



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0014724
 (43) 공개일자 2013년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 A01N 59/00 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
 C08L 101/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0076350
 (22) 출원일자 2011년08월01일
 심사청구일자 2011년08월01일

(71) 출원인
 김철암
 대구광역시 수성구 무열로15길 7 (만촌동)

(72) 발명자
 김철암
 대구광역시 수성구 무열로15길 7 (만촌동)

(74) 대리인
 맹성재, 이시근

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 금속 수산화물 나노 입자가 담지되고, 금속 이온으로 치환된 무기 담체를 이용한 무기 항균제, 그 제조방법 및 상기 무기 항균제를 포함하는 제품

(57) 요약

금속 이온으로 치환된 무기 담체 및 상기 금속 이온으로 치환된 무기 담체에 담지된 금속 수산화물 나노 입자를 포함하는 무기 항균제가 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 이온으로 치환된 무기 담체 및 상기 금속 이온으로 치환된 무기 담체에 담지된 금속 수산화물 나노 입자를 포함하는 무기 항균제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 수산화물은 수산화 알루미늄, 수산화 지르코늄 또는 이들의 조합인 무기 항균제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 이온은 아연, 구리, 은, 수은, 주석, 납, 비스무스, 카드뮴, 크롬 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 이온인 무기 항균제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기 담체는 제올라이트, 인산칼슘, 인산지르코늄 및 액상 유리로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 무기 항균제.

청구항 5

제1항에 있어서,

금속수산화물 나노 입자가 담지되고, 금속 이온으로 치환된 무기 담체에 규산나트륨 코팅층을 더 형성한 무기 항균제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 수산화물 나노 입자와 상기 무기 담체가 물리적으로 결합된 무기 항균제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 수산화 알루미늄 나노 입자의 직경이 1 내지 100 nm인 무기 항균제.

청구항 8

염화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화지르코늄, 황산지르코늄, 질산지르코늄 또는 이들의 하나 이상의 조합과 물을 혼합한 뒤, 여기에 금속 이온으로 치환된 무기 담체를 첨가하여 혼합 용액을 준비하는 단계;

상기 혼합 용액에 pH를 7 내지 8로 조절하면서 수산화나트륨을 더 첨가하여 혼합하는 단계;

상기 수산화나트륨이 더 첨가된 혼합 용액을 방치하여 침전물을 형성시키는 단계; 및

여과, 세척 및 건조 공정에 의해 상기 침전물을 회수하는 단계

를 포함하는 무기 항균제 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

수산화나트륨을 더 첨가하여 혼합한 후, 이어서 상기 수산화나트륨이 더 첨가된 혼합 용액에 규산나트륨 및 황산을 첨가하여 혼합하는 단계를 더 포함하고, 이후 상기 규산나트륨 및 황산이 첨가된 혼합 용액을 방지하여 침전물을 형성시키는 단계를 수행하는 것인 무기 항균제 제조방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

혼합 용액에 대하여 상온을 유지하면서 10 내지 200 rpm으로 1 내지 2 시간 동안 교반하여 혼합을 수행하는 것인 무기 항균제 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제7항의 무기항균제 0.05 내지 56 중량%; 및

열가소성 수지 44 내지 99.5 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제11항의 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조된 식품 또는 반도체 부품, 전자제품의 포장재용 플라스틱 제품.

청구항 13

제1항 내지 제7항의 무기항균제를 포함하는 제품.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 제품은 섬유, 제지, 고무, 목재, 유리 또는 금속 제품인 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속 수산화물 나노 입자가 담지되고, 금속 이온으로 치환된 무기 담체를 이용한 무기 항균제와 그 제조방법, 그리고 상기 무기항균제를 포함하는 제품에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 장기간에 걸쳐 안정한 항균력을 발휘하며, 원적외선과 음이온 방출 효과가 우수하여 식품의 신선도 유지와 탈취 기능을 가지는 제품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 식품 포장재가 갖추어야 하는 요건 중에 하나는 포장된 식품이 그 상태로 오랫동안 보존되는 것이다. 식품은 여러 가지 요인에 의하여 화학적, 물리적, 생물학적인 변화가 일어나기 때문에 보존기간 중에 식품으로서의 상품가치가 상실되어 버리는 경우가 일반적이며, 특히 온도, 습도, 공기, 미생물들이 그 주된 요인이다.

[0003] 통상적으로 사용되는 폴리에틸렌 수지로 제조된 식품 포장 비닐은 제품을 포장하기 위해 사용되는 과정에서 대장균과 같은 각종세균이나 곰팡이 등이 제품의 표면에 부착되어 번식되는 등의 문제점이 발생된다. 또한 습도 및 미생물 등에 의해서는 영양가의 저하와 더불어 독성을 나타내는 성분이 생성되기까지 하여 식품 포장 비닐은 오랫동안 식품을 보관하기에 적합하지 않다고 여겨지고 있다.

[0004] 이에 식품 포장 비닐의 대체물질로서 종이, 플라스틱 필름, 금속, 유리, 목재 등이 제시되고 있지만, 비닐 제품 만큼 손쉽게 사용하기 어렵다는 단점을 갖는다.

[0005] 또 다른 대안으로 식품 포장 비닐에 항균성을 부여하는 제품이 개발되고 있으며, 특히 무기계 항균제로 항균성을 부여하는 방법이 이용되고 있다.

[0006] 종래부터 아연, 구리, 은 등과 같은 금속들은 항균활성을 나타내는 것으로 알려져 왔고, 이들 항균성 금속들의 항균력을 안정적이고 지속적으로 활용하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다.

- [0007] 이들 항균성 금속들을 나노 입자화 시켜 수지와 단순한 혼합 가공하는 방법이 개발되었는데, 이 방법으로 제조된 항균 비닐포장재는 금속 입자가 분리되기 쉽기 때문에 일시적인 항균력을 가지며, 분리된 금속 나노 입자는 환경 오염을 야기할 수 있을 뿐만 아니라 최근에는 금속 나노 입자의 인체안전성에 관한 논란이 제기되고 있다.
- [0008] 최근에는 항균 금속 이온들을 제올라이트, 세라믹과 같은 무기담체에 결합시킨 무기계 항균제가 지속적으로 주목을 받고 있다. 이들 무기계 항균제는 폴리에틸렌 수지 등에 첨가, 혼합되어 항균력이 부여된 수지를 제공한다. 그러나 수지에 이들 무기 항균제를 첨가하는 경우, 수지와의 상용성이 크게 떨어져 결과적으로 무기 항균제가 수지의 국부적인 곳에 응집되는 현상을 가져와 수지의 항균력이 떨어지며, 항균력의 재현성을 주지 못하는 문제점이 발생된다. 이로 인해 항균력의 증진을 위해 더 많은 양의 무기 항균제를 수지에 혼입하게 되고, 이는 또 다른 문제점인 수지의 변색, 물성 저하 및 비용 상승 등의 문제점을 야기하게 된다.
- [0009] 한편, 식품 포장 비닐은 일반 포장재와는 다른 기능을 가져야 한다. 포장 필름 내부에서 미생물이 발현할 가능성을 억제해야 하며, 아울러 그 포장물 내부에 있는 식품은 계속해서 호흡을 하고 있으므로 이 호흡을 조절하여 오랫동안 신선하게 남아있도록 해야 한다.
- [0010] 식품의 호흡작용 결과 생성된 수분과 증산작용으로 세포 조직 내에서 발산된 수분들이 포장내의 습도를 매우 습한 조건으로 변화시키기 때문에 식품의 수분 이탈에 따른 위조현상이나 감모를 억제하는 효과는 있으나, 수분이 과하게 되면 부패 세균의 번식을 초래하거나 피포장물 내부의 에틸렌 가스의 발산을 증가시켜 노화를 촉진시키기도 하기 때문에 습도조절 기능 또한 포장재 자체가 갖추어야 할 중요한 기능 중의 하나이다.
- [0011] 농산물 식품은 숙성에 따라 에틸렌 가스를 방출하는데, 에틸렌 가스는 거의 모든 식물의 성장이나 발육에 여러 가지 영향을 미치기 때문에 하나의 식물 호르몬으로 인정받고 있다. 이러한 에틸렌이 식물체에 미치는 가장 대표적인 영향은 조직의 노화 현상을 촉진하는 것으로 신선도가 요구되는 농산물의 경우 에틸렌은 반드시 흡수 제거되어야 한다.
- [0012] 현재까지 에틸렌 가스를 제거하기 위해서 다공질의 응회석, 제올라이트, 실리카 등의 무기물이나 과망간산 칼륨, 브롬 화합물, 활성탄 재료가 주로 이용되어 왔으며, 이와 더불어 녹두 단백질, 노송 추출물(히노키치올) 등도 에틸렌 생성 억제효과가 있는 물질로 알려져 왔다. 그러나, 농산물의 신선도 유지에는 많은 인자가 관련되어 있고 농산물의 종류에 대한 조건이 각기 다르기 때문에 최근에는 각종 선도유지 기능을 조합한 시스템을 통하여 새로운 기능을 추구하고 있다.
- [0013] 최근 기능성 식품 포장재 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 여기에는 신선도 유지, 선택투과성, 전자레인저 적성, 고차단성, 항균성, 흡수, 흡습성 등의 기능성이 포함되며, 특히 최근 주목 받고 있는 신선도 유지 포장재로 야채, 과실용으로는 에틸렌, 암모니아 등에 대한 흡착기능을 갖는 포장재가 주로 사용되고 있으며, 이들 또한 야채, 과실, 식품의 종류에 따라 구별되어 사용되고 있다.
- [0014] 기능성 포장 필름의 개발에 있어서 일찍이 앞서가는 일본의 경우에는 원적외선 관련 세라믹이 생의학계에 치료용으로 실용화되어, 원적외선이 생체의 생리대사에 좋은 영향을 미친다는 것을 바탕으로 과채류에도 영향을 미칠 것으로 간주하여 포장재에 세라믹 소재를 혼합하여 필름으로 만들었는데, 폴리프로필렌 소재에 CaCO₃, 제올라이트, 세라믹스를 충전시킨 폴리프로필렌 필름이 개발된 것으로 알려져 있다.
- [0015] 폴리에틸렌 포장 필름에 무기질 재료를 충전시켜 기능성을 부여한 제품으로는 은이온 치환된 제올라이트를 연입한 필름, 계면활성제를 이용한 방담필름, 아릴이소시아네이트를 함유한 시클로덱스트린(cyclodextrin)을 함유한 항균성 필름, 노송추출물(히노키치올), 겨자추출물, 마늘의 향미성분을 천연항균제로 사용한 필름, 에틸렌 흡착 필름 등 다양한 제품을 농산물의 특성에 맞게 제품화시키고 있는 실정이다. 그러나 이러한 기능성 포장필름은 주변의 환경에 따라 선도유지기능의 재현성이 떨어질 수 있어서 좀 더 발전된 형태의 제품수준이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 일 측면은 장기간에 걸쳐 안정한 항균력을 발휘하는 무기 항균제를 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면은 상기 무기 항균제를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또다른 측면은 상기 무기 항균제를 포함하여 우수한 항균력을 가지고, 가공시 분산력이 우수하며, 수지의 변색 및 열화가 적은 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

- [0019] 본 발명의 또다른 측면은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 포장재용 플라스틱 제품을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또다른 측면은 상기 무기 항균제를 포함하는 제품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명의 일 측면은 금속 이온으로 치환된 무기 담체 및 상기 금속 이온으로 치환된 무기 담체에 담지된 금속 수산화물 나노 입자를 포함하는 무기 항균제를 제공한다.
- [0022] 상기 금속 수산화물은 수산화알루미늄, 수산화지르코늄 또는 이들의 하나 이상의 조합이다.
- [0023] 상기 금속 이온은 아연, 구리, 은, 수은, 주석, 납, 비스무스, 카드뮴, 크롬 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0024] 상기 무기 담체는 제올라이트, 인산칼슘, 인산지르코늄 및 액상 유리로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0025] 상기 무기 항균제는 규산나트륨 코팅층을 더 형성된 것일 수 있다.
- [0026] 상기 금속 수산화물 나노 입자와 상기 무기 담체가 물리적으로 결합될 수 있다.
- [0027] 상기 금속 수산화물 나노 입자의 직경이 1 내지 100 nm일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면은: 염화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화지르코늄, 황산지르코늄, 질산지르코늄 또는 이들의 하나 이상의 조합과 물을 혼합한 뒤, 여기에 금속 이온으로 치환된 무기 담체를 첨가하여 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액에 pH를 7 내지 8로 조절하면서 수산화나트륨을 더 첨가하여 혼합하는 단계; 상기 수산화나트륨이 더 첨가된 혼합 용액을 방지하여 침전물을 형성시키는 단계; 및 여과, 세척 및 건조 공정에 의해 상기 침전물을 회수하는 단계를 포함하는 무기 항균제 제조방법을 제공한다.
- [0029] 상기 제조 방법에서, 수산화나트륨을 더 첨가하여 혼합한 후, 이어서 상기 수산화나트륨이 더 첨가된 혼합 용액에 규산나트륨 및 황산을 더 첨가하여 교반하면서 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이후 상기 규산나트륨 및 황산이 더 첨가된 혼합 용액을 방지하여 침전물을 형성시키는 단계를 수행한다.
- [0030] 혼합 용액에 대하여 상온을 유지하면서 10 내지 200 rpm으로 1 내지 2 시간 동안 교반하여 혼합을 수행할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 또다른 측면은 상기 무기항균제 0.05 내지 56 중량%; 및 열가소성 수지 44 내지 99.5 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 또다른 측면은 상기 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조된 식품 또는 반도체 부품, 전자제품의 포장재용 플라스틱 제품을 제공한다.
- [0033] 본 발명의 또다른 측면은 상기 무기항균제를 포함하는 제품을 제공한다.
- [0034] 상기 제품은 섬유, 제지, 고무, 목재, 유리 또는 금속 제품일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 상기 무기 항균제는 장기간 항균 효과를 지속시킬 수 있고, 상기 무기 항균제를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용한 플라스틱 제품은 변색 및 열화가 적고, 가공성이 우수하며 가격이 저렴하고, 식품 포장재로 사용하는 경우 장기간에 걸쳐 안정한 항균력을 발휘 효과 뿐 아니라, 원적외선과 음이온 방출 효과가 우수하며, 에틸렌가스, 아민가스 등 식품의 숙성과 노화를 촉진하는 기체성분을 제거하는 효과가 있어 식품의 신선도를 장기간 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서 제조된 필름에 보관된 부추를 일정 기간 경과 후 보존 상태를 비교하기 위하여 찍은 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

- [0038] 본 발명의 일 구현예는 금속 이온으로 치환된 무기 담체 및 상기 금속 이온으로 치환된 무기 담체에 담지된 금속 수산화물 나노 입자를 포함하는 무기 항균제를 제공한다.
- [0039] 상기 금속 수산화물은 수산화 알루미늄, 수산화 지르코늄 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0040] 상기 금속 이온은 아연, 구리, 은, 수은, 주석, 납, 비스무스, 카드뮴, 크롬 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0041] 상기 무기 담체는 제올라이트, 인산칼슘, 인산지르코늄 및 액상 유리로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0042] 하기 반응식 1은 무기 담체에 금속이 이온교환되어 금속 이온으로 치환된 무기 담체가 형성되는 것은 나타낸다.
- [0043] (반응식 1)
- [0044] $M + Z \rightarrow MZ$
- [0045] 상기 식에서, M은 아연, 구리, 은, 수은, 주석, 납, 비스무스, 카드뮴, 크롬 또는 탈륨이고, Z는 무기 담체로서 제올라이트, 인산칼슘, 인산지르코늄 또는 액상 유리일 수 있다.
- [0046] 상기 본 발명의 무기 항균제는 상기 반응식 1에 의해 형성된 금속 이온이 치환된 무기 담체를 1종 이상 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 금속 이온 치환된 무기 담체에 수산화 알루미늄 나노 입자가 무기 담체와 물리적으로 결합되어 담지된다.
- [0048] 상기 본 발명의 무기 항균제는 나노 입자 형태의 금속수산화물로 인하여 우수한 원적외선 및 음이온 방출 효과를 나타내기 때문에, 에틸렌가스, 아민가스 등 식품의 숙성과 노화를 촉진하는 기체성분을 제거하는 효과가 있어 식품 포장재에 응용시 기존의 식품 포장재에 비하여 훨씬 오랫동안 식품의 신선도를 유지할 수 있다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 금속 수산화물 나노 입자의 직경은 1 내지 100 nm일 수 있고, 상기 범위일 때 무기 담체에 담지시키기에 적절하다. 더욱 바람직하게는, 상기 금속 수산화물 나노 입자의 직경은 1 내지 10 nm일 수 있다.
- [0050] 바람직하게는, 상기 금속 수산화물 나노 입자의 함량은 금속 이온 치환된 무기 담체 100 중량부 대비 1 내지 20 중량부일 수 있다. 상기 범위의 함량으로 포함될 때, 금속 이온 치환된 무기 담체의 공극에만 담지됨으로써 나노 입자 크기의 금속 수산화물의 효과에 의하여 원래의 금속 이온 치환된 무기 담체의 항균력, 원적외선 및 음이온 방출 효과를 더욱 증가시킬 수 있다.
- [0051] 상기 무기 항균제는 규산나트륨 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 코팅층은 금속 수산화물 나노 입자가 담지되고, 금속 이온으로 치환된 무기 담체를 액상 유리(soluble glass)와 같은 규산나트륨으로 표면 코팅처리 하여 더 형성될 수 있다.
- [0052] 상기와 같이 규산나트륨으로 코팅층을 형성시킴으로써, 금속 이온이 무기 담체와 쉽게 분리되지 않도록 작용하여, 금속 이온이 무기 담체로부터 분리되는 것을 막아줄 수 있고, 그 결과 무기 항균제의 항균 효과를 장기간에 걸쳐 효과적으로 유지시킬 수 있게 된다.
- [0053] 바람직하게는, 상기 코팅층의 두께는 0.01 μm 내지 0.5 μm 일 수 있다. 코팅층의 두께가 상기 범위 내로 형성될 때 무기항균제의 항균효과, 원적외선 및 음이온 방출 효과를 저하시키지 않고, 금속이온의 결합을 안정화시킬 수 있어 항균력을 장기간 안정하게 유지할 수 있다.
- [0054] 바람직하게는, 상기 규산나트륨의 함량은 금속 이온 치환된 무기 담체 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 범위의 함량으로 포함될 때, 항균력을 가장 안정적으로 유지할 수 있으며, 코팅 안정성 측면에서도 우수하다.
- [0055] 본 발명의 다른 구현예에서, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화지르코늄, 황산지르코늄, 질산지르코늄 또는 이들의 하나 이상의 조합과 물을 혼합한 뒤, 여기에 금속 이온으로 치환된 무기 담체를 첨가하여 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액에 pH를 7 내지 8로 조절하면서 수산화나트륨을 더 첨가하여 혼합하는 단계; 상기 수산화나트륨이 더 첨가된 혼합 용액을 방치하여 침전물을 형성시키는 단계; 및 여과, 세척 및 건조 공정에 의해 상기 침전물을 회수하는 단계를 포함하는 무기 항균제 제조방법을 제공한다.
- [0056] 상기 제조방법에 의해서 상기 본 발명의 무기 항균제를 제조할 수 있다.
- [0057] 수산화나트륨을 더 첨가하여 혼합한 후, 이어서 상기 수산화나트륨이 더 첨가된 혼합 용액에 규산나트륨 및 황

산을 더 첨가하여 교반하면서 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이후 상기 규산나트륨 및 황산이 더 첨가된 혼합 용액을 방치하여 침전물을 형성시키는 단계를 수행한다.

- [0058] 예를 들면, 상기 혼합 용액에 첨가되는 각 원료는 물 40 내지 80 질량%, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화지르코늄, 황산지르코늄, 질산지르코늄 또는 이들의 하나 이상의 조합 5 내지 15 질량%, 무기항균제 5 내지 20 질량%, 수산화나트륨 5 내지 10 질량%, 규산나트륨 4.99 내지 10 질량% 및 황산 0.01 내지 5 질량%의 함량으로 순서대로 첨가될 수 있다.
- [0059] 상기 제조 방법에서, 각 원료를 혼합하여 제조되는 혼합 용액은 상온으로 유지하면서 저속으로 1 내지 2 시간 동안 교반하여 혼합을 수행할 수 있다.
- [0060] 예를 들면, 염화알루미늄 등과 수산화나트륨의 수용액을 물계 하고 상온에서 저속으로 반응시켜 금속 수산화물의 입자를 1 내지 10 nm 크기로 조절할 수 있다.
- [0061] 예를 들면, 각 원료를 첨가한 후 다음 원료를 첨가하기 전에 상온에서 10 내지 200 rpm 정도의 저속으로 1 내지 2시간 이상 교반하면서 원료가 완전히 용해 혼합되도록 하고, 생성된 침전물을 회수하여 충분히 정제수로 수 차례 세척한 후 건조하여 본 발명의 무기 항균제를 제조할 수 있다. 염화알루미늄을 원료로 사용했을 때에는 염소 이온이 남지 않을 때까지 충분히 정제수로 세척한다.
- [0062] 상기 무기 항균제는 열가소성 수지에 첨가되어 사용될 수 있고, 상기 무기 항균제를 포함하는 열가소성 수지 조성을 성형하여 제품을 제조시 무기 항균제의 분산성이 우수하다.
- [0063] 본 발명의 또다른 구현예에서, 상기 무기 항균제 0.05 내지 56 중량% 및 열가소성 수지 44 내지 99.5 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 상기 열가소성 수지 조성물은, 예를 들면, 무기 항균제 0.5 내지 10 중량% 및 열가소성 수지 90 내지 99.5 중량%를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 본 발명의 무기 항균제는 열가소성 수지와 혼합시 분산성이 우수하여, 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 가공성이 우수하고, 또한 상기 열가소성 수지 조성물은 수지의 변색 및 열화가 적을 뿐만 아니라, 포장재로의 가공성도 우수하며, 가격도 저렴하여 특히, 식품포장재로의 용도에 적합하게 사용할 수 있다. 상기 무기 항균제를 포함하는 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 식품포장재로 식품을 보관하게 되면 장기 보존시에도 신선도 유지할 뿐만 아니라 탈취에도 탁월한 효과를 나타낸다. 이와 같이 식품포장재로 응용시 항균, 원적외선 및 음이온 방사, 신선도 유지, 탈취 등 다양한 기능을 가지고 있어, 과채류, 육류, 어류, 발효식품, 가공식품 등 모든 식품의 포장에 이용될 수 있다.
- [0065] 상기 열가소성 수지 조성물에서 무기 항균제의 함량이 상기 범위보다 낮을 경우에는 항균성, 원적외선 및 음이온 방출 효과, 탈취 효과 등 기능성이 저하되어 품질이 낮아 질 수 있으며, 상기 범위 보다 함량 비율이 높을 경우에는 식품 포장재 제품의 투명성이 저하되고 가공성이 좋지 않아 품질이 나빠질 수 있다.
- [0066] 상기 열가소성 수지는 예를 들면, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리아미드(PA), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리염화비닐(PVC), 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 천연 및 합성 고무 등을 사용할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들 열가소성 수지와 무기 항균제를 혼합 가공하여 플라스틱 제품을 제조할 수 있게 된다.
- [0067] 상기 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라서 각종 첨가제를 함유시키는 것이 가능하며, 충전제, 산화방지제, 열안정제, 광안정제, 자외선 흡수제, 가소제, 대전방지제, 난연제, 이형제, 발포제, 핵제, 윤활제, 방서제, 수적방지제, 금속불활성제, 안료 등의 첨가제를 1종 이상 첨가할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 상기 열가소성 수지와 본 발명의 무기항균제 분말을 균일하게 분산시키기 위해 무기항균제는 우선 마스터배치화하는 것이 바람직하다. 상기 무기항균제가 분말상이기 때문에 열가소성 수지 펠렛과 혼합시 입경의 차이로 인해 입도 분리 현상이 발생할 수 있는데, 마스터배치화하여 미리 열가소성 수지 속에 분산시킨 후 열가소성 수지 펠렛과 거의 동일한 입경을 가지는 펠렛으로 만듦으로써 입도 분리 현상을 방지할 수 있다.
- [0069] 예를 들면, 우선 열가소성 수지 20 내지 99 중량%에 무기 항균제 분말 1 내지 80 중량%를 혼합한 후 약 160 내지 200℃의 온도에서 40 내지 80rpm의 교반속도로 교반하고, 분산된 혼합물은 약 40 내지 60℃의 온도에서 냉각 압출하여 마스터배치화 한다. 이어서 무기 항균제를 함유한 마스터배치화된 펠렛 5 내지 70중량%를 열가소성 수지 30 내지 95중량%와 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0070] 상기와 같이 제조된 열가소성 수지 조성물은 압출, 사출, 연신 등 가공 공정을 거쳐 비닐, 필름, 용기, 종이팩,

라미네이트 필름, 파우치, 랩, 내외부 포장지 등 각종 형태의 플라스틱 제품으로 제조할 수 있다.

- [0071] 상기 열가소성 수지 조성물은 수지의 변색 및 열화가 적을 뿐만 아니라 가공성이 우수하고 가격도 저렴하여 여러 가지 용도로 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 본 발명의 무기 항균제는 장기간에 걸쳐 안정한 항균력을 발휘할 수 있고, 또한 원적외선과 음이온 방출 효과가 우수하며, 에틸렌 가스, 아민 가스 등 식품의 숙성과 노화를 촉진하는 기체 성분을 제거하는 효과가 우수하여 식품의 신선도를 오래 유지할 수 있게 하고 탈취 기능이 우수하므로 상기 본 발명의 무기 항균제를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 식품 포장재 등의 각종 용도로 사용될 수 있다. 특히, 과일, 채소, 육류, 생선류, 우유 등의 발효식품류에 대한 포장 및 보관용 비닐, 비닐 장갑, 고무 장갑, 유아용품, 의료용품, 정수기, 청소기, 냉장고, 에어컨, 오븐, 세탁기, 식기세척기, 수저통, 자동차, 필터, 젖병 등 항균성을 요구하는 플라스틱 제품에 사용되기에 매우 유용하다.
- [0073] 또한, 상기 본 발명의 무기 항균제를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 반도체 포장재, 전자제품 포장재 등의 용도로도 유용하게 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 본 발명의 무기 항균제는 섬유, 제지, 고무, 목재, 유리, 금속 제품 등의 제품에 포함되도록 제조되어 사용될 수도 있다. 예를 들면, 섬유에 상기 무기 항균제를 가공하는 방법은 공지된 방법에 의해 가능하고 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 인젝션(injection) 방식, 딥핑(dipping) 방식 등에 의해 무기 항균제를 포함하는 섬유 제품을 제조할 수 있다.
- [0075] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명을 예시하는 것으로, 본 발명의 내용이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

- [0076] 물 500g에 염화알루미늄($AlCl_3$) 50g을 넣고 상온에서 50 rpm으로 1시간 동안 교반하였고, 이어서 Ag 및 Zn 금속 이온으로 치환된 제올라이트(C & C사 BACTECIDE.) 200g을 첨가하여 상온에서 50 rpm으로 2시간 동안 교반한 다음, 여기에 다시 수산화나트륨 용액(NaOH 용액, 10w/w%)를 첨가하여 상온에서 pH 7로 유지하면서 50 rpm으로 2시간 동안 교반하였다. 상기 각 원료를 혼합한 혼합 용액을 상온에서 방치하였다. 방치 후 침전물이 형성되었고, 상기 혼합 용액을 필터로 여과하여 침전물을 회수한 후, 염소이온이 남지 않을 때까지 정제수로 수 차례 세척한 후 60℃에서 5시간 동안 건조하고, 이후 다시 200℃에서 2시간 동안 건조하여 무기 항균제 분말을 얻었다.

실시예 2

- [0077] 물 500g에 염화알루미늄($AlCl_3$) 50g을 넣고 상온에서 50 rpm으로 1시간 동안 교반하였고, 이어서 Ag 및 Zn 금속 이온으로 치환된 제올라이트(C & C사 BACTECIDE) 200g을 첨가하여 상온에서 50 rpm으로 2시간 동안 교반한 다음, 여기에 다시 수산화나트륨 용액(NaOH 용액, 10w/w%)를 첨가하여 상온에서 pH 7로 유지하면서 50 rpm으로 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 규산나트륨(Na_2O_4Si) 30g을 첨가하여 상온에서 50 rpm으로 2시간 동안 교반하였고, 이어서, 황산 용액(H_2SO_4 용액, 10w/w%) 5g을 첨가하여 상온에서 50 rpm으로 2시간 동안 교반하였다. 상기 각 원료를 혼합한 혼합 용액을 상온에서 방치하였다. 방치 후 침전물이 형성되었고, 상기 혼합 용액을 필터로 여과하여 침전물을 회수한 후, 염소이온이 남지 않을 때까지 정제수로 수 차례 세척한 후 60℃에서 5시간 동안 건조하고, 이후 다시 200℃에서 2시간 동안 건조하여 무기 항균제 분말을 얻었다.

실시예 3

- [0078] 용융된 폴리에틸렌(LDPE) 수지 70 중량%에 상기 실시예 1에서 제조된 무기 항균제 분말 30 중량%를 첨가하였다. 이후 180℃에서 60rpm으로 교반하여 분산시킨 후, 60℃에서 냉각압출하고, 이를 절단하여 펠릿 형태의 마스터배치를 제조하였다.
- [0079] 상기의 방법으로 제조된 마스터배치 15 중량%와 폴리에틸렌(LDPE) 수지 85 중량%를 압출기에 넣어 200℃로 가열 용융시킨 후 압출기 선단의 동심원형의 디스크로부터 원통상으로 압출하고, 동시에 디스크 중심부에 설치된 파이프를 흡입시켜 압출된 필름을 횡방향으로 팽창시킨 다음 상부에 있는 두개의 롤로 종방향으로 연신시

켜 0.08 mm 두께를 가진 필름을 제조하였다.

실시예 4

- [0080] 용융된 폴리에틸렌(LDPE) 수지 70 중량%에 상기 실시예 2에서 제조된 무기항균제 분말 30 중량%를 첨가하였다. 이후 180℃에서 60rpm으로 교반하여 분산시킨 후, 60℃에서 냉각압출하고, 이를 절단하여 펠렛 형태의 마스터배치를 제조하였다.
- [0081] 상기의 방법으로 제조된 마스터배치 15 중량%와 폴리에틸렌(LDPE) 수지 85 중량%를 압출기에 넣어 실시예 3에서와 동일한 방법으로 일정한 두께를 가진 필름을 제조하였다.

실시예 5

- [0082] 실시예 3에서와 동일하게 제조된 마스터배치 10 중량%와 폴리에틸렌(LDPE) 수지 90 중량%를 압출기에 넣어 실시예 3에서와 동일한 방법으로 0.08mm 두께를 가진 필름을 제조하였다.

실시예 6

- [0083] 실시예 3에서와 동일하게 제조된 마스터배치 8 중량%와 폴리에틸렌(LDPE) 수지 92 중량%를 압출기에 넣어 실시예 3에서와 동일한 방법으로 0.08mm 두께를 가진 필름을 제조하였다.

- [0084] (비교예 1)

- [0085] 용융된 폴리에틸렌(LDPE) 수지 70 중량%에 은-아연-제올라이트(Ag-Zn-Zeolite) 무기항균제 분말(C & C사 BACTECIDE) 30 중량%를 첨가하였다. 이후 180℃에서 60rpm으로 교반하여 분산시킨 후, 60℃에서 냉각압출하고, 이를 절단하여 펠렛 형태의 마스터배치를 제조하였다.

- [0086] 상기의 방법으로 제조된 마스터배치 15 중량%와 폴리에틸렌(LDPE) 수지 85 중량%를 압출기에 넣어 실시예 3에서와 동일한 방법으로 0.08mm 두께를 가진 필름을 제조하였다.

- [0087] (비교예 2)

- [0088] 폴리에틸렌(LDPE) 수지 100 중량%를 압출기에 넣어 실시예 3에서 동일한 방법으로 0.08mm 두께를 가진 필름을 제조하였다.

- [0089] (실험예 1)

- [0090] 항균력 시험

- [0091] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 필름을 가로 2cm × 세로 2cm의 시편을 준비하였다. 또한 JIS 103법에 따라 세척을 10회 반복 후 동일한 크기의 시편을 준비하였다.

- [0092] 시험 균주로는 대장균(Escherichia Coli ATCC 25922)과 황색포도상구균(Staphylococcus aureus ATCC 6538)을 사용하였으며, 36℃ 배양기에서 상기 균을 각각 16시간 배양하여 배양액을 준비하였다.

- [0093] 준비된 시편에 각 시험 균주 배양액을 20,000배 희석하여 1ml씩 시편에 적하한 후 25℃에서 24시간 보존 후 꺼낸다. 이를 멸균 처리된 한천배지에서 48시간 배양하고 습식 평판 배양법으로 조사하여 생균수를 측정하였다. 그리고 아래의 식에 따라 멸균율(%)을 계산하였으며, 그 결과는 표 1, 2와 같다. 표 1은 제조된 시편에 대하여 측정된 결과이고, 표 2는 시편을 물로 10회 세척후 측정된 결과이다.

[0094] $\text{떨균율}(\%) = [(\text{회석액의 생균수} - 24\text{시간 보존 후의 생균수})] \times 100$

표 1

[0095]

구분균주	실시예				비교예	
	3	4	5	6	1	2
대장균	99.9	99.9	99.9	99.9	99.6	10^{-2}
포도상구균	99.9	99.9	99.9	99.9	99.6	10^{-2}

표 2

[0096]

구분균주	실시예				비교예	
	3	4	5	6	1	2
대장균	98.1	99.9	99.9	99.9	95.3	10^{-2}
포도상구균	97.7	99.9	99.9	99.9	95.8	10^{-2}

[0097] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 3 내지 6에서 제조된 필름이 비교예 1 및 2에서 제조된 필름에 비하여 대장균 또는 황색포도상구균에 대한 감소율이 크다. 따라서, 실시예 3 내지 6에서 우수한 항균 효과를 나타낼 수 있다. 반면에, 일반적인 필름(비교예 2)은 오히려 세균이 증가하였다.

[0098] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 각 필름을 10회 세척 후 측정된 항균력 시험에서 실시예 4 내지 6에서 제조된 필름은 모두 세척전의 필름과 동일한 항균력을 가지고 있으며, 실시예 3에서 제조된 필름은 세척전의 필름에 비하여 항균력이 다소 감소하였으나 비교적 우수한 항균력이 유지됨을 보여주었고, 비교예 1에서 제조된 필름의 경우 항균력이 감소하는 결과를 나타내었다.

[0099] 이와 같은 결과를 통해 본 발명의 열가소성 수지 조성물로 성형된 식품 포장용 필름이 장기간의 반복 사용시에도 우수한 항균 효과가 지속적으로 유지될 것임을 알 수 있다.

[0100] (실험예 2)

[0101] 원적외선 방사율 및 방사에너지

[0102] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 필름을 KFIA-FI-1005 방법에 따라 40℃에서 FT-IR spectrometer를 이용하여 이상흑체(black body, 방사율 100%)와 비교하여 5~20 μm 의 원적외선 방사율과 방사에너지를 측정하였으며, 그 결과는 표 3과 같다.

표 3

[0103]

구분	실시예				비교예	
	3	4	5	6	1	2
방사율	0.878	0.897	0.884	0.882	0.850	-
방사에너지*	3.53×10^2	3.61×10^2	3.56×10^2	3.55×10^2	3.42×10^2	-

[0104] * 방사에너지 단위 : $\text{W/m}^2 \cdot \mu\text{m} \cdot 40^\circ\text{C}$

[0105] 상기 표 3에 나타난 바와 같이 실시예 3 내지 6에서 무기항균제 함량이 높을 수록 원적외선 방사율과 방사에너지가 높은 것을 알 수 있으며, 비교예 1에 비해서도 상당히 높은 결과를 얻을 수 있었다.

[0106] (실험예 3)

[0107] 식품 보존 시험

[0108] 상기 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 필름으로 봉투형태의 용기를 제작하여 고구마와 부추를 각각 동일한 장소와 조건에서 보관 후 7일, 15일 경과 시점에서 시각이 정상인 5인을 구성하여 각 시료의 신선도를 판정하였다. 판정은 하기 표 4와 같은 기준으로 양호와 불량으로 하였으며, 그 결과는 표 5에 나타내었다. 또한 도 1은 각 포장재에서 7일간 보관 후의 부추를 찍은 사진이다.

표 4

[0109]	신선도 기준	내 용
	양 호	상대 평가에 의해 다수의 양호 판정을 받음
	불 량	상대 평가에 의해 다수의 불량 판정을 받음

표 5

[0110]	구 분		7일 후	15일 후
	고구마	실시예 3	양 호	양 호
		비교예 2	양 호	불 량
	부 추	실시예 3	양 호	양 호
		비교예 2	불 량	불 량

[0111] 실시예 3으로부터 제조된 용기에 보관된 고구마와 부추는 거의 원형으로 신선도가 유지되었으나, 비교예 2으로부터 제조된 용기에 보관된 고구마는 7일, 부추는 3일 경과 후 시들어지기 시작하였으며, 15일 후에는 모두 심하게 부패되었다. 따라서 본 발명의 무기항균제를 사용한 식품 포장재는 보관 식품의 장기 보존시 신선도 유지에 매우 우수한 효과가 있는 것을 알 수 있다.

[0112] (실험예 4)

[0113] 보존 식품의 탈취능 시험

[0114] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 필름을 실험예 3과 같은 방법으로 부추를 동일한 장소와 조건에서 보관 후 7일, 15일 경과 시점에서 개봉한 후 후각이 정상인 건강한 사람 5인이 감지한 악취도를 직접 관능법에 의해 다음 표 6과 같은 기준으로 평가하여 보존 식품의 탈취능 평가 결과를 표 7에 나타내었다.

표 6

[0115]	악취도 점수	기준	내 용
	0	무취	악취를 감지하지 못함
	1	감지취기	무슨 냄새인지 알 수 없으나 악취를 느낌
	2	보통취기	무슨 냄새인지 알 수 있는 취기
	3	강한취기	강한 취기

표 7

[0116]	구 분	실시예				비교예	
		3	4	5	6	1	2
	7일 후	0	0	0	0	0	2
	15일 후	0	0	0	0	1	3

[0117] 상기 실시예 3 내지 6의 필름으로 제조된 비닐 포장에 보관된 부추는 7일 경과 후에 약취가 발생하지 않았으나, 비교예 2의 필름으로 제조된 비닐포장은 약취가 발생하였으며, 실시예 3 내지 6의 필름으로 제조된 비닐 포장에서는 15일 이후에도 약취가 발생하지 않았으며, 비교예 1의 필름으로 제조된 비닐 포장에서는 약간의 약취가 발생하였고, 비교예 2의 필름으로 제조된 비닐 포장에서는 매우 심한 약취가 발생하였다. 따라서 본 발명의 무기항균제를 사용한 식품 포장재는 보관 식품의 장기 보존시 신선도 유지 뿐만 아니라 탈취에도 탁월한 효과가 있는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

