

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08J 3/20
C08J 5/18

(45) 공고일자 1991년 10월 19일
(11) 공고번호 91-008553

(21) 출원번호	특 1989-0010116	(65) 공개번호	특 1991-0002963
(22) 출원일자	1989년 07월 18일	(43) 공개일자	1991년 02월 26일
(71) 출원인	선일포도당 주식회사 조석 서울특별시 종로구 연지동 263번지		

(72) 발명자 이현수
 인천직할시 남구 주안 7동 1250번지 쌍용아파트 9동 906호
 임승순
 서울특별시 서초구 서초동 34번지 상호아파트 6동 202호
 백진기
 인천직할시 북구 산곡동 307번지 부평현대아파트 123동 1304호
 송자량
 인천직할시 서구 가좌 2동 30-2 진주아파트 2동 814호

(74) 대리인 노완구

심사관 : 조인제 (책자공보 제2527호)

(54) 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌 비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌 비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 올레핀계 수지인 폴리에틸렌과 비닐아세테이트를 공중합시킨 에틸렌비닐아세테이트(에틸렌 함량 10-35%) 단독 또는 폴리에틸렌과 에틸렌비닐아세테이트와의 혼합물에 전분 또는 각종 화학적 개질된 전분을 충전시켜 토양중에서 생분해가 가능한 폴리에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트 및 양자의 혼합물로 된 필름 그리고 그의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 석유화학 제품인 플라스틱은 천연재료와 비교할 때 투명성, 유연성 및 강성 등 뛰어난 물성과 함께 가볍다는 특징 때문에 각 분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 천연재료는 자연계에서 쉽게 분해되거나 그의 재사용이 가능하지만 플라스틱 재료는 자체로 분해되지 않기 때문에 폐플라스틱에 의한 환경오염이 큰 문제로 대두되고 있을뿐 아니라 자연계와 동식물의 생태계를 파괴할 위험성도 내포하고 있다.

특히, 일반 포장재로서 일상생활 또는 레저용으로 사용되는 플라스틱 필름에 의해 심각하게 대두되는 환경오염 문제외에도 농업용으로 사용되는 필름의 경우 사용하고 난후 재사용이 불가능하기 때문에 수거를 해야 하는데 미처 수거가 되지 않은 필름에 의해서 농토의 오염문제가 심각해지고 있으며 이러한 폐필름이 흙속에 묻힐 경우 작물의 수분흡수를 막고 뿌리를 썩게 하는 등 농사에 큰 장애를 주고 있다. 따라서 사용하고 난후에도 토양중에서 자체로 분해되는 필름이 요구되고 있는 실정이다. 이러한 환경오염 문제에 대한 위험에 대응하고자 하는 움직임이 1960년대 말부터 시작되어 1970년대 부터는 생분해성 플라스틱에 대한 연구가 전세계적으로 이루어져 많은 관심을 불러 일으키고 있다.

생분해성 플라스틱에 대한 연구를 기술적으로 크게 분류하면 광분해(Photo-degradation)기술과 생분해(Bio-degradation)기술로 구별할 수 있으며 이중 광분해 기술이 생분해 기술보다 많은 연구의 진전을 나타내고 있다.

광분해 기술을 이용하여 에코플라스틱(Ecoplastic Co.), 듀퐁(DuPont de Nemour and Co.), 다우화학(Dow Chemical), 유니온카바이드(Union Carbide Corporation) 및 앰파세트(Ampacet Co.) 등 여러 회사에서 태양빛에 의해 분해가 가능한 여러 광분해 플라스틱 필름을 개발했는데, 이것은 일반 필름용으로 사용하기에는 코스트가 너무 높고 또한 필름이 토양중에 묻힐 경우에는 빛의 공격을 받지 못해 분해가 되지 않는 단점이 있어 일반 필름용으로 사용하기에는 많은 문제점을 내포하고 있다.

따라서 일반 포장용으로서의 필름 등에 적합한 성질과 경제성을 지닌 필름을 개발하고자 생분해 연구에 대한 많은 관심을 불러 일으키고 있으나 현재까지의 연구결과는 아직도 실용화하기에는 미흡한 실정에 머무르고 있다.

현재까지의 생분해 필름에 대한 연구결과를 살펴보면, 미합중국 특허 제4,021,388호(출원인 : Griffin외)에는 저밀도 폴리에틸렌에 순수전분을 충전한 생분해 필름이 기술되어 있으나 전분이 충전됨에 따른 필름의 물성강도를 해결하지 못해 아직까지 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 또한 이와 비슷하게 에틸렌-아크릴산 공중합체에 저밀도 폴리에틸렌을 부분 대체시킨 다음, 여기에 호화된 상태의 전분을 첨가한 필름에 대한 연구가 진행되었으나 [미국의 USDA : United States Department of Agriculture의 Felix H.Otey등에 의해], 이 기술도 마찬가지로 제조된 필름의 물성이 실용화되기에는 떨어질뿐 아니라 에틸렌아크릴산이 고가인 관계로 인해 범용화에 많은 문제점을 내포하고 있다 [참고문헌 : Otey, F.H., et al., "Starch-Based Blown Films," I EC Product Research and Development, 미국화학협회, 1980년 12월, 592-595페이지, Otey, F.H., Westhoff, R., "Starch-Based Films," I EC Product Research and Development, 미국화학협회, 1984년 6월, 284-287페이지].

따라서 본 발명의 목적은 전분을 충전했을 경우에도 물성이 전혀 떨어지지 않을뿐 아니라 사용하고 난 후에는 자체적으로 분해가 가능한 전분충전 생분해성 필름 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

이러한 본 발명의 목적은 매트릭스(Matrix)수지로서 폴리에틸렌 및 에틸렌비닐아세테이트(Ethylene vinylacetate, 이하 EVA라 함)를 사용하거나 폴리에틸렌과 EVA를 혼합 사용함과 동시에 여기에 생분해성 충전제로서 일반 전분 및 각종 화학개질된 전분, 그리고 미생물 등에 의해 필름을 궁극적으로 파괴시켜줄 수 있는 자동산화물질과 필름의 제반 물성을 향상시켜줄 수 있는 가소제를 첨가한 필름을 제공함으로써 달성할 수 있었다.

이와 같은 본 발명에 따른 생분해성 전분충전 폴리에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트 및 양자의 혼합물로 된 필름은 매트릭스 수지 100중량부, 생분해성 충전재 5-70중량부, 자동산화물질 0.1-5중량부 그리고 가소제 0.1-10중량부로 이루어져 있다.

본 발명에서는 생분해성 충전재로 전분을 사용하였으며, 이러한 전분이 매트릭스 수지에 충전됨에 따른 물리적 성질의 저하를 막기 위해 산처리전분, 산화전분, 양성전분, 에스테르전분 및 에테르전분 등 각종 변성전분을 사용함이 바람직하다.

또한 필름의 제반물성을 향상시킴과 아울러 매트릭스 수지와 의 상용성(Compatability)을 향상시키기 위하여 친수성 성질을 지니고 있는 전분을 결합제(Coupling agent)로 표면처리하여 친유성으로 개질시켜 충전시킴이 바람직하다.

이러한 결합제로는 실란(Silane)계 및 티타네이트(Titanate)계 결합제가 있으며, 실란계결합제로는 비닐, 아크릴, 아미노, 글로로 및 페녹시와 같은 관능성기를 지닌 5종의 것을 예로 들 수 있고, 티타네이트계 결합제로는 장쇄의 탄화수소 부위를 지닌 이소프로필 트리이소스테아로일 티타네이트(Isopropyl triisostearoyl titanate) 1종을 사용할 수 있다.

실란계 결합제의 처리방법은, 먼저 결합제 함량을 0.1-10중량%의 양으로 조절하여 메탄올 수용액에 용해한 다음, 여기에 전분을 침지하여 상온에서 24시간 교반, 방치하여 반응시키는 습식방법과; 소량의 메탈올 수용액에 상기와 같은 함량의 결합제를 용해하여 리틀포트(Littleford) 혼합기에서 혼합한 다음, 가열하여 온도를 100-150℃까지 올려 열중합시킨 건식방법의 2가지 방법을 응용하여 실란결합제 처리를 수행한다.

티타네이트 결합제도 실란결합제의 경우와 마찬가지로 반응을 행하지만 메탄올 수용액 대신에 헥산(Hexane)을 사용하는데 차이점이 있다.

위에서와 같이 표면처리된 전분의 화학적 개질여부는 적외선 흡수 스펙트럼을 사용하여 확인한다.

본 발명에서는 결합제의 첨가량이 0.1-1중량%가 바람직한 범위이며, 열중합시의 최적 반응효율은 140℃의 온도에서 얻을 수 있었으며, 가장 적합한 결합제로는 아미노 관능성기를 지닌 실란계 결합제이다.

위와같은 생분해성 충전재는 5-70중량부를 사용함이 바람직한데, 만일 생분해성 충전재가 70중량부를 초과하면 필름의 물성이 저하되고 제막에도 어려움이 있게 된다.

생분해제는 자동산화물질을 사용함이 좋다. 이러한 물질로는 분자 하나당 적어도 1개이상의 불포화 결합을 지니는 불포화 지방산과 그의 유도체가 있다. 이와 같은 생분해제는 자연조건에서 박테리아, 곰팡이, 효소 등의 미생물과 접촉해서 매트릭스 수지의 탄소-탄소 결합을 파괴시킬 수 있는 퍼옥사이드(Peroxides)로 전이될 수 있는 물질로서 매트릭스 수지와 물리화학적으로 조합이 이루어지고 생분해성을 충족시키면서 상업적으로 널리 이용 가능한 물질이어야 한다.

본 발명에서는 이러한 물질로 지방산과 지방산 에스테르를 조합하여 사용하였는데, 이들의 예로는 올레인산(Oleic acid), 에틸올레이트(Ethyl oleate) 및 옥수수기름(Corn oil)를 들 수 있다.

이들 외에도 상기의 효과를 나타내는 것이면 역영향을 주지않는 범위에서 본 발명에 사용할 수 있다.

생분해제는 위의 작용을 고려할 때 0.1-5중량부가 바람직한 범위이며, 2-3중량부가 가장 바람직한 첨가량이다.

한편, 생분해성 필름의 물리적 성질 개선은 물론 필름의 가공성 및 제막성 등을 향상시키기 위해서 아미드 계통의 가소제를 0.1-10중량부 첨가하는데, 이러한 가소제로는 올레아미드(Oleamide)와 스테아라아미드(Stearamide)를 들 수 있다. 가소제가 매트릭스 수지에 미치는 영향을 고려해볼 때 첨가

량은 0.5-2중량부가 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 생분해성 필름의 매트릭스 수지로는 폴리에틸렌과 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 수지를 사용하는데, 폴리에틸렌에 EVA를 부분적으로 대체시킨 경우는 EVA의 함량을 증가시킬수록 인장강도 및 신도 등이 더욱 향상되며, EVA 단독으로 사용했을 경우에는 생분해성 충전재인 전분의 함유량을 더욱 증가시킬 수도 있다. 이러한 매트릭스 수지의 함량을 100중량부를 기준으로 한다.

본 발명에 따른 생분해성 필름은 매트릭스 수지, 생분해성 충전재, 생분해제 그리고 가소제를 일정한 비율로 혼합한 다음; 2개의 롤(Roll)이 있는 롤밀(Roll mill) 또는 컴파운더(Compounder)를 사용하여 구성 성분들을 서로 용융, 혼합하고; 생성된 반응물을 압출기를 이용해 용융, 압출시킨 후; 펠레타이저(Pelletizer)로 펠렛형태로 가공하여, 핫 프레스(Hot press)와 필름 제조용 압출기를 사용해 압착성형필름, 블로우(Blown) 필름으로 만들 수 있다.

가공된 전분충전 생분해성 필름의 분석은 인스트론(Instron)을 이용해 역학적 성질을 측정하고, 주사전자 현미경으로는 필름의 표면을 측정한다.

또한 생분해성 시험은 ASTM G 21-70에 따라 실시하고, 동시에 토양에서의 생분해 과정을 관찰하기 위해 일반 토양에 묻었을 때의 효과도 관찰한다.

실시예를 통하여 본 발명을 더욱 자세히 설명하면 다음과 같다.

[실시예 1]

본 실시예는 결합제에 의한 전분의 표면처리에 관한 것이다. 먼저 90% 메탄올 수용액에 아미노기를 지닌 실란 10 무게%를 용해하고, 여기에 전분을 침지하여 상온에서 24시간 교반하면서 방치한다.

한편으로는 90% 메탄올 수용액 100ml에 상기에 실란을 용해한 다음 리틀포드(Littleford) 혼합기에 서 혼합하고, 여기에 열을 가하여 온도를 100-150℃까지 올려, 열중합시킨다.

여기서 처리한 전분을 전분 A라 한다.

또한 위의 메탄올 수용액 대신에 hexan을 사용하는 것을 제외하고 티타네이트 결합제인 이소프로필 트리이소스테아로일 티타네이트를 사용하여 전분 B를 제조한다.

여기서 처리한 전분을 적외선 흡수 스펙트럼을 사용해 화학적 개질 유무를 확인한 결과 결합제가 전분에 흡착된 것을 확인하였다.

[실시예 2]

본 실시예에서는 매트릭스 수지로서 폴리에틸렌을 사용하여 생분해성 필름을 제조하고 생분해 시험을 실시한다.

폴리에틸렌 100중량부, 실시예 1에서 얻은 전분 A 150중량부, 올레인산 1.0중량부, 에틸올레이트 0.5중량부, 그리고 올레아미드 1.0중량부를 롤밀내에서 130℃의 온도하에 15분간 혼합시킨 다음, 혼합기를 사용해 140℃의 온도하에 펠렛의 형태로 압출시켜 마스터 배치를 제조한다.

여기서 제조한 마스터 배치에 다시 폴리에틸렌을 혼합하고, 블로우 제조용 다이가 장착된 압출기를 사용하여 140-170℃의 온도에서 최종제품의 전분충전량이 5-60무게%가 되도록 압출시켜 필름을 제조한다. 여기서 제조한 필름은 인스트론을 이용하여 인장강도 및 신도 등을 측정하고 생분해 시험을 측정한다.

생분해 시험은 필름을 고체 한천위에 놓고 토양중에서 흔히 발견되는 에이. 나이저(A. Niger) 등 5종의 혼합 균포자 현탁액을 코팅시킨 다음, 최소 21일간 배양하여 매주 필름에 곰팡이가 뒤덮인 정도를 다음과 같이 기록하여 생분해 특성을 살펴본다.

0%일 때 : 0

10% 이하 : 1

10- 30% : 2

30- 60% : 3

60-100% : 4

그리고는 필름을 토양에 파묻어 토양에서의 생분해 효과도 동시에 관찰한다.

역학적 성질 측정결과 인장강도, 신도에서는 전분충전량이 20무게%까지는 순수 폴리에틸렌 필름에 비해 큰 차이는 없음을 알 수 있었으며, 30무게% 이상의 경우는 신도에서 순수 폴리에틸렌 필름에 비해 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 전분충전량이 50무게% 이상이 되면 필름의 물성이 급격히 저하하고 제막에도 어려움이 발생됨을 알 수 있었다.

생분해 시험 결과 다음의 표 1에 나타난 바와 같이 순수 폴리에틸렌 필름의 경우는 곰팡이가 전혀 발생하지 않았고, 전분 충전량이 증가할수록 생분해 속도는 가속되었으며 전분충전량이 30% 이상일 경우는 필름시료 전체에 곰팡이가 뒤덮힌 것을 관찰할 수 있었다.

또한, 조성중에 생분해성 충전재인 지방산 및 지방산 에스테르가 빠진 경우는(샘플번호 5) 생분해 성질이 강조됨을 알 수 있었다.

그리고 표 1에 나타난 조성의 필름을 토양에 묻어서 자연적인 환경하에서의 생분해 정도를 시간 경과별로 살펴본 결과 시간이 경과됨에 따라 생분해가 일어나서 필름의 물성이 저하함을 알 수 있었고 아울러 필름에 크랙(Crack)이 발생됨을 알 수 있었다. 이와 아울러 생분해 속도는 전분 충전량이 증

가할수록 가속됨을 알 수 있었다.

따라서 필름의 외관, 강도 및 생분해 성질을 종합해보면 전분이 20무게%까지 충전된 경우는 어느정도 수준의 물성이 요구되는 쇼핑백, 폐기물백 등에서의 일반 포장필름으로 사용이 가능하며 20% 이상 전분이 충전된 경우에는 물리적 성질보다는 생분해성이 더욱더 요구되는 농업용 필름으로 사용이 가능할 것이다.

[표 1]

샘플 번호	조성(무게부)				품량이 저항성
	폴리에틸렌	전분 A	올레인산, 에틸올레이트	올레아미드	
1	100	-	-	-	0
2	100	10	1.5	0.75	2
3	100	20	1.5	0.75	3
4	100	30	1.5	0.75	4
5	100	30	-	0.75	1
6	100	40	1.5	0.75	4
7	100	50	1.5	0.75	4
8	100	60	1.5	0.75	4

[실시에 3]

본 실시예에서는 매트릭스 수지로 폴리에틸렌과 EVA를 혼합해 사용하고 또한 EVA를 단독으로 사용한 경우의 필름제조 및 생분해 시험을 실시한다.

폴리에틸렌에 EVA 10-30%까지 부분 대체시키고 여기에 전분, 자동산화물질 및 각종 첨가제를 혼합하여 롤밀 내에서 140℃의 온도하에 배합시킨 다음, 실시예 2의 방법에 따라 펠렛을 제조하고, 열판압착기를 사용하여 전분 충전량이 5-70무게%가 되는 압착 성형필름을 제조하였다.

한편으로는 매트릭스 수지로 EVA 단독으로 사용하여 위의 방법에 따라 전분 충전량이 5-70무게%인 필름을 제조한다.

여기서 제조한 필름을 실시예 2의 방법에 따라 열역학적 성질 및 생분해 성질을 관찰한다.

열역학적 성질에서는 폴리에틸렌에 EVA를 부분적으로 대체시킨 결과 폴리에틸렌을 단독으로 사용하는 경우보다 인장강도, 신도 모두에서 향상되는 값을 나타냈으며 그 효과는 EVA 대체량이 증가할수록 더욱더 높음을 알 수 있었다.

또한 EVA 단독을 매트릭스 수지로 사용한 경우는 전분 충전량이 50무게%가 되어도 순수 폴리에틸렌 필름과 거의 유사한 물성을 가지는 향상된 물성을 지닌 필름을 얻을 수 있었으며, 특히 신도에서 더욱더 그 효과가 좋았다. 따라서 EVA를 사용함에 따라 전분 충전량을 증가시킬 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다. 생분해 시험에서도 다음의 표 2에 나타난 바와 같이 EVA를 부분적으로 대체함에 따라 폴리에틸렌을 단독으로 사용한 경우보다 생분해성도 향상됨을 알 수 있었다.

따라서, 필름의 외관, 강도 및 생분해 성질을 종합해 보면 EVA가 10-30% 대체된 경우는 전분 충전량이 20%까지 충전되었을 때까지 일정수준의 물성이 요구되는 쇼핑백, 폐기물백 등의 일반 포장필름으로 사용이 가능할 것이며 50%까지 일반 포장필름으로서의 사용이 가능할 것이다.

[표 2]

샘플 번호	조성(무게부)					품량이 저항성
	폴리에틸렌	EVA	전분 A	올레인산, 에틸올레이트	올레아미드	
1	100	-	20	1.5	0.75	2
2	100	-	30	1.5	0.75	3
3	90	10	20	1.5	0.75	4
4	80	20	20	1.5	0.75	4
5	70	30	20	1.5	0.75	4
6	-	100	20	1.5	0.75	4
7	-	100	50	1.5	0.75	4

지금까지 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 필름은 일반 포장필름, 농업용 필름 등의 범용화 용도에 널리 사용할 수 있으며 기타 생분해성이 요구되는 곳에 다양하게 활용할 수 있는 것이다.

그리고 생분해성 충전재로 옥수수 전분을 사용하게 되면 생분해성을 가져다 주는 이점 외에도 한정된 자원을 가진 석유 화합물에 대하여 무한정한 자원을 가진 천연물의 대체라는 점에서도 많은 잇점을 가져다 줄 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

매트릭스 수지 100중량부, 생분해성 충전재 5-70중량부, 생분해제 0.1-5중량부 그리고 가소제 0.1-10중량부로 이루어진 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법.

청구항 2

제1항에서, 매트릭스 수지가 폴리에틸렌 및 에틸렌비닐아세테이트(에틸렌 함량 : 10-35%) 단독 또는 폴리에틸렌에 에틸렌비닐아세테이트가 부분적으로 대체된 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법.

청구항 3

제1항에서, 생분해성 충전재가 일반전분, 산처리전분, 산화전분, 양성전분, 에스테르전분, 에테르전분 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 3항에서, 비닐, 아크릴, 아미노클로로 및 페녹시와 같은 관능성기를 지닌 실란계결합제 또는 이소프로필 트리이소스테아로일 티타네이트와 같은 티타네이트계 결합제으로써 생분해성 충전재를 표면처리(첨가량 : 0.1-10무게%)한 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법.

청구항 5

제1항에서, 생분해제가 올레인산과 같은 지방산, 에틸올레이트와 같은 지방산 에스테르 또는 옥수수 기름, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법.

청구항 6

제1항에서, 가소제가 올레아미드(Oleamide) 또는 스테아르아미드(Stearamide) 중에서 선택되는 생분해성 전분충전 폴리에틸렌-에틸렌비닐아세테이트 필름 및 그의 제조방법.