우측 하단 사진 참조).

[0082] 실시예 2. 미세캡슐화된 계피 정유 함유 접착제의 초기 기피력 확인

[0083] 본 발명에 따른 4종의 접착제 조성물의 기피력 측정을 위해, 도 2에 도시된 기피력 측정용 기구를 이용하여 실험을 진행하였다. 기피력은 메스실린더를 이용한 기피력 측정용 기구 안에서 화랑곡나방 유충이 상기 4종의 접착제 조성물을 피하는 정도를 측정하여 평가하였으며, 대조군으로서 계피 정유가 포함되지 않은 전분계 접착제

(control), 실험군으로서 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO), 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO), 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO), 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)를 사용하여 진행되었다. 상기 기피력 측정용 기구는 길이 37 cm, 지름 5 cm의 일 측은 폐쇄되고 타 측은 개방된 유리 재질의 실린더를 이용하였다. 폐쇄된 측면부터 가상으로 A 구역, B 구역 및 C 구역으로 지정한 후 A 구역의 폐쇄된 측면의 말단에 상기 전분계 접착제를 여과지에 분주하여 위치시켰고, B 구역에는 화랑곡나방 유충 20마리를 위치시켰으며, 마지막으로 개방되어 있는 C 구역에는 계피 정유의 대기 중 농도 차이를 유도함과 동시에 해충(본 실험에서는 화랑곡나방 유충)의 탈출을 방지하기 위한 목적으로 옥양목을 이용한 통기구 처리를 하였다. 통기구가 있는 C 구역으로 이동한 개체의 수가 많을수록 접착제 조성물의 기피력이 강하다고 해석하였으며, 24시간 후에 각 구역에 위치한 해충의 수를 집계하여 기피 효과를 비교 분석하였다. 기피력 측정 실험은 각각 3반복으로 진행되었다.

[0084] 그 결과 도 3에 나타난 바와 같이, 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO) 그룹에서 가장 많은 수의 유충이 C 구역으로 이동한 것으로 나타나, 24시간 내 초기 기피 효과가 가장 높은 것으로 확인되었다. 그 다음으로 초기 화랑곡나방 유충에 대한 기피 효과는 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO), 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO), 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO) 순으로 높은 것으로 나타났다.

[0085] 상기와 같은 실험 결과는 접착제 조성물로부터 급격하게 계피 정유가 방출되어 나타난 결과로 판단된다. 날짜별 계피 정유 방출량을 비교 측정한 도 4의 그래프를 참조하면, 초기 6시간 동안 접착제 조성물로부터 방출된 계피 정유의 양은 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO), 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO), 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO), 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO) 순으로 그 양이 많았다. 이러한 현상은 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO) 그룹 및 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO) 그룹이 다른 두 그룹과 비교하여 계피 정유의 휘발 성분을 제어하지 못해 발생한 것으로 확인되었다.

[0086] 상기 도 3 및 도 4의 실험 결과를 종합하면, 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO) 및 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)가 계피 방출성분의 급격한 초기 유실을 제어하여 기피력이 더 오래 지속됨을 증명한 것이다.

[0088] 실시예 3. 미세캡슐화된 계피 정유 함유 접착제의 접착력 확인

[0089] 접착제에 정유 성분이 함유되는 경우, 통상적으로 접착력은 감소하게 된다. 이에 본 발명자들은 본 발명에 따른 4종의 접착제 조성물의 접착력이 계피 정유가 포함되지 않은 전분계 접착제(대조군)와 비교하여 얼마나 감소하는지 알아보기 위해 물성분석기(texture analyzer)를 이용하여 접착력 테스트를 진행하였다. 구체적으로, 가로 3 cm, 세로 6 cm 크기로 절단한 골판지 원지 상에, 하단으로부터 1 cm 떨어진 두 지점에 각각 본 발명에 따른 접착제 조성물 20 μ l을 도포한 후 80℃에서 10초 동안 열접착하였다. 접착된 골판지를 26℃의 상온에서 30분 동안 컨디셔닝(conditioning)한 후, 물성분석기를 이용하여 상·하로 2.00 mm/s 속도로 60.0 mm까지 뜯어낼 때의 최대 힘을 확인하였다.

[0090] 그 결과 도 6에 나타난 바와 같이, 계피 정유가 단순 유화된 전분계 접착제(CS/CO) 및 말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)를 사용하여 접착한 골판지 상자는 대조군 대비 유의하게 낮은 접착력을 보였다. 반면, 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO) 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)를 사용하여 접착한 골판지 상자는 대조군 대비 접착력의 저하가 전혀 나타나지 않음을 확인하였다.

[0092] 실시예 4. 미세캡슐화된 계피 정유 함유 접착제의 화랑곡나방 유충에 대한 기피력 확인

[0093] 본 발명에 따른 4종의 접착제 조성물이 실제 제품에 적용되었을 때의 방충 효과를 확인하기 위해, 식품 포장용 골판지 상자를 제작하여 기피 효과를 측정하였다. 보다 구체적으로, 계피 정유가 포함되지 않은 전분계 접착제(대조군) 및 4종의 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO, CS/MD/CO, CS/ β -CD/CO 및 CS/PVA/CO)를 각각 2.5g

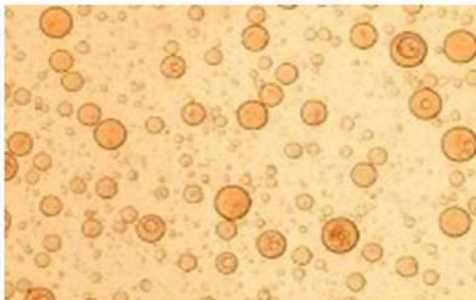
(접착제)/100cm²(원지) 비율로 10 cm × 10 cm × 10 cm 크기의 골판지 원지와 라이너 사이에 도포하고, 80℃에서 15초 동안 열접착하여 정육면체의 종이(골판지) 박스를 제작하였다. 공시충(test insect)으로는 3-4주령의 화랑곡나방 유충을 사용하였다. 본 발명에 따른 접착제를 적용한 골판지 박스와 일반 접착제를 적용한 골판지 박스 내부에 각각 공시충 유인 물질(콘플레이크; 씨리얼) 3 g을 망에 넣어 투입한 후 박스를 밀봉하고, 각 박스를 혼합하여 실험 용기에 투입하였다. 그 후 인공사료로 사육한 3-4주령의 화랑곡나방 유충 300마리를 각각의 실험 용기에 투입하여 실온(25-32℃) 및 60-70% 상대습도 조건에서 유지하며 40일 동안 화랑곡나방 유충의 유인 정도 및 박스의 내부, 골판지 틈새의 분포 양상 조사를 실시하였다.

[0094] 그 결과 도 7에 나타난 바와 같이, 베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)를 사용한 그룹과 폴리비닐알콜로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)를 사용한 그룹에서 화랑곡나방 유충에 대한 기피 효과가 가장 우수한 것으로 나타났다. 앞서 제시한 도 3 및 도 4의 결과와 종합해 볼 때, 상기와 같은 결과는 초기 급격한 방충 물질(계피 정유)의 방출이 적절하게 조절되어 위 두 실험군에서의 방충 효과가 장기간 동안 유지됨을 확인한 것이다.

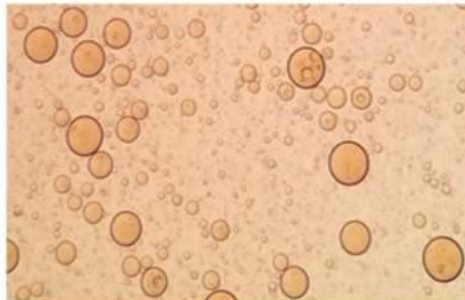
[0096] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



단순 유화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/CO)



말토덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/MD/CO)

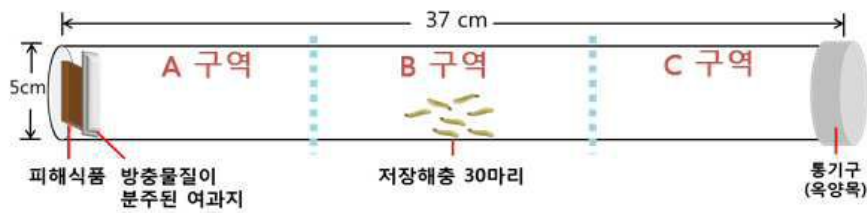


베타사이클로덱스트린으로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/ β -CD/CO)

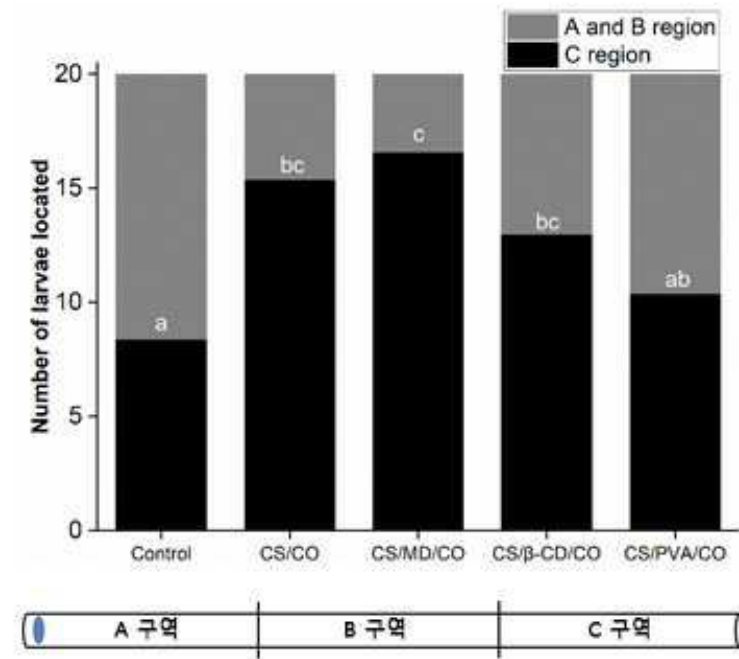


폴리비닐알코올로 미세캡슐화된 계피 정유 함유 전분계 접착제(CS/PVA/CO)

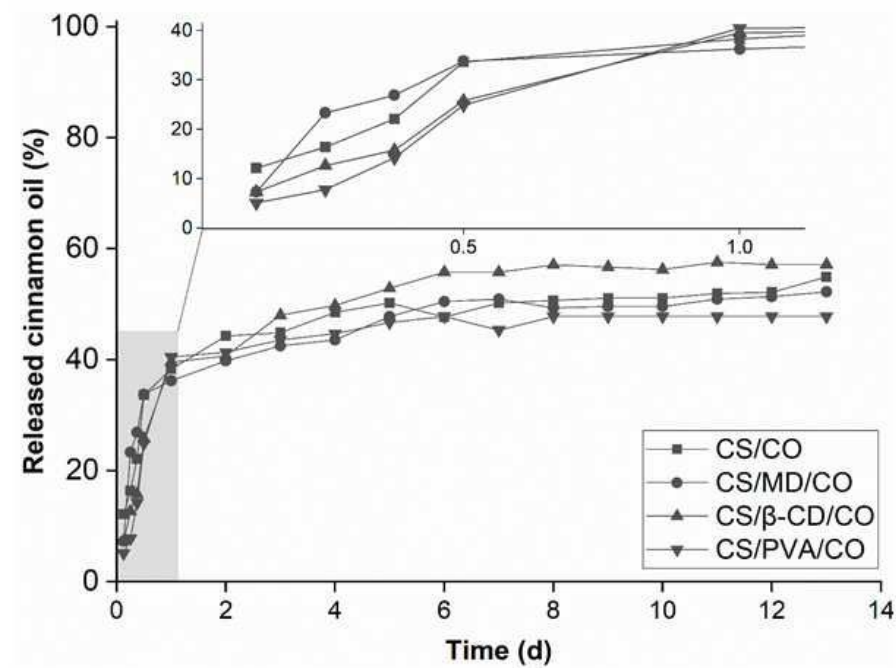
도면2



도면3



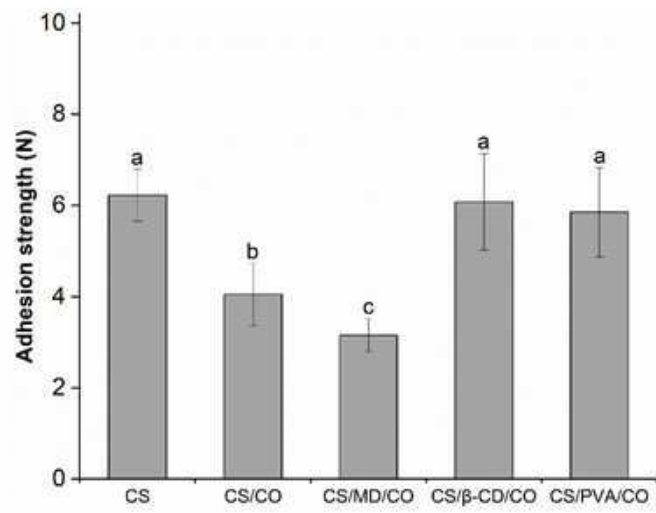
도면4



도면5



도면6



도면7

