

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>8</sup> C08J 5/18 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년01월24일 10-0545271 2006년01월16일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2005-0036627 2005년05월02일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
------------------------	--------------------------------	------------------------

(73) 특허권자                   신호철  
  서울 영등포구 여의도동 45-15 서린빌딩 815

(주)지앤씨코리아  
경기도 김포시 양촌면 석모리 521-10

(72) 발명자                   반봉찬  
  전남 순천시 용당동 219호 삼성아파트 8-501호

이상한  
서울 양천구 신정5동 940-40 한미빌딩 5F

(74) 대리인                   김현수

심사관 : 김명희

(54) 친환경 생분해성 농업용 멀칭필름과 그 제조방법

요약

본 발명은 생분해성 농업용 멀칭필름에 관한 것으로 특히 생분해성화합물을 폴리에틸렌 또는 폴리스틸렌 같은 합성수지류의 베이스폴리머(base polymer)에 혼합하여 압출한 필름으로서 생분해성화합물 뿐만아니라 베이스폴리머도 생분해할 수 있어서 토양의 바닥에 피복하여 사용하면 잡초의 생육을 억제하고 병충해를 예방할 수 있어서 농약사용을 현저하게 절감할 수 있으면서도 일정시간이 경과한 뒤에는 자연상태에서 미생물에 의해 분해되기 때문에 환경오염도 방지할 수 있는 친환경적인 생분해성 농업용 멀칭필름에 관한 것이다.

색인어

생분해필름, 베이스폴리머, 생분해, 멀칭필름

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 생분해성 농업용 멀칭필름에 관한 것으로 특히 생분해성화합물을 폴리에틸렌 또는 폴리스틸렌과 같은 합성수지류의 베이스폴리머(base polymer)에 혼합하여 압출한 필름으로서 생분해성화합물 뿐만아니라 베이스폴리머도 생분해를 할 수 있어서 토양의 바닥에 피복하여 사용하면 잡초의 생육을 억제하고 병충해를 예방할 수 있어서 농약사용을 현저하게 절감할 수 있으면서도 일정시간이 경과한 뒤에는 자연상태에서 미생물에 의해 분해되기 때문에 환경오염도 방지할 수 있는 친환경적인 생분해성 농업용 멀칭필름에 관한 것이다.

벼농사의 형태는 크게 논벼 재배와 밭벼 재배로 나뉘는데 논에 물을 대고 농사를 짓는 논벼 재배가 여러 면에서 유리하기 때문에 벼농사의 대부분은 수도작(水稻作)이며 밭벼 재배는 극히 적은 실정이다. 또한, 수도작의 경우도, 못자리에서 육묘를 하여 논에 옮겨심는 육묘이앙재배와 논을 정지하고 물을 댄 후 바로 종자를 뿌리는 담수직파재배(湛水直播栽培), 그리고 논을 밭상태로 정지한 후 종자를 뿌리고 벼가 어느 정도 자란 후에 물을 대주는 건답직파재배(乾畝直播栽培)로 나뉘는데 한국에서는 이앙재배가 대부분이고 근년에 일부 간척지에서 담수직파재배가 소규모로 실시되고 있다. 이앙재배의 경우, 이앙후부터 추수까지 생육기별로 물대기와 물빠기를 반복하여 수분의 양을 조절하여야 하며, 잡초를 수시로 제거하고 병충해 방지를 위해서 각종 제초제와 살충제 등의 농약을 주기적으로 수차례에 걸쳐 적절하게 사용하여야 한다. 그러나, 최근 들어 농약의 인체 유해성이 보고 되면서, 농약을 사용한 농산물을 수요자들이 꺼려하게 되었고 수요자의 관심이 유기농 또는 친환경 농산물로 옮겨가면서 친환경농법의 필요성이 날로 증대하고 있다. 비단, 논농사 뿐만 아니라 각종 밭농사에서도 이와 같은 문제점은 여전히 존재한다.

친환경 농법 중 한가지로, 멀칭농법이라는 것이 있는데, 멀칭이란 농작물을 재배할 때 토양의 표면을 덮어주는 자재 예컨대, 볏짚, 보릿짚, 목초 등으로 토양의 상면을 피복하여 잡초의 생육을 차단하고 병충해를 예방하며 농약사용을 절감하며, 토양침식을 방지하고 토양수분을 유지하는 목적으로 행하여지는 농법을 의미한다. 그러나, 이와 같은 농법은 밭농사에서 수작업으로 행해지고 있는 실정이며, 논농사에는 적용되지 않고 있다. 또한, 밭농사의 경우에는, 수작업으로 행해지기 때문에 생산성이 떨어져 그 실효성에 대해서도 의문이 제기되고 있다.

그리고, 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 생분해성 수지 필름을 밭농사나 논농사에 사용하고자 하는 시도가 없었던 것은 아니지만, 종래의 합성수지는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 폴리스틸렌 등의 합성수지류를 베이스폴리머로하고 여기에 전분과 같은 자연성분을 혼합한 것이라 자연성분의 분해는 가능할지 몰라도 베이스폴리머 자체의 생분해는 불가능했기 때문에 토양에 피복하여 사용하면 추후 베이스폴리머가 분해되지 않아 환경오염을 유발하는 근본적인 문제점이 있었다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 앞서 본 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 생분해성화합물과 베이스폴리머를 소정량 혼합하여 자외선의 조사로 외부에 노출되어 있거나 토양속에 매립되어 있어도 토양의 미생물등에 의해 자연 분해될 수 있어서 멀칭농법 등에 광범위하게 사용될 수 있는 생분해성 농업용 멀칭필름을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

본 발명은 앞서 본 목적을 달성하기 위하여 다음과 같은 구성을 가진 실시예에 의해 구현된다.

본 발명의 제 1 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름은, 스테아린산, 중질탄산칼슘, 비닐케톤계공중합폴리머, 폴리에틸렌왁스, 젓당, 에틸아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 가루우유, 이소부틸알콜, 벤젠과 LMPE를 혼합한 생분해성화합물에 플라스틱수지를 혼합가공한 후 압출하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 2 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름은, 제 1 실시예에 있어서, 상기 생분해성화합물은 스테아린산 1~4중량%, 중질탄산칼슘 30~55중량%, 비닐케톤계공중합폴리머 4~12중량%, 폴리에틸렌왁스 3~8중량%, 젓당 7~15중량%, 에틸아세테이트 1~5중량%, 메틸메타크릴레이트 1~7중량%, 가루우유 10~20중량%, 이소부틸알콜 1~5중량%, 벤젠 1~4중량%와 LMPE 2~7중량%로 이루어진 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 3 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름은, 제 2 실시예에 있어서, 상기 생분해성화합물은 스테아린산 2중량%, 중질탄산칼슘 45중량%, 비닐케톤계공중합폴리머 7.5중량%, 폴리에틸렌왁스 5중량%, 젓당 11.8중량%, 에틸아세테이트 2.5중량%, 메틸메타크릴레이트 3중량%, 가루우유 15.5중량%, 이소부틸알콜 1.8중량%, 벤젠 1.4중량%와 LMPE 4.5중량%로 이루어진 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 4 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름은, 상기 제 3 실시예에 있어서, 상기 플라스틱 수지는 LDPE, LLDPE, HDPE, PSP와 PP 어느 하나 또는 이들을 혼합한 것인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 5 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름은, 상기 제 4 실시예에 있어서, 상기 생분해성 화합물 40중량%에 플라스틱수지로 LDPE 12중량%와 LLDPE 48중량%를 혼합하여 압출성형되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 6 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름 제조방법은, 제 1 실시예 내지 제 5 실시예의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름을 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법은 생분해성화합물을 생성하는 생분해성화합물생성 단계와, 상기 생분해성화합물에 플라스틱수지를 혼합하여 친환경생분해 농업용 멀칭필름을 생성하는 필름생성단계로 이루어지며,

상기 생분해성화합물생성단계는 스테아린산과 중질탄산칼슘과 메틸 메타크릴레이트를 110℃에서 혼합하는 제1단계와, 비닐케톤계공중합물, 폴리에틸렌왁스, 가루우유, 이소부틸알콜과 벤젠을 40℃에서 혼합하는 제2단계와, 젓당과 에틸아세테이트를 40℃에서 혼합하는 제3단계와, 상기 제1단계, 제2단계와 제3단계를 통해 생성된 것을 90℃에서 다시 혼합한 후 LMPE를 첨가하여 압출기로 압출하는 제4단계로 이루어지고,

상기 필름생성단계는 상기 생분해성화합물생성단계에 의해 생성된 생분해성화합물과 플라스틱수지를 함께 압출기호퍼에 첨가하여 필름형상으로 성형하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 7 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름 제조방법은, 제 6 실시예에 있어서, 상기 생분해성화합물생성단계의 제4단계는 압출기호퍼에서 180℃, 190℃와 210℃ 순으로 가열되면서 압출되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제 8 실시예에 따르면, 본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름 제조방법은, 제 7 실시예에 있어서, 상기 필름생성단계는 압출기호퍼에서 180~190℃, 190℃~210℃와 220℃ 순으로 가열되면서 압출되는 것을 특징으로 한다.

출원인은 이하에서 앞서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

본 발명의 친환경 생분해 농업용 멀칭필름은, 스테아린산, 중질탄산칼슘, 비닐케톤계공중합폴리머, 폴리에틸렌왁스, 젓당, 에틸아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 가루우유, 이소부틸알콜, 벤젠과 LMPE를 혼합한 생분해성화합물에 플라스틱수지를 혼합가공한 후 압출하여 성형된다. 여기서, 폴리에틸렌왁스는 폴리에틸렌의 합성과정에서 부산물로 생성되는 고흡점폴리에틸렌 왁스를 의미한다. 스테아린산, 폴리에틸렌왁스, 에틸 아세테이트, 이소부틸알콜과 벤젠은 가공첨가제로서 분자간의 결속력, 표면의 미려함 등과 같은 가공성 향상을 위해서 첨가된다. 비닐케톤계공중합폴리머는 매스트베치의 형태로 제공되며 자외선조사시 집광하여 필름의 산화를 촉진시키는 광민첨가제이다. 젓당, 메틸 메타아크릴레이트와 가루우유는 필름의 생분해를 촉진한다. 그리고, LMPE는 분자간의 결속력을 향상시키는 역할을 하고 플라스틱수지는 베이스폴리머로서 필름의 기계적 물성(인열강도, 인장강도 등)을 확보하기 위하여 첨가된다. 여기서 플라스틱수지는 LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PSP, PE 중 어느 하나를 또는 이들을 소정량 혼합한 것이다. 그리고, LDPE는 Low Density Polyethylene의 약어로서 저밀도폴리에틸렌을, HDPE는 High Density Polyethylene의 약어로서 고밀도폴리에틸렌을, LLDPE는 Linear Low Density Polyethylene의 약어로서 선형저밀도폴리에틸렌을, PP는 Polypropylene의 약어로서 폴리프로필렌을, 그리고 PSP는 Polystyrene Paper의 약자이다. 또한, LMPE는 Low Molecular Polyethylene 약자로서, 저분자 폴리에틸렌을 의미한다. 일반 HDPE, LDPE 등은 분자량이 10,000 이상을 가지고 있으나, LMPE는 2000~2500의 저분자량으로 형성되어 있어 제품의 제조시 CaCO<sub>3</sub> 등의 원활한 융합작을 유도하게 되며, 구성은 Polyethylene wax로 되어 있다.

이하에서는, 앞서 본 실시예의 실험예를 살펴보도록 한다.

#### 시료의 제작

스테아린산 2중량%, 중질탄산칼슘 45중량%와 메틸메타크릴레이트 3중량%를 고속혼합기(40KW, 1480RPM)에 넣고 내부 온도 110℃ 하에서 40분간 혼합하여 제1물질을 생성하고, 비닐케톤계공중합폴리머 7.5중량%, 폴리에틸렌왁스 5중

량%, 가루우유 15.5중량%, 이소부틸알코올 1.8중량%와 벤젠 1.4중량%을 고속혼합기에 넣고 40℃하에서 30분간 혼합하여 제2물질을 생성하며, 젓당 11.8중량%, 에틸아세테이트 2.5중량%를 혼합기에 넣고 40℃하에서 20분간 혼합하여 제3물질을 생성한다.

그리고, 위 제1물질, 제2물질과 제3물질을 고속혼합기(40KW, 1300RPM)에 넣고 90℃하에서 30분간 혼합한 후 60분 후에 혼합기를 개방하여 얻어진 결정체에 LMPE 4.5중량%를 첨가하여 압출기호퍼(37KW)에 투입한다. 여기서, 압출기는 스큐류가 double식이며 그 길이/직경의 비는 28:1이상의 것으로 하며, heating bowl section 1~4까지는 180℃, section 5~8까지는 190℃, section 9~12까지는 210℃를 유지한다. 그리고, 압출기 토출 몰드의 후단에는 wire screen을 수평이동식으로 설치하여 설비가동중에는 이물질을 제거하게 하여 8시간 1회씩 교체하도록 하며, 압출기의 토출구 전면 disc에는 직경2.5mm인 30개의 hold를 통해 생분해성화합물을 토출시킨다.

그리고, 토출된 생분해성화합물은 4개의 회전식 커터에 의해 두께 0.3~0.5mm 타원형으로 절단되어 송풍기의 풍력에 의해서 직경 300의 덕트를 통해 14m 이송된다. 그리고 이송되는 과정에서 냉각되어 생분해성화합물이 완성된다.

이어서, 위 생분해성화합물 40중량%를 베이스폴리머로 LDPE 12중량%, LLDPE 48중량%와 함께 압출기 호퍼에 투입하고, heating bowl 180~190℃, heating tee 190℃~210℃, heating top 220℃을 유지하면서 두께 0.01~0.02mm인 친환경 생분해 농업용 멀칭필름(시험예1)을 제작하였다.

그리고, 베이스폴리머만을 달리하여 다음과 같은 시료를 추가 제작하였다.

(1) 시험예2 내지 비교예 2

앞서 본 생분해성화합물을 첨가하지 아니한 PP재질의 필름(비교예2), 생분해성화합물을 5중량% 첨가한 필름(시험예2)를 각각 제작하였다.

(2) 시험예3 내지 비교예3

앞서 본 생분해성화합물을 첨가하지 아니한 PSP재질의 필름(비교예3), 생분해성화합물을 7중량% 첨가한 필름(시험예3)를 각각 제작하였다.

(3) 시험예4 내지 비교예4

앞서 본 생분해성화합물을 첨가하지 아니한 PE재질의 필름(비교예4), 생분해성화합물을 5중량% 첨가한 필름(시험예4)를 각각 제작하였다.

실험1: 퇴비화조건에서 플라스틱의 호기성 생분해도 시험

출원인은 한국화학시험연구원에 실험을 의뢰하였고 그 보고서 내용을 다음과 같이 정리하여 본다.

1. 재질성분분석

(1) 재질시험시료

생분해도 시험을 실시하기 전에 시험하고자 하는 시료에 대하여 원소분석(N C H O)을 실시하였고 시험시료는 환경부 공고 제2004-110호 생분해성 합성수지 시험기관 지정·공고 중 플라스틱의 생분해도 시험 업무처리지침에 의거하여 위 시험예1의 시료를 절단하여 아래 그림1과 같이 준비하였다.



<그림 1>

(2) 재질시험장비 및 방법

모델명 EA1110 Element Analyes System(CE Instrumnets Co., Italy)인 원소분석기를 사용한다.

원소성분 중 N,C,H는 재질시험시료 1mg정도를 1800℃에서 열분해 후 TCD검출기를 이용하여 분석하며, 나머지 성분인 O는 재질시험시료 1mg정도를 1000℃에서 열분해 후 TCD검출기를 이용하여 분석한다.

(3) 재질시험결과

시험항목	N	C	H	O
중량%	0.00	83.6	13.1	3.17

2. 생분해도 시험

(1) 생분해도시료

위 시험예1의 시료를 2×2cm크기로 절단하여 생분해도시험시료를 아래 그림 2와 같이 준비하였다.



<그림 2>

(2) 시험원리 및 방법

생분해도시험시료를 한국산업규격 KSM 3100-1 "퇴비화조건에서 플라스틱의 호기성 생분해도 및 붕괴도 측정" 기준에 의거 호기적 퇴비화 과정 중 발생하는 이산화탄소의 양을 측정하여 유기성 화합물인 분해성 합성수지의 생분해도를 측정한다.

여기서, 퇴비는 생분해에 의해 얻어진 식물성 잔류물로 구성된 혼합물과 기타 유기물, 특정 무기 성분이 포함된 토양을 조절하는 유기물이다. 그리고, 퇴비화는 퇴비생성을 위한 호기화과정을 의미한다.

시험원리는 퇴비에 시료와 표준물질을 넣어 고정화 후 퇴비화용기에 넣고 일정기간동안 퇴비화가 일어나도록 한다. 그리고, 퇴비화과정에서 발생하는 이산화탄소량을 연속적으로 또는 주기적으로 측정하여, 시료와 표준물질의 이론적 최대 이산화탄소 발생량과 실제 이산화탄소 발생량의 비율로 생분해도를 결정하게 된다. 여기서, 이론적 최대 이산화탄소발생량(ThCO<sub>2</sub>)은 시료 또는 표준물질의 총 유기탄소 함유량으로부터 계산되며, 총 유기탄소 함유량은 앞서 본 재질성분분석에 의해 결정되고, 이론적 최대 이산화탄소발생량은 다음과 같은 공식에 의해 연산된다.

$$ThCO_2 = M_{TOT} \times C_{TOT} \times 12/44$$

M<sub>TOT</sub>: 시험 시작시 퇴비에 첨가된 시험물질 중 총 건조고형분의 양(g)

C<sub>TOT</sub>: 시험 물질의 총 건조고형분에 포함된 유기탄소의 비율(g/g)

44: 이산화탄소의 분자량 12:탄소의 분자량

그리고, 실제 발생한 이산화탄소의 량은 수산화칼륨과 바륨클로라이드 혼합수용액이 담긴 투명 유리관으로 앞서 본 각각의 퇴비화 용기에 1:1로 직결한 상태에서 발생하는 이산화탄소를 포집하여 측정하게 되며, 아래의 식에 의해 연산된다. 이 모든 사실은 위 한국산업규격에 상세하게 설명되어 있어 더이상의 상세한 설명은 생략한다.

$$CO_{2mole} = \frac{1}{2} (20 - mLHCL) 0.2moles \quad (\text{mole 단위})$$

$$CO_{2mg} = \frac{1}{2} 44(20 - mLHCL) 0.2moles \quad (\text{mg 단위})$$

그리고, 생분해도는 다음과 같은 공식에 의거 연산된다.

$$D_t = \frac{(CO_2)_t - (CO_2)_{Emean}}{ThCO_2}$$

$$(CO_2)_{Emean} = \frac{(CO_2)_{E1} + (CO_2)_{E2} + (CO_2)_{E3}}{3}$$

(CO<sub>2</sub>)<sub>t</sub>: t시간동안 시료 또는 표준물질로부터 발생한 이산화탄소의 누적량

(CO<sub>2</sub>)<sub>b</sub>: 퇴비만 담기 용기에서 발생한 이산화탄소의 누적량

D<sub>t</sub>: t시간 동안의 생분해도

앞서 설명한 모든 내용은 한국산업규격 KSM 3100-1을 근거로 한 것이다.

### (3) 퇴비의 특성분석

퇴비는 상명대학교에서 제조하여 2개월간의 퇴비화기간을 거쳐서 준비되었으며 분석된 특성은 다음 표와 같다.

구분	수분 (wt%)	pH	고형분(wt%)		원소분석(wt%)				C/N비
			총건조 고형분	휘발성 고형분	N	C	H	O	
퇴비	48.0	8.1	52.0	15.0	0.00	21.1	1.90	20.8	30.1
비교	시험기간동안 약 50% 유지	7.0~9.0 이내	습윤 고형분의 50~55% 이내	습윤 고형분의 15% 이내	-	-	-	-	10~40적당

시험방법	폐기물 공정시 험법	탈이온 수:퇴비=5:1	폐기물공정시험법	원소분석기	비료시험법
------	------------------	-----------------	----------	-------	-------

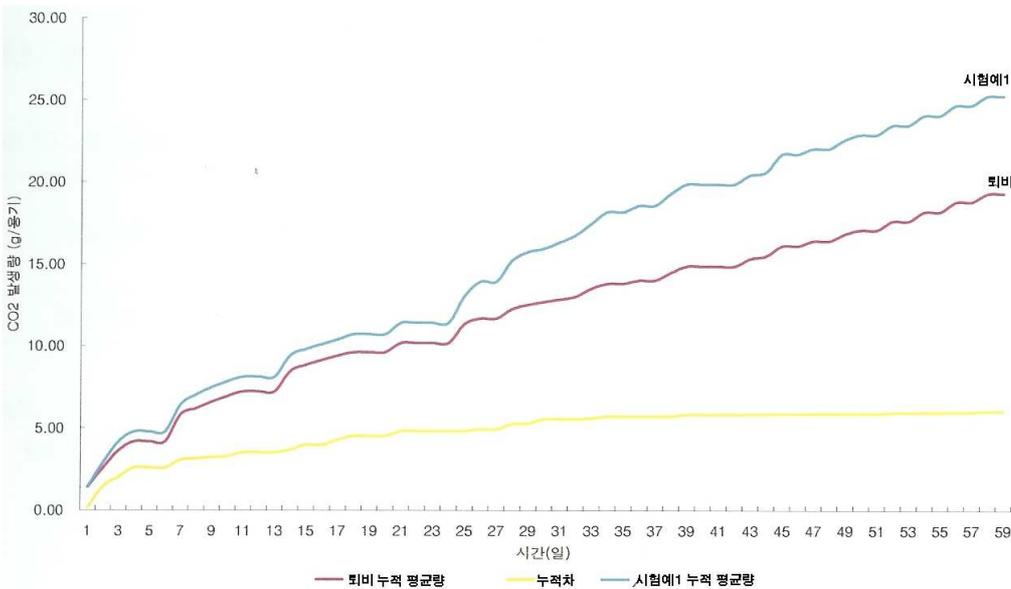
[표1:퇴비특성표]

여기서, 총건조고형분은 퇴비를 105℃에서 향량이 되도록 건조 후 얻은 고형분의 양이며, 휘발성고형분은 위 총건조고형분으로부터 550℃ 소각 후의 잔류물을 뺀 후 얻어진 고형분의 양이다. 휘발성 고형분량은 유기물 함유량의 지표이다.

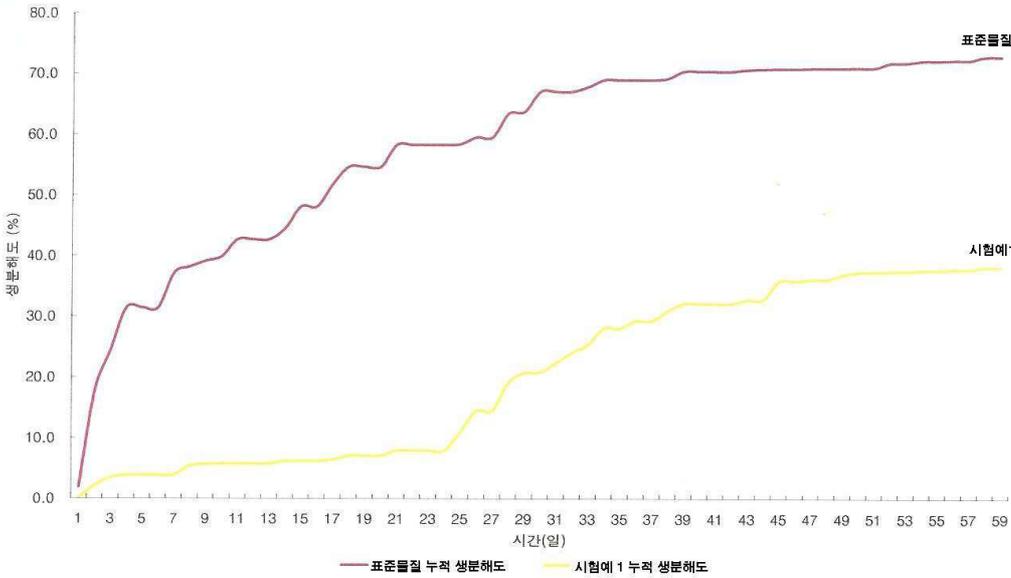
위 표중 '비고'란에서 보는 바와 같이, 위 퇴비는 수분함유량, 산도, 고형분량, C/N비가 모두 기준 범위 이내이므로, 위 한국산업규격에서 요구하는 퇴비의 요건을 만족하는 것으로 판단된다.

(4) 시험예1과 표준물질의 생분해도 측정

앞서 설명한 시험예1의 시료 3개를 위 퇴비와 함께 고정하여 3개의 퇴비화용기에 각각 넣고 59일간 관찰하였다. 또한, 20 μm이하인 TLC급 셀룰로오스를 표준물질로 하고 이를 위 퇴비와 함께 고정하여 퇴비화용기에 넣고 59일간 관찰하였다. 그리고, 시편이나 표준물질을 넣지 않은 퇴비만을 퇴비화용기에 넣고 59일간 관찰하였다. 각각의 경우에 대하여, 이산화탄소 발생량을 매일 측정하였고 3개의 퇴비화용기에서 발생하는 이산화탄소량의 평균값(CO<sub>2</sub>)<sub>Bmean</sub>을 위 공식에 근거하여 산출하고, 나아가 생분해도의 평균값(D<sub>t</sub>)도 산출하여 그 결과를 아래 그래프로 나타내었다.



<그래프1 이산화탄소발생량>



<그래프2 생분해도>

위 그래프1에 의하면, 시험예1을 고정한 퇴비의 이산화탄소발생량이 그렇지 않은 퇴비에 비해 많다는 사실을 확인할 수 있었고 시간이 경과함에 따라 이산화탄소발생량이 점진적으로 증가하여 생분해가 진행중임을 알 수 있었다. 또한, 그래프 2에 의하면, 시험예1은 표준물질인 셀룰로오스와 비교하여 이산화탄소발생량이나 생분해도가 낮긴하지만 셀룰로오스와 같이 시간이 경과함에 따라 점차 증가하고 있어서 셀룰로오스처럼 자연상태에서 생분해가 진행중임을 알 수 있다.

그리고, 59일 시점에서 생분해도를 표준물질과 시험예1에 대하여 비교하여 보면 다음 표2와 같다.

구 분	이산화탄소 방출량에 의해 계산한 평균 생분해도(%)	시험기간	관찰사항
시험물질	38.1	59일	퇴비의 상태 및 수분의 포함정도, 색깔, 균의 성장상태, 냄새 등의 변화는 발생하지 않았다.
표준물질	72.8		
표준물질대비	52.4		

[표2:59일 지점에서의 생분해도 비교표]

위 표2에서 확인되다시피, 시험예1은 59일 시점에 38.1%의 생분해도를 보이며 그 생분해도가 표준물질인 셀룰로오스의 52.4%에 달한다.

실험2: MITI method에 의한 생분해도 측정

(1) 실험방법

10여곳 이상의 오니, 퇴비 및 토양에서 채취하여 혼합한 후 합성배지를 1일 1회 공급하면서 10일 이상 배양하여 이를 집종 미생물로 사용하였다.

그리고, 집종미생물이 고분자를 분해하는 과정에서 소모하는 산소량을 Respirometer를 사용하여 측정하였다.

본 실험에서도 표준물질로는 실험1에서의 동일한 셀룰로오스를 사용하였다.

(2) 실험결과

Respirometer로 측정한 산소소모량(mg/L)은 다음의 표3과 같다.

시간(day)	표준물질 (셀룰로오즈)	비교예2	시험예2	비교예3	시험예3	비교예4	시험예4
1	60	0	0	0	0	0	0
2	176.2	0	1.2	0	0	0	0
3	271.4	0	1.2	23.7	0	0	0
4	336.6	4.9	1.2	41.8	30.5	0	0
5	439.7	7.3	1.2	41.8	69.1	0	0
6	557.2	7.3	1.2	41.8	92.9	0	0
7	618.5	7.3	1.2	41.8	95.6	0	0
8	618.5	7.3	1.2	41.8	95.6	0	0
9	651.1	7.3	5	41.8	95.6	0	0
10	695.5	7.3	5	43.2	164.6	1.2	1.2
11	747.7	7.3	5	43.2	173.9	1.2	1.2
12	806.4	7.3	5	43.2	185.9	1.2	37.1
13	914.7	7.3	8.8	43.2	219.1	1.2	45.8
14	977.3	7.3	16.3	43.2	233.7	1.2	56.9
15	977.3	7.3	16.3	43.2	233.7	1.2	56.9

[표3: 소모 산소량]

위 표에 의하면, 시험예 2 내지 4는 표준물질에 비하여 산소소모량이 낮지만 비교예 2 내지 4에 비하여 현저히 높음을 확인할 수 있었다.

실험3: 옥외현장에서의 생분해도 측정

(1) 실험방법

비교예 2 내지 4와 시험예 1 내지 4를 하천과 토양에 30일동안 각각 침적시킨 후 생분해 정도를 무게감소율, SEM과 AFM을 이용해 시료 표면의 형태 변화를 측정하였으며, 나아가 토양이나 하천에 침적된 시료를 채취하여 현미경으로 관찰하여 박테리아의 서식 여부를 확인하였다.

$$\text{무게감소율} = \frac{\text{시험전시료의건조무게} - \text{일정시간이후의시료의건조무게}}{\text{시험전시료건조무게}} \times 100$$

(2) 실험결과

1) 무게감소율

각각의 경우에 무게감소율을 계산하여 그 결과를 아래 표4에 도시하였다.

구분	하천	토양
표준물질	100	100
비교예2	0	0.3
비교예3	0	1.5
비교예4	0	0
시험예2	3.6	4.8
시험예3	1.4	2.3
시험예4	0.6	2.7
시험예1	28.2	30.1

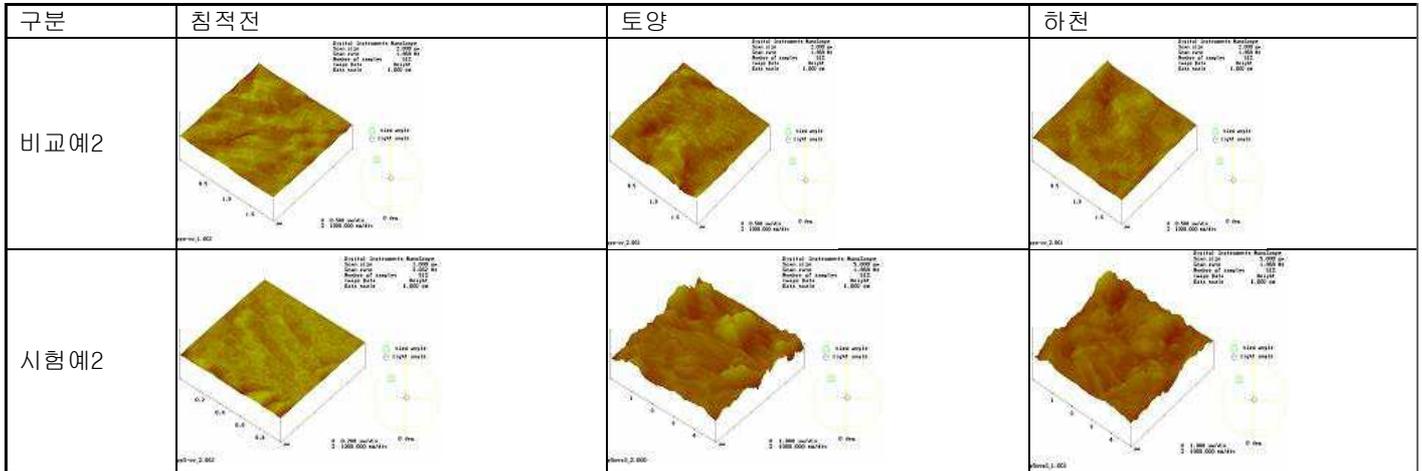
[표4:무게감소율비교표]

위 표4에 기재된 바와 같이, 생분해성화합물을 첨가한 시험예1 내지 4가 첨가하지 않은 비교예 2 내지 4에 비해 무게감소율을 높음을 확인할 수 있었다. 특히, 시험예 1은 생분해성화합물의 비율이 시험예 2 내지 3에 비해 높기 때문에 시험예2 내지 4에 비해 높은 무게감소율을 보여 주었고 육안으로도 생분해가 진행중임을 쉽게 확인할 수 있었다.

2)SEM 및 AFM을 통한 시료 표면 거칠기의 변화

표면거칠기 변화는 편의상 비교예2와 시험예2만을 비교하였고 그 결과를 아래 도시하였다.

AFM 으로 측정한 비교예2와 시험예2의 3차원적인 표면 모양



30일간의 침적후에는 토양이나 하천 모두에 있어서 시험예2의 시료표면이 비교예2에 비해 더욱 거칠어져 있음을 확인할 수 있다.

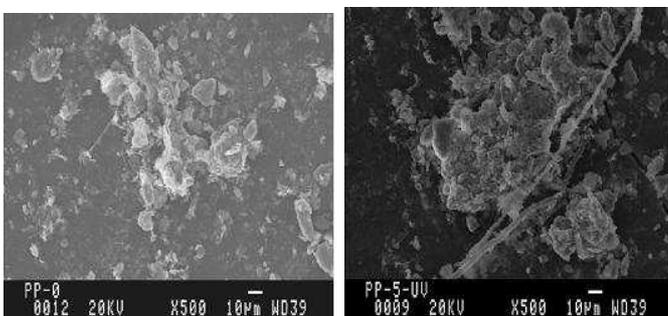
AFM상에서 측정한 비교예2와 시험예2의 평균거칠기값

구분	침적전	토양	하천
비교예2	12.4	18.4	15.3
시험예2	10.0	69.9	68.8

30일간의 침적후에는, 시험예2의 표면거칠기 수치가 비교예2에 비해 높음을 확인할 수 있다.

3)시료 표면의 현미경적 관찰

토양에 침적한 시료를 채취하여 비교예2와 시험예2의 시료 표면상에 존재하는 박테리아를 현미경적으로 관찰한 결과, 아래 그림에 도시된 바와 같이 시험예2의 표면에 비교예2에 비해 많은 박테리아가 서식하면서 바이오필름(biofilm)을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.



<비교예2> <시험예2>

앞서 살펴 본 실험 1 내지 3에서 확인된 바와 같이, 시험예 1 내지 4는 비교예2 내지 3에 비해 이산화탄소발생량, 산소소모량, 표면거칠기나 박테리아의 서식정도가 높다는 점을 실험적으로 확인할 수 있었다. 특히 시험예1의 경우, 생분해도가 59일만에 38.1% 정도에 근접하는데, 이는 자연상태에서는 분해되지 않는 비교예 2 내지 4와 비교하여서는 놀라운 결과였다.

**발명의 효과**

본 발명은 생분해성화합물과 베이스폴리머를 소정량 혼합하여 자외선의 조사로 외부에 노출되어 있거나 토양속에 매립되어 있어도 토양의 미생물등에 의해 생분해성화합물뿐만 아니라 베이스폴리머까지도 생분해될 수 있어서 친환경적인 멀칭농법 등에 광범위하게 사용될 수 있다는 효과를 가진다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

스테아린산, 중질탄산칼슘, 비닐케톤계공중합폴리머, 폴리에틸렌왁스, 젓당, 에틸아세테이트, 메타크릴레이트, 가루우유, 이소부틸알코올, 벤젠과 LMPE를 혼합한 생분해성화합물에 플라스틱수지를 혼합가공한 후 압출하여 형성되는 생분해성 농업용 멀칭필름.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 생분해성화합물은 스테아린산 1~4중량%, 중질탄산칼슘 30~55중량%, 비닐케톤계공중합폴리머 4~12중량%, 폴리에틸렌왁스 3~8중량%, 젓당 7~15중량%, 에틸아세테이트 1~5중량%, 메틸메타크릴레이트 1~7중량%, 가루우유 10~20중량%, 이소부틸알코올 1~5중량%, 벤젠 1~4중량%와 LMPE 2~7중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 친환경 생분해 농업용 멀칭필름.

**청구항 3.**

제 2 항에 있어서, 상기 생분해성화합물은 스테아린산 2중량%, 중질탄산칼슘 45중량%, 비닐케톤계공중합폴리머 7.5중량%, 폴리에틸렌왁스 5중량%, 젓당 11.8중량%, 에틸아세테이트 2.5중량%, 메틸메타크릴레이트 3중량%, 가루우유 15.5중량%, 이소부틸알코올 1.8중량%, 벤젠 1.4중량%와 LMPE 4.5중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 친환경 생분해 농업용 멀칭필름.

**청구항 4.**

제 3 항에 있어서, 상기 플라스틱수지는 LDPE, LLDPE, HDPE, PSP와 PP 어느 하나 또는 이들을 혼합한 것인 것을 특징으로 하는 생분해성 농업용 멀칭필름

**청구항 5.**

제 4 항에 있어서, 상기 생분해성화합물 40중량%에 플라스틱수지로 LDPE 12중량%와 LLDPE 48중량%를 혼합하여 압출 성형되는 것을 특징으로 하는 친환경생분해농업용 멀칭필름.

**청구항 6.**

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 하나의 친환경생분해 농업용 멀칭필름을 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법은 생분해성화합물을 생성하는 생분해성화합물생성단계와, 상기 생분해성화합물에 플라스틱수지를 혼합하여 친환경생분해 농업용 멀칭필름을 생성하는 필름생성단계로 이루어지며,

상기 생분해성화합물생성단계는 스테아린산과 중질탄산칼슘과 메틸 메타크릴레이트를 110℃에서 혼합하는 제1단계와, 비닐케톤계공중합물, 폴리에틸렌왁스, 가루우유, 이소부틸알콜과 벤젠을 40℃에서 혼합하는 제2단계와, 젓당과 에틸아세테이트를 40℃에서 혼합하는 제3단계와, 상기 제1단계, 제2단계와 제3단계를 통해 생성된 것을 90℃에 다시 혼합한 후 LMPE를 첨가하여 압출기로 압출하는 제4단계로 이루어지고,

상기 필름생성단계는 상기 생분해성화합물생성단계에 의해 생성된 생분해성화합물과 플라스틱수지를 함께 압출기호퍼에 첨가하여 필름형상으로 성형하는 것을 특징으로 하는 친환경 생분해 농업용 멀칭필름의 제조방법.

#### 청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 생분해성화합물생성단계의 제4단계는 압출기호퍼에서 180℃, 190℃와 210℃ 순으로 가열되면서 압출되는 것을 특징으로 하는 친환경생분해 농업용 멀칭필름의 제조방법.

#### 청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 필름생성단계는 압출기호퍼에서 180~190℃, 190℃~210℃와 220℃순으로 가열되면서 압출되는 것을 특징으로 하는 친환경 생분해 농업용 멀칭필름의 제조방법.