



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0002125
(43) 공개일자 2018년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/32 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C12P 7/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/3203 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0081065
(22) 출원일자 2016년06월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이은열
서울특별시 강남구 삼성로 212 은마아파트 22동 908호 (대치동, 은마아파트)
이재훈
대전광역시 유성구 대덕대로 730 식품연구소 (화암동, 삼양사)
정재영
경기도 용인시 기흥구 서천서로 27 LH서천마을 1단지 103동 901호
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 부탄다이올 용매열 액화 반응을 통한 리그닌 부산물 유래 바이오폴리올의 제조 및 바이오폴리우레탄의 합성

(57) 요약

본 발명은 산 촉매 하에서 리그닌과 제1용매의 액화 반응에 의해 액화된 리그닌 유래 폴리올을 합성하는 제1단계; 및 상기 액화된 리그닌 유래 폴리올로부터 제2용매와의 중합 반응을 통해 폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법 및 이에 따라 제조한 바이오폴리우레탄에 관한 것이다. 본 발명에서는 용매열액화반응시 바이오 유래의 용매인 부탄다이올을 이용하여 리그닌으로부터 바이오폴리올을 제조하고, 또한, 제조된 바이오폴리올을 이용하여 바이오폴리우레탄을 제조할 수 있으므로, 종래 폴리우레탄의 재료인 석유자원유래 원료의 사용을 절감할 수 있다.

대표도 - 도1

국가	바이오 베이스 플라스틱 (Bio Based Plastics)			
국제 규격	ISO 472 바이오매스 함량 기준일람			
대한민국	기준: KBMP-0107 명칭: 바이오베이스 인증단체: KBMP 2011년 25% 이상, 투명 15% 이상			
미국	기준: ASTM D 6866 명칭: BIOBASED PRODUCT 인증단체: BMA 2002년 25% 이상			
일본	기준: ASTM D 6866 명칭: Biomass Plastics 인증단체: JBPA 2002년 25% 이상			
벨기에	기준: ASTM D 6866 명칭: On biobased 인증단체: Vincotte 2009년 20% 이상			
독일	기준: ASTM D 6866 CEN/TR 15932 인증단체: DIN CERTCO 2010년 20% 이상			

(52) CPC특허분류
C12P 7/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415142388

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 바이오화학산업화촉진기술개발사업

연구과제명 공정 부산물의 고부가가치 응용제품용 중간 원료화 및 공통 활용 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국민대학교산학협력단

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

산 촉매 조건에서 리그닌과 제1용매의 액화 반응에 의해 액화된 리그닌 유래 폴리올을 합성하는 제1단계; 및 상기 폴리올로부터 제2용매와의 중합 반응을 통해 폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 리그닌은 EFB 리그닌(Empty Fruit Bunches lignin), 크라프트 리그닌(Kraft lignin), 리그노셀룰로오스(lignocellulose), 리그노설포네이트(lignosulfonate), 유기용매 리그닌(Organosolv lignin), 스팀 폭쇄 리그닌(Steam explosion lignin) 또는 약산처리 리그닌(Weak acid lignin)인 것인 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1단계에서 리그닌의 사용량은 용매의 총 중량에 대비하여 5 내지 35 중량%인 것인 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1용매는 1,4-부탄다이올, levo-2,3-부탄다이올, meso-2,3-부탄다이올 및 dextro-2,3-부탄다이올 중에서 선택되는 부탄다이올을 포함하는 것인 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 부탄다이올은 제조합 대장균(Escherichia coli)을 활용한 생물학적 공정을 통해 생산된 바이오-부탄다이올(bio-BD)인 것인 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 제1용매는 PEG 200(poly ethylene glycol 200, MW: 190~210g/mol), PEG 300(poly ethylene glycol 300, MW: 285~315g/mol) 또는 PEG 400(poly ethylene glycol 400, MW: 380~420g/mol)을 제1용매의 총 중량에 대비하여 10 중량% 내지 50 중량%로 더 포함하는 것인 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 액화 반응은 100 내지 170 °C에서 수행되는 것인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 액화 반응은 5 ~ 180 분 동안 수행되는 것인 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제2용매는 톨루엔 다이이소시아네이트(Toluene diisocyanate:TDI), 메틸렌 다이페닐 다이이소시아네이트(Methylene diphenyl diisocyanate), 헥사메틸렌 다이이소시아네이트 (Hexamethylene diisocyanate), 페닐렌 다이이소시아네이트(Phenylene diisocyanate), 크실릴렌 다이이소시아네이트(Xylylene diisocyanate), 테트라메틸렌 다이이소시아네이트(Tetramethylene diisocyanate), 사이클로헥실렌 다이이소시아네이트(Cyclohexylene diisocyanate), 다이사이클로헥실메탄 4,4'-다이이소시아네이트(Dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate), 폴리(헥사메틸렌 다이이소시아네이트)(Poly(hexamethylene diisocyanate), 폴리(프로필렌 글리콜) 톨릴렌 2,4-다이이소시아네이트 터미네이티드(Poly(propylene glycol) tolylene 2,4-diisocyanate terminated), 텔레헬릭 이소시아네이트-터미네이티드 폴리부타디엔(telechelic isocyanate-terminated

polybutadiene)인 것인 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 바이오폴리우레탄은 바이오매스의 함량이 25% 이상으로 ASTM D6366 규격기준을 만족하는 것인 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따라 제조되고, 바이오매스의 함량이 25% 이상으로 ASTM D6366 규격기준을 만족하는 바이오폴리우레탄.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부탄다이올 용매열 액화 반응을 통한 리그닌 부산물 유래 바이오폴리올의 제조 및 바이오폴리우레탄의 합성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석유자원의 고갈 문제와 환경문제에 의해 바이오매스에 대한 관심이 높아지고 있으며, 목질계 산물인 리그노셀룰로오스(lignocellulose)를 바이오매스로서 활용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 바이오매스로 특히 활용되는 EFB(Empty fruit bunch) 리그노셀룰로오스는 37.3~46.5%의 셀룰로오스, 25.3~33.8%의 헤미셀룰로오스 그리고 27.6~32.5%의 리그닌으로 이루어져 있으며, 팜 유(crude palm oil) 생산 공정의 부산물로서 얻어진다. 상기 EFB 리그노셀룰로오스를 생물학적으로 전환하여 바이오슈가(biosugar)를 생산할 수 있으며, 상기 바이오슈가는 바이오에탄올, 바이오퓨엘(biofuel), L-lactic acid로 활용이 가능하다. 하지만 상기 생물학적 전환 공정의 부산물로 다량의 EFB 리그닌(lignin)이 생산되고 있다. 리그닌은 다루기 힘든 성질 때문에 대부분 저가 연료로 태워지거나 버려지고 있다.

[0003] 리그닌에는 하이드록실기, 카르보닐기, 메톡실기 등과 같은 작용기가 포함되어 있으며, 특히 분자 내 다량의 하이드록실기를 포함하고 있다. 이에 따라 리그닌을 활용하여 석유 자원 유래의 폴리올을 대체할 수 있다. 최근 저가 부산물인 리그닌을 용매열 액화 반응(solvothermal liquefaction)을 통해 바이오폴리올(biopolyol)로 전환하는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 예를 들어 Yanqia 등은 황산(sulfuric acid, H_2SO_4) 촉매 조건에서 폴리에틸렌글리콜 400(polyethylene glycol 400, PEG400)과 글리세롤(glycerol)을 용매로 하여 리그닌을 액화시켰다.

[0004] 바이오폴리올은 바이오플라스틱의 원료로 활용할 수 있어, 리그닌이 석유 자원 유래 원료를 대체하고 친환경적 플라스틱을 생산할 수 있는 고부가가치 원료로 대두되기에 이르렀다. 특히, 폴리올의 하이드록실기와 이소시아네이트기와 중합 반응을 통해 폴리우레탄을 합성할 수 있다. 이와 관련하여 Li 등은 알칼리 리그닌을 유사한 조건으로 액화 반응을 진행하였고, 액화된 리그닌 유래 폴리올을 메틸렌 다이이소시아네이트와의 중합 반응을 통해 바이오폴리우레탄을 합성하였다. 폴리우레탄은 그 물성이 우수하여 6대 합성 고분자로서 광범위하게 사용되고 있다. 이와 같이 폴리우레탄 공정에 사용되는 폴리올을 리그닌 유래의 바이오폴리올로 대체 시 석유 자원의존도를 감소시킬 수 있으며 환경친화적인 바이오플라스틱의 제조가 가능하다.

[0005] 하지만 종래의 기술은 석유자원 유래 용매를 다량 사용한다는 문제점이 있다. 즉, 종래의 기술에서 용매열 액화 반응은 반응 용매로 에틸렌글리콜(EG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 페놀 및 글리콜이 주로 사용되며, 산이나 염기 촉매를 이용하여 100 ~ 200 °C의 반응 온도와 대기압과 같은 온화한 반응 조건에서 이루어질 수 있다. 하지만 이렇게 생산된 바이오폴리올을 플라스틱의 원료로 사용할 시 석유 자원 유래 원료가 전체 제품 원료 양의 70% 이상을 차지하게 되어 “바이오플라스틱 “으로 분류하기 어려운 문제점이 있었다(도 1의 국가별 바이오플라스틱 규격기준 참조).

[0006] 이에 본 발명자는 EFB 리그닌, 크라프트(kraft) 리그닌, 적송(red pine) 리그노셀룰로오스의 용매열 액화공정에서 바이오 공정으로 생산 가능한 용매인 부탄다이올을 사용하여 바이오폴리올을 합성하고, 이를 이용하여 바이오플라스틱으로서 바이오폴리우레탄을 합성할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 바이오 물질이 차지하는 비율이 높은 바이오폴리우레탄의 제조방법, 보다 상세하게는, 바이오 플라스틱 규격기준에 부합하는 바이오폴리우레탄의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 바이오 플라스틱 규격기준에 부합하는 바이오폴리우레탄을 제공하는 것을 목적으로 한다.

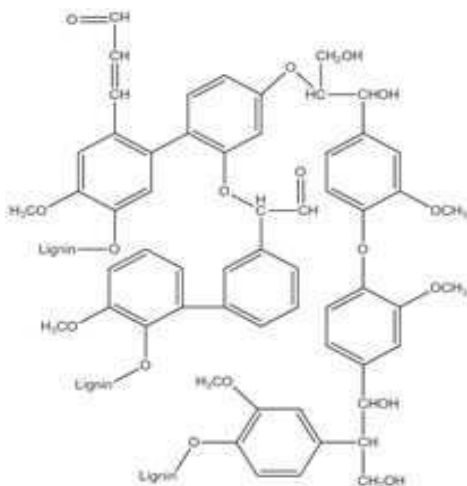
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 제1양태는 산 촉매 하에서 리그닌과 제1용매의 액화 반응에 의해 액화된 리그닌 유래 바이오폴리올을 합성하는 제1단계; 및 상기 액화된 리그닌 유래 바이오폴리올로부터 제2용매와의 중합 반응을 통해 폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명에서 리그닌은 EFB 리그닌(Empty Fruit Bunches lignin), 크라프트 리그닌(Kraft lignin), 리그노셀룰로오스(lignocellulose), 리그노설포네이트(lignosulfonate), 유기용매 리그닌(Organosolv lignin), 스팀 폭쇄 리그닌(Steam explosion lignin) 또는 약산처리 리그닌(Weak acid lignin)일 수 있으며, 바람직하게는 EFB 리그닌, 크라프트 리그닌 또는 리그노셀룰로오스일 수 있다.

[0011] 리그닌은 하기 화학식 1과 같이 벤젠 고리 구조를 가지고 있는 리그닌 단위(unit)가 불규칙한 형태로 결합되어 있는 구조일 수 있다

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 제1단계에서 리그닌의 사용량은 용매의 총 중량에 대비하여 5 내지 35 중량%인 것이 바람직하다. 5 중량% 미만이면 폴리올 내 바이오매스가 차지하는 비율이 낮으며, 35 중량% 초과이면 활성용매의 부족으로 바이오매스 전환율이 급격히 감소할 수 있다.

[0015] 상기 제1용매는 1,4-부탄다이올, levo-2,3-부탄다이올, meso-2,3-부탄다이올 또는 dextro-2,3-부탄다이올을 포함하는 것이 바람직하다.

[0016] 부탄다이올은 1,4-부탄다이올(1,4-BD), 2,3-부탄다이올(2,3-BD)의 이성질체를 갖고 있으며, 2,3-BD의 경우 levo-2,3-BD(이하, 2,3-BDL), meso-2,3-BD(이하, 2,3-BDM), dextro-2,3-BD(이하, 2,3-BDD)의 3가지 형태를 갖는다.

[0017] 본 발명에서 부탄다이올은 재조합 대장균(Escherichia coli)을 활용한 생물학적 공정을 통해 생산된 바이오-부탄다이올(bio-BD)인 것이 바람직하다. 1,4-bio-BD의 경우 글루코스, 자일로스 또는 수크로스에서, 2,3-bio-BDL은 글루코스에서, 2,3-bio-BDM은 크루드 글라이세롤(crude glycerol)에서 생물학적 전환을 통해 생산될 수 있다.

[0018] 보다 바람직하게는 제1용매는 levo-2,3-부탄다이올을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서는 용매로 levo-2,3-부탄다이올을 사용하였을 때 가장 높은 바이오매스 전환율을 얻을 수 있었다.

- [0019] 상기 제1용매는 액화 효율을 증가시키기 위해 조용매를 제1용매의 총 중량에 대비하여 10 내지 50 중량%로 포함할 수도 있다. 상기 조용매로는 PEG 200(poly ethylene glycol 200, MW: 190~210g/mol), PEG 300(poly ethylene glycol 300, MW: 285~315g/mol), PEG 400(poly ethylene glycol 400, MW: 380~420g/mol) 등을 사용할 수 있다.
- [0020] 상기 산 촉매는 황산 촉매, 질산 촉매 등일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0021] 상기 제1단계는 100 내지 170 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 100 ℃ 미만에서는 리그닌의 액화가 가속되지 않으며, 170 ℃를 초과하는 경우 분해된 리그닌의 활성 작용기 간의 재중합 반응이 일어나 바이오매스 전환율이 급격하게 감소할 수 있다. 특히 반응 온도가 100 ℃에서 150 ℃로 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 49.3%에서 63.3%로 증가하는 경향을 보였다. 이는 온도 증가로 인해 리그닌의 액화가 가속되어 나타난 결과로 볼 수 있다.
- [0022] 상기 폴리올은 리그닌과 바이오 유래의 용매인 부탄다이올의 액화 반응으로부터 합성된 것이므로 바이오폴리올일 수 있다.
- [0023] 본 발명은 상기 액화된 리그닌 유래 폴리올로부터 제2용매와의 중합 반응을 통해 바이오폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함한다.
- [0024] 본 발명은 100% 바이오 산물에서 유래된 바이오폴리올만을 이용하여 바이오폴리우레탄을 합성하는 것을 특징으로 한다. 따라서 상기 바이오폴리우레탄은 바이오매스 함량이 25% 이상일 수 있어 미국 바이오플라스틱 규격기준 ASTM D 6366을 만족할 수 있다.
- [0025] 상기 제2용매로 톨루엔 다이이소시아네이트(Toluene diisocyanate:TDI), 메틸렌 다이페닐 다이이소시아네이트(Methylene diphenyl diisocyanate), 헥사메틸렌 다이이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate), 페닐렌 다이이소시아네이트(Phenylene diisocyanate), 크실릴렌 다이이소시아네이트(Xylylene diisocyanate), 테트라메틸렌 다이이소시아네이트(Tetramethylene diisocyanate), 사이클로헥실렌 다이이소시아네이트(Cyclohexylene diisocyanate), 다이사이클로헥실메탄 4,4'-다이이소시아네이트(Dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate), 폴리(헥사메틸렌 다이이소시아네이트)(Poly(hexamethylene diisocyanate), 폴리(프로필렌 글리콜) 톨릴렌 2,4-다이이소시아네이트 터미네이티드(Poly(propylene glycol) tolylene 2,4-diisocyanate terminated), 텔레첼릭 이소시아네이트-터미네이티드 폴리부타디엔(telechelic isocyanate-terminated polybutadiene) 등을 사용할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 제2양태는 본 발명의 제1양태에 따라 제조되고, 바이오매스의 함량이 25% 이상으로 ASTM D6366 규격기준을 만족하는 바이오폴리우레탄을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면 생물학적 공정을 통해 생산 가능한 부탄다이올을 리그닌의 용매열액화반응 용매로 사용함으로써 높은 비율의 바이오 유래 폴리올을 생산할 수 있으며, 이를 활용하여 바이오플라스틱 합성이 가능하다. 종래에는 바이오매스의 일종인 리그닌은 다루기 어려워 대부분 버려졌으나, 본 발명에서는 용매열액화반응시 바이오 유래의 용매인 부탄다이올을 이용하여 리그닌으로부터 바이오폴리올을 제조하고, 또한, 제조된 바이오폴리올을 이용하여 바이오폴리우레탄을 제조할 수 있으므로, 종래 폴리우레탄의 재료인 석유자원유래 원료의 사용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 국가별 바이오플라스틱 규격기준 및 인증라벨을 나타낸 것이다.
- 도 2는 바이오 부탄다이올 이성질체에 따른 kraft 리그닌 용매열액화반응의 바이오매스 전환율과 수산가 및 산가를 나타낸 것이다:(a) 바이오매스 전환율, (b) 수산가 및 산가(■: 수산가, ▒: 산가)
- 도 3은 바이오 부탄다이올 이성질체에 따른 red pine 리그노셀룰로오스 용매열액화반응의 바이오매스 전환율과 수산가 및 산가를 나타낸 것이다:(a) 바이오매스 전환율, (b) 수산가 및 산가(■: 수산가, ▒: 산가)
- 도 4는 EFB 리그닌의 액화공정에 대한 바이오매스 로딩량의 영향을 나타낸 것이다.(바이오매스 전환율(■), 수산가(●) 및 산가(○)).

도 5는 EFB 리그닌의 액화공정에 대한 반응 온도의 영향을 나타낸 것이다.(바이오매스 전환율(■), 수산가(●) 및 산가(○)).

도 6은 EFB 리그닌의 액화공정에 대한 산 촉매 로딩량의 영향을 나타낸 것이다.(바이오매스 전환율(■), 수산가(●) 및 산가(○)).

도 7은 EFB 리그닌의 액화공정에 대한 반응 시간의 영향을 나타낸 것이다.(바이오매스 전환율(■), 수산가(●) 및 산가(○)).

도 8은 EFB 당화 잔사 리그닌의 액화공정에 대한 바이오매스의 형태와 PEG#400의 첨가의 영향을 나타낸 것이다:(a) 바이오매스 전환율, (b) 수산가, (c) 산가(■: Bio-BD 단일 용매, ■: Bio-BD/PEG#400 혼합 용매).

도 9는 EFB 리그닌 부산물(a, L0), EFB 리그닌 유래 바이오폴리올(a), 바이오폴리올 유래 바이오폴리우레탄(b)의 FT-IR 분석 결과 그래프이다. (L1, PU1: 1,4-BD, L2, PU2: 2,3-BDL, L3, PU3: 2,3-BDM. (b)에서 회색선은 BD/PEG400# 혼합용매).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 당화 공정의 부산물인 EFB 리그닌을 황산 촉매 하에서 액화시켰고, 바이오 용매로서 1,4-BD를 사용하여 바이오 유래의 원료의 비율을 높임과 동시에 PEG#400을 조용매로서 혼합하여 액화 효율을 증가시키고자 하였다. 또한 1,4-BD와 PEG#400의 비율, 바이오매스 첨가량, 산 촉매 첨가량, 반응 온도, 반응 시간에 따른 영향을 분석하여 반응 조건 최적화를 진행하였다. 그리고, 부탄다이올의 이성질체 중 3가지인 1,4-BD, 2,3-BDL, 2,3-BDM을 단일 용매로 사용하거나 각각의 부탄다이올에 PEG#400을 혼합한 용매를 사용하여 용매별 액화 반응을 진행한 후 이를 비교 분석하였다. 또한 다른 종류의 바이오매스로 크라프트(kraft) 리그닌, 적송(red pine) 리그노셀룰로오스를 1,4-BD, 2,3-BDL, 2,3-BDM을 단일 용매로 사용하여 용매별 액화 반응을 진행한 후 이를 비교하고 본 발명의 적용성을 보았다.

[0030] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0031] 실시예 1: EFB 리그닌 용매별 액화반응

[0032] EFB 리그닌을 100 mL의 3구 반응기와 온도 조절이 가능한 가열용 맨틀을 이용하여 온화한 온도 (100~170 ℃)와 대기압 조건에서 200 RPM의 교반을 통해 액화시켰다. 반응 용매 30 g을 반응기에 넣어준 후, 용매 중량 대비 5 ~ 35 중량%의 바이오매스 첨가 조건으로 EFB 리그닌을 넣어줬다. 반응 용매의 경우 1,4-BD, 2,3-BDL, 2,3-BDM을 주용매로 사용하였으며, PEG#400을 조용매로 사용할 시 10 중량% 비율로 사용하였다. 반응기 내의 반응 용액을 1 시간 동안 예비가열시킨 후, 98% 황산 촉매를 반응 용매 무게 대비 0 ~ 5 중량%의 산 촉매 첨가 조건으로 천천히 넣어줬다. 그 후 5 ~ 180 분의 반응 시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 끝난 반응 용액은 찬물을 이용하여 상온으로 온도를 낮춰 반응을 종결시켜 리그닌 유래 바이오폴리올을 얻었다.

[0033] 실험예 1 : Biomass 전환율 분석

[0034] 실시예 1에 따라 반응이 종결된 반응 용액에서 사용된 용매 중량 대비 약 10 중량%의 중량으로 리그닌 바이오폴리올 시료를 칭량하였다. 칭량된 시료를 50 mL의 95 % 에탄올로 세척한 후, 10,000 RPM으로 15분 동안 원심분리하여 고체 층을 분리시켰다. 분리된 고체 층을 동일한 방법으로 에탄올로 한 번 더 세척한 후 탈이온수로 추가 세척하였다. 105 ℃ 건조 오븐에서 미리 건조된 후, 무게가 측정된 여과지를 사용하여 세척된 시료를 여과시키고 고형의 잔류물이 남아있는 여과지를 105 ℃ 건조 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 여과지의 무게를 측정하여 하기 식 1을 이용하여 바이오매스 전환율을 계산하였다. 정확한 전환율 분석을 위해 동일한 방법으로 두 번 실험 후, 그 평균을 바이오매스 전환율로 산정하였다.

[0036] [식 1]

[0037] 바이오매스 전환율 (%) = $100 - (((W_1 - W_2) / W_3) * W_4 / W_5 * 100)$

[0038] W₁: 건조된 고체 잔유물(solid residue)과 여과지(filter paper)의 총 무게

- [0039] W_2 : 건조된 여과지의 무게
- [0040] W_1-W_2 : 건조된 고체 잔유물의 무게
- [0041] W_3 : 칭량된 리그닌 바이오폴리올 시료의 무게
- [0042] W_4 : 액화 공정을 통해 얻어진 리그닌 바이오폴리올의 총 무게
- [0043] $((W_1-W_2)/W_3)*W_4$: 전체 리그닌 바이오폴리올 내 고체 잔유물의 총 무게
- [0044] W_5 : 액화 공정에 사용된 바이오매스의 무게
- [0045] **실험예 2: 수산가 및 산가 분석**
- [0046] ASTM D4274-05D 규격에 따라 실시예 1에서 제조된 EFB 리그닌 바이오폴리올의 수산가를 분석하였다. EFB 리그닌 바이오폴리올 시료 2 g에 에스테르화제 25 mL을 넣고 100 °C에서 15분 동안 교반하여 에스테르화 반응을 진행시켰다. 상온으로 식힌 후, 0.5 N 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 8.0까지 적정하였다.
- [0047] 또한, 산가 분석을 위해 ASTM D4662-08 규격에 따라 EFB 리그닌 바이오폴리올 시료 1 g을 분석하였다.
- [0048] 각 시료를 50 mL 에탄올에 녹인 후 0.1 N 수산화나트륨 수용액으로 pH 8.0까지 적정하였다. 정확한 측정을 위해 모든 시료에 대해 두 번씩 측정한 후 그 평균을 수산가와 산가로 산정하였다.
- [0049] **실시예 2: 바이오 부탄다이올 이성질체에 따른 kraft 리그닌 용매열액화반응**
- [0050] 바이오매스로 sigma-aldrich 사의 크라프트 리그닌(kraft lignin)을 사용하였다. 반응 용매로 부탄다이올의 이성질체인 1,4-butanediol(1,4-BD), 2,3-butanediol levo type(2,3-BDL), 2,3-butanediol meso type(2,3-BDM)을 각각 단일 용매로 사용하여 25 중량%의 바이오매스 투입량, 100 °C의 반응 온도, 3 중량%의 산 촉매 투입량, 120 분의 반응 시간의 조건으로 반응을 진행한 후, 바이오매스 전환율과 수산가 및 산가를 평가하여 그 결과를 도 2에 나타냈다.
- [0051] 바이오매스 전환율(Biomass conversion)의 경우 1,4-BD를 사용하였을 때 70.38%, 2,3-BDL을 사용하였을 때 76.40%, 2,3-BDM을 사용하였을 때 72.85%로 얻어졌다. 결론적으로 2,3-BDL이 가장 높은 바이오매스 전환율을 나타냈다. 이를 통해 크라프트 리그닌(kraft lignin)을 바이오매스로 사용하였을 시 70 % 이상의 높은 바이오매스 전환율(biomass conversion)을 갖는 100% 바이오 유래 폴리올을 생산할 수 있음을 알 수 있다.
- [0052] 수산가(hydroxyl number)의 경우 2,3-BDL과 2,3-BDM를 사용하였을 시 898.54 mg KOH/g과 887.64 mg KOH/g으로 큰 차이를 보이지 않았지만 1,4-BD를 사용하였을 경우 813.98 mg KOH/g으로 2,3-BD와 약간의 차이를 보였다. 이를 통해 부탄다이올의 이성질체 종류에 따라 생성된 바이오 폴리올의 특성이 달라짐을 알 수 있었다.
- [0053] 산가(acid number)의 경우 1,4-BD를 사용시 14.56 mg KOH/g, 2,3-BDL의 경우 16.37 mg KOH/g, 2,3-BDM의 경우 15.29 mg KOH/g을 나타냈다. 바이오매스 전환율이 높을수록 높은 산가를 나타냈으며, 이는 산성 화합물이 리그닌의 분해에 의해 생성됨으로 인해 나타난 현상이다.
- [0054] **실시예 3: 바이오 부탄다이올 이성질체에 따른 Red pine 리그노셀룰로오스 용매열액화반응**
- [0055] 바이오매스로 적송(Red pine wood) 유래의, *P. densiflora* 리그노셀룰로오스를 사용하였다. 반응 용매로 부탄다이올의 이성질체인 1,4-BD, 2,3-BDL, 2,3-BDM을 각각 단일 용매로 사용하여 15 중량%의 바이오매스 투입량, 130 °C의 반응 온도, 3 중량%의 산촉매 투입량, 60분의 반응 온도의 조건으로 반응을 진행한 후, 바이오매스 전환율과 수산가 및 산가를 평가하여 그 결과를 도 3에 나타냈다.
- [0056] 바이오매스 전환율(Biomass conversion)의 경우 1,4-BD를 사용하였을 시 29.98 %, 2,3-BDL의 경우 53.57 %, 2,3-BDM의 경우 53.52 %로 얻어졌다. 2,3-BD 간의 경우 큰 차이를 보이지 않았으며, 1,4-BD를 사용하였을 경우 약 30 %의 낮은 바이오매스 전환율을 나타냈다. 이를 통해 red pine 리그노셀룰로오스의 경우 부탄다이올의 이성질체 종류가 바이오매스 전환율에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다. Red pine wood, *P. densiflora* 리그노셀룰로오스를 바이오매스로 사용하여 바이오 부탄다이올과 용매열액화반응을 시켰을 시 50% 이상의 바이오매스 전환율을 얻을 수 있었다.
- [0057] 산가와 수산가는 세 종류의 부탄다이올 모두에서 비슷한 수치를 보였으나, 레보 타입(levo type)의 부탄다이올

이 가장 높은 산가(23.44 mg KOH/g), 가장 낮은 수산가(808.3 mg KOH/g)을 보였다. 위 결과를 토대로 높은 바이오매스 전환율을 보인 레보 타입의 부탄다이올을 이용하여 액화반응을 진행하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

[0058] 실시예 4: Biopolyurethane 합성

[0059] 리그닌 바이오폴리올 유래의 바이오폴리우레탄을 50 mL 비커에서 합성하였다. 50 mL 비커에 5 g의 리그닌 바이오폴리올을 넣고 100 °C의 오일 욕조(oil bath)에서 예비가열시켰다. 예비가열 후, 리그닌 바이오폴리올의 하이드록실기 대비 1:1 당량 비로 톨루엔다이이소시아네이트(TDI)를 교반해주며 천천히 첨가하였다. 자기 교반기가 더 이상 움직이지 못할 때까지 반응시킨 후, 105 °C 오븐에서 12 시간 동안 경화를 통해 가교시켰다.

[0060] 실험예 3: 1,4-butanediol과 PEG#400의 혼합 비율에 따른 영향

[0061] 본 발명은 리그닌의 용매열 액화 반응의 용매로 일반적으로 사용하는 석유 자원 유래 용매를 대체하기 위하여 생물학적 전환을 통해 바이오 용매로 생산이 가능한 1,4-BD를 주용매로 사용하였으며, 액화 효율을 증가시키기 위해 PEG#400을 조용매로 사용하였다. 1,4-BD를 단일 용매로 사용하였을 경우와, PEG#400의 비율을 증가시키며 혼합하였을 경우의 바이오매스 전환율을 비교했을 때 54.7에서 59.7%로 큰 차이가 없었다. 산가의 경우 조용매인 PEG#400에 의한 EFB 리그닌의 분해에 따른 페놀산 화합물의 증가로 인해 나타난 결과로 분석된다. 수산가의 경우 1,4-BD에 비해 단위 중량당 적은 양의 하이드록실기를 갖는 PEG#400의 비율이 증가하여 976.6 mg KOH/g에서 410.0 mg KOH/g으로 감소하는 경향을 보였다. 이 결과를 토대로 석유 자원 유래 물질인 PEG#400의 양을 최소화함과 동시에 높은 바이오매스 전환율을 얻을 수 있는 9/1 (w/w) 비율을 최적 혼합 비율로 선정하였다. 하기 표 1에 그 결과를 요약하였다.

표 1

용매 비 (1,4-BD/PEG, w/w)	바이오매스 전환율 (%)	산가 (mg KOH/g)	수산가 (mg KOH/g)
10/0	54.70	18.91	976.62
9/1	58.35	21.89	842.36
8/2	58.58	22.41	732.08
7/3	58.74	23.76	614.21
6/4	57.92	24.49	487.31
5/5	59.73	24.32	410.00

[0062] 실험예 4: 바이오매스 로딩량에 따른 영향

[0063] 바이오매스로 사용한 EFB 리그닌의 양이 액화 효율에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 이를 위해 바이오매스 로딩량에 따른 바이오매스 전환율, 산가 및 수산가 평가 실험을 진행하여 그 결과를 도 4에 나타냈다. 도 4에서 도시되는 바와 같이, 바이오매스의 양이 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 감소하는 경향을 보였고 이는 증가한 바이오매스 로딩량에 비해 활성 용매의 양이 불충분하여 나타난 결과로 사료된다. 바이오매스 로딩량이 5 중량%에서 25 중량%로 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 55.6%에서 49.3%로 소폭 감소하였으며, 25 중량% 이후부터 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 수산가의 경우 바이오매스 양 증가에 따른 큰 변화를 보이지 않았다. 산가의 경우에는 바이오매스 양이 증가함에 따라 21.9 mg KOH/g에서 12.1 mg KOH/g으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 일반적으로 산성 화합물은 리그닌의 분해 반응에 의해 생성되는데 바이오매스 양 증가에 따른 바이오매스 전환율 감소로 인해 분해 반응이 감소하여 나타난 결과로 볼 수 있다. 이 결과를 토대로 바이오매스 양 대비 높은 바이오매스 전환율과 낮은 산가를 갖는 25 중량% 조건을 최적 바이오매스 로딩량 조건으로 결정하였다.

[0065] 실험예 5: 반응 온도에 따른 영향

[0066] 일반적으로 높은 온도는 리그닌의 액화를 가속시키지만 EFB 리그닌은 250 °C 이상에서 열분해가 일어나므로 100

내지 170 °C의 온도 범위에서 반응온도에 따른 바이오매스 전환율, 산가 및 수산가 평가 실험을 진행하여 그 결과를 도 5에 나타냈다. 반응 온도가 100 °C에서 150 °C로 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 49.3%에서 63.3%로 증가하는 경향을 보였다. 이는 온도 증가로 인해 리그닌의 액화가 가속되어 나타난 결과로 볼 수 있다. 반응 온도가 170 °C 일 때 바이오매스 전환율이 39.3%로 급격하게 감소하였다. 이는 분해된 리그닌의 활성 작용기 간의 재 중합 반응에 의한 결과로 사료된다. 수산가의 경우 반응 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 반응 온도가 150 °C 이상 일 때부터 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 이 또한 분해된 리그닌의 재 중합 반응에 의한 결과로 볼 수 있다. 산가의 경우 반응 온도가 증가함에 따라 증가 하는 경향을 보였으며, 150 °C 이상의 반응 온도부터 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 높은 반응 온도에 의해 리그닌 분해 반응이 촉진되어 산성 화합물의 생성량이 증가되어 나타난 결과로 볼 수 있다. 결과를 토대로 150 °C를 최적 반응 온도로 결정 하였다.

[0067] 실험예 6: 산 촉매 로딩량에 따른 영향

[0068] 산 촉매는 EFB 리그닌을 분해시켜 저분자화하고 다가알코올 형태인 액화 용매와 리그닌 사이의 에스테르화 반응을 촉진하여 리그닌의 액화를 가속화한다. 하지만 고농도의 산 촉매 사용은 바이오폴리올의 산가를 증가시켜 바이오플라스틱의 물성에 악영향을 끼치며, 분해된 저분자 리그닌의 재중합 반응을 촉진하여 바이오매스 전환율을 감소시킨다. 이를 고려하여 산촉매 로딩량을 반응 용매 무게 대비 0 중량%에서 5 중량%로 하여 산촉매 로딩량에 따른 바이오매스 전환율, 산가 및 수산가 평가 실험을 진행하여 그 결과를 도 6에 나타냈다. 바이오매스 전환율의 경우 산 촉매의 양이 3 중량%로 증가함에 따라 27.9%에서 63.3%로 급격하게 증가하였으며, 그 이후부터 급격하게 감소하여, 5 중량%일 때 44.0%의 바이오매스 전환율을 보였다. 이는 높은 농도의 산 촉매에 의해 액화된 저분자 리그닌의 재 중합 반응이 촉진되어 나타난 결과로 볼 수 있다. 수산가의 경우 산 촉매의 양이 증가할수록 929.9 mg KOH/g에서 471.1 mg KOH/g으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 산 촉매 양 증가에 따라 에스테르화 반응이 촉진되어 나타난 결과로 사료된다. 산가의 경우 산 촉매 양이 증가할수록 1.4 mg KOH/g에서 48.9 mg KOH/g으로 증가 하였으며, 이는 산성 화합물을 촉매로 사용하였기 때문에 나타난 자연스러운 결과로 볼 수 있다. 이 결과를 토대로 산 촉매 로딩량의 최적 조건을 3 중량%로 선정하였다.

[0069] 실험예 7: 반응 시간에 따른 영향

[0070] 조건 변화에 따른 액화 공정을 통해 최적화한 바이오매스 로딩량, 반응 온도, 산 촉매 로딩량 조건으로 하여 반응 시간 변화가 액화 공정에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 실험하여 그 결과를 도 7에 나타냈다. 바이오매스 전환율의 경우, 반응 시간이 120분으로 증가함에 따라 63.3%까지 증가하였으며, 180분의 반응 시간 조건에서는 바이오매스 전환율이 27.6%로 급격하게 감소하였다. 이는 반응 시간이 120분 이상으로 증가함에 따라 재 중합 반응이 가속화되어 나타난 결과로 사료된다. 산가의 경우, 반응 시간이 120분까지 증가함에 따라 16.8 mg KOH/g에서 21.7 mg KOH/g으로 소폭 증가하였으며, 수산가의 경우 845.7 mg KOH/g에서 582.7 mg KOH/g으로 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 120분 이후부터는 산가의 경우, 54.4 mg KOH/g으로 급격하게 증가하였고 수산가는 579.0 mg KOH/g 근처에서 큰 변화가 없었다. 이는 반응 시간이 120분 이하 일 때는 EFB 리그닌의 하이드록실기와 1,4-BD 간의 에스테르화 반응이 우세하지만 120분 이후부터는 활성 용매의 부족에 의해 더 이상 에스테르화 반응을 지속할 수 없어 산 촉매와 열에 의한 리그닌의 분해 반응과 응축 반응이 더 활발하게 일어나서 나타난 결과로 볼 수 있다. 결과를 토대로 반응 시간에 따른 바이오매스 전환율을 고려하였을 때 최적 반응 시간을 120분으로 결정하였다.

[0071] 실험예 8: 부탄다이올의 형태와 PEG#400 혼합에 따른 영향

[0072] 세 가지 형태의 부탄다이올 이성질체와 10 중량%의 비율로 PEG#400이 각각 혼합된 부탄다이올 이성질체를 용매로 사용하여 최적화한 반응 조건으로 실험을 진행하였으며, 이를 통해 부탄다이올의 구조와 조용매인 PEG#400의 첨가가 액화공정에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다. 도 8은 이에 대한 결과를 나타낸 것이다.

[0073] 각각의 부탄다이올 이성질체를 단일 용매로 사용하였을 시 수산가와 산가에는 큰 변화가 없었다(도 8(b, c) 검정색 막대). 바이오매스 전환율의 경우, 2,3-BDL과 2,3-BDM을 단일 용매로 사용하였을 시 68.9%와 65.3%로 증가하였다(도 8(a), 검정색 막대).

[0074] PEG#400을 각각의 부탄다이올 이성질체에 혼합한 용매를 사용하였을 시 1,4-BD의 경우 바이오매스 전환율이 49.1%에서 63.3%로 급격하게 증가하였고 2,3-BDL과 2,3-BDM의 경우는 66.9 %와 59.7%로 감소하는 경향을 보였다(도 8(a)).

[0075] 수산가의 경우 분자량 대비 하이드록실기의 양이 적은 PEG#400의 비율이 증가하여 수산가가 감소하는 경향을 보

였다. 또한 1,4-BD/PEG#400의 경우 582.7 mg KOH/g이고, 2,3-BDL/PEG#400과 2,3-BDM/PEG#400의 경우 각각 702.9 mg KOH/g과 716.8 mg KOH/g으로 2,3-BDL과 2,3-BDM 간에는 큰 차이가 없었다. 이를 통해 부탄다이올/PEG#400 혼합 용매를 사용하였을 시 리그닌의 분해 반응과 에스테르화 반응은 1,4-BD와 2,3-BD 간의 화학적 구조 차이에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다(도 8(b), 회색 막대).

[0076] 산가의 경우 1,4-BD를 단일 용매로 사용하였을 때와 1,4-BD/PEG#400 혼합 용매를 사용하였을 때를 비교하면 1,4-BD의 경우 17.5 mg KOH/g, 1,4-BD/PEG#400의 경우 21.7 mg KOH/g으로 PEG#400 혼합 용매의 경우가 더 높았으며, 2,3-BDL과 2,3-BDM의 경우 산가가 소폭 증가하거나 감소하였다. 이는 1,4-BD와 PEG#400간의 비슷한 화학 구조에 의해 용매가수분해(solvolysis)와 같은 분해 반응이 촉진되어 나타난 결과로 추정된다(도 8(c)). 결과적으로 2,3-BDL의 경우, 조용매인 PEG#400을 사용하지 않고 단일 용매로 사용하였을 시에도 68.9%의 높은 바이오매스 전환율을 얻었다. 이를 통해 석유 자원 유래 원료를 사용하지 않은 100% 바이오 유래 바이오폴리올을 합성할 시 2,3-BDL이 가장 적합한 용매로 적용될 것으로 전망된다.

[0077] **실시예 5: EFB 리그닌 바이오폴리올 유래 바이오폴리우레탄의 합성**

[0078] 1,4-BD(PU1), 2,3-BDL(PU2), 2,3-BDM(PU3), 1,4-BD/PEG#400(PU1/P), 2,3-BDL/PEG#400(PU2/P), 2,3-BDM/PEG#400(PU3/P)을 각각 용매로 사용하여 제조된 EFB 리그닌 유래 바이오폴리올과 톨루엔다이이소시아네이트(TDI)를 중합 반응시켜 바이오폴리우레탄을 합성한 뒤 FT-IR을 통해 분석하여 그 결과를 도 9에 나타냈다.

[0079] FT-IR 결과인 도 9(b)의 스펙트럼을 분석하였을 때 하기 표 2에 기재한 바이오폴리우레탄 관련 스펙트럼이 존재하는 것을 확인하였다. 또한, 도 9(a)와 (b)의 FT-IR 스펙트럼을 보았을 때 3600-3000 cm^{-1} 의 하이드록실기 밴드가 감소하는 것을 확인하였고, 이로부터 바이오폴리올의 하이드록실기가 바이오폴리우레탄 합성에 참여한 것을 확인할 수 있다. 이상의 결과를 통해 EFB 리그닌 유래 바이오폴리올을 활용하여 바이오폴리우레탄의 합성을 확인하였다.

표 2

진동수 (cm^{-1})	구분	레퍼런스
3600-3000	OH stretching	Silverstein et al., 2014
3440	NH stretching	Coleman et al., 1988
3360, 3340	C=O H-bonded urethane	
2980	CH ₂ stretch vibration	Ciobanu et al., 2004
2924, 2854	CH ₂ stretch vibration	Nair et al., 2000
2225	CN stretch vibration	
1728	Non H-bonded urethane	
1709	H-bonded urethane	
1605	C-C aromatic stretch vibration	Ciobanu et al., 2004
1540	Amide (NH bending mode and CN stretching)	
1431, 1412	Amide	Nair et al., 2000
1270	C=O stretch vibration	Ciobanu et al., 2004
1210	C-O-C stretch vibration	
1100	OH stretching (secondary alcohol)	Fischer and Ritter, 2013
1080-1000	C-O-C stretch vibration	Ciobanu et al., 2004
870, 820, 775	CH twisting or wagging (aromatic)	
670	Amide (NH bending mode)	

[0080]

[0081] 도 9(b)의 PU(컬러선)와 PU/P(회색선)의 FT-IR 스펙트럼을 비교하였을 때 CH₂ 결합을 나타내는 2980-2854 cm^{-1} 밴드에서 차이점을 보인다. 이는 PEG#400이 다량의 CH₂ 결합을 포함하고 있어 나타난 결과로 볼 수 있다. PU1(적색선)과 PU/P(PU1, 회색선)의 FT-IR 스펙트럼을 비교하였을 때 에테르 결합을 나타내는 1270-1000 cm^{-1} 밴드

에서 차이점을 보인다. 이는 PEG#400이 다량의 에테르 결합을 포함하고 있어 나타난 결과로 볼 수 있다. 이에 비해 PU2와 PU3에서는 큰 차이점이 확인되지 않았으며, 이를 통해 1,4-BD에 PEG#400을 혼합하였을 경우 리그닌 액화에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다. 반응하지 않고 남아 있는 TDI의 NCO 결합을 나타내는 2225 cm^{-1} 피크가 사용한 용매에 따라 다른 크기로 나타나는 것으로 보아 PEG#400이 바이오폴리우레탄의 중합도에 미치는 영향은 사용한 부탄다이올 이성질체의 종류에 따라 다르다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 PEG#400의 첨가가 액화 반응이나 중합 반응에 주는 영향은 부탄다이올의 형태에 따라 다를 수 있었다.

[0082]

EFB 리그닌 부산물을 용매 총 중량에 대비하여 10 중량%의 PEG#400이 혼합된 1,4-BD를 용매로 사용하여 용매열 액화 반응을 통해 액화하였으며, 반응 조건 최적화를 통해 바이오매스 로딩량 25 중량%, 반응 온도 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 산 촉매 로딩량 3%, 반응 시간 120 분의 최적 조건을 얻었다. 최적 조건으로 반응하였을 시 63.3%의 바이오매스 전환율을 얻었다. 또한 EFB 리그닌 유래 바이오폴리올과 TDI를 중합 반응시켜 바이오폴리우레탄을 합성하였고 이를 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. 3가지 형태의 부탄다이올 이성질체를 단일 용매로 사용하거나 각각을 조용매인 PEG#400과 혼합하여 액화 반응 용매로 사용한 결과 2,3-BDL의 경우 석유 자원 유래 물질인 PEG#400을 조용매로 사용하지 않아도 68.9%의 높은 바이오매스 전환율을 얻었다. 이를 통해 2,3-BDL과 EFB 리그닌을 활용하여 바이오폴리올과 바이오폴리우레탄을 제조할 시 석유 자원 의존도를 감소시킬 수 있으며, 환경친화적 플라스틱 제조가 가능함을 확인하였다.

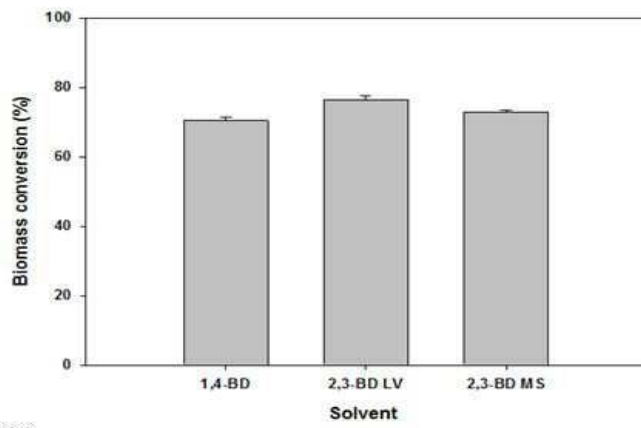
도면

도면1

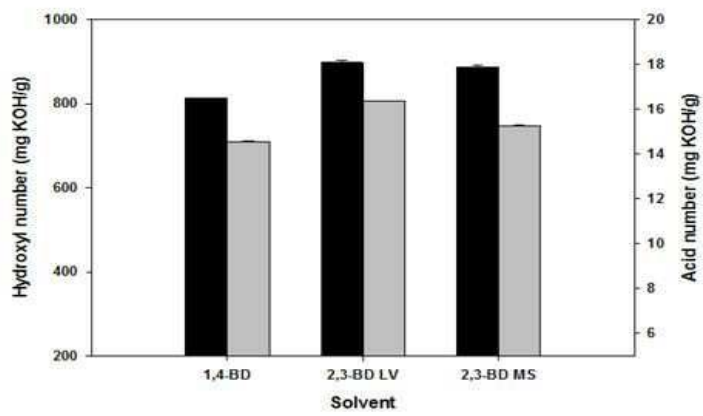
국가	바이오 베이스 플라스틱 (Bio Based Plastics)			
국제 규격	ISO 472 바이오매스 함량: 기준없음			
대한민국	기준: KBMP-0107 명칭: 바이오베이스 인증단체: KBMP 2011년 25% 이상, 투명 15% 이상			
		바이오매스 함량 -제품중 25%		바이오매스 함량 -원료소재중 32%
미국	기준: ASTM D 6866 명칭: BIOBASED PRODUCT 인증단체: BMA 2002년 25% 이상			
		15% Min 35% Max	66% Min 85% Max	86% plus
일본	기준: ASTM D 6866 명칭: Biomass Plastics 인증단체: JBPA 2002년 25% 이상			
		바이오매스 사용량 -25% 이상		
벨기에	기준: ASTM D 6866 명칭: Ok biobased 인증단체: Vincotte 2009년 20% 이상			
		20~40% Biobased	40~60% Biobased	60~80% Biobased
독일	기준: ASTM D 6866 CEN/TR 15932 인증단체: DIN CERTCO 2010년 20% 이상			
		20~50% Biobased	50~85% Biobased	>85% Biobased

도면2

(a)

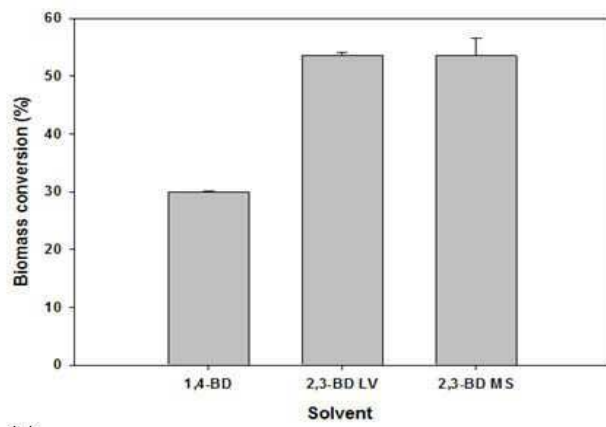


(b)

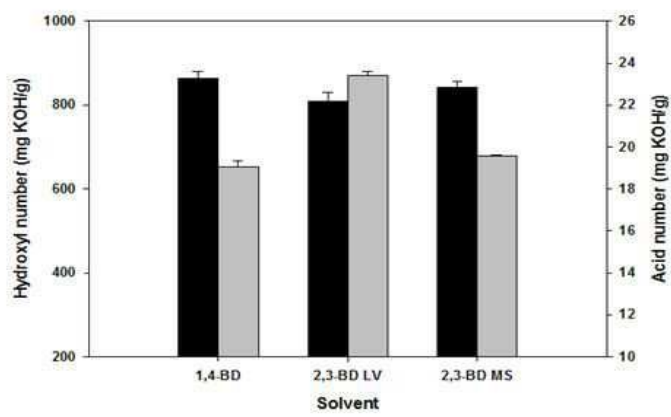


도면3

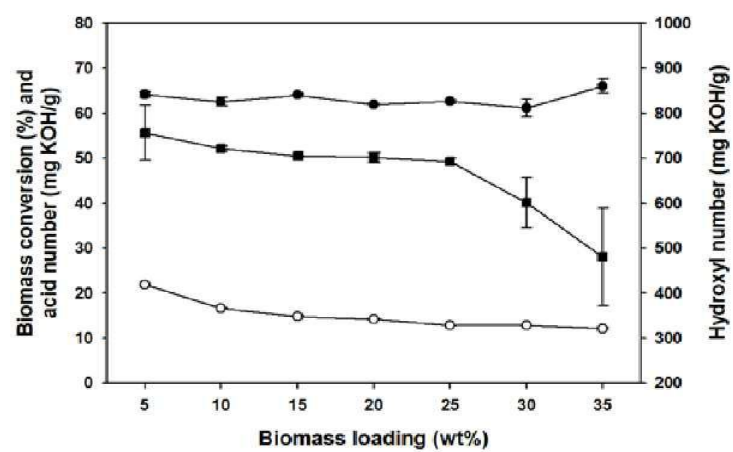
(a)



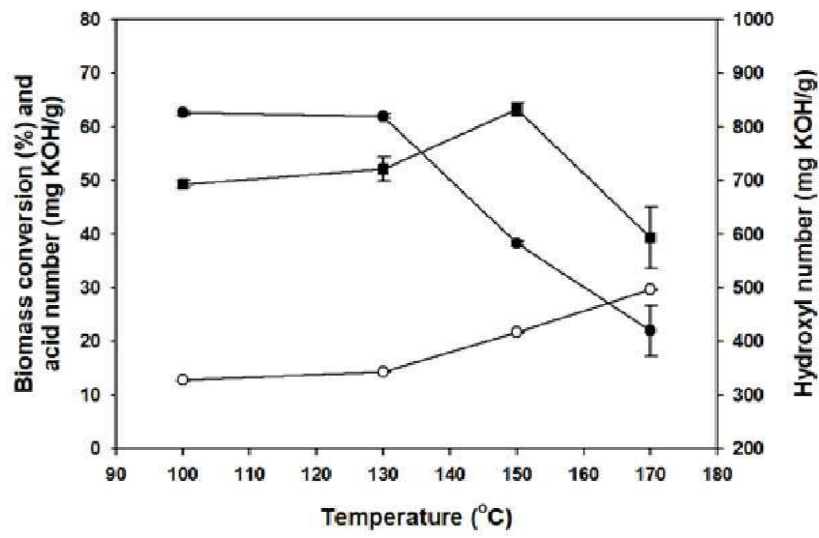
(b)



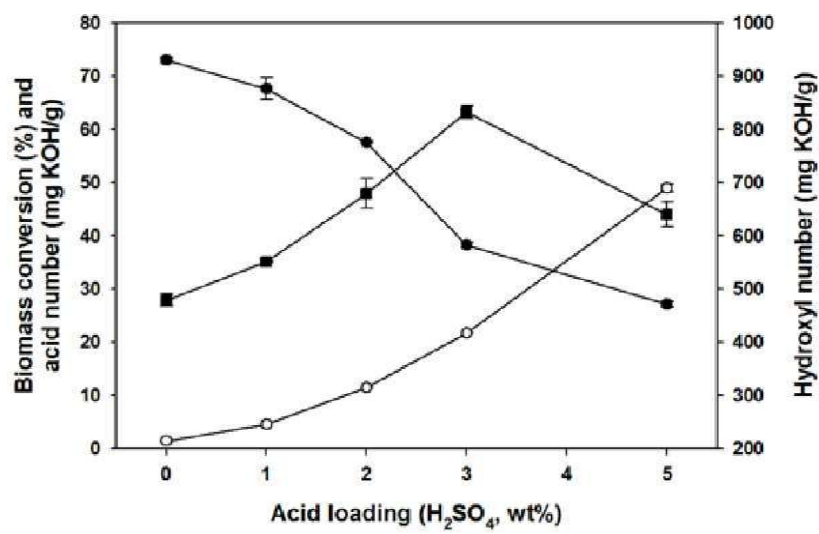
도면4



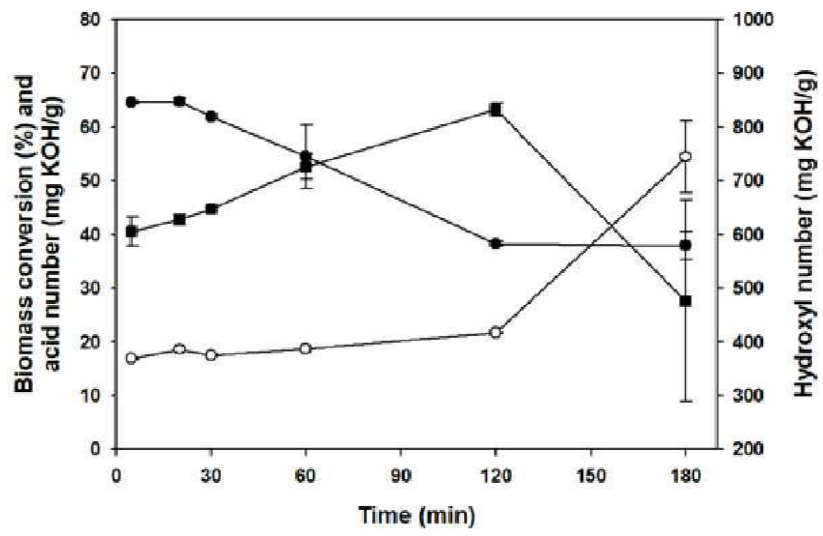
도면5



도면6

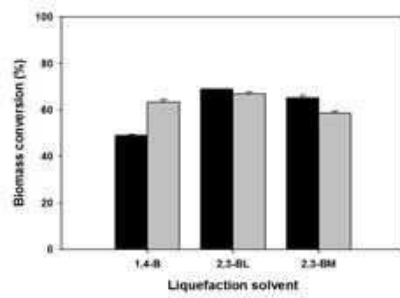


도면7

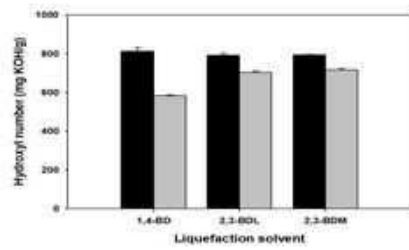


도면8

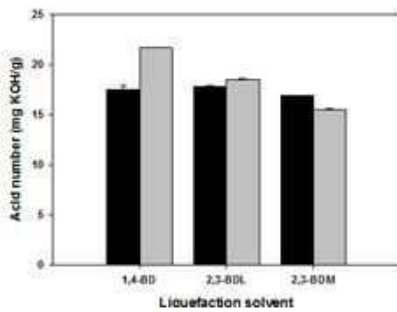
(a)



(b)

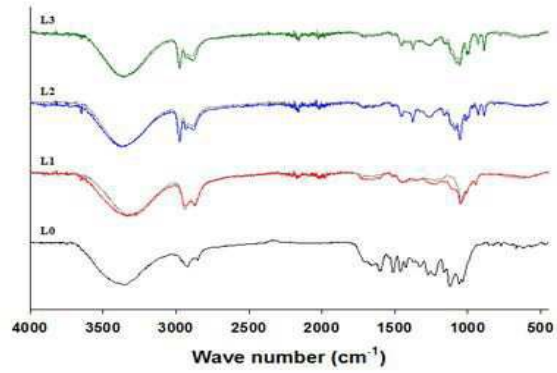


(c)



도면9

(a)



(b)

