

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0077457
(43) 공개일자 2024년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06M 15/11 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01) C08L 3/14 (2006.01)
D06M 11/83 (2020.01) D06M 15/21 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D06M 15/11 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0165548

(22) 출원일자 2023년11월24일

심사청구일자 2023년11월24일

(30) 우선권주장

1020220158928 2022년11월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 알앤에프케미칼

경기도 하남시 미사대로 550, 7층 에이7-0011호
(덕풍동, 현대지식산업센터 한강미사1차)

(72) 발명자

박동일

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 311동 602호

이수정

서울특별시 은평구 은평로20가길 18-11

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인위더피플

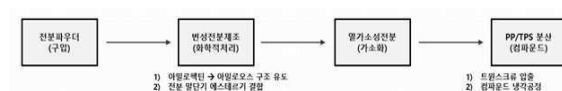
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 토양생분해성이 확보된 섬유용 내열 컴파운드 조성물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열가소성 전분을 형성하는 단계; 상기 열가소성 전분과, 폴리프로필렌 및 미량의 금속을 혼합하여 컴파운드 조성물을 얻는 단계; 및 상기 컴파운드 조성물의 컴파운드 압출 및 급속 냉각 공정을 진행하는 단계를 포함하는 것인, 토양생분해성 섬유용 내열 컴파운드의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 컴파운드 제조시 급속냉각 기술을 도입함으로써 생분해성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 23/10 (2013.01)

C08L 3/14 (2013.01)

D06M 11/83 (2013.01)

D06M 15/21 (2013.01)

C08K 2003/0825 (2013.01)

D10B 2401/12 (2013.01)

(72) 발명자

허나영

서울특별시 금천구 시흥대로84길 86

심준엽

경기도 하남시 미사대로 430, 703호(망월동)

정승문

대전광역시 유성구 가정로 43, 109동 1501호 (신성동, 삼성한울아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415179794

과제번호 20015617

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 생분해성 PP수지 개발 및 이를 이용한 고내구성 섬유소재 및 제품개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)알앤에프케미칼

연구기간 2021.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전분분말을 화학적 처리하여 변성 전분을 형성하고, 상기 변성 전분을 가소화처리하여 열가소성 전분을 형성하는 단계;

상기 열가소성 전분과, 폴리프로필렌 및 미량의 금속을 혼합하여 컴파운드 조성물을 얻는 단계; 및

상기 컴파운드 조성물의 컴파운드 압출 공정을 진행한 후 컴파운드 냉각 공정을 진행하는 단계를 포함하되,

상기 컴파운드 압출 공정은 다이노즐 직경을 하향 조절하는 단계를 포함하고,

상기 컴파운드 냉각 공정은 컴파운드 압출 진행 방향으로 온도가 하향 조절된 냉각수를 투입 및 배출하는 단계를 포함하는 것인, 토양생분해성 섬유용 내열 컴파운드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열가소성 전분은 아밀로펙틴 전분 및 아밀로오스 전분의 혼합물인 것인 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열가소성 전분은 아밀로펙틴 전분 2.0 내지 20 중량%; 아밀로오스 전분 5.0 내지 25중량%의 혼합물인 것인 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속은 Ca, K, Cu, Zn, Mg, Fe, Mn 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 것인 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속은 K인 것인 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속의 함량은 10ppm 내지 100ppm 인 것인 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 컴파운드 조성물은 조성물 전체 중량에 대하여 폴리프로필렌 50 내지 80 중량%; 아밀로펙틴 전분 2.0 내지 20 중량%; 아밀로오스 전분 5.0 내지 25중량; 및 금속 10 내지 100ppm을 포함하는 것인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 컴파운드 냉각 공정에서 냉각수온도는 10℃~15℃로 조절되는 것인 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 컴파운드 압출 공정에서 다이노즐 직경은 1.5 mm 내지 2.5 mm로 조절되는 것인 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 토양생분해성이 확보된 섬유용 내열 컴파운드 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 발생한 플라스틱 폐기물 문제와 탄소중립문제와 맞물려 바이오매스와 생분해성 플라스틱에 대한 관심이 지속적으로 대두되고 있는 와중에, 코로나 19를 겪으면서 일회용 부직포 섬유폐기물 문제가 급부상하게 되었다. 일회용 부직포는 병원균 오염 및 위생문제로 인해 재활용도 되지 않아 전량소각하고 있어 탄소발생 및 폐기물 관리 문제를 지속적으로 발생시켜 왔다. 이에 따라, PLA(Polylactic acid)를 생분해성 섬유소재로 사용하는 시도가 이루어졌고 현재 상용화 단계에 있다. 그러나 PLA는 산업용퇴비화 조건(58℃이상)에서 퇴비화가 진행되나 실제토양조건에서는 생분해 되지 않는 특성을 지니고 있다.

[0003] 최근 유럽뿐 만 아니라 미국, 아시아 국가에서도 실제 토양조건기준(25℃)으로 생분해기준을 변경하는 움직임이 일어나고 있다. 특히 올해 초 환경부에서 PLA 소재가 토양조건에서 생분해가 되지 않아 일회용품에 대해 생분해 인증을 신규로 발행하지 않는 시행안을 발표하였다.

[0004] 이에 따라, 산업용퇴비화 조건 뿐만 아니라 실제토양조건에서 생분해가 가능한 섬유용 컴파운드의 개발 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 토양생분해성이 확보된 섬유용 내열 컴파운드 조성물의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 분명해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 전분분말을 화학적 처리하여 변성 전분을 형성하고, 상기 변성 전분을 가소화처리하여 열가소성 전분을 형성하는 단계; 상기 열가소성 전분과, 폴리프로필렌 및 미량의 금속을 혼합하여 컴파운드 조성물을 얻는 단계; 및 상기 컴파운드 조성물의 컴파운드 압출 공정을 진행한 후 컴파운드 냉각 공정을 진행하는 단계를 포함하되,

[0008] 상기 컴파운드 압출 공정은 다이노즐 직경을 하향 조절하는 단계를 포함하고, 상기 컴파운드 냉각 공정은 컴파운드 압출 진행 방향으로 온도가 하향 조절된 냉각수를 공급하는 단계를 포함하는 것인, 토양생분해성 섬유용 내열 컴파운드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 컴파운드 제조방법은 급속냉각기술을 도입함으로써 토양조건 생분해도를 향상시킬 수 있다.

[0010] 본 발명에 따라 제조한 폴리프로필렌 및 열가소성 전분을 포함하는 컴파운드는 토양조건에서 높은 생분해도를 나타내어 섬유소재로 상용화 시 탄소발생 및 폐기물 관리 문제를 유발시키지 않을 수 있다.

[0011] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 컴파운드 제조방법의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 컴파운드 제조방법의 제조공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명은 전분분말을 화학적 처리하여 변성 전분을 형성하고, 상기 변성 전분을 가소화처리하여 열가소성 전분을 형성하는 단계; 상기 열가소성 전분과, 폴리프로필렌 및 미량의 금속을 혼합하여 컴파운드 조성물을 얻는 단계; 및 상기 컴파운드 조성물의 컴파운드 압출 공정을 진행한 후 컴파운드 냉각 공정을 진행하는 단계를 포함하되,
- [0014] 상기 컴파운드 압출 공정은 다이노즐 직경을 하향 조절하는 단계를 포함하고, 상기 컴파운드 냉각 공정은 컴파운드 압출 진행 방향으로 온도가 하향 조절된 냉각수를 투입 및 배출하는 단계를 포함하는 것인, 토양생분해성 섬유용 내열 컴파운드의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명에서 천연분해성 물질로 사용되는 전분은 옥수수, 감자, 쌀, 고구마 등에서 추출되며 직쇄형(直鎖型)의 아밀로오스 전분과 분지형(分枝型)의 아밀로펙틴 전분을 주된 구성성분으로 한다.
- [0017] 전분은 화학적 처리에 의해 아밀로펙틴 전분이 아밀로오스 전분으로 전환되어 변성 전분을 형성할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학적 처리는 전분 분말에 가소제를 처리하는 과정일 수 있다. 상기 가소제는 포도당, 자당, 과당, 라피노오스, 말토 텍스테로오스, 갈락토오스, 크실로오스, 말토오스, 유당, 만노오스 및 에리트로오스 등의 당류; 에리트리톨, 크실리톨, 말리톨, 만니톨, 글리세롤 및 소르비톨 등의 당 알코올류; 글리세린, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 헥산 트리올 등의 폴리올류 등과 같은 다가 알코올 가소제를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 열가소성 전분은 아밀로펙틴 전분 및 아밀로오스 전분의 혼합물일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 열가소성 전분은 아밀로펙틴 전분 2.0 내지 20 중량%; 아밀로오스 전분 5.0 내지 25중량%의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 아밀로펙틴 전분 대비 아밀로오스 전분의 상대 함량이 증가함에 따라 생분해성이 향상될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아밀로오스 전분의 함량은 아밀로펙틴 전분 및 아밀로오스 전분의 총 중량에 대하여 10 내지 90%, 바람직하게는 50 내지 90%일 수 있다. 아밀로펙틴 전분 대비 아밀로오스 전분의 상대 함량이 90%일 경우 생분해도가 최대일 수 있으며, 그 이상으로 아밀로오스 전분의 상대 함량을 증가시키는 것은 불가능하다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 열가소성 전분은 말단기에 에스테르 작용기가 결합되어 에스테르화 전분을 형성할 수 있다. 에스테르화 전분은 전분에 내열성을 부여하고 컴파운드에 내구성을 부여할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에스테르 작용기는 조성물의 총 중량에 대하여 0.5 내지 6 중량%, 바람직하게는 0.75 내지 1.50 중량의 함량으로 아밀로오스 전분의 말단기에 결합되는 것일 수 있다. 에스테르기가 증가할수록 생산성 및 내열성이 확보되나, 6 중량% 이상이도록 유도하는 것은 어렵다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 Ca, K, Cu, Zn, Mg, Fe, Mn 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 극소량의 금속은 열가소성 전분과 혼합 첨가되어 폴리프로필렌의 토양생분해를 유도하는 작용을 한다. 구리, 아연, 칼륨에 대하여 생분해도를 평가한 결과, K(칼륨)이 산업용 및 토양조건에서도 폴리프로필렌 분해를 상대적으로 더 촉진시키는 것을 확인하였다.
- [0026] 금속의 함량은 10ppm 내지 100ppm인 것이 바람직하다.
- [0027] 금속 함량에 따른 생분해도를 평가한 결과, 금속 함량이 70ppm인 경우 최적의 생분해도 결과가 도출되었으며, 100ppm 함량초과시 생분해도가 오히려 감소하는것으로 확인되었다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 컴파운드 조성물은 조성물 전체 중량에 대하여 폴리프로필렌 50 내지 80 중량%; 아밀로펙틴 전분 2.0 내지 20 중량%; 아밀로오스 전분 5.0 내지 25중량; 및 금속 10 내지 100ppm을 포함하는 것일 수 있다.

- [0029] 본 발명의 컴파운드 제조방법은 급속냉각기술을 도입하여 생분해성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 이를 위해 상기 컴파운드 압출 공정은 다이노즐 직경을 하향 조절하는 단계를 포함하고, 상기 컴파운드 냉각 공정은 컴파운드 압출 진행 방향으로 온도가 하향 조절된 냉각수를 공급하는 단계를 포함한다.
- [0031] 본 발명은 컴파운드 냉각 공정에서 열교환방식을 종래의 역류(Counter-current)에서 병류(Co-current)로 전환시켜 토양조건 생분해도를 향상시킨다.
- [0032] 본 발명에서 "역류"는 "컴파운드 압출 진행 방향의 반대 방향으로 냉각수를 투입 및 배출하는 방식"을 말하고, "병류"는 "컴파운드 압출 진행 방향으로 냉각수를 투입 및 배출하는 방식"을 말한다.
- [0033] 또한, 본 발명에서는 컴파운드 냉각공정에서 냉각수온도를 하향 조절함으로써 토양조건 생분해도를 향상시킨다. 일례로 냉각수온도를 10℃~15℃로 조절할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에서는 컴파운드 압출 공정에서 다이노즐 직경을 하향 조절함으로써 토양조건 생분해도를 추가적으로 향상시킬 수 있다. 일례로 다이노즐 직경을 1.5 mm 내지 3.5 mm로 조절할 수 있다.
- [0036] 이하, 구체적인 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] [재료]
- [0039] 전분 분말로는 감자(시중에서 구입가능한 영흥식품社 OTTO감자)에서 추출한 전분을 사용하였다.
- [0040] 감자 전분에 가소제인 글리세롤을 혼합하여 열가소성 전분(thermoplastic starch, TPS)을 제조하였다. 혼합된 글리세롤은 20-35 wt.%의 비율이었고 TPS는 이축 압출기에서 제조하였다.
- [0042] <실시예 1 내지 실시예 5>
- [0043] 컴파운드 조성물의 제조
- [0044] 하기 표 1에 기재된 조성으로 컴파운드 조성물을 제조하였다.
- [0045] 컴파운드의 제조
- [0046] 상기 컴파운드 조성물을 압출하여 펠렛 형태의 컴파운드를 제조하였다. 이때, 압출기는 스크류 직경이 44 mm인 트윈 압출기를 사용하였으며, 압출속도는 300 rpm, 원료투입속도는 40 rpm, 배럴온도는 150℃, 다이노즐 직경은 3.5 mm, 열교환방식 : 역류, 냉각수 온도: 20℃로 하였다.
- [0048] <비교예 1>
- [0049] 금속을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 컴파운드를 제조하였다.
- [0050] <비교예 2>
- [0051] 역류 방식으로 열교환하고, 에스테르 작용기를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 컴파운드를 제조하였다.
- [0052] <비교예 3>
- [0053] 역류 방식으로 열교환한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 컴파운드를 제조하였다.
- [0055] <실험예 1> 생분해도 평가
- [0056] 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 펠릿형 컴파운드를 2X2cm 크기로 절단하여 얻은 시료를

KS M ISO 14855-1(퇴비화 조건에서의 플라스틱의 호기성 생분해도 측정방법)에 의해 90일 기준으로 표준시료(셀룰로오즈)와 시험시료의 발생된 이산화탄소의 양을 측정하여 하기 식에 의해 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0057] 생분해도(%) = (발생 이산화탄소의 양/이론적 이산화탄소의 양) x 100

[0059] 또한, 일반토양조건인 KS M ISO 17556(이산화탄소 발생량 또는 산소소비량 측정)에 의해 180일 기준으로 표준시료(셀룰로오즈)와 시험시료의 발생된 이산화탄소의 양을 측정하여 하기 식에 의해 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0060] 생분해도(%) = (발생 이산화탄소의 양/이론적 이산화탄소의 양) x 100

[0062] <실험예 2> 내열성 평가

[0063] 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 펠릿형 컴파운드에 대해 TGA Curve를 측정하여, Weight loss 5%이상 도달하는 온도를 기준으로 열분해 온도를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. TGA Curve 측정에는 TA Instrument社 TGA Q500을 사용하였다.

표 1

[0065]

컴파운드 조성 (wt%)	금속(ppm)			조성(wt%)				컴파운드 공정			생분해도(180일)		생산성 (kg/hr)
	Cu	Zn	K	폴리프로필렌	아밀로펙틴 전분	아밀로오스 전분	에스테르 작용기	열교환방식	냉각수 온도 (℃)	다이직경 (Φ, mm)	산업용퇴비화 (ISO 14855-1)	토양조건 (ISO 17556)	
비교예 1	0	0	0	75.00	17.50	7.50	0.00	역류	20	3.5	26.4	13.1	25
비교예 2	0	0	70	75.00	2.50	22.50	0.00	역류	20	3.5	91.3	76.2	25
비교예 3	0	0	70	75.00	2.13	22.13	0.75	역류	20	3.5	90.9	79.3	28
실시예 1	0	0	70	75.00	1.75	21.75	1.50	병류	20	3.5	91.4	83.7	35
실시예 2	0	0	70	75.00	1.75	21.75	1.50	병류	15	3.5	91.2	86.8	35
실시예 3	0	0	70	75.00	1.75	21.75	1.50	병류	10	3.5	90.7	88.9	34
실시예 4	0	0	70	75.00	1.75	21.75	1.50	병류	10	2.5	91.6	90.3	30
실시예 5	0	0	70	75.00	1.75	21.75	1.50	병류	10	1.5	92.5	91.5	26

[0067] 실시예 1 내지 실시예 5의 결과로부터 컴파운드 냉각공정에서 열교환방식을 병류(Co-current)로 전환함에 따라 토양조건 생분해도가 83.7% 이상으로 향상됨을 알 수 있다.

[0068] 또한, 실시예 2 내지 실시예 5의 결과로부터 컴파운드 냉각공정에서 냉각수 온도를 낮춤으로써 추가로 토양조건 생분해도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0069] 또한, 실시예 4 내지 실시예 5의 결과로부터 컴파운드 압출공정에서 다이직경을 하향조절함에 따라 토양조건 생분해도를 추가로 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0070] 또한, 실시예 1 내지 실시예 5 모두 토출량이 30 kg/hr 이상으로 향상됨을 알 수 있다.

[0071] <실험예 3> 섬유 물성 평가

[0072] 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 펠릿형 컴파운드를 이용하여 섬유로 가공한 후 인장강도, 신율, 인열강도를 기계적물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이 때 인장강도는 ASTM D638에 따라 측정하였다.

표 2

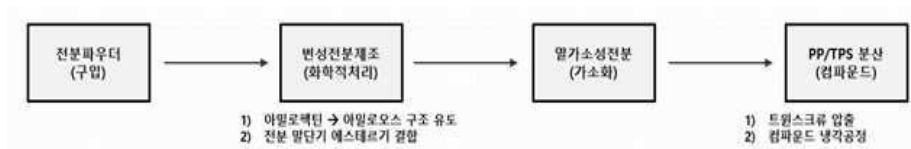
[0074]

섬유물성	스핀본드 부직포 기계적물성			
	중량(g/sqm)	인장강도(kg/5cm)	신율(%)	인열강도(N)
비교예1	63	7.8	86	3.1
비교예2	62	6.1	90	3.2
비교예3	58	7.2	104	3.0
실시예1	61	9.8	125	2.9
실시예2	63	10.4	130	3.7
실시예3	61	10.6	128	4.6
실시예4	62	10.8	140	4.8
실시예5	59	11.2	143	5.3

[0076] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 상기 실시예 1 내지 5에서 제조한 펠릿형 컴파운드를 이용하여 가공한 섬유는 비교예 1 내지 3에서 제조한 펠릿형 컴파운드를 이용하여 가공한 섬유와 비교하여 인장강도와 신율이 증가하고, 동등한 수준의 인열강도를 나타내었으며, 특히 실시예 3 내지 5에서는 인열강도가 증가하였다.

도면

도면1



도면2

