(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 3 월 24 일 (24.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/060063 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 67/02 (2006.01) *C08K 3/30* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) *C08K 5/09* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/012535

(22) 국제출원일: 2021 년 9 월 14 일 (14.09.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0118334 2020 년 9 월 15 일 (15.09.2020) KR

(71) 출원인: 경상국립대학교 산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY**) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 오정석 (**OH, Jeong-seok**); 52650 경상남도 진주시 새평거로 25, 101동 604호, Gyeongsangnam-do (KR). 김인태 (**KIM, In Tae**); 53036 경상남도 통영시 무전5길 11-17, 1층, Gyeongsangnam-do (KR).

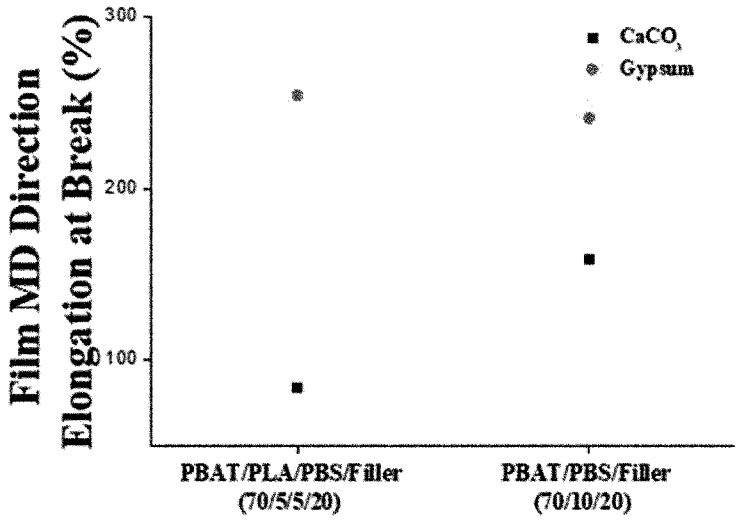
(74) 대리인: 특허법인 충현 (**CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM**); 06779 서울시 서초구 동산로 23 베델회관 8층, Seoul (KR).

(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 역내 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:** BIODEGRADABLE FILM COMPOSITION CONTAINING SURFACE-TREATED BYPRODUCT GYPSUM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물 및 이의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a biodegradable film composition containing surface-treated byproduct gypsum, wherein the biodegradable film composition is eco-friendly due to excellent biodegradability and can be applied to various fields through sufficient enhancements in mechanical properties, such as tensile strength and an elongation at break.

(57) **요약서:** 본 발명은 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물에 관한 것으로서, 생분해성이 우수하여 친환경적이고, 인장강도 및 파단신장율과 같은 기계적 물성을 충분히 향상시켜 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[다음 쪽 계속]

WO 2022/060063 A1

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 표면처리된 부산석고를 포함함으로써, 인장강도가 우수하고 원가를 낮춘 생분해성 필름 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 폐플라스틱의 폐기에 따른 환경오염이 심각한 사회 문제로 대두됨에 따라, 생분해가 가능한 플라스틱에 대한 관심이 높아지고 있다.

[3] 상업화된 생분해성 플라스틱은 합성하여 제조된 것과 천연물을 발효시켜 제조된 것으로 나뉘며, 합성하여 제조된 지방족 폴리에스테르계 생분해성 플라스틱의 경우는 가격이 매우 고가이며 기존 플라스틱 제품에 비해 경도가 낮고 유연성이 높아 봉투로만 적용이 가능하여 그 사용 분야가 제한적인 문제점이 있다.

[4] 생분해성 플라스틱인 폴리락트산(Polylactic acid; PLA)은 탄화수소로 이루어진 지방족 폴리에스터계로, 이는 재생원료인 옥수수에서 추출한 젖산의 축합반응을 통해 중합하여 얻을 수 있다. 따라서 폴리락트산은 생체적합성, 투명성 및 기계적 물성이 우수하고, 무독성이라는 등 다양한 잠정을 갖는다. 이에 폴리락트산은 식품 포장 용기 및 의료용 재료까지 다양한 용도로 널리 사용되고 있다. 상술한 장점들에도 불구하고, 폴리락트산은 깨지기 쉬운 특성인 취성이 높고, 성형성, 기계적 강도, 내열성이 부족하고 온도에 대한 저항성이 낮아 외부온도가 60 ℃ 이상이면 성형 제품의 형태에 변형이 일어나는 문제가 있다.

[5] 이러한 폴리락트산의 물성을 보완하고 기능성을 향상시키기 위해서 폴리락트산을 이용한 공중합체의 제조방법, 범용 수지와 블렌드하는 방법, 폴리카보네이트(polycarbonate)와 같은 엔지니어링 플라스틱과 블렌드하는 방법 등이 개발되었다.

[6] 그 중에서 PLA와 PBAT를 블렌딩하는 방법의 경우에는 과량의 PBAT가 포함되어야 하므로 제품 단가가 높아지고, 필름의 유연성이 충분히 개선되지 못하며, 투명성이 저하되어 오히려 상품성이 떨어지는 문제가 있다.

[7] 이에, 생분해성 및 친환경성을 유지하면서도 다양한 분야로 적용 가능한 우수한 기계적 물성을 갖는 폴리락트산의 개발이 필요한 실정이다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] 특허문헌 1. 대한민국 등록특허공보 제10-1928201호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 생분해성이 우수하고, 인장강도와 파단신장율이 뛰어난 생분해성 필름을 제조하기 위한 생분해성 필름 조성물을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 다른 목적은 생분해성 필름 조성물을 포함하여 제조된 생분해성 필름을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 또 다른 목적은 생분해성 필름 조성물을 대량으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여,
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA),
폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 및 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물을 제공한다.

[15] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 표면처리된 부산석고는 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 5 내지 10 중량부를 첨가하여 제조된 것일 수 있다.

[16] 또한, 상기 조성물은
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 60 내지 80 중량%, 폴리락트산(Polylactic acid; PLA) 0 내지 10 중량%, 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 5 내지 10 중량% 및 표면처리된 부산석고 10 내지 30 중량% 포함되는 것일 수 있다.

[17] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 생분해성 필름 조성물로부터 제조된 생분해성 필름을 제공한다.

[18] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 필름은 KSM 3001에 따른 MD 방향 인장강도가 25 내지 35 MPa이고, 파단신장율(%)은 200 내지 300%이며, KSM 3001에 따른 TD 방향 인장강도는 20 내지 30 MPa이며, 파단신장율은(%)은 650 내지 750%인 것일 수 있다.

[19] 또한, 상기 생분해성 필름은 농업용일 수 있다.

[20] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 하기 단계를 포함하는 생분해성 필름 조성물의 제조방법을 제공한다.

[21] (a) 부산석고가 분산된 용액에 말산(Malic acid)을 혼합하여 표면처리된 부산석고를 제조하는 단계; 및

[22] (b) 상기 (a) 단계로부터 제조된 표면처리된 부산석고와
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA) 및

폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS)을 혼합하여 생분해성 필름 조성물을 제조하는 단계.

[23] 상기 (a) 단계에서, 부산석고가 분산된 용액은 부산석고와 용매가 1 : 0.1 내지 10의 부피비로 혼합될 수 있다.

[24] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 5 내지 10 중량부를 첨가하는 것일 수 있다.

[25] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계후, 표면처리된 부산석고를 정제하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 생분해성 필름은 생분해성이 우수하여 친환경적이고, 인장강도 및 파단신장율과 같은 기계적 물성을 충분히 향상시켜 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[27] 또한, 산업 부산물인 부산석고를 재활용하여, 생분해성 필름의 가격 경쟁력을 확보할 수 있으며, 작물 생장기간을 고려하여 필름의 생분해 시간을 적절하게 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 MD 방향 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[29] 도 2는 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 MD 방향 파단신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[30] 도 3은 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 TD 방향 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[31] 도 4는 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 TD 방향 파단신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[32] 도 5 및 도6은 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 생분해성(biodegradability, %)을 평가하기 위해 일정기간(45일)이 지난 후 분해된 정도(biodegradability, %)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[34]

[35] 매년 331만톤/년 생산되는 산업부산물인 부산석고는 환경문제, 활용부지선정 등 제약이 많아, 재활용이 어려워, 대책마련이 시급하였다. 이를 해결하기 위하여 본 발명자들은 부산석고에 대한 다양한 노력을 기울인 바, 부산석고의 표면을 말산으로 처리한 경우 일반 석고($CaCO_3$)에 비하여 우수한 인장강도와 파단신장율 및 생분해성을 가짐을 확인함에 따라 본 발명을 완성하게 되었다.

[36] 본 발명의 일 측면은 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트 (Polybutyleneadipate-co-terephthalat

halate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA),
폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 및 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물에 관한 것이다.

[37] 상기 조성물은 바람직하게
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 60 내지 80 중량%, 폴리락트산(Polylactic acid; PLA) 0 내지 10 중량%, 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 5 내지 10 중량% 및 표면처리된 부산석고 10 내지 30 중량% 포함되는 것일 수 있다.

[38] 상기
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT)는 생분해성 수지로서, 생분해성 필름 조성물 총 중량 대비 60 내지 80 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트 함량이 60 중량% 미만인 경우에는 인장강도 및 파단신장율과 같은 기계적 물성이 낮아져, 사용시, 쉽게 구멍이 생기거나 찢어질 수 있다. 80 중량%를 초과하는 경우에는 필름의 연질성이 높아져 압출 가공성이 나빠지는 문제가 발생할 수 있다.

[39] 상기 폴리락트산(Polylactic acid; PLA)은 생분해성 수지로서, 생분해성 필름 조성물 총 중량 대비 0 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 폴리락트산 함량이 10 중량%를 초과하는 경우 압출시 작업성이 나빠지고 최종 필름의 인장강도와 파단신장률이 낮아지는 문제가 발생한다. 이 경우 사용시, 작은 충격에도 쉽게 필름에 구멍이 생기거나 찢어질 수 있다.

[40] 상기 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS)는 생분해성 수지로서, 생분해성 필름 조성물 총 중량 대비 5 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 폴리부틸렌숙시네이트 함량이 5 중량% 미만인 경우에는 끓는 물에 대한 내열성이 낮고 인장강도가 저하되며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 최종 필름의 파단신장율이 낮아진다. 이 경우 사용시, 쉽게 파손되거나, 찢어지는 문제가 발생할 수 있다.

[41] 상기 표면처리된 부산석고는 생분해성 필름 조성물 총 중량 대비 10 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 표면처리된 부산석고 함량이 10 중량% 미만인 경우에는 생분해성뿐만 아니라 인장강도 및 파단신장율과 같은 기계적 물성이 나빠지며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 압출 작업성이 나빠지는 문제가 발생할 수 있다.

[42] 상기 표면처리된 부산석고는 바람직하게 부산석고를 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 5 내지 10 중량부를 첨가하여 제조된 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 6 중량부 첨가하여 제조된 것일 수 있다. 이때 반응시간은 상기 말산 처리 후, 1 내지 5 시간 동안 반응시킨 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 3 시간 동안 반응시킨 것일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위해서는 상기 부산석고 100 중량을

기준으로 말산(Malic acid) 6 중량부를 첨가하고, 500 내지 600 rpm에서 3 시간 반응시켜 제조된 표면처리된 부산석고인 것이 가장 유리하다. 이 경우, 종래 첨가제로 사용되는 석고($CaCO_3$)보다 우수한 기계적 물성과 더불어 생분해성을 갖는다는 장점이 있다.

[43]

[44] 본 발명의 다른 측면은 생분해성 필름 조성물로부터 제조된 생분해성 필름에 관한 것이다.

[45] 상기 생분해성 필름 조성물로부터 제조된 생분해성 필름은 KSM 3001에 따른 MD 방향 인장강도가 25 내지 35 MPa이고, 파단신장율(%)은 200 내지 300%이며, KSM 3001에 따른 TD 방향 인장강도는 20 내지 30 MPa이며, 파단신장율은(%)은 650 내지 750%로, 물성이 매우 우수하다.

[46] 상기 생분해성 필름은 농산물 포장용, 농업용 필름, 포장용 필름, 기타 성형품 및 사출품 등 생분해성이 요구되는 모든 제품에 적용될 수 있다.

[47] 상기 생분해성 필름은 압출성형을 통해 제조된 단일층 필름이고, 필름두께는 특별히 이에 제한되지 않으나 1 내지 100 μm일 수 있다.

[48] 상기 압출성형은 하나의 스크류를 구비한 단축 압출기 및 복수의 스크류를 구비한 다축 압출기 중에서 어느 하나의 압출기로 수행되는 것일 수 있고, 바람직하게는 각 성분 간 균일한 혼합, 압출을 위해 2개의 스크류가 구비된 이축 압출기를 예시할 수 있다.

[49]

[50] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 생분해성 필름 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[51] (a) 부산석고가 분산된 용액에 말산(Malic acid)을 혼합하여 표면처리된 부산석고를 제조하는 단계; 및

[52] (b) 상기 (a) 단계로부터 제조된 표면처리된 부산석고와 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA) 및 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS)을 혼합하여 생분해성 필름 조성물을 제조하는 단계

[53] 상기 (a) 단계에서, 부산석고가 분산된 용액은 부산석고와 용매가 1 : 0.1 내지 10의 부피비로 혼합된 것일 수 있고, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 5의 부피비로 혼합된 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 : 0.5 내지 2일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1 : 1 일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 필름을 제조 하기 위해서는 부산석고와 용매의 부피비가 1 : 0.5 내지 5로 포함되는 유리하다. 다만 종래 시판되는 석고($CaCO_3$)보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 부산석고와 용매의 부피비는 1 : 1인 것이 유리하다.

[54] 상기 (a) 단계에서 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 1 내지 20

중량부, 보다 바람직하게 5 내지 15 중량부, 5 내지 10 중량부 첨가한 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 6 중량부 첨가한 것일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위해서는 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 5 내지 10 중량부 첨가되는 것이 유리하다. 다만 종래 시판되는 무기필러인 석고($CaCO_3$)보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 6 중량부 처리되는 것이 가장 유리하다.

[55] 상기 (a) 단계후, 표면처리된 부산석고를 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 정제과정은 일반적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 필터를 통한 여과공정일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[56] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[57]

[58] **실시예 1. 표면처리된 부산석고의 제조.**

[59] 남해화학(주)로부터 얻은 부산석고(Gypsum)를 사용하였다. 상기 부산석고(Gypsum)와 증류수를 1:1의 부피비로 혼합하였다. 상기 부산석고 100 중량을 기준으로 말산(Malic acid)(대정화금, 99.0% 이상) 6 중량부을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 실온에서 500 내지 600 rpm으로 3 시간동안 교반하였다. 상기 반응액을 필터지(Filter paper, 5 ㎛ pore size)로 여과하고, 150 ℃에서 24 시간동안 건조시켰다.

[60]

[61] **실시예 2, 3 및 비교예 1, 2. 생분해성 필름 조성물 및 생분해성 필름의 제조.**

[62] 하기 표 1과 같이 생분해성 필름 조성물을 제조하였다. 회전 이축 스크류 압출 성형기(Twin screw extruder)를 이용하여 PBAT(poly(butylene adipate-co-terephthalate), PLA(Polylactic acid), PBS(Poly Butylene Succinate) 및 실시예 1의 표면처리된 부산석고를 혼합하여 1차적으로 마스터배치를 제조하였다.

[63] 상기 마스터배치와 회전 스크류 압출 성형기(Single screw extruder)를 이용하여 압출하면서 다이 끝 쪽에 공기를 주입하여 멀칭 필름(Mulching film)을 제조하였다. 이때, 캘린더링(Calendering) 방향 쪽을 MD라고 하고, MD 방향과 수직인 부분을 TD라고 하였다.

[64] [표1]

구분 (중량%)	PBAT	PLA	PBS	필러(Filler)	
				부산석고	$CaCO_3$
실시예 2	70	5	5	20	0
실시예 3	70	0	10	20	0
비교예 1	70	5	5	0	20
비교예 2	70	0	10	0	20

[65]

[66] **실험예 1. 생분해성 필름의 기계적 물성**

[67] 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2로부터 제조된 생분해성 필름의 기계적 물성을 확인하였다. 구체적으로 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2로부터 제조된 생분해성 필름은 아령형 2호 시편(MD방향과 TD 방향 각각))을 제조하였다. 하기의 방법으로 물성 평가를 진행하였고, 그 결과를 하기 도 1 내지 4에 나타내었다. 추가적으로 인장강도는 MD 방향과 TD 방향으로 아령형 3호 시편으로 따내어서 각각 측정하였다.

[68] 인장강도(Tensile Strength, Kgf/㎠)는 KSM 3001에 의거하여, 상온에서 아령형 3호 시편으로 시험 속도는 500 mm/min 으로 측정하였다.

[69] 파단신장율(Elongation at Break, %)은 일정하게 통제된 조건하에서 파단되기 전까지 신장되는 양을 초기 길이 대비 %로 나타낸 것이다. 인장강도와 동일하게 진행하여 측정하였다.

[70]

[71] 도 1은 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 MD 방향 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 2는 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 MD 방향 파단신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[72] 도 1 및 2에 따르면, 본 발명에 따른 표면처리된 부산석고를 포함한 실시예 2 내지 3의 생분해성 필름은 비교예 1, 2의 생분해성 필름에 비해 인장강도가 우수하고, 파단신장율도 전체적으로 우수함을 확인하였다.

[73] 특히, 실시예 2, 3의 생분해성 필름은 표면처리된 부산석고를 필러로 포함함에 따라 종래 석고($CaCO_3$)를 사용하였을 때보다 인장강도가 1.5배 향상되고, 파단신장율 역시 2배 이상 증가함을 확인하였다.

[74] 본원발명에 따른 표면처리된 부산석고를 필러를 사용하지 않거나, 아무처리도 되지 않은 부산석고를 바로 사용하는 경우에도, 파단신장율 100% 미만, 인장강도는 10 kgf/㎠ 미만으로 크게 저하되어 생분해성 필름 소재로 활용되는데 적합하지 않다.

[75]

[76] 도 3은 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 TD 방향 인장강도를

측정하여 나타낸 그래프이고, 도 4는 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 TD 방향 파단신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[77] 도 3 및 4에 따르면, 본 발명에 따른 표면처리된 부산석고를 포함한 실시예 2 내지 3의 생분해성 필름은 비교예 1, 2의 생분해성 필름에 비해 인장강도가 우수하고, 파단신장율도 전체적으로 우수함을 확인하였다.

[78]

[79] **실험예 2. 생분해성 필름의 생분해성**

[80] 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름을 KSM ISO 14855-1 : 2013에 의거하여, 퇴비화 조건에서 얼마나 분해되는지 확인하는 생분해성 테스트를 진행하였다.

[81] 퇴비화 장비는 KSM ISO 14855-1 : 2013의 조건을 만족하는 것을 사용하였다. 기본적으로 퇴비 내 미생물에 유해한 물질을 방출하지 않는 재질의 용기를 사용하며, 용기의 아래쪽으로 공기가 유입되어 위로 방출될 수 있도록 되어 있고, 최소 2L 용량의 것을 사용하였다. 이산화탄소의 측정을 위해서는 0.4 N 수산화칼륨 수용액과 2.0 N 바륨클로라이드 수용액을 사용하여 이산화탄소를 포집하고, 0.2 N 염산 수용액과 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 이산화탄소의 적정을 통해 이산화탄소 발생량을 측정하였다.

[82] 구체적으로 퇴비화 용기 2 L에 표준퇴비와 표준물질 또는 시험물질을 넣고, 일정 온도(58 ± 2 ℃)에서 45일 동안 이산화탄소 누적량을 측정하였다(KS M ISO 14855-1). 이때 표준물질은 입자 크기가 20 ㎛이하인 TLC(박막 크로마토그래피)급의 셀룰로오스를 사용하였다.

[83] 상기 시험물질의 이산화탄소 누적량으로부터 하기 식을 이용하여 생분해도(biodegradability, %)를 측정하였다.

[84] [식 1]

[85]
$$D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100$$

[86] 상기 식 1에서,

[87] 상기 $(CO_2)_T$는 시험물질이 담긴 퇴비화 용기로부터 발생한 이산화탄소의 누적량(g)이고, 상기 $(CO_2)_B$는 접종원 용기로부터 발생하는 이산화탄소 누적량의 평균(g)이며, 상기 $ThCO_2$는 용기 속 시험물질에 의해 발생하는 이론적 이산화탄소 양(g)이다.

[88] 상기 시험물질의 생분해도와 표준물질의 생분해도 비로부터 하기 식을 이용하여 상대 생분해도를 측정하였다. 이때 표준물질은 완전히 분해되기 때문에, 생분해도는 100%이다.

[89] [식 2]

[90] 상대 생분해도(%)=시험물질의 생분해도(%)/표준물질의 생분해도(%) × 100

[91] 도 5 및 도 6은 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2의 생분해성 필름의 상대 생분해도(biodegradability, %)을 평가하기 위해 일정기간(45일)이 지난 후 분해된 상대 생분해도(biodegradability, %)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[92] 도 5 및 도6에 나타난 바와 같이 비교예 1, 2의 생분해성 필름보다 실시예 2, 3의 생분해성 필름의 상대 생분해도가 현저히 우수함(80%)을 알 수 있다. 즉 실시예 2, 3의 생분해성 필름은 모두 KS M ISO 14855-1 표준에 만족할만한 수준의 상대 생분해도를 가지나, 비교예 1의 생분해성 필름은 KS M ISO 14855-1 표준에 따른 기준(45일, 60% 이상)을 만족하고 있지 않으며, 비교예 2의 생분해성 필름 역시 70% 미만으로 실시예 2, 3의 생분해성 필름보다 낮은 상대 생분해도를 갖고 있음을 알 수 있다.

[93] 본 발명의 생분해성 필름은 종래 생분해성 필름보다 인장강도 및 파단신장율과 같은 기계적 강도뿐만 아니라 생분해도도 더욱 우수함을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 및 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 표면처리된 부산석고는 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 5 내지 10 중량부를 첨가하여 제조된 것을 특징으로 하는 생분해성 필름 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 조성물은
폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 60 내지 80 중량%, 폴리락트산(Polylactic acid; PLA) 0 내지 10 중량%, 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 5 내지 10 중량% 및 표면처리된 부산석고 10 내지 30 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 생분해성 필름 조성물.

[청구항 4] 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS) 및 표면처리된 부산석고를 포함하는 생분해성 필름 조성물로부터 제조된 생분해성 필름.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 필름은 KSM 3001에 따른 MD 방향 인장강도가 25 내지 35 MPa이고, 파단신장율(%)은 200 내지 300%이며,
KSM 3001에 따른 TD 방향 인장강도는 20 내지 30 MPa이며,
파단신장율은(%)은 650 내지 750%인 것을 특징으로 하는 생분해성 필름.

[청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 생분해성 필름은 농업용인 것을 특징으로 하는 생분해성 필름.

[청구항 7] (a) 부산석고가 분산된 용액에 말산(Malic acid)을 혼합하여 표면처리된 부산석고를 제조하는 단계; 및
(b) 상기 (a) 단계로부터 제조된 표면처리된 부산석고와 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT), 폴리락트산(Polylactic acid; PLA) 및 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate; PBS)을 혼합하여 생분해성 필름 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 생분해성 필름 조성물의 제조방법.

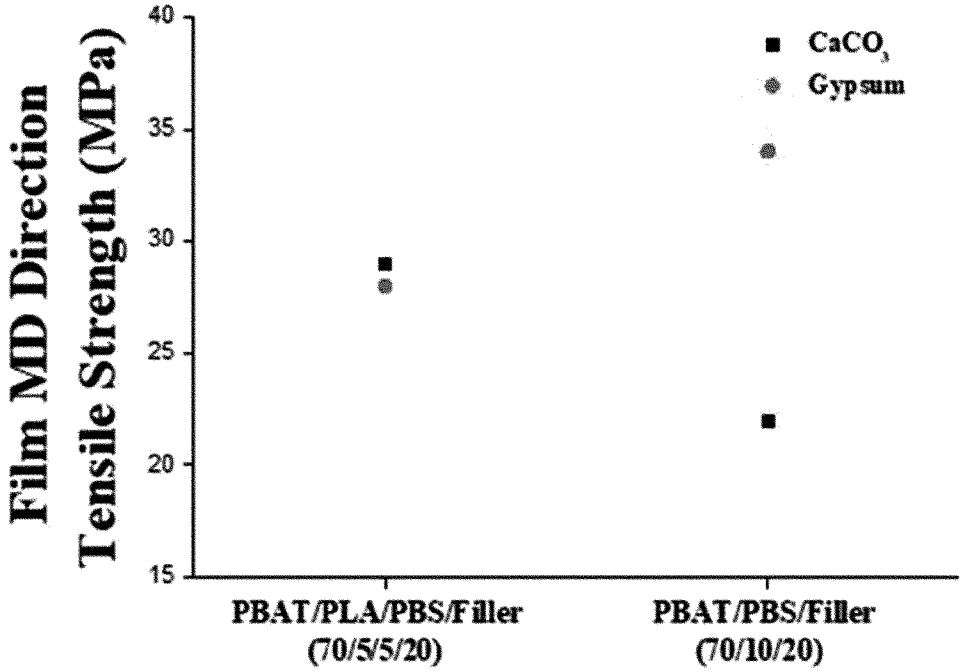
[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 부산석고가 분산된 용액은 부산석고와 용매가 1 : 0.1 내지 10의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 생분해성 필름 조성물의 제조방법.

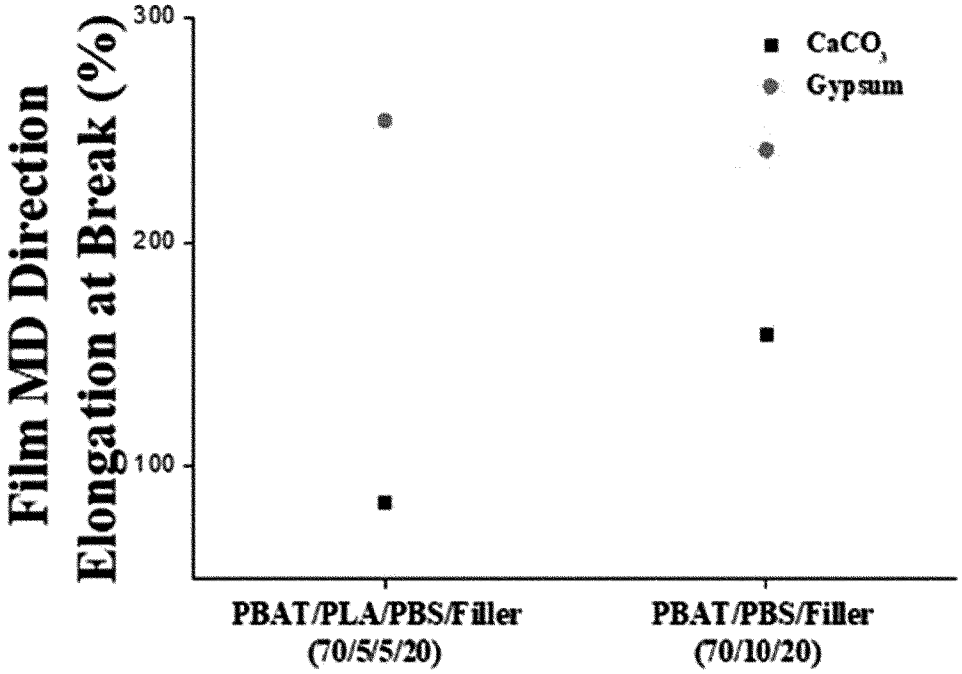
[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 부산석고 100 중량부를 기준으로 말산(Malic acid) 5 내지 10 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 생분해성 필름 조성물의 제조방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 (a) 단계후, 표면처리된 부산석고를 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 필름 조성물의 제조방법.

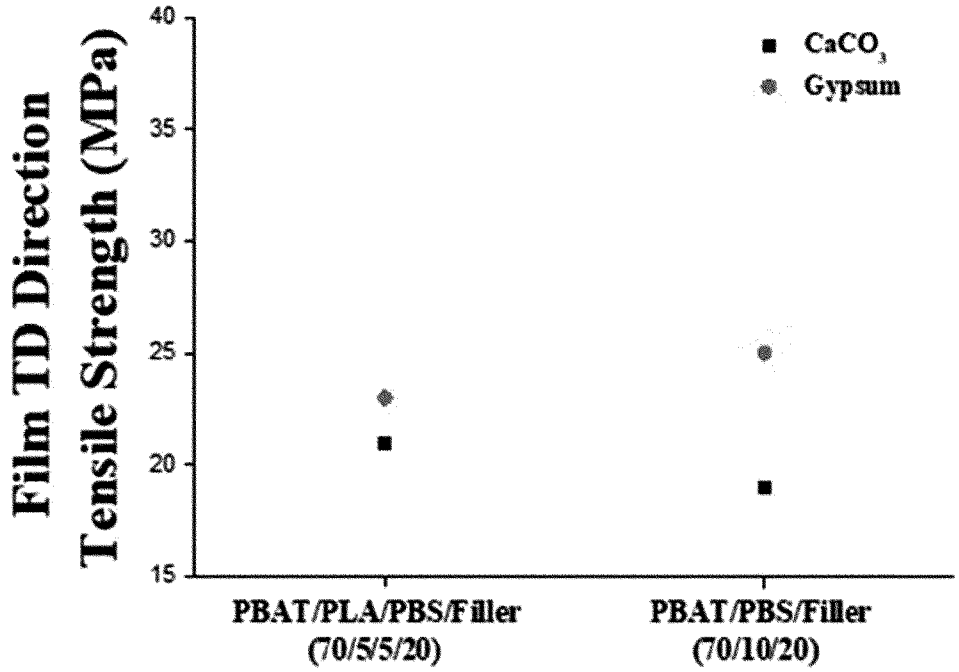
[도1]


Film MD Direction
Tensile Strength (MPa)
40
35
30
25
20
15
CaCO3
Gypsum
PBAT/PLA/PBS/Filler
(70/5/5/20)
PBAT/PBS/Filler
(70/10/20)

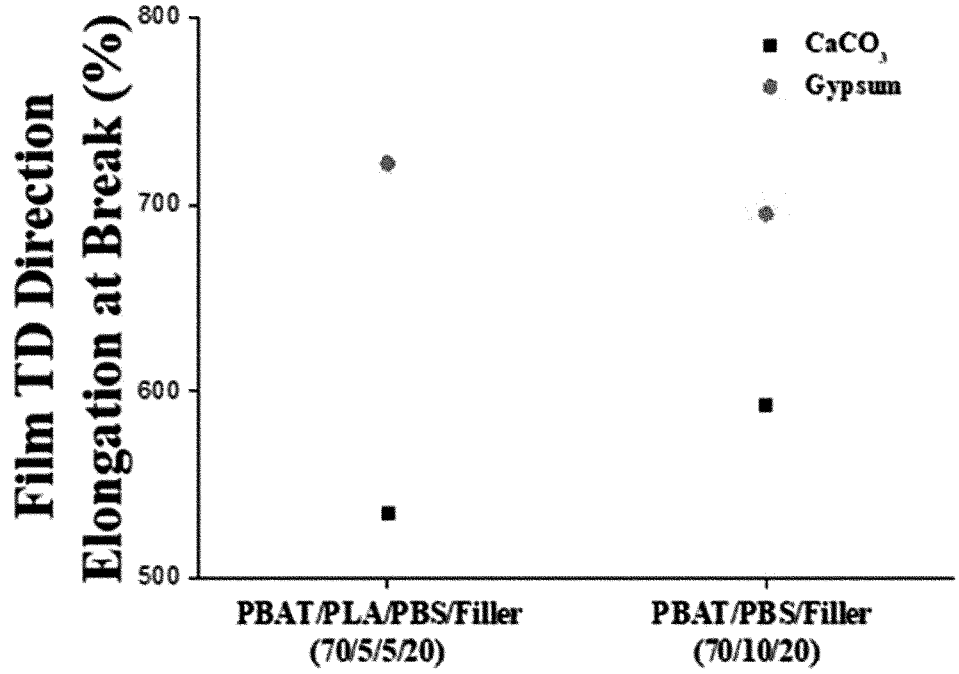
[도2]


Film MD Direction
Elongation at Break (%)
300
200
100
CaCO3
Gypsum
PBAT/PLA/PBS/Filler
(70/5/5/20)
PBAT/PBS/Filler
(70/10/20)

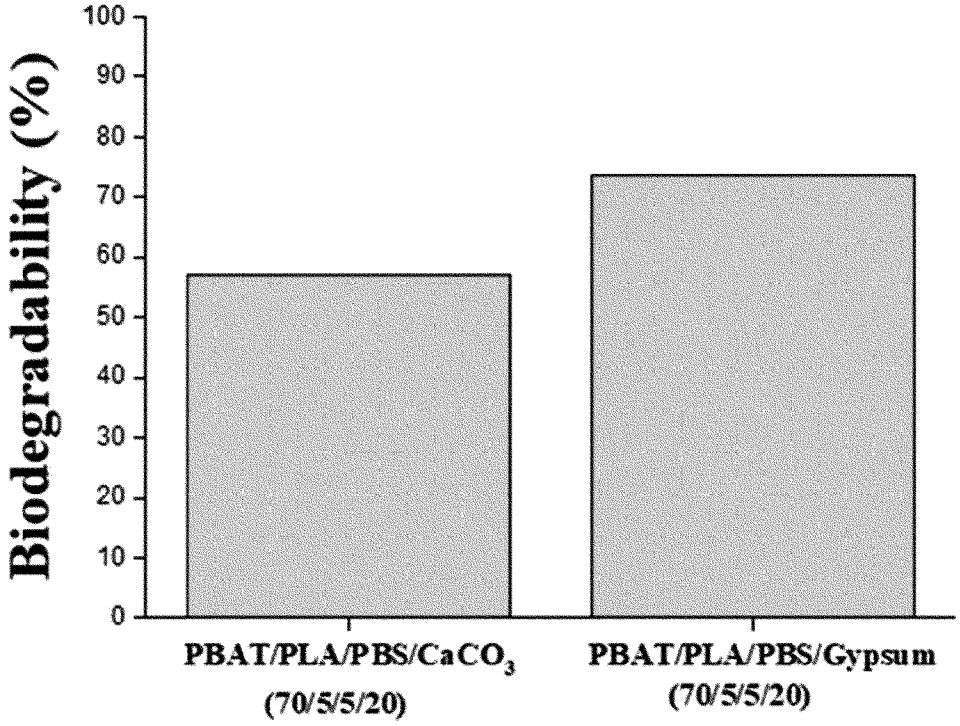
[도3]


Film TD Direction
Tensile Strength (MPa)
40
35
30
25
20
15
CaCO3
Gypsum
PBAT/PLA/PBS/Filler
(70/5/5/20)
PBAT/PBS/Filler
(70/10/20)

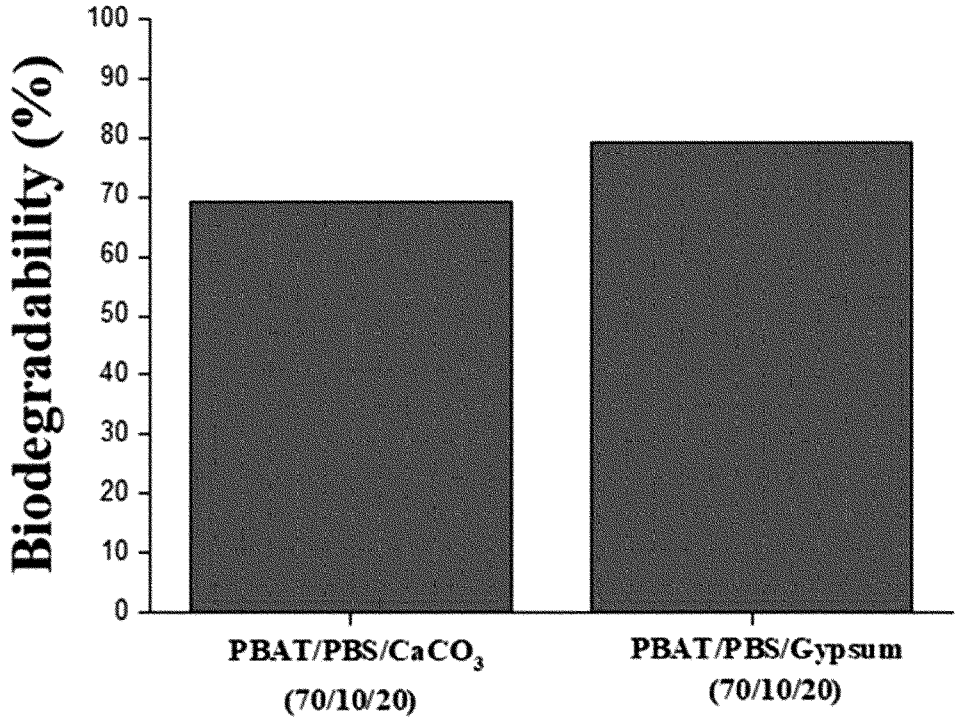
[도4]


Film TD Direction
Elongation at Break (%)
800
700
600
500
CaCO3
Gypsum
PBAT/PLA/PBS/Filler
(70/5/5/20)
PBAT/PBS/Filler
(70/10/20)

[도5]


Biodegradability (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
PBAT/PLA/PBS/CaCO3
(70/5/5/20)
PBAT/PLA/PBS/Gypsum
(70/5/5/20)

[도6]


Biodegradability (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
PBAT/PBS/CaCO3
(70/10/20)
PBAT/PBS/Gypsum
(70/10/20)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/012535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08K 9/04**(2006.01)i; **C08K 3/30**(2006.01)i; **C08K 5/09**(2006.01)i

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)

C08L 67/02(2006.01); C04B 11/26(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08J 7/04(2006.01); C08L 67/03(2006.01); C08L 67/04(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: 석고(gypsum), 말산(malic acid), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(polybutylene-co-butyleneterephthalate, PBAT), 폴리락트산(polylactic acid, PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylenesuccinate, PBS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0053031 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 May 2014 (2014-05-07) See paragraphs [0021], [0060], [0098] and [0100]; and claims 3-5.	1-10
Y	CN 108623198 A (JIANGSU GAOLUE CONSTRUCTION TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 October 2018 (2018-10-09) See paragraph [0004]; and claims 1-3 and 5.	1-10
A	KR 10-2013-0002591 A (ILSHIN CHEMICAL CO., LTD.) 08 January 2013 (2013-01-08) See paragraphs [0048] and [0086]; and claim 1.	1-10
A	KR 10-2150566 B1 (GUMSUNG CO., LTD.) 02 September 2020 (2020-09-02) See paragraph [0068]; and claim 6.	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	Date of mailing of the international search report
21 December 2021	**21 December 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/012535

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0075252 A (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY WONJU CAMPUS) 26 June 2020 (2020-06-26) See claims 1-11.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/012535

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2014-0053031 A	07 May 2014	CN 103597014 A	19 February 2014
		CN 103597014 B	21 September 2016
		JP 5979007 B2	24 August 2016
		WO 2013-031755 A1	07 March 2013
CN 108623198 A	09 October 2018	None	
KR 10-2013-0002591 A	08 January 2013	KR 10-1294346 B1	07 August 2013
KR 10-2150566 B1	02 September 2020	None	
KR 10-2020-0075252 A	26 June 2020	KR 10-2194850 B1	23 December 2020

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/012535

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/02(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08K 9/04**(2006.01)i; **C08K 3/30**(2006.01)i; **C08K 5/09**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/02(2006.01); C04B 11/26(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08J 7/04(2006.01); C08L 67/03(2006.01); C08L 67/04(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: 석고(gypsum), 말산(malic acid), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene-co-butyleneterephthalate, PBAT), 폴리락트산(polylactic acid, PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylenesuccinate, PBS)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0053031 A (도레이 카부시키가이샤) 2014.05.07 단락 [0021], [0060], [0098], [0100]; 청구항 3-5	1-10
Y	CN 108623198 A (JIANGSU GAOLUE CONSTRUCTION TECHNOLOGY CO., LTD.) 2018.10.09 단락 [0004]; 청구항 1-3, 5	1-10
A	KR 10-2013-0002591 A (일신화학공업 주식회사) 2013.01.08 단락 [0048], [0086]; 청구항 1	1-10
A	KR 10-2150566 B1 ((주)금성필름) 2020.09.02 단락 [0068]; 청구항 6	1-10
A	KR 10-2020-0075252 A (연세대학교 원주산학협력단) 2020.06.26 청구항 1-11	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	국제조사보고서 발송일
2021년12월21일(21.12.2021)	**2021년12월21일(21.12.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**한인호**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3362**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/012535

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0053031 A	2014/05/07	CN 103597014 A	2014/02/19
		CN 103597014 B	2016/09/21
		JP 5979007 B2	2016/08/24
		WO 2013-031755 A1	2013/03/07
CN 108623198 A	2018/10/09	없음	
KR 10-2013-0002591 A	2013/01/08	KR 10-1294346 B1	2013/08/07
KR 10-2150566 B1	2020/09/02	없음	
KR 10-2020-0075252 A	2020/06/26	KR 10-2194850 B1	2020/12/23