

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 2월 17일 (17.02.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/034990 A1

(51) 국제특허분류:

D06M 15/11 (2006.01)

D06M 11/00 (2006.01)

D06M 13/184 (2006.01)

D06M 23/08 (2006.01)

D06M 101/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/018356

(22) 국제출원일:

2020년 12월 15일 (15.12.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0100069 2020년 8월 10일 (10.08.2020) KR

(71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 송정일 (SONG, Jung-il); 51475 경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22, Gyeongsangnam-do (KR). 무추코타나렌드라 프라바카 (MUCHUKOTA, Narendra-prabhakar); 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, 85802, Gyeongsangnam-do (KR). 이동우 (LEE, Dong-woo); 50861 경상남도 김해시 진영읍 진산대로 59, 102-2402, Gyeongsangnam-do (KR).

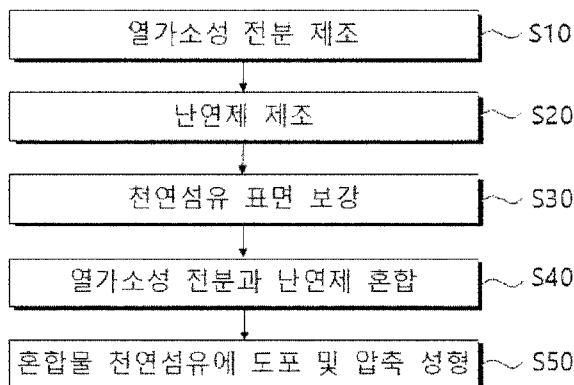
(74) 대리인: 특허법인 남촌 (NAMCHON PATENT & LAW FIRM); 51395 경상남도 창원시 의창구 창원대로18번길 46, 717호, Gyeongsangnam-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: BIO-COMPOSITE MATERIAL USING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a bio-composite material which is environmentally friendly and has excellent physical properties and bonding strength, by using thermoplastic starch, which is made of natural materials, and a low-toxic flame retardant. The bio-composite material using an environmentally friendly material and the manufacturing method thereof of the present invention are achieved through compression-molding after applying a mixture of thermoplastic starch, which comprises starch extracted from a plant, and a flame retardant in a nanoparticulated powder state, to the surface of natural fiber. According to the present invention, the present invention has an advantage in that a composite material which is resistant to flames, etc. while having excellent tensile strength and elastic modulus, can be manufactured.

S10... Prepare thermoplastic starch

S20... Prepare flame retardant

S30... Reinforce natural fiber surface

S40... Mix thermoplastic starch and flame retardant

S50... Apply to mixed natural fiber and compressively mold

(57) 요약서: 본 발명은 천연소재로 이루어진 열가소성 전분과 저독성 난연제를 이용하여 친환경적이면서도 물성 및 결합력이 우수한 바이오 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재 및 그 제조 방법은 식물로부터 추출된 전분을 포함하는 열가소성 전분과 나노화된 분말 상태의 난연제를 혼합한 혼합물을 천연 섬유의 표면에 도포한 후 압축 성형을 통해 만들어지는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 본 발명에 의하면, 본 발명은 인장 강도 및 탄성률이 우수하면서도 화염 등에 강한 복합재를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재 및 그 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 바이오 복합재에 관련된 것으로서, 더욱 상세하게는 천연소재로 이루어진 열가소성 전분과 저독성 난연제를 이용하여 친환경적이면서도 물성 및 결합력이 우수한 바이오 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로, 화재로 인한 인명 사고 등에서 보여지듯, 다양한 화재의 위험에 대한 개인 안전의 중요도가 점차 높아지고 있으며, 이로써 각종 의류나 침장류에 적용되는 난연성 복합재의 개발도 증가하고 있는 추세이다.
- [3] 특히, 소방장구의 경우는 화염의 위험으로부터 인체를 안전하게 보호할 수 있도록 난연성 복합섬유로 이루어져야만 하는 것이 필수이다.
- [4] 난연성을 가지는 복합섬유와 관련된 종래 기술에는 한국 등록특허 제10-0867196호, 한국 등록특허 제10-1425999호 등 다양하게 개시된 바와 같다.
- [5] 그러나, 전술된 종래기술에 적용된 폴리에스테르는 할로젠과 비할로젠 화합물로부터 난연성을 부여하며, 여기서 상기 할로젠 화합물의 경우 인체에 유해하고 대기오염을 유발하는 문제점을 가질뿐만 아니라 생분해성이 낮기 때문에 친환경적이지 못하다는 문제점이 있다.
- [6] 이에 따라, 최근에는 물리적 및 화학적으로 더욱 견고하면서도 친환경적인 난연성의 복합섬유에 대한 요구가 커지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 친환경 소재로 이루어진 열가소성 전분과 저독성 난연제를 이용하여 친환경적이면서도 물성 및 결합력이 우수한 바이오 복합재를 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명에 의한 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재 및 그 제조 방법은, 식물로부터 추출된 전분을 포함하는 열가소성 전분과 나노화된 분말 상태의 난연제를 혼합한 혼합물을 천연 섬유의 표면에 도포한 후 압축 성형을 통해 만들어지는 것을 특징으로 한다.
- [9] 상기 열가소성 전분은, 식물로부터 추출된 전분에 글리세롤과 증류수가 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [10] 상기 난연제는, 달걀 껍데기 또는 패각류, 아세트산이 혼합되어 이루어진 것을 특징으로 한다.

- [11] 전분과 글리세롤 및 증류수를 10:3:2의 비율로 혼합한 후 55~65°C의 온도 범위로 가열하여 열가소성 전분을 제조하는 열가소성 전분 제조 단계와; 달걀 껍데기 또는 패각류를 4.5~5.5g, 아세트산을 380~420ml 혼합한 후 초음파 처리하여 나노화된 분말 상태의 난연제를 제조하는 난연제 제조 단계와; 천연섬유의 표면에 알콕시실레인처리를 하여 천연섬유와 열가소성 전분의 결합도가 높아지도록 하는 천연섬유 표면 보강 단계와; 상기 표면 보강 단계에서 알콕시실레인 처리된 천연섬유에 상기 열가소성 전분과 난연제를 혼합하여 도포한 후 압축 성형하는 도포 및 압축 성형 단계;가 수행되어 이루어짐을 특징으로 한다.
- [12] 상기 열가소성 전분 제조 단계는, 식물로부터 추출된 전분과 글리세롤 및 증류수를 혼합한 후 300rpm의 속도에서 13~17분간 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 난연제 제조 단계는, 달걀 껍데기 또는 패각류를 세척하여 이물질을 제거하는 세척 단계와, 상기 세척 단계에서 세척한 달걀 껍데기 또는 패각류를 분쇄하는 분쇄단계와, 상기 분쇄 단계에서 분쇄된 달걀 껍데기 또는 패각류의 분말에 아세트산을 첨가한 후 초음파 처리를 통해 나노 분말을 제조하는 나노 분말 제조 단계와, 상기 나노 분말 제조 단계에서 제조된 나노 크기의 분말이 균질화를 이루도록 폴리아크릴산나트륨(Sodium Polyacrylate)을 첨가하여 응집된 분말을 분리시키는 분리 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 분쇄 단계는, 달걀 껍데기 또는 패각류를 믹서(mixer)를 이용하여 20~40 μ m 크기로 분쇄하는 1차 분쇄단계와, 상기 1차 분쇄단계에서 분쇄되어 제조된 분말을 볼밀 공정을 통해 분쇄하는 2차 분쇄단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 알콕시실레인 처리는, 천연섬유를 2%의 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH) 수용액에 25~35분간 담근 후 중화 및 건조시키는 알칼리 처리 단계와, 상기 알칼리 처리 단계에서 알칼리 처리된 천연섬유를 5%의 실레인(silane) 수용액에 25~35분간 담근 후 중화 및 건조시키는 실레인 처리 단계가 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 알칼리 처리 단계와 실레인 처리 단계에서 각각의 수용액에 천연섬유를 담근 후 중화시킬 때, 천연섬유의 pH가 7이 되도록 세척 및 중화시키는 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 도포 및 압축 성형 단계에서는, 상기 천연섬유에 상기 열가소성 전분과 난연제를 혼합한 혼합물을 도포한 후 130~150°C의 온도에서 5Mpa 이상의 압력으로 10분간 가압한 후, 110~130°C의 온도에서 5Mpa 이상의 압력으로 30분간 재차 가압함으로써 수행됨을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 의한 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.
- [19] 첫째, 본 발명의 바이오 복합재 및 그 제조 방법은 열가소성 전분과 난연제를 아마섬유, 황마섬유 등과 같은 천연섬유에 도포 및 성형한다. 따라서, 가소성과 난연성이 부여된 천연섬유를 제조할 수 있다.
- [20] 둘째, 상기 열가소성 전분을 제조시에는 식물로부터 추출되어 얻어진 옥수수 전분이 주성분으로 하여 열가소성 전분을 취득하고, 상기 난연제를 제조시에는 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 주성분으로 하여 난연제를 취득한다. 상기 옥수수 전분과 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기의 경우는 주변에서 쉽게 구할 수 있을뿐만 아니라 가격이 저렴하다. 따라서, 낮은 제조 단가로 우수한 성능의 복합재를 제조할 수 있다는 효과가 있다.
- [21] 셋째, 본 발명의 바이오 복합재 및 그 제조 방법은 천연섬유의 표면에 수산화나트륨과 실레인을 처리하는 알콕시실레인 처리를 수행한다. 따라서, 천연섬유의 표면에 도포 및 성형되는 열가소성 전분 및 난연제가 더욱 우수한 결합도를 가지며 결합하게 되고, 인장 강도 및 탄성률이 우수하면서도 화염 등에 강한 복합재를 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [22] 넷째, 본 발명은 난연제를 제조시 폐자원인 달걀 껍데기 또는 패각류(바람직하게는 굴 껍데기)를 이용하여 제조한다. 여기서, 패각류의 경우 해안야적, 매립 등 비처리되어 버려지게 되는데 이로 인해 많은 환경 문제가 야기되고 있다. 따라서, 이처럼 버려지는 패각류를 이용하여 난연제 제조에 사용하면 유효자원의 이용에 따른 환경문제가 해소된다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재를 제조하는 방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도.
- [24] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 난연제를 제조하는 방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도.
- [25] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 열가소성 전분 제조 과정을 분자 구조로 나타낸 상태도.
- [26] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 난연제 제조 과정을 분자 구조로 나타낸 상태도.
- [27]

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하 본 발명에 의한 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재 및 그 제조 방법을 첨부된 도면을 참고하여 상세하게 설명한다.
- [29] 첨부된 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재를 제조하는 방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 난연제를 제조하는 방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이며, 도 3은 본

발명의 실시예에 따른 열가소성 전분 제조 과정을 분자 구조로 나타낸 상태도이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 난연제 제조 과정을 분자 구조로 나타낸 상태도이다.

- [30] 이들 도면에 도시된 바와 같이 본 발명의 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재는 식물로부터 추출된 전분(Starch)을 이용하여 제조된 열가소성 전분(Thermoplastic Starch, TPS)과 달걀 껍데기 또는 패각류(바람직하게는 굴 껍데기)를 이용하여 제조된 난연제를 혼합한 후 천연섬유에 도포하여 압축 성형 공정을 통해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [31] 첨부된 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 바이오 복합재 제조 방법은 크게 열가소성 전분 제조 단계(S10)와, 난연제 제조 단계(S20)와, 천연섬유 표면 보강 단계(S30)와, 상기 열가소성 전분과 난연제를 혼합하는 혼합 단계(S40)와, 상기 혼합 단계(S40)에서 혼합된 혼합물을 천연섬유에 도포 및 압축 성형하는 단계(S50)를 포함하여 진행됨을 제시한다.
- [32] 이러한 각 단계를 통해 바이오 복합재를 제조하는 과정에 대하여 상기 각 단계별로 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [33] 먼저, 상기 열가소성 전분 제조 단계(S10)를 통해 열가소성 전분(Thermoplastic Starch, TPS)을 제조한다.
- [34] 이와 같은 열가소성 전분 제조 단계(S10)는 식물로부터 추출된 분말 상태의 전분에 글리세롤(glycerol) 및 물(water, 바람직하게는 증류수)을 첨가하여 열가소성 전분을 제조한다.
- [35] 여기서, 식물로부터 추출된 전분은 옥수수, 곡물, 감자 등과 같은 식물로부터 복합 탄수화물을 추출한 것을 말하며, 본 발명에 적용된 전분은 옥수수 전분(corn starch)이다.
- [36] 상기 옥수수 전분은 100% 재생이 가능하면서도 완벽한 생분해성을 가지는 물질이고, 물리적 및 화학적으로 쉽게 변화가 가능하며, 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있다는 장점이 있다.
- [37] 뿐만 아니라, 상기 옥수수 전분은 안정성이 좋고 접착력이 강하면서 미립자 상태로의 형성이 가능하기 때문에 물(water)과 같은 수산기 그룹과의 수소결합을 통한 복합재 성형이 가능하다는 장점이 있다.
- [38] 본 발명의 열가소성 전분은 상기와 같은 옥수수 전분에 글리세롤(glycerol) 및 물(바람직하게는 증류수)을 10 : 3 : 2의 비율로 첨가한다.
- [39] 이때, 상기한 글리세롤은 단순히 물에 옥수수 전분을 혼합하게 될 경우 상기 옥수수 전분의 용융이 이루어지지 않기 때문에 이러한 옥수수 전분이 상기 물에 쉽게 용융되도록 하기 위해 제공된다.
- [40] 또한, 상기 글리세롤은 옥수수 전분에 가소성을 부여함에 따라 가소제의 역할을 동시에 하게 된다.
- [41] 상기 옥수수 전분에 글리세롤 및 물을 첨가한 후 교반기를 이용하여 55~65℃의 온도 범위에서 300rpm의 속도로 대략 13~17분(바람직하게는 15분)동안

교반한다.

- [42] 그리고, 교반된 혼합물을 필터링 및 건조시킴으로써 분말 형태의 열가소성 전분을 제조하며, 볼밀(ball mill) 공정을 통해 혼합 및 분쇄하여 더욱 균일하고 미세한 분말 형태의 열가소성 전분을 취득한다.
- [43] 상기와 같은 제조 방법에 따라 제조된 열가소성 전분은 첨부된 도 3에 도시된 분자 구조처럼 사슬 형상으로 결합을 이루게 된다.
- [44] 그 다음, 상기 난연제 제조 단계(S20)를 통해 난연제를 제조한다.
- [45] 이러한 난연제 제조 단계(S20)는 상기 열가소성 전분 제조 단계(S10)와는 별도로 수행된다.
- [46] 이와 같은 난연제 제조 단계(S20)는 달걀 껍데기 혹은 패각류, 바람직하게는 굴 껍데기를 분말 상태로 첨가하여 난연제를 제조한다.
- [47] 여기서, 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기는 탄산칼슘(calcium carbonate)이 주성분으로 이루어져 있으며, 이러한 탄산칼슘은 고온에서 자체 분해함으로써 소석회(CaO)와 탄산가스(CO₂)로 분해된다.
- [48] 여기서 나오는 탄산가스가 바로 플라스틱 연소를 억제함으로써 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기와 같은 패각류가 고온에 노출될 시 쉽게 타지 않도록 하는 것이다.
- [49] 본 발명의 난연제 제조 단계(S20)는 이러한 달걀 껍데기 혹은 패각류를 이용하여 첨부된 도 2에 도시된 것처럼 크게 세척 단계(S201)와, 1차 분쇄 단계(S202)와, 2차 분쇄 단계(S203)와, 나노 분말 제조 단계(S204)와, 응집된 분말 분리 단계(S205)를 포함하여 진행됨을 제시한다.
- [50] 이러한 각 단계를 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [51] 우선, 상기 세척 단계(S201)에서는 난연제를 제조하기 위해 사용할 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 세척한다.
- [52] 이때, 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기의 표면에 붙은 불순물이나 이물질 등을 깨끗히 제거한다.
- [53] 그리고, 상기 세척 단계(S201)에서 세척한 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 분쇄하는 상기 1차 분쇄 단계(S202)를 수행한다.
- [54] 상기 1차 분쇄 단계(S202)에서는 먼저 분쇄하고자 하는 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 대략 6시간 동안 98~102°C의 온도 범위 내에서 가열한다.
- [55] 그리고, 가열된 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 건조시킨 후 믹서(mixer)를 이용하여 대략 10분간 20~40 μ m 크기로 분쇄한다.
- [56] 그 다음, 분쇄된 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 탈 이온수(deionized water) 혹은 에탄올(ethanol)을 이용하여 세척하고, 상온에서 24시간 동안 다시 건조시켜 분말 형태의 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 취득한다.
- [57] 다음으로, 상기 1차 분쇄 단계(S202)에서 20~40 μ m 크기로 분쇄된 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기 분말을 재차 분쇄하는 상기 2차 분쇄 단계(S203)를 수행한다.
- [58] 상기 2차 분쇄 단계(S203)는 상기 1차 분쇄 단계(S202)에서 1차 분쇄된 달걀

껍데기 또는 굴 껍데기 분말과 폴리프로필렌글리콜(Polypropylene glycol, PPG)을 1:2의 비율로 혼합한다.

- [59] 그리고, 상기에서 혼합된 혼합물과 8개의 스틸 볼을 함께 용기에 넣은 후 대략 10시간 동안 볼밀(ball mill) 공정을 수행하여 20 μ m 이하의 크기를 가지는 분말을 제조한다.
- [60] 그 다음, 제조된 분말을 원심 분리기를 이용하여 에탄올로 세척한 후 15000rpm의 속도로 약 4분~6분 동안 4차례에 걸쳐 원심 분리를 한다.
- [61] 다음으로, 상기 2차 분쇄 단계(S203)에서 20 μ m 이하의 크기로 분쇄된 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기 분말을 초음파 처리를 통해 나노 크기로 제조하는 나노 분말 제조 단계(S204)를 수행한다.
- [62] 상기 나노 분말 제조 단계(S204)는 상기 2차 분쇄 단계(S203)에서 분쇄된 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기 분말 4.5~5.5g(바람직하게는 5g)에 아세트산을 380~420ml(바람직하게는 400ml) 범위 내로 첨가한 후 혼합한다.
- [63] 그리고, 교반기를 이용하여 대략 30분 동안 1200rpm의 속도로 지속적으로 교반한다.
- [64] 그 다음, 교반된 혼합물을 약 23~27°C의 온도에서 50% 진폭으로 초음파 처리를 수행하고, 원심 분리기를 이용하여 15000rpm의 속도로 24시간 동안 지속적으로 건조시키는 과정을 수행함으로써 나노 크기의 분말을 취득한다.
- [65] 다음으로, 상기 나노 분말 제조 단계(S204)에서 취득한 나노 크기의 분말이 균일한 크기를 가지도록 응집된 분말을 분리하는 단계(S205)를 수행한다.
- [66] 상기 응집된 분말 분리 단계(S205)는 상기 나노 분말 제조 단계(S204)에서 취득한 나노 크기의 분말을 탈 이온수와 혼합한 후 대략 1시간 동안 교반한다.
- [67] 이처럼 1시간 동안 교반하는 이유는 울트라소닉레이션(ultrasonication) 즉, 초음파 처리를 수행하기 위해서이다.
- [68] 상기 나노 분말 제조 단계(S204)에서 취득한 나노 크기의 분말은 응집되는 특성이 있으며, 이를 풀어주기 위해서는 초음파 처리를 수행함이 바람직하다.
- [69] 초음파 처리는 교반된 혼합물의 분자 조직을 파괴하여 그 안에 함유되어 있는 효소들을 추출하는 특징이 있는데, 이러한 초음파 처리를 수행함으로써 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기에 함유된 성분들을 추출하기 위함이다.
- [70] 따라서, 1시간 동안 탈 이온수와 혼합되어 분자 조직이 파괴된 나노 크기의 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기 분말을 약 58~62°C의 온도 범위에서 초음파 처리를 한다.
- [71] 그리고, 상기에서 초음파 처리된 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기 분말에 폴리아크릴산나트륨(Sodium Polyacrylate)을 첨가한다.
- [72] 여기서, 폴리아크릴산나트륨은 분자간 가교를 일으켜 우수한 물성을 가지도록 하며, 응집된 나노 분말을 분리시키는 특징을 가진다.
- [73] 이에 따라, 나노 분말이 균일한 크기를 가지도록 할 수 있다.
- [74] 이러한 폴리아크릴산나트륨을 분말의 8~10wt.%에 해당하는 양으로 첨가한 후

다시 초음파 처리를 수행한다.

- [75] 그 다음, 재차 초음파 처리된 혼합물을 상온에서 약 15분 가량 교반함으로써 달걀 껍데기 또는 굴 껍데기를 이용한 난연제를 취득할 수 있다.
- [76] 상기의 제조 방법에 따라 취득된 열가소성 전분과 난연제는 천연섬유(예컨데, 아마섬유, 황마섬유, 대나무섬유 등)의 표면에 도포 및 성형되어 가소성과 난연성을 동시에 제공하는 천연섬유 복합재를 제조할 수 있다.
- [77] 열가소성 전분과 난연제를 천연섬유의 표면에 도포 및 성형하기에 앞서, 우선적으로 천연섬유에 알콕시실레인(Alkoxy silane) 처리를 하는 천연섬유 표면 보강 단계(S30)를 수행한다.
- [78] 상기 천연섬유 표면 보강 단계(S30)는 천연섬유의 표면에 도포 및 성형될 열가소성 전분과 난연제가 보다 향상된 결합강도를 이루도록 알콕시실레인 처리를 하는 것이다.
- [79] 이러한 알콕시실레인 처리는 첨부된 도 4와 같이 알칼리 처리(Alkali treatment) 후 실레인 처리(Silane treatment)를 수행한다.
- [80] 우선, 식물로부터 추출된 섬유를 직조하거나 직조된 천연섬유를 준비한다.
- [81] 그리고, 준비된 천연섬유에 알칼리 처리를 수행한다.
- [82] 상기 알칼리 처리를 수행하는 방법은 다음과 같다.
- [83] 먼저 준비된 천연섬유를 2%의 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH) 수용액에 담근 후 약 25~35분간(바람직하게는 30분) 유지한다.
- [84] 그리고, 흐르는 물 혹은 증류수에 충분히 세척하여 중화시킨 후 천연섬유를 상온에서 건조시킨다.
- [85] 여기서, 천연섬유를 세척하여 중화시킬 때 산도 측정기를 이용하여 천연섬유의 pH가 7이 되도록 세척 및 중화시키는 것이 바람직하다.
- [86] 그 다음, 알칼리 처리된 천연섬유에 실레인 처리를 수행한다.
- [87] 상기 실레인 처리를 수행하는 방법은 다음과 같다.
- [88] 알칼리 처리된 천연섬유를 5%의 실레인(silane) 수용액에 담근 후 약 25~35분간(바람직하게는 30분) 유지한다.
- [89] 그리고, 흐르는 물 혹은 증류수에 충분히 세척하여 중화시킨 후 천연섬유를 상온에서 건조시킨다.
- [90] 여기서, 천연섬유를 세척하여 중화시킬 때 상기와 마찬가지로 산도 측정기를 이용하여 천연섬유의 pH가 7이 되도록 세척 및 중화시키는 것이 바람직하다.
- [91] 이와 같은 방법으로 천연섬유에 알콕시실레인 처리를 수행하면, 천연섬유의 표면에 열가소성 전분과 난연제 혼합물을 도포 및 성형하기 위해 상기 단계에서 각각 제조된 열가소성 전분과 난연제를 혼합하는 혼합 단계(S40)를 수행한다.
- [92] 상기 혼합 단계(S40)에서는 상기 열가소성 전분 제조 단계(S10)에서 제조된 열가소성 전분과 상기 난연제 제조 단계(S20)에서 제조된 난연제를 혼합한다.
- [93] 그 다음, 상기 혼합 단계(S40)에서 혼합된 열가소성 전분과 난연제 혼합물을 상기 천연섬유 표면 보강 단계(S30)에서 표면 처리된 천연섬유의 표면에 도포한

후 성형하는 도포 및 압축 성형 단계(S50)를 수행한다.

[94] 상기 도포 및 압축 성형 단계(S50)에서는 상기 천연섬유에 열가소성 전분과 난연제의 혼합물을 도포한 후 압축 금형에 얹는다.

[95] 그리고, 130~150°C의 온도에서 5Mpa의 압력으로 10분간 가압한 후, 110~130°C의 온도에서 5Mpa의 압력으로 30분간 재차 가압한다.

[96] 여기서, 상기 압축 성형의 온도 범위는 열가소성 전분과 난연제의 혼합물이 도포된 천연섬유가 타지 않도록 하면서도 상기 열가소성 전분과 난연제의 혼합물이 천연섬유에 균일하게 용융되면서 도포될 수 있도록 하기 위한 범위이다.

[97] 이처럼 상기 도포 및 압축 성형 단계(S50)가 완료되면 압축 금형 기기를 실온에 이르기까지 냉각시킨 후 자연방치를 통해 최종 경화를 수행함으로써 본 발명의 실시예에 따른 가소성 및 난연성이 부여된 바이오 복합재가 완성된다.

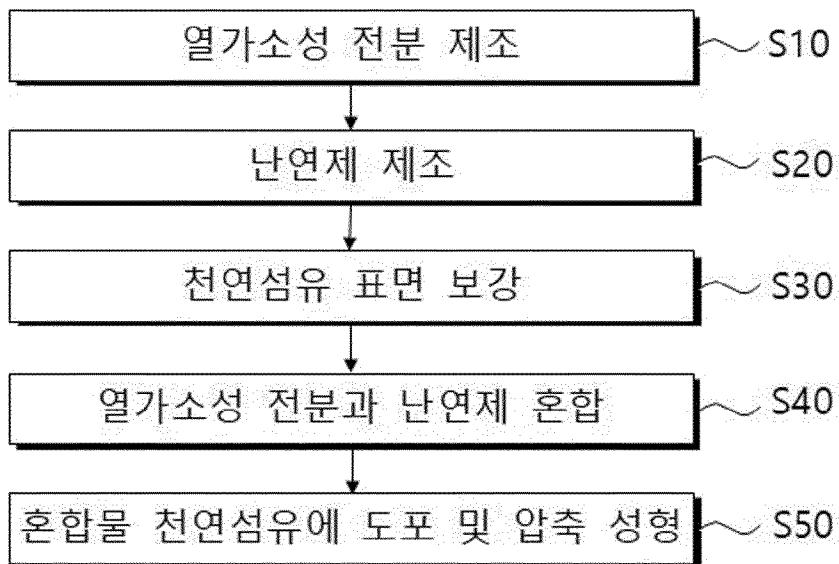
[98] 이러한 본 발명의 범위는 상기에서 예시한 실시예에 한정되지 않고, 상기와 같은 기술범위 안에서 당 업계의 통상의 기술자에게 있어서는 본 발명을 기초로 하는 다른 많은 변형이 가능할 것이다.

청구범위

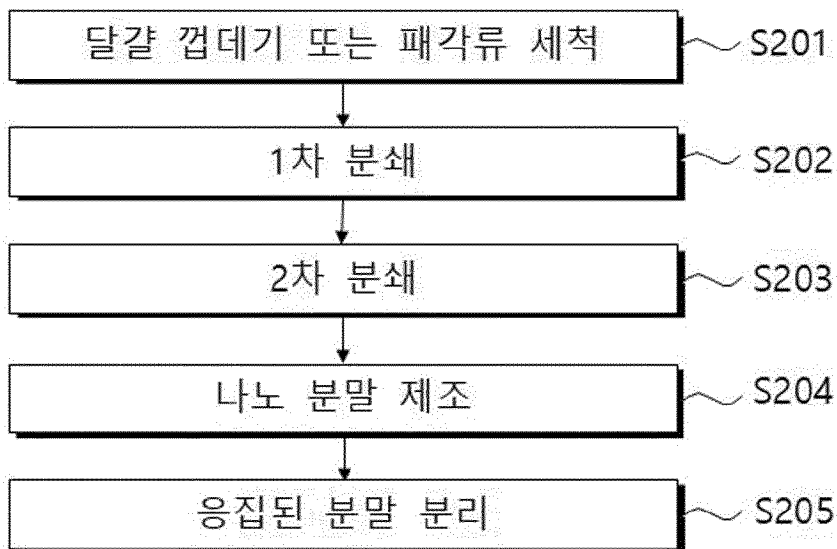
- [청구항 1] 식물로부터 추출된 전분을 포함하는 열가소성 전분과 나노화된 분말 상태의 난연제를 혼합한 혼합물을 천연 섬유에 도포한 후 압축 성형을 통해 만들어지는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 전분은, 식물로부터 추출된 전분에 글리세롤과 증류수가 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 난연제는, 달걀 껍데기 또는 패각류, 아세트산이 혼합되어 이루어진 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재.
- [청구항 4] 전분과 글리세롤 및 증류수를 10:3:2의 비율로 혼합한 후 55~65°C의 온도 범위로 가열하여 열가소성 전분을 제조하는 열가소성 전분 제조 단계와; 달걀 껍데기 또는 패각류를 4.5~5.5g, 아세트산을 380~420ml 혼합한 후 초음파 처리하여 나노화된 분말 상태의 난연제를 제조하는 난연제 제조 단계와; 천연섬유의 표면에 알콕시실레인처리를 하여 천연섬유와 열가소성 전분의 결합도가 높아지도록 하는 천연섬유 표면 보강 단계와; 상기 표면 보강 단계에서 알콕시실레인 처리된 천연섬유에 상기 열가소성 전분과 난연제를 혼합하여 도포한 후 압축 성형하는 도포 및 압축 성형 단계;가 수행되어 이루어짐을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 열가소성 전분 제조 단계는, 식물로부터 추출된 전분과 글리세롤 및 증류수를 혼합한 후 300rpm의 속도에서 13~17분간 교반하는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서, 상기 난연제 제조 단계는, 달걀 껍데기 또는 패각류를 세척하여 이물질을 제거하는 세척 단계와, 상기 세척 단계에서 세척한 달걀 껍데기 또는 패각류를 분쇄하는 분쇄단계와, 상기 분쇄 단계에서 분쇄된 달걀 껍데기 또는 패각류의 분말에 아세트산을 첨가한 후 초음파 처리를 통해 나노 분말을 제조하는 나노 분말 제조 단계와, 상기 나노 분말 제조 단계에서 제조된 나노 크기의 분말이 균질화를 이루도록 폴리아크릴산나트륨(Sodium Polyacrylate)을 첨가하여 응집된 분말을 분리시키는 분리 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법.

- [청구항 7] 제 6 항에 있어서, 상기 분쇄 단계는,
달걀 껍데기 또는 패각류를 믹서(mixer)를 이용하여 20~40 μ m 크기로 분쇄하는 1차 분쇄단계와,
상기 1차 분쇄단계에서 분쇄되어 제조된 분말을 볼밀 공정을 통해 분쇄하는 2차 분쇄단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법
- [청구항 8] 제 4 항에 있어서, 상기 알콕시실레인 처리는,
천연섬유를 2%의 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH) 수용액에 25~35분간 담근 후 중화 및 건조시키는 알칼리 처리 단계와,
상기 알칼리 처리 단계에서 알칼리 처리된 천연섬유를 5%의 실레인(silane) 수용액에 25~35분간 담근 후 중화 및 건조시키는 실레인 처리 단계가 수행되는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 알칼리 처리 단계와 실레인 처리 단계에서 각각의 수용액에 천연섬유를 담근 후 중화시킬 때, 천연섬유의 pH가 7이 되도록 세척 및 중화시키는 것을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 도포 및 압축 성형 단계에서는,
상기 천연섬유에 상기 열가소성 전분과 난연제를 혼합한 혼합물을 도포한 후 130~150°C의 온도에서 5Mpa 이상의 압력으로 10분간 가압한 후, 110~130°C의 온도에서 5Mpa 이상의 압력으로 30분간 재차 가압함으로써 수행됨을 특징으로 하는 친환경 소재를 이용한 바이오 복합재의 제조 방법.

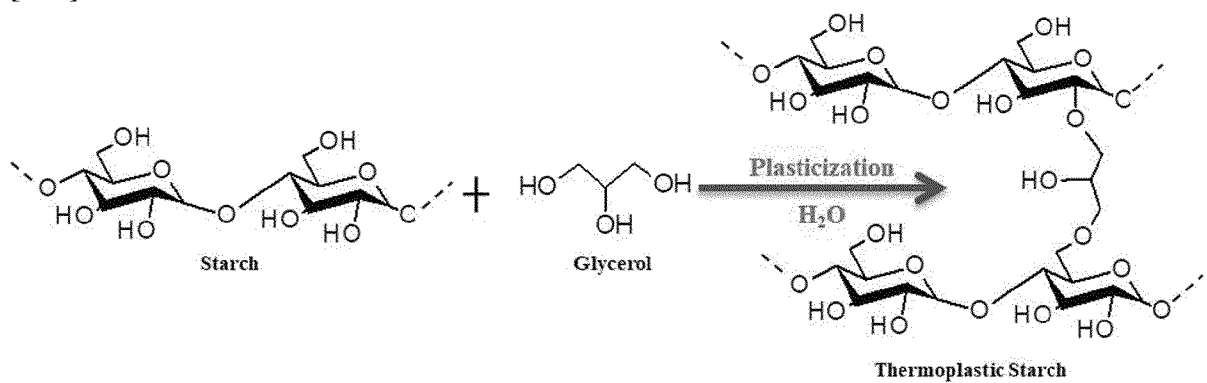
[도1]



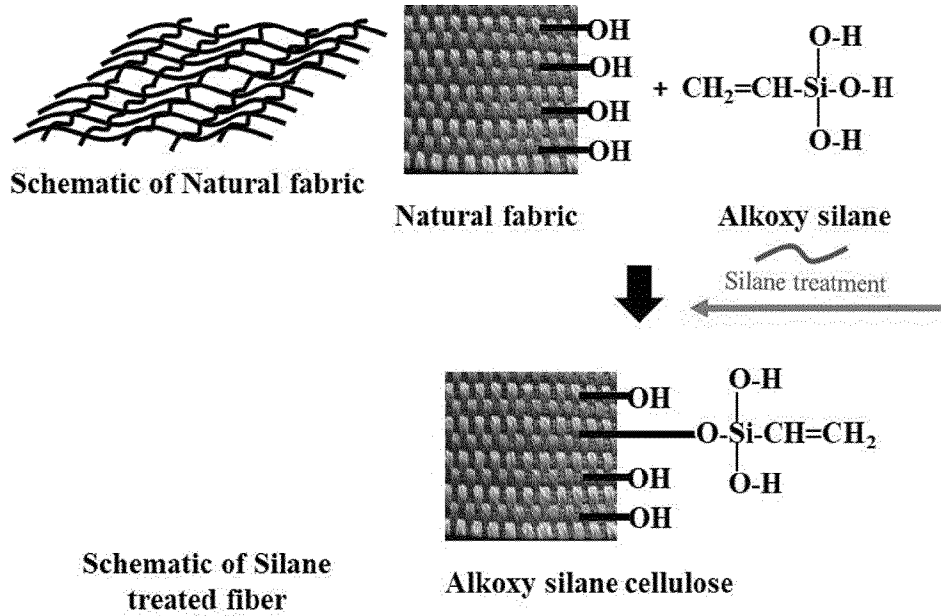
[도2]



[도3]



[도4]



알콕시 실레인 처리

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/018356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**D06M 15/11**(2006.01)i; **D06M 11/00**(2006.01)i; **D06M 13/184**(2006.01)i; **D06M 23/08**(2006.01)i; D06M 101/04(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06M 15/11(2006.01); B09B 3/00(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C01F 11/00(2006.01); C01F 11/18(2006.01); C08B 37/08(2006.01); C09K 21/12(2006.01); D01F 1/10(2006.01); D06M 11/00(2006.01); D06M 15/03(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 나노 (nano), 섬유 (fiber), 열가소성 (thermoplastic), 전분 (starch), 글리세롤 (glycerol)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1592965 B1 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 11 February 2016 (2016-02-11) See claim 1.	1-3
A		4-10
Y	KR 10-2004-0022101 A (AHN, Byeng Gil et al.) 11 March 2004 (2004-03-11) See abstract; and claim 1.	1-3
Y	KR 10-1592967 B1 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 11 February 2016 (2016-02-11) See abstract; and claim 1.	3
A	KR 10-2016-0140505 A (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 07 December 2016 (2016-12-07) See entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 May 2021

Date of mailing of the international search report

04 May 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/018356

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-239515 A (AOMORI PREFECTURE) 14 September 2006 (2006-09-14) See entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/018356

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1592965	B1	11 February 2016	US	2018-0209070	A1	26 July 2018
				US	2020-0115825	A1	16 April 2020
				WO	2017-014382	A1	26 January 2017
KR	10-2004-0022101	A	11 March 2004	KR	10-0481044	B1	07 April 2005
KR	10-1592967	B1	11 February 2016	WO	2017-014383	A1	26 January 2017
KR	10-2016-0140505	A	07 December 2016	CN	107709241	A	16 February 2018
				CN	110467211	A	19 November 2019
				US	2018-0148343	A1	31 May 2018
				WO	2016-190718	A2	01 December 2016
				WO	2016-190718	A3	12 January 2017
JP	2006-239515	A	14 September 2006	JP	5109039	B2	26 December 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) D06M 15/11(2006.01)i; D06M 11/00(2006.01)i; D06M 13/184(2006.01)i; D06M 23/08(2006.01)i; D06M 101/04(2006.01)n		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) D06M 15/11(2006.01); B09B 3/00(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C01F 11/00(2006.01); C01F 11/18(2006.01); C08B 37/08(2006.01); C09K 21/12(2006.01); D01F 1/10(2006.01); D06M 11/00(2006.01); D06M 15/03(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노 (nano), 섬유 (fiber), 열가소성 (thermoplastic), 전분 (starch), 글리세롤 (glycerol)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1592965 B1 (창원대학교 산학협력단) 2016.02.11 청구항 1	1-3
A		4-10
Y	KR 10-2004-0022101 A (안병길 등) 2004.03.11 요약; 청구항 1	1-3
Y	KR 10-1592967 B1 (창원대학교 산학협력단) 2016.02.11 요약; 청구항 1	3
A	KR 10-2016-0140505 A (한밭대학교 산학협력단) 2016.12.07 전체 문헌	1-10
A	JP 2006-239515 A (AOMORI PREFECTURE) 2006.09.14 전체 문헌	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년05월03일(03.05.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년05월04일(04.05.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1592965 B1	2016/02/11	US 2018-0209070 A1	2018/07/26
		US 2020-0115825 A1	2020/04/16
		WO 2017-014382 A1	2017/01/26
KR 10-2004-0022101 A	2004/03/11	KR 10-0481044 B1	2005/04/07
KR 10-1592967 B1	2016/02/11	WO 2017-014383 A1	2017/01/26
KR 10-2016-0140505 A	2016/12/07	CN 107709241 A	2018/02/16
		CN 110467211 A	2019/11/19
		US 2018-0148343 A1	2018/05/31
		WO 2016-190718 A2	2016/12/01
		WO 2016-190718 A3	2017/01/12
JP 2006-239515 A	2006/09/14	JP 5109039 B2	2012/12/26