

발간등록번호

11-1543000-002153-01

식품신뢰성 인디케이터 (Indicator) 포장기술 개발 최종 보고서

2018. 01. 30.

주관기관/ 한국생산기술연구원
협동연구기관/ 연세대학교 원주캠퍼스
(주)대하맨텍
대룡포장산업(주)

농림축산식품부

2. 제출문

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “식품 신뢰성 인디케이터 (Indicator) 포장 기술 개발”(개발기간 : 2014.12.17~ 2017.12.16)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2018. 1 . .

주관연구기관명 : 한국생산기술연구원	(대표자) 이 성 일 (인)
협동연구기관명 : 연세대 원주산학협력단	(대표자) 정 형 선 (인)
(주)대하맨텍	(대표자) 양 동 현 (인)
대룡포장산업	(대표자) 김 영 한 (인)



주관연구책임자 : 이 준 영
 협동연구책임자 : 서 종 철
 김 현
 김 영 재

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다

3. 보고서 요약서

보고서 요약서

과제고유번호	314074	해당단계 연구기간	2016.12.17.~ 2017.12.16.	단계구분	3/3
연구사업명	단위사업	농식품기술개발사업			
	사업명	고부가가치식품기술개발사업			
연구과제명	대과제명	(해당 없음)			
	세부과제명	식품 신뢰성 인디케이터 (Indicator) 포장 기술 개발			
연구책임자	이준영	해당단계 참여 연구원 수	총: 명 내부: 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부: 천원 민간: 천원 계: 천원
		총연구기간 참여 연구원 수	총: 명 내부: 명 외부: 명	총연구개발비	정부: 천원 민간: 천원 계: 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국생산기술연구원 청정생산시스템연구소 지능형청정소재그룹			참여기업명 (주)대하맨텍 대룡포장산업(주)	
위탁연구	연구기관명: 고려대학교 산학협력단			연구책임자: 한재준	
요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)				보고서 면수	

4. 국문 요약문

		코드번호	D-01		
연구의 목적 및 내용	<ul style="list-style-type: none"> 가공식품 및 육류, 수산물 등 시중 유통 식품의 변질/부패를 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 포장재 개발 및 이를 포장재에 직접 적용하는 공정 기술 개발 [한국생산기술연구원] 식품의 유형별 변질/부패 시 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 인디케이터 역할의 화학 물질 개발 [연세대학교 패키징학과] 식품의 유형별 변질/부패 시 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 인디케이터 개발을 위한 기초조사, 포장디자인 및 제품적용 기초평가 [대하택] 포장용 인디케이팅 잉크 제조기술 개발 및 식품 신뢰성 인디케이팅 잉크를 포장재에 직접 적용하는 인쇄 공정 기술 개발 [㈜대흥포장산업] 표시물질이 인쇄된 식품 포장 필름 제조 기술 및 표시물질 분위의 가스 및 수분 투과도가 조절된 필름 제조 				
연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> pH 인디케이터로 광결정 나노 구조체를 형성하는 poly(styrene-b-2-vinyl pyridine)을 이용하여 산의 종류 및 pH에 따라 색이 변하는 필름 구조 형성 소재 개발 BTB/TBA와 CR/TOA를 이용한 ion pair CO₂ 인디케이터 소재 개발 Polydiacetylene과 Methylene blue를 이용한 습도 인디케이터 소재 개발 개발된 인디케이터 물질을 바탕으로 UV 경화 및 열 경화 잉크 조성물 개발 파우치, 리드지 형태의 필름에 인디케이터 잉크 조성물의 인쇄 공정 개발 최적 레이저 가공 공정을 통한 식품의 부패 시기 인디케이터 변색 시점 조절 공정 개발 pH, CO₂, 습도에 따른 식품 품질 변화 특성 파악을 위한 다양한 식품군 기초 자료 확보 김치, 소고기, 닭가슴살, 발포 비타민 등의 식품에 개발된 인디케이터 포장 필름 적용 후 성능 평가 실시 인디케이터 포장 필름의 안전성 분석 실시 인디케이터 포장 필름의 경제성 분석 결과 기존 필름의 가격 대비 약 150 원/m² 상승으로 TTI 기존 제품의 가격인 1,600원~3,000원과 비교하여 상업화 가능성 증대 주부 등의 소비자와 포장 필름 사용자인 식품 업체에 대한 호감도 설문조사 실시 결과 74% (소비자 81%) 구입 및 적용 의사 확인 				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	<ul style="list-style-type: none"> 식품의 품질은 국민의 건강과 관련 산업에 직접적으로 연관되어 있고, 언론 등의 매체에서 식품에 대한 뉴스는 항상 모든 국민이 관심을 가짐 이에 포장 식품의 품질을 포장 해체 전 소비자가 식품의 상태를 인지할 수 있도록 하는 표시물질 (indicator)이 적용되어 있으면, 안전하게 소비할 수 있을 것으로 판단됨 국내 표시물질 산업에 새로운 기술을 선보이며, 세계적으로도 앞선 기술 확보 기존의 라벨 또는 스티커 형이 아닌 잉크 형으로 필름 등에 인쇄하여 사용 가능한 표시물질 현재 국내는 유통기한을 설정하여 판매가 실시가 되고 있으나, 이는 단순 유통할 수 있는 기간을 말하며, 소비 기간은 특정되어 판매되지 않아 소비자는 유통 기한 내에만 소비를 하고 있는 문제점 해결 가능 				
중심어 (5개 이내)	식품신선도 지시계	변질/부패 지시계	스마트 포장	지시물질	표시물질 코팅

5. 영문 요약문

< SUMMARY >

		코드번호	D-02		
Purpose& Contents	<ul style="list-style-type: none"> Development of a food reliability indicator packaging material that can directly detect the corruption / corruption of processed food, meat, and aquatic products, and develop process technology to apply it directly to packaging materials 				
Results	<ul style="list-style-type: none"> Development of film structure forming material whose color changes according to acid type and pH by using PS-2VP which forms photonic crystal nanostructure as pH indicator Development of ion pair CO₂ indicator material using BTB/TBA and CR/TOA Development of humidity indicator material using PDA and Methylene blue Development of UV curing and thermosetting ink composition based on developed indicator material Development of printing process of indicator ink composition on pouch and lead-type film Development of the control of the color change point of the food indicator by the optimum laser processing process Performance evaluation after applying indicator film developed in food such as kimchi, beef, chicken breast, and foamed vitamins As a result of the economical analysis of the indicator packaging film, the price of existing film increased by about 150 won/m², which will increase the commercialization potential compared to the price of existing TTI products of W1,600 to W3,000 Survey on favorability of consumers, such as housewives, and food companies, users of packaging films 74% (81% of consumers) Purchase and application confirmation 				
Expected Contribution	<ul style="list-style-type: none"> The quality of food is directly related to the health of the people and related industries, and the news about food in media such as the media is always interested in all people. The quality of packaged food is expected to be safely consumed if an indicator that enables consumers to recognize the state of the food is applied before disassembling the packaged food. Showcase new technologies in the domestic display materials industry and secure advanced technology globally Currently, the domestic market is set up with a shelf life, but it is a simple distribution period. Consumption period is not specified and sold, so consumers can solve problems that are consumed within the shelf life. 				
Keywords	Freshness indicator	Spoilage detector	Smart packaging	Indication materials	Coating of Indicator

6. 영문목차

1. Outline of R&D project	1
2. Status of technology development in domestic and overseas	5
3. Research contents and results	9
4. Achievement of goal and contribution or related field	582
5. Plan for utilization of research results	590
6. Overseas science and technology information collected during the research process	591
7. Security rating of R&D achievement	591
8. Research facility registered in NTIS	592
9. Implementation of safety measures in laboratories based on R&D project	592
10. Representative research achievements of R&D project	596
11. Etc.	596
12. Reference	597

7. 본문목차

< 목 차 >

1. 연구개발과제의개요	1
2. 국내외 기술개발 현황	5
3. 연구수행 내용 및 결과	9
4. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	582
5. 연구결과의 활용계획 등	590
6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보	591
7. 연구개발성과의 보안등급	591
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비현황	592
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적	592
10. 연구개발과제의 대표적 연구실적	596
11. 기타사항	596
12. 참고문헌	597

<별첨> 자체평가의견서

<본문작성 양식>

1. 연구개발과제의 개요

1-1. 연구개발 목적

○ 연구개발 최종목표

■ 가공식품 및 육류, 수산물 등 시중 유통 식품의 변질/부패를 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 포장재 개발 및 이를 포장재에 직접 적용하는 공정 기술 개발

■ 본 연구 개발의 적용 대상 식품군으로는 다음과 같음

- 인산 크레아틴산, 아민 류 등을 생산하며 변질되는 식품군으로 pH 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 소고기, 돼지고기류
- 젖산, 라틱산, 아세트산 등을 생산하며 변질되는 식품군으로 pH 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 유제품류(치즈, 아이스크림, 버터 등)
 - 유제품에는 우유만 있는 것이 아니라 치즈, 버터 등도 포함되고 있으며, 우유 역시 파우치 형태의 제품이 판매되고 있음
- 발효식품들의 발효 과정 중 생성되는 이산화탄소 농도 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 발효식품류 (김치, 된장, 젓갈류)
- 습도에 따라 식품 내 세균 번식이 가능한 제품류로 유당류 (라면, 스낵류)와 빵류
- 적용 대상 식품군에 대해 우선적으로 필름 형태의 파우치 등의 형태 포장재에 적용

■ 각 기관별 주요 연구 내용은 다음과 같음

- [한국생산기술연구원] 식품의 유형별 변질/부패 시 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 인디케이터 역할의 화학 물질 개발
- [연세대학교 패키징학과] 식품의 유형별 변질/부패 시 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 인디케이터 개발을 위한 기초조사, 포장디자인 및 제품적용 기초평가
- [대하맨텍] 포장용 인디케이팅 잉크 제조기술 개발 및 식품 신뢰성 인디케이팅 잉크를 포장재에 직접 적용하는 인쇄 공정 기술 개발
- [주대룡포장산업] 표시물질이 인쇄된 식품 포장 필름 제조 기술 및 표시물질 분위의 가스 및 수분 투과도가 조절된 필름 제조

○ 주요내용

■ [주관기관] (한국생산기술연구원)

- pH indicator를 함침할 수 있는 Porous Matrix 개발
- pH 지시 능력을 갖은 Porous Matrix로부터 pH 거동 분석 및 평가
- 식품 포장 내 이산화탄소 농도에 따른 표시물질 개발
- 식품별 식품의 품질 변화 요인 (지표물질) 특성 분석
- pH는 3~10의 넓은 범위에서, 이산화탄소 농도는 20%~100%의 범위에서 인디케이팅이 가능한 표시물질을 개발
- 지표물질에 따른 식품군 분류 및 DB화
- Active & Intelligent Packaging 기술의 일반 동향 자료와 본 연구에서 추진할 기술에 대한 동향 분석
- pH 지시 특성 향상을 위한 Porous Nanofiber 구조 개발
- pH 지시약을 포함한 Porous Nanofiber의 특성 평가
- 상대 습도에 따른 표시물질 개발
- 표시물질 포장적용 공정(고온, 고압 등)을 위한 표시소재의 기초 물성특성 (열 안정성, 휘발성 등)특성 분석을 통한 공정 적용가능성 확보
- pH, 이산화탄소 농도 및 상대 습도에 따른 표시물질의 코팅 기술 개발
- 표시물질 (indicator)이 식품에 미치는 영향
- 표시물질 적용 인디케이터 기술 적용 제품의 경제성 분석 보고서
- Multi-functional and sensitive 특성을 포함한 Porous Nanofiber 제조 공정 개발
- 다공성 나노섬유의 특성 평가
- 포장적용 제품 적용 시 표시물질의 식품으로의 이행(migration) 또는 접촉에 따른 안전성 검토
- 적용 포장제품의 평가 및 현장 실증 실험
- 포장제품에서 제품으로의 표시물질의 이행(migration) 거동 분석
- 유통 조건에 따른 식품 저장성 (실제 제품 적용 및 변질 조건) 검증 실험
- 인디케이터 포장기술연구를 종합한 종합 성과북 발간
- 제1협동기관과 함께 개발 기술의 포장업계 보급 확산을 통한 연구 보고서 1부 작성

■ [제1협동] (연세대)

- 식품의 품질 변화를 직접 인디케이션 (Indication)할 수 있는 주요 지표물질(미생물, 부산물 등)에 대한 비유해성 표시소재 물질 DB화
- 주요 지표물질의 농도와 표시소재의 반응 민감도의 상관관계 조사를 통한 적정 검출 수준 설정
- 표시물질 포장적용 공정을 위한 표시소재의 기초 물성 분석
- 적용 제품선정에 따른 포장구조 디자인 검토 (주관기관과 연계)

- 표시물질 적용제품의 경제성 분석 (주관기관 연계)
- 적용 제품군을 선정하여 인디케이터의 성능평가
- 시제품에 대한 기초물성 분석스마트 식품 포장재 기술 육성 및 기능성 식품 포장 산업 활성화

■ [제2협동] (대하맨텍)

- 포장용 UV 및 온도 인디케이팅 잉크의 조성 설계
- 포장재와 인쇄적합성이 맞는 잉크 선정
- 포장용 UV 및 온도 인디케이팅 잉크의 분산안정성 연구
- 포장재 인디케이팅 잉크의 신뢰성 확보
- 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 개발
- 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 양산화 기술 개발 및 양산품 포장재의 특성평가

■ [제3협동] (㈜대룡포장산업)

- 다층 필름의 레이저 가공을 통한 가스 및 수분 투습도 조절 기술 개발
- 리트머시지를 이용한 필름 내면 라미네이팅 기술 개발 및 리트머스의 pH 감지를 위한 투과도 조절 기술 개발
- 수지별 레이저 가공 공정 기술 개발
- 상용 수지 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화
- pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 인쇄 공정 개발
- pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 기능 최적화를 위한 레이저 가공기술 최적화
- 레이저 가공 후 가스 투과도 및 수분 투습도 최적화 기술
- 습도 표시물질 인쇄 공정 개발
- 습도 표시물질 최적화를 위한 레이저 가공 최적화 기술개발
- 개발된 표시물질 인쇄 필름의 식품 포장 적용 및 시제품 제작

1-2. 연구개발의 필요성

○ 식품의 위생 안전과 신뢰성

- 2010년 8월 17일자 국민일보, 인터넷 뉴스인 쿠키뉴스에 “빵 먹고 설사? 왜 그랬나 했더니...”라는 기사에서 소비자 단체협 발표 자료 기초로 2010년 상반기 식품관련 상담사례에 대해 보도
- 식품관련 소비자 상담 중 변질 및 유통기한 경과와 관련된 1334건의 상담사례 분석

결과, 변질 우려 상당식품으로 우유, 빵, 쌀, 달걀 순으로 나타남

- 유통기한 경과와 관련하여 스낵 과자, 우유, 빵, 라면, 초콜릿 순으로 나타남



그림 2. 우유 및 빵 류의 부패한 사례

- 식품을 먹은 후 이상증세 발생 상담도 60건에 달함
- 또한, 육류, 수산물 등 식품의 변질과 부패에 의한 식품안전사고가 지속적으로 발생하고 있으며, 특히 영유아, 고령자에게 위험요소가 되고 있음



그림 3. 왼쪽부터 육류, 어류, 김치(발효식품), 스낵(유당 류)의 부패/변질 사례

- 이와 같이 현대 소비자들이 식품에 대해 염려하는 것 중 한 가지가 식품의 변질/부패 및 유통기한에 관한 것임
- 생산자는 이러한 우려를 바탕으로 식품 변질/부패 및 유통기한에 철저한 관리를 하고자 하나, 사계절을 가진 우리나라의 경우 온도와 습도가 계절에 따라 크게 차이나 이를 분명히 소비자에게 전달하는 것은 어려움이 있음

○ 기존 식품 신뢰성 표시물질과 그의 한계

- 현재의 주요 식품의 품질관리 및 유통분야 기술로서 온도, 습도, 가스 등의 유통환경을 센싱하는 TTI (Time Temperature Indicator) 기술, 센서 태그 기술 등이 개발되고 있으나, 이 방법은 온도 및 시간 이력 등을 통하여 간접적으로 추정하는 방법으로 소비자가 품질상태를 직접적으로 판단할 수 없는 기술적 한계가 존재함

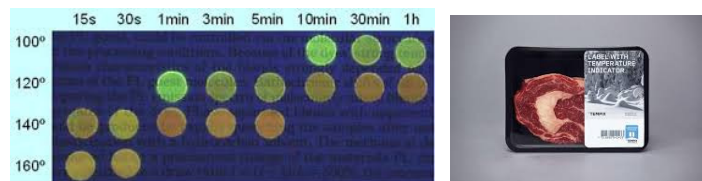


그림 4. Time Temperature Indicator의 실례 및 적용 사례

- 특히 미생물 번식에 의한 변질과 부패, 지방의 산화에 의한 산패는 육안으로 확인하기 어렵거나 내용물을 열어보기 전에는 식별이 불가능하다는 문제점이 있음

2. 국내외 기술개발 현황

- 스위스의 SPIRING 사는 CheckPoint® labels라는 제품으로 TTI (time temperature indicator)를 제조 판매하고 있으며, 온도에 따라 3가지 색으로 변하고 있음
- Cold Ice, Inc.에서는 ColdMark™, WarmMark™이라는 제품으로 TTI를 제조 판매하고 있음
- 3M™에서는 MonitorMark™과 Freeze Watch™ 등의 인디케이터를 제조 판매하고 있음
- 기타의 TTI 제조업체로는 Digital Ink technologies Pty. Ltd, Temperature Indicator Ltd, Thermographic Measurements Ltd, William laboratories, Inc, Tempil, Inc, TEMPTIME 등이 있으며, 이들의 TTI는 모두 라벨이나 카드형태로 판매되고 있음
- 신선도 인디케이터 제품으로 OnVu™ 등이 있으며, 이들 역시 라벨형태로 사용되고 있음
- 산소 인디케이터 제품으로는 RPsystem에서 Sample uses for RPsystem™의 제품이 출시되고 있으며, 역시 라벨 형임
- 습도 인디케이터는 기존 코발트 화합물 사용을 자제하고, 무 코발트 화합물의 라벨 형으로 제조 판매되고 있음
- 이들이 라벨형으로 식품에 직접 닿기 어려운 점을 극복하기 위해 device 형의 다양한 인디케이터가 출시되고 있으나, 이러한 device는 가격이 높다는 단점을 지니고 있어, 소비자들이 갖추기에 부담이 큼
- Rukchon 등 (Talanta 130, 547-554, 2014), Pacquit 등 (Food Chemistry 102, 466-4702007), Feliciano L (Ohio State University, Columbus, Ohio) 등과 같이 국외에서는 일부 연구가 진행되고 있는 것은 사실이며, 국내에서도 이와 같은 연구가 필요하가도 사료됨
- 소개된 저널의 경우 이산화탄소 농도 변화에 따른 pH 변화를 측정하는 것으로 비접촉식 방법을 택하고 있음
- 국내의 경우 동국대 ARC 사업단의 경우 사업명은 유사하나, 내용은 RFID를 이용한 TTI 개발을 진행하고 있으나, 직접적인 표시 방법이 아님
- 본 연구 과제는 접촉식 및 비접촉식 방법에 의해 이산화탄소 농도 변화뿐만 아니라 식품 변질 시 발생하는 산과 염기에 의한 pH 변화를 표시하고자 함

- 세계 식품 산업은 그 규모가 US \$ 7,000 조 (2009년)에 달하며, 이들의 포장산업은 약 5% 내외에 이르러 US \$ 350 조에 달하며, 2008년 이후 active packaging 및 smart packaging 분야는 매년 10~13%씩 성장하고 있음
- 본 식품 신뢰성 인디케이팅 포장 재료 개발은 수출 및 국내 식품 시장에 상당한 규모의 매출을 가져 올 것으로 사료됨

○ 식품 유형별 변질/부패 시 변화

- 육류 및 어패류 :
 - 동물은 도살 전 pH 7.0에서 7.4의 범위를 가지며, 단백질의 주성분인 글리코젠 (glycogen)과 인산크레아틴 A.T.P. (creatine phosphate adenosine triphosphate) 를 지님
 - 도살 후 pH는 경직 시작 6.3~6.5이고, 최고 경직에서는 5.4에 이르며, 이유는 글리코젠의 분해로 젖산이 생성되고, 인산크레아틴 A.T.P.의 분해로 인산과 A.T.P.의 생성 때문
 - 동물의 부패는 글리코젠과 인산크레아틴 A.T.P.의 분해가 끝나고, 더 이상 분해가 이루어지지 않으면, 산성 물질은 감소하고 혐기성 물질로 증가함
 - 부패 최종 생성물은 amine류, carbonyl류, ammonia, piperidine, H₂CO₃, H₂S, Indole, Skatol, Mercaptane, Methane 등임
 - pH 6.5 이상이면 부패가 진행 중임을 알 수 있음
- 우유 등의 유제품 :
 - 우유 오염균인 대장균속이나 연쇄상구균 등의 젖당 분해능이 있는 세균류에 의해 lactic acid 또는 acetic acid가 작용하여 우유의 주요 단백질인 카세인을 산응고시킴
 - Triglyceride 등을 가수분해하여 glycerol을 형성하고, alkyl acid를 형성함
 - 우유의 부패가 이뤄지면 점도 증가, 점도는 개인차가 있을 수 있으므로 표시 어려움
 - pH 6.0 이하이면 부패가 시작됨
- 두부류 :
 - 두부는 수분함량이 90%이고, pH가 6.0 정도로 세균이 증식하기 쉬운 기질임
 - 세균수가 증가하면 pH가 5.5 이하로 떨어져 식용할 수 없음
 - pH 5.5 이하면 부패로 볼 수 있음

- 제빵류 :
 - 제빵류는 그 종류에 따라 다르나, 일부 유제품과 수분을 포함하고 있음
 - 제빵류는 수분이 감소하더라도 부패로 보기는 어려우나, 소비자들은 거부감을 가짐
 - 제빵류의 부패는 세균이 증식한 것으로 포장 내의 이산화탄소 농도가 증가함
 - 이산화탄소 농도 및 상대 습도에 의한 표시물질 필요
- 제과류 및 유당류 :
 - 제과류와 유당류는 제조 특성상 수분량이 낮아 세균 증식이 어려우나, 포장 내 습도 증가로 인해 세균 증식이 가능하며, 이에 이산화탄소 농도도 높아짐
 - 이산화탄소 농도 및 상대 습도에 의한 표시물질 필요

○ 직접적(육안)으로 표시 가능한 인디케이터 포장 재료 개발 필요성

- 소비자들이 직접적(육안)으로 식별이 어려운 식품의 변질과 부패에 대한 표시를 제품포장 인디케이터를 통해서 직접 확인할 수 있으며, 식품 안전사고를 미연에 예방 가능하여 사회적, 공공적 이득이 큼
- 각 제품군별로 상이한 변질과 부패에 대한 특정 화학물질 (지표물질)과 반응하는 지표물질에 대한 체계적인 조사가 요구됨
- 식품의 변질/부패에 대한 소비자의 육안식별을 할 수 있는 기술개발에 대한 사회적 요구가 증가하고 있는 추세임
- 경제적이면서도 소비자에게 식품에 대한 안정성이 확보된 인디케이터 물질 개발 필요성 증대

2-1. 연구개발 범위

- 본 과제는 주관기관인 **한국생산기술연구원**(주관 책임자: 이준영 수석연구원)에서 식품의 유형별 변질/부패 시 발생하는 주요화학물질 (지표물질) 조사 및 pH, 이산화탄소 농도, 상대 습도 등에 대한 표시물질 개발 수행
- 또한 한국생산기술연구원은 표시물질의 기초 물성 분석과 개발된 표시물질의 공정 적용 가능성을 분석하며, 이들의 식품 포장재 적용 시 식품으로의 표시물질 이행 및 접촉 안전성 분석을 실시

- 한국생산기술연구원은 고려대학교 식품공학과 한재준 교수를 위탁으로 하여 식품의 지표물질 분석과 이에 따른 식품류의 분류 및 DB화를 수행하며, 표시물질이 식품에 미치는 영향 조사와 유통 조건별 식품 저장성 검증을 실시할 계획임
- 연세대학교 패키징학과(서종철 교수)에서는 지표물질에 대한 비유행성 표시소재 DB화를 실시하고, 지표물질 농도, 표시소재 민감도 등의 상관관계 조사 및 적정성을 검토할 계획
- 또한, 표시 소재 기본 물성 분석과 더불어 디자인 검토 및 시제품 제작을 통한 기초 물성 분석을 실시하며, 표시물질 성능평가와 함께 경제성 분석을 실시할 계획임
- 대하맨텍(김현 연구소장)에서는 개발된 표시물질을 활용하여 인쇄가능한 잉크 조성물 개발 및 표시물질 분산 안정성 확보 연구를 수행함
- 실험실 규모의 시제품 제작과 물성평가 및 표시물질 신뢰성 확보 등의 연구 또한 대하맨텍에서 수행하며, 표시물질의 양산 공정 개발 및 특성평가와 상용화 기술 개발을 수행함
- (주)대룡포장산업(김영재 부장)에서는 기존에 보유한 레이저 천공 장비를 활용하여 식품 포장재의 투과성 조절 기술을 확보하고, 표시물질 별 인쇄 공정 확립 및 이들의 시제품 제작 업무를 수행함
- 양산을 위한 필름 투과도 최적화 및 표시물질의 성능 발현 최적화 공정 개발을 통한 시제품 제작 업무도 (주)대룡포장산업에서 수행함

2. 국내외 기술개발 현황

- 스위스의 SPIRING 사는 CheckPoint® labels라는 제품으로 TTI (time temperature indicator)를 제조 판매하고 있으며, 온도에 따라 3가지 색으로 변하고 있음
- Cold Ice, Inc.에서는 ColdMark™, WarmMark™이라는 제품으로 TTI를 제조 판매하고 있음
- 3M™에서는 MonitorMark™과 Freeze Watch™ 등의 인디케이터를 제조 판매하고 있음
- 기타의 TTI 제조업체로는 Digital Ink technologies Pty. Ltd, Temperature Indicator Ltd, Thermographic Measurements Ltd, William laboratories, Inc, Tempil, Inc, TEMPTIME 등이 있으며, 이들의 TTI는 모두 라벨이나 카드형태로 판매되고 있음
- 신선도 인디케이터 제품으로 OnVu™ 등이 있으며, 이들 역시 라벨형태로 사용되고 있음
- 산소 인디케이터 제품으로는 RPsystem에서 Sample uses for RPsystem™의 제품이

출시되고 있으며, 역시 라벨 형임

- 습도 인디케이터는 기존 코발트 화합물 사용을 자제하고, 무 코발트 화합물의 라벨 형으로 제조 판매되고 있음
- 이들이 라벨형으로 식품에 직접 닿기 어려운 점을 극복하기 위해 device 형의 다양한 인디케이터가 출시되고 있으나, 이러한 device는 가격이 높다는 단점을 지니고 있어, 소비자들이 갖추기에 부담이 큼

3. 연구수행 내용 및 결과

가. 1차년도

□ 한국생산기술연구원

(1) 연구목표

- pH indicator를 함침할 수 있는 Porous Matrix 개발
- pH 지시 능력을 갖춘 Porous Matrix로부터 pH 거동 분석 및 평가
- 식품 포장 내 이산화탄소 농도에 따른 표시물질 개발
- 식품별 식품의 품질 변화 요인 (지표물질) 특성 분석
- pH는 3~10의 넓은 범위에서, 이산화탄소 농도는 20%~100%의 범위에서 인디케이팅이 가능한 표시물질을 개발
- 지표물질에 따른 식품군 분류 및 DB화
- Active & Intelligent Packaging 기술의 일반 동향 자료와 본 연구에서 추진할 기술에 대한 동향 분석

(2) 연구내용

- pH indicator의 담지체로서 미세기공 구조체 개발
- Graphene : pH sensor based on graphene oxide (GO)
 - 그래핀을 기초로 하는 그래핀 옥사이드(graphene oxide : GO)와 양자점 (quantum dot : QD) 그리고 기능성 고분자를 활용하여 pH 센서로 활용이 가능
 - GO와 기능성 고분자 즉, amine group을 함유한 pyridine 구조의 고분자 혹은 Carboxylic acid 구조를 함유한 고분자와 공유결합을 시키고, 각기 다른 형광 특성을 내는 QD를 붙임으로써 pH가 중성부터 산성까지 변화함에 따른 형광 특성을 확인
 - 이것은 넓은 범위의 pH 센서로 활용이 가능

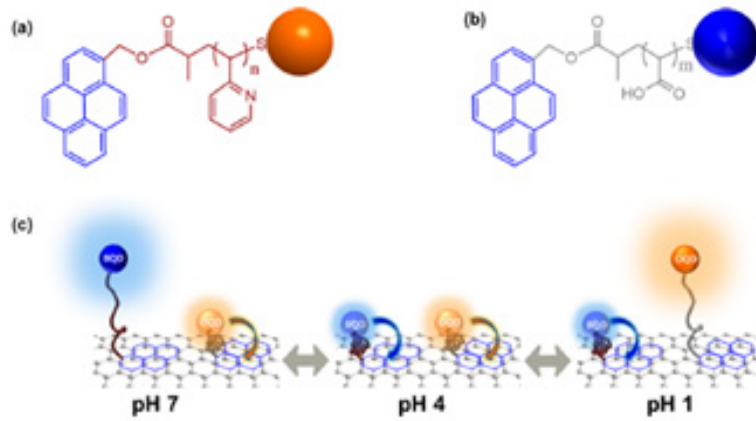


그림. pH 1~7 까지 변함에 따른 분자 구조 및 형광 특성

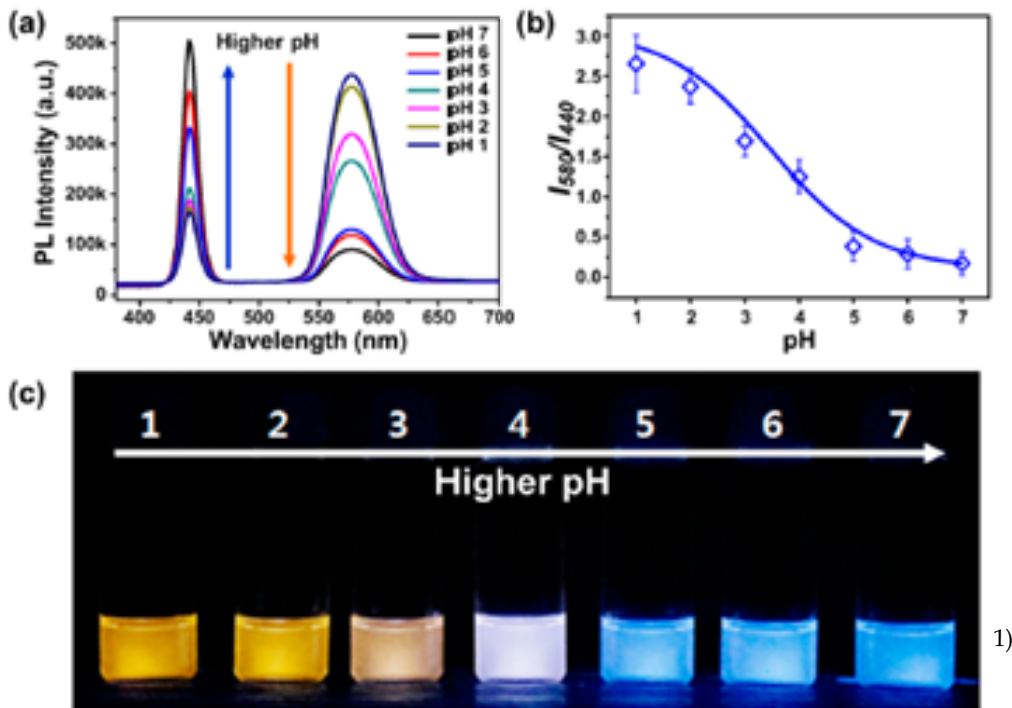


그림. pH 변화에 따른 형광 스펙트럼 및 형광 사진

■ Graphene : Graphene oxide-wrapped particle

- GO를 고분자 입자의 표면에 코팅하여 선택적 표면적 (Specific surface area : SSA) 를 높일 수 있으며, 속이 비어있는 Hollow multi-core particle을 형성

1) Kwanyeol Paek , Efficient Colorimetric pH Sensor Based on Responsive Polymer Quantum Dot Integrated Graphene Oxide, *acs nano*, 2014

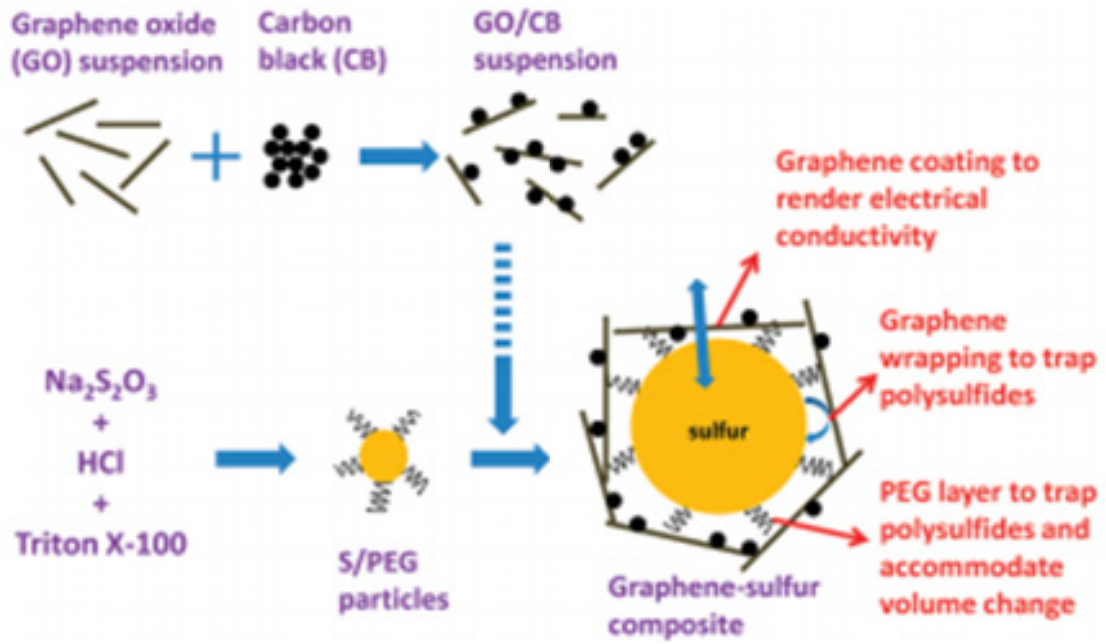


그림. Graphene oxide-wrapped particle의 제조 방법

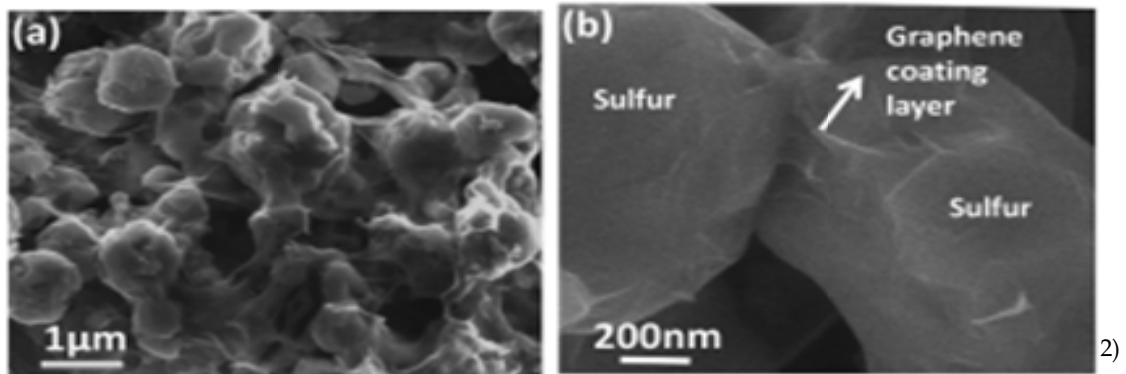


그림. 제조된 Graphene-sulfur 구조체의 SEM 이미지

■ Graphene : 3D graphene based bulk materials

- GO를 고분자 혹은 Biomass 등을 이용하여 구조체 형성한 후 부분적 환원과 소거를 통해 3차원 구조의 그래핀 구조체를 얻을 수 있음

2) Hailiang Wang, Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable LithiumSulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability, Nano lett 2011

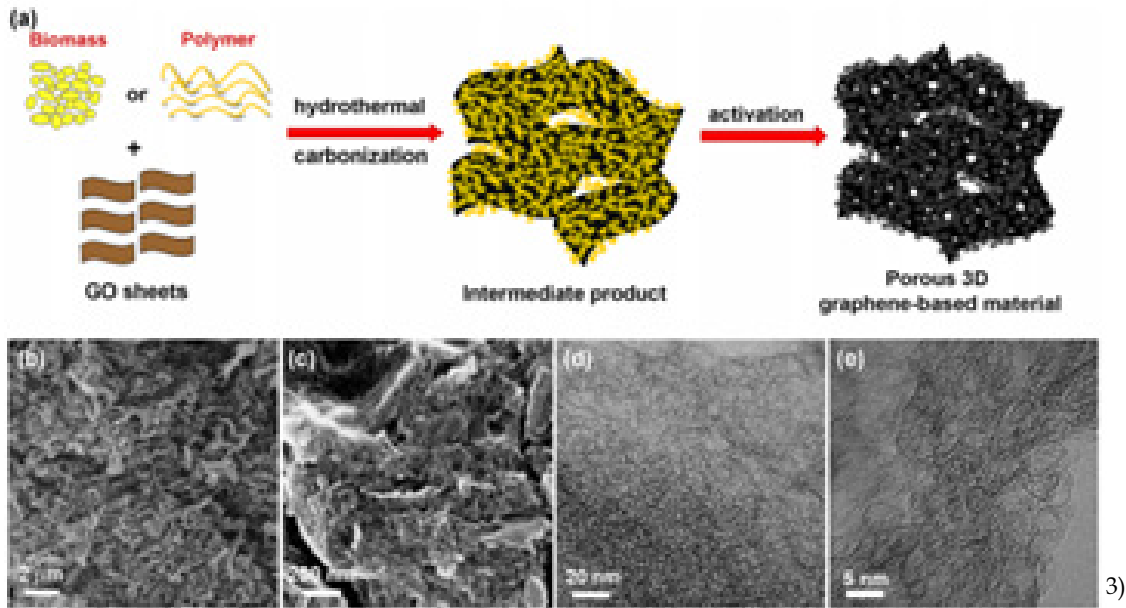


그림. Biomass 혹은 Polymer를 GO와 혼합한 후 탄화과정 및 활성화 과정을 통한 3차원 다공성 GO의 제조방법과 TEM 이미지

■ Silica : Core-shell silica nanoparticle

- MCM-48을 이용한 Mesoporous particle을 제조함으로써 선택적 표면적 (SSA)를 넓힐 수 있을 뿐만 아니라 Core-shell 형태의 나노입자를 제조함으로써 지표물질을 입자내부에 담지 및 함유가 가능
- 다공성 구조의 Shell 표면으로 인해 많은 양의 지표물질을 담지 가능

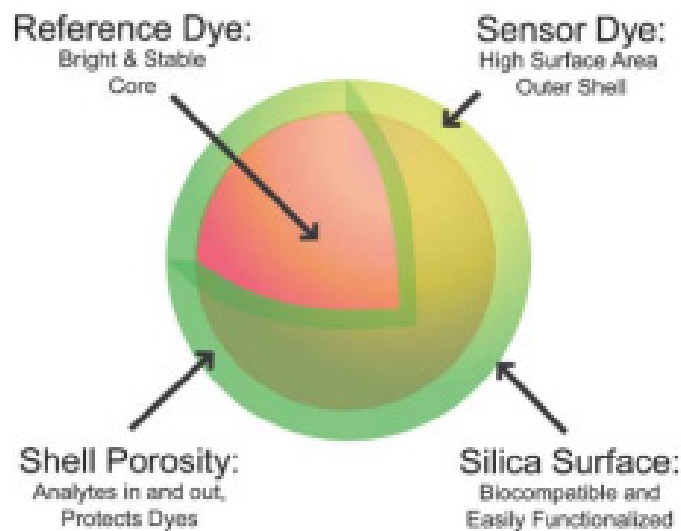


그림. 센서로 활용 가능한 실리카 입자의 모식도

3) Long Zhang, Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors, SCIENTIFIC REPORTS, 2013

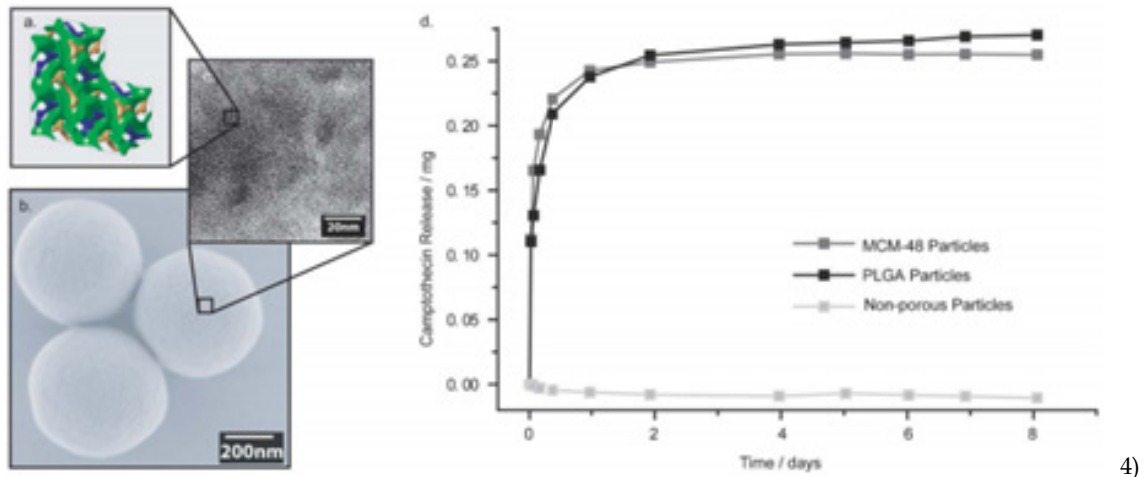


그림. 실리카(MSM-48) 나노입자의 SEM, TEM 이미지와 PLGA 고분자 입자 및 비다공성 입자의 담지량 비교 데이터

■ Silica : Surface modification

- 실리카의 표면처리를 통한 pH 센서 응용

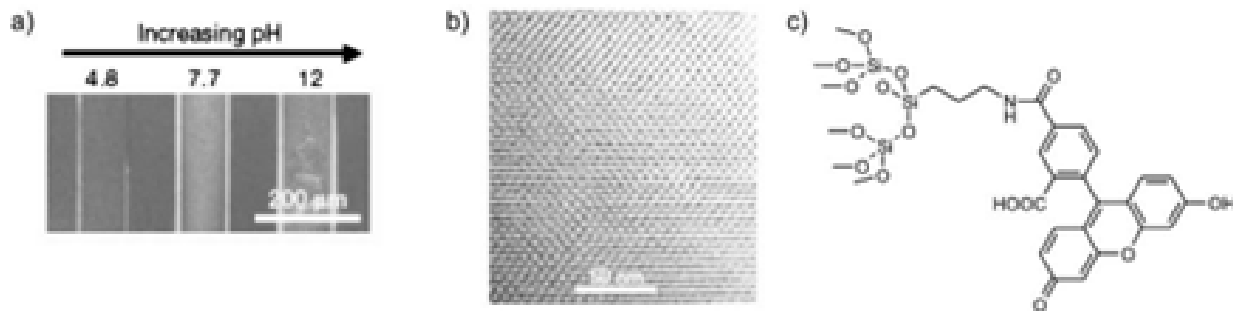


그림. (a) pH 증가에 따른 Pore-channel의 형광변화 사진과 (b) cross-sectional TEM 이미지와 (c) Mesoporous 물질의 carboxyfluorescein 분자구조의 표면개질

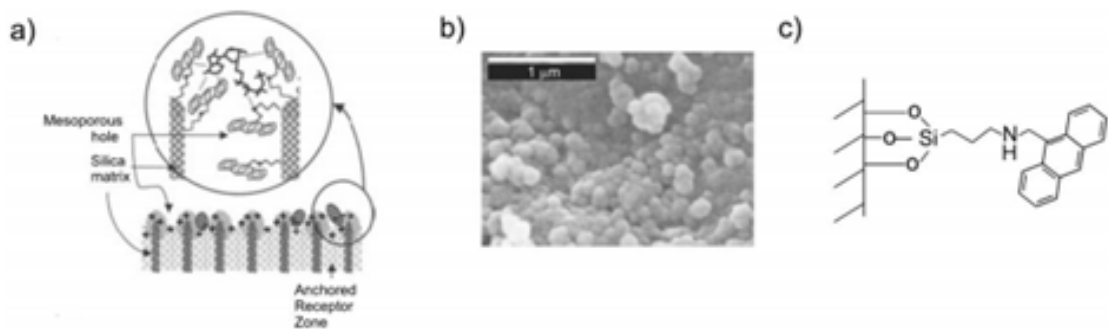


그림. (a) aminoanthracene 분자구조의 표면개질 모식도, (b) SEM 이미지와 (c) 실리카 표면의 화학구조.

4) Andrew Burns, Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards "Lab on a Particle" architectures for nano biotechnology, Chem. Soc, 2006

5) Prabuddha Sengupta, Core/Shell Fluorescent Silica Nanoparticles for Chemical Sensing: Towards Single-Particle

■ Polymer : pH sensor based on Polymer materials

- 고분자는 다양한 형태의 입자제조가 가능
- Multi core 및 Pore size 조절이 가능함과 동시에 표면의 개질이 쉬움
- Porous shell 구조를 도입하면 많은 양의 지표물질을 담지

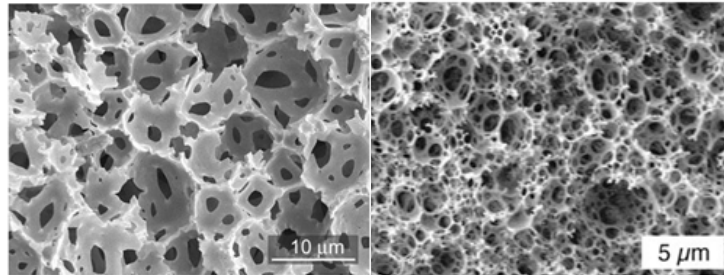


그림. 다공성 고분자 재료의 SEM 이미지

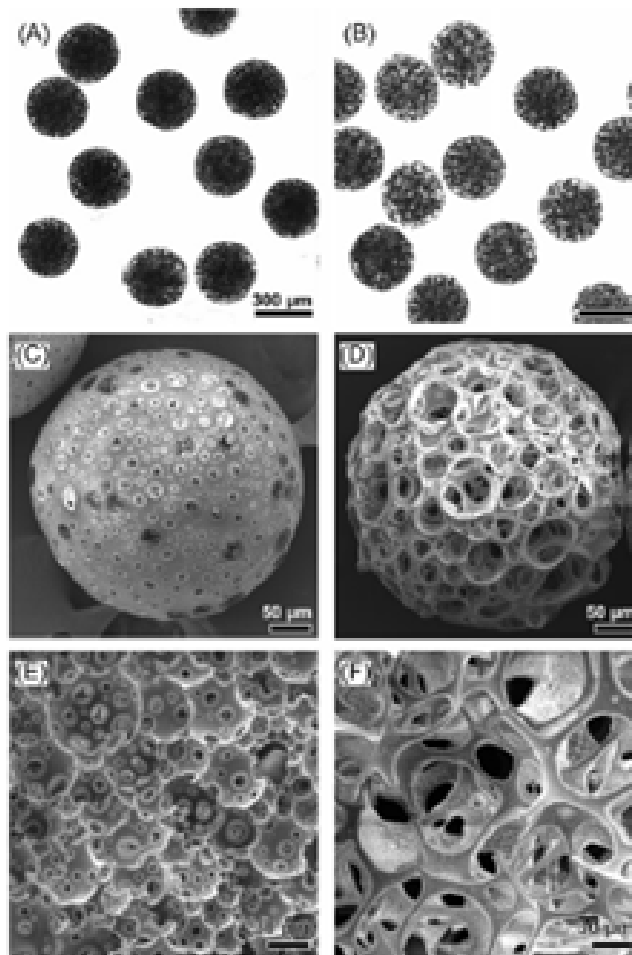


그림. 다공성 고분자 재료의 광학현미경 사진

- Graphene 소재의 경우 높은 Specific surface area (SSA)를 가지고 있어 표지물질의 담지량이 높을 것으로 판단되며, GO의 -OH group을 이용하여 pH 지표물질과의 수소결합-화학적 결합을 유도할 수 있음. 또한, 3차원 다공성으로 인한 물리적 흡착도 가능
 - Silica 소재의 경우 Core-shell 형태의 입자를 안정성으로 제조할 수 있고, 지표물질을 입자 내부에 담지가 가능함. 하지만, 지표물질의 용출로 인한 대상물질의 오염이 문제임
 - Polymer 소재의 경우 다양한 형태의 입자가 제조 가능하며, 높은 SSA를 가짐. 또한 표면의 개질이 쉬워 선택적인 기능성 분자 구조를 표면에 노출시킬 수 있음
- pH 지시 능력을 갖춘 Porous Matrix로부터 pH 거동 분석 및 평가
- 선택적 환원을 통한 Porous Graphene based materials with pH indicator 연구
 - 3차원 구조의 Graphene oxide (GO) 나노 구조체 합성

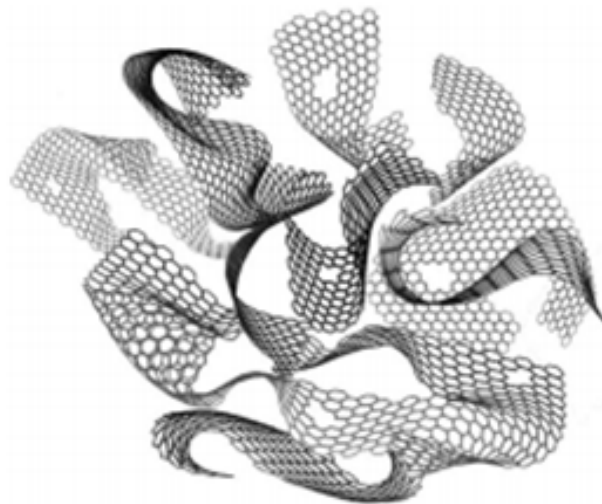


그림. The proposed 3D structure model of the porous 3D graphene-based products

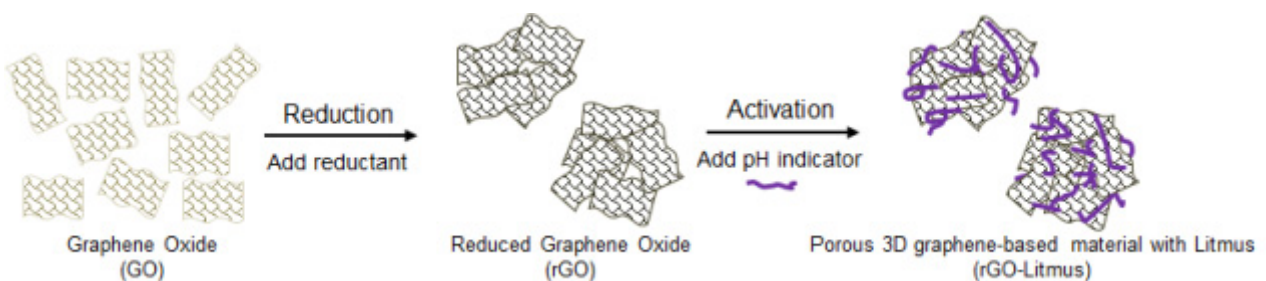


그림. 3차원 다공성 GO 나노구조체의 제조 모식도

- GO 분산액에 환원제를 일정량 넣어 부분적인 환원을 유도함. 이를 통해 선택적

rGO (reduced graphene oxide)를 만들고, 이들은 소수성을 가지므로 서로 뭉치게 되어 3차원 다공성 그래핀 나노 구조체를 만들 수 있음.

- 이렇게 제조된 3차원 다공성 그래핀 나노 구조체에 pH 지시약을 화학적 결합 (수소결합)과 물리적 결합 (흡착)을 유도하여 최종물질인 pH sensor를 제조함.
- 3차원 다공성 그래핀 나노구조체 제조를 위해 사용한 GO의 AFM 이미지를 보면 전체적으로 Sheet 형태를 가지고 있어서 평면적 구조를 보임.
- 하지만, 선택적 환원을 통해 3차원 다공성 구조를 가지게 되면 평면구조 보다는 굴곡이 심한 나노 구조체를 가지게 됨.
- 따라서 pH indicator의 물리적 흡착이 용이하고 담지량을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 테스트 후의 용출문제로 인한 대상물질의 오염을 예방할 수 있음.

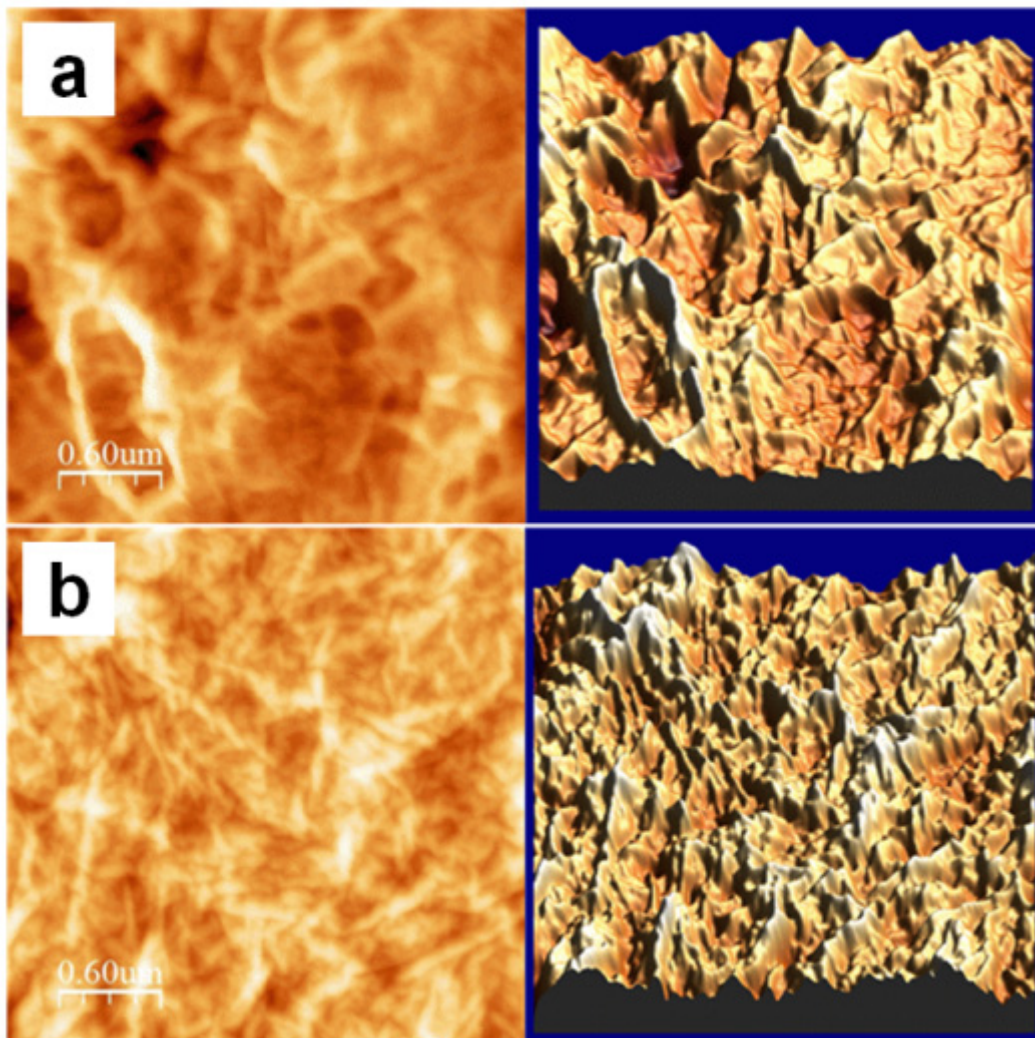


그림. (a) Graphene oxide sheet와 (b) 선택적 환원을 통한 3차원 구조의 다공성 graphene oxide 구조체의 AFM 이미지

- 이렇게 제조된 3차원 구조의 다공성 그래핀 나노구조체를 이용하여 식품의 변질

및 부패 확인을 위한 pH test (pH 6~8)를 진행

- 육류의 경우 신선한 육류는 pH 5 이지만 부패되었을 때 pH 7로 올라가고, 생선의 경우에 신선한 생선은 pH 7, 초기 부패 생선은 pH 6.5 이지만 부패가 된 생선은 pH 8로 상승
- 따라서 육류와 생선에 대한 부패 측정을 위해 pH는 6~8로 진행하였음.

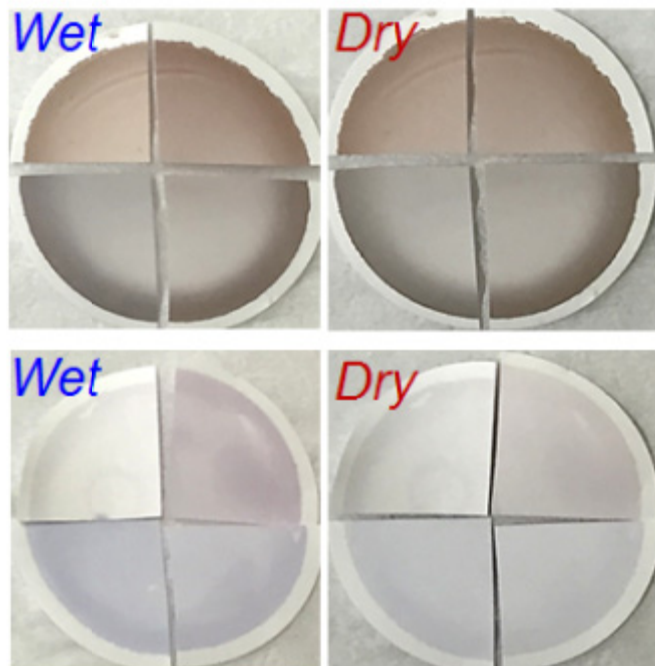
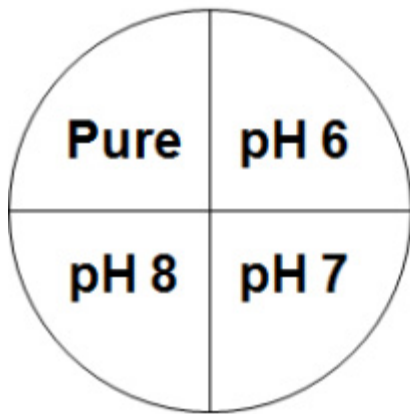
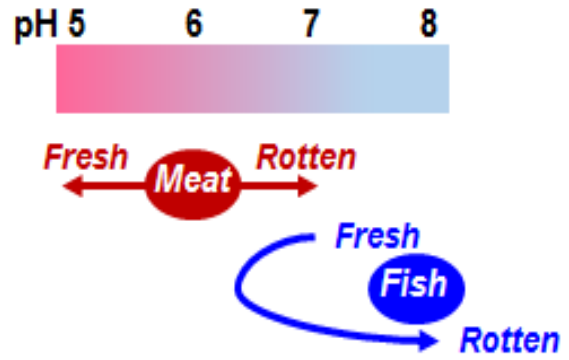


그림. pH indicator (Litmus)를 결합한 3차원 다공성 GO 나노구조체(위)와 pH indicator 만을 묻힌 종이의 pH test 사진.

- 3차원 다공성 GO 나노구조체는 pH test 용액 (pH 6 ~ pH 8)에 의해 젖은 상태나 마른 상태 모두 확연한 색변화의 차이를 유지한 반면에 pH indicator를 단순히 묻힌 종이의 경우 젖은 상태에서는 pH 6과 pH 8에서의 색변화가 보이지만, 마른 상태에서는 그 변화가 현저히 낮아짐을 확인할 수 있었음.

○ W/O/W emulsion polymerization을 통한 다공성 고분자 입자 제조 연구

■ Inert water 양 조절을 통한 기공량 조절

- W/O/W 에멀전 템플레이팅 방법을 이용하여 구형의 polyHIPE 입자를 합성한 후, 친전자성 반응의 프리델-크래프트 반응을 이용, 추가교 고분자로 합성을 진행.
- W/O/W 유화중합 재료 : Vinylbenzyl chloride (VBC), Divinylbenzene (DVB),

Span80, Poly(vinylpyrrolidone) (PVP), Potassium persulfate (KPS), 1,2-Dichloroethane (DCE), Aldrich 제품 사용, 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Daejung), iron(III) chloride ($FeCl_3$, Junsei), Ethanol (Samchun), Methanol(Samchun) 제품 사용.

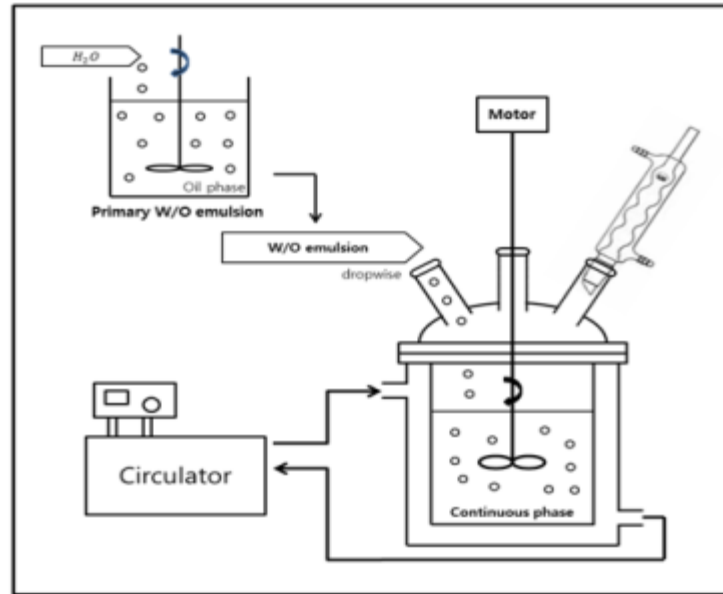


그림. W/O/W emulsion-templated 현탁 중합 모식도

- pH 지시제 담지를 위한 최적 단량체 선정 및 기공 크기 조절
- High Internal Phase Emulsion(HIPE) 방식의 합성, Water/Oil/Water(W/O/W) 에 멀전 템플레이팅에 의해 합성 진행을 통해 고비표면적 갖는 구형의 초가교 고분자 담지체를 개발.
- 기술 개발 결과 분석
 - FE-SEM을 통해 polyHIPE 샘플(W48, W24, W12) 및 cross-section polyHIPE 입자의 morphology 분석을 진행, 구형의 입자 형태 확인과 고배율 관측을 통해 입자 표면의 기공 존재여부 및 분포 정도 확인과 입자 내부의 기공을 확인하기 위해 에폭시 레진을 이용, 크로스섹션을 통해 샘플 내부의 기공 분포 확인.

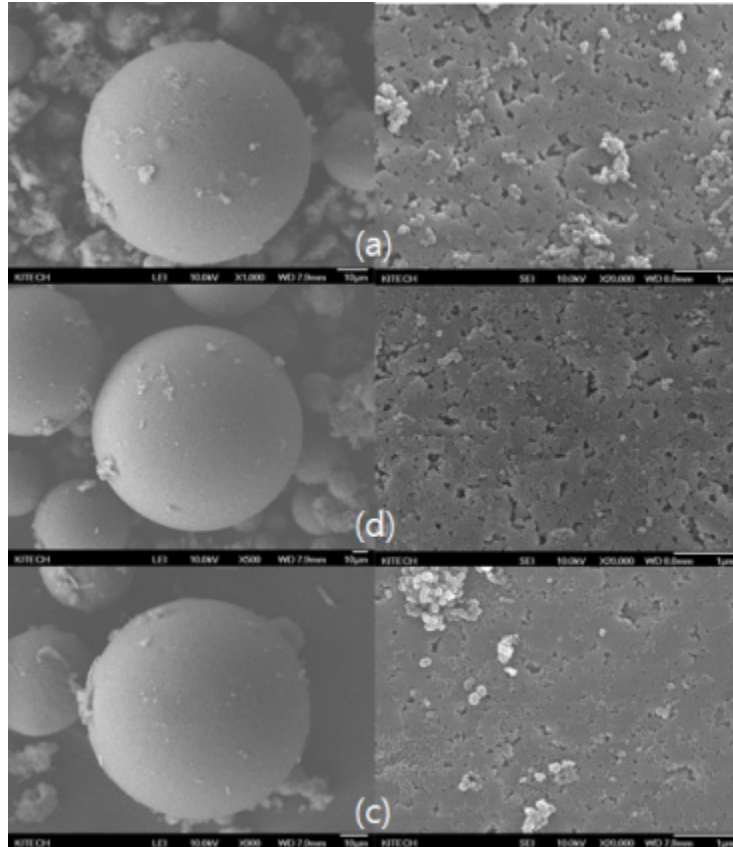


그림. FE-SEM을 통한 poly(VBC-DVB) : (a) W48 ; (b) W24 ; (c) W12 입자 morphology 분석 사진

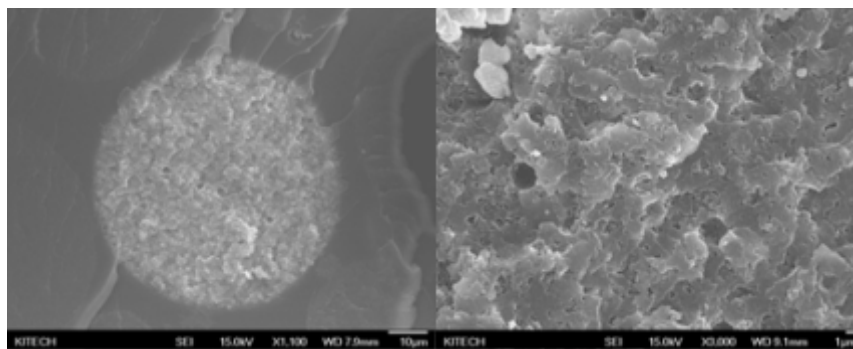


그림. FS-SEM을 통한 cross-section polyHIPE(DVB-VBC) : W24 morphology 분석 사진

- PolyHIPEP(DVB-VBC):W24 샘플의 경우, 표면에 기공을 가지며 구형의 형태를 띠는 것을 확인. 샘플의 입자 내부의 기공 확인을 위해 에폭시 레진을 이용
- Cross section 분석 결과 입자 내부에도 표면의 기공과 유사한 형태의 기공이 형성되었음을 확인, Friedel-Craftas reaction 이후에도 기공을 갖는 구형 입자형태가 유지됨을 확인.
- Porogen 함량에 따른 변수 샘플(W48, W24, W12)의 입자 사이즈 분석을 통해 porogen과 입자 사이즈의 관계를 분석, W/O 에멀전 반응 시의 안정성 판단.

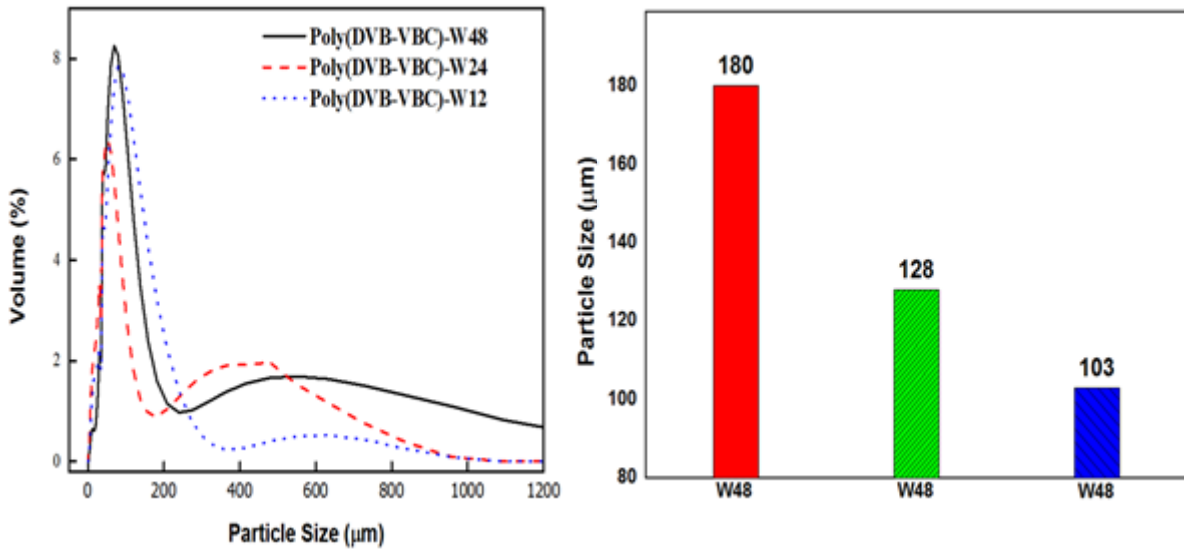


그림. Porogen 함량에 따른 poly(DVB-VBC) 샘플의 입자 사이즈 분석

- Porogen의 양이 줄어들어 따라 입자 크기가 줄어드는 것이 확인되지만, 왼쪽의 raw data의 샘플 모두 200 μ m 이상의 크기를 가지는 입자가 형성됨을 확인.
- 이는 합성 시 300rpm의 급속 교반에 의해 W/O emulsion의 안정성이 유지 되지 못함으로서 큰 사이즈의 입자가 형성된 것으로 판단.

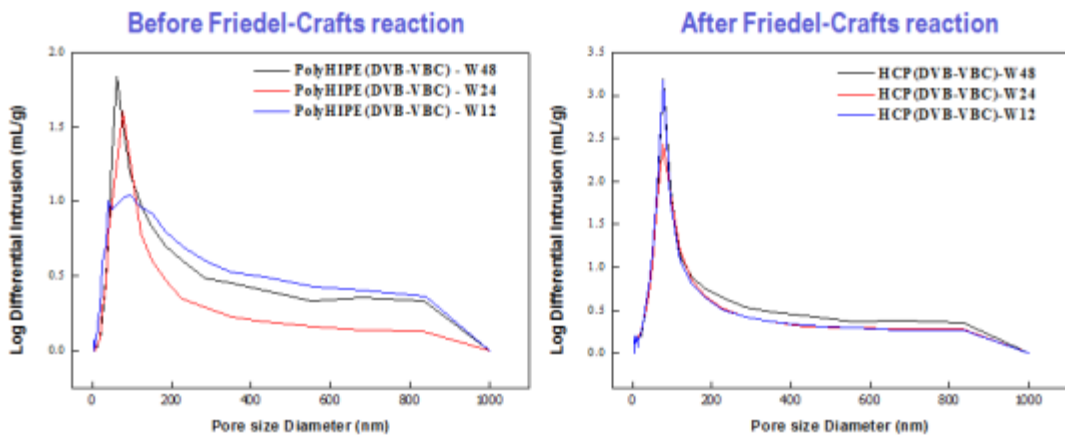


그림. Mercury porosimetry를 이용한 Friedel-Craftas 반응 전후의 기공 크기 변화 분석

- 모든 샘플에서 PSA 분석과 유사한 단봉형의 기공 분포도를 가지는 것을 확인, Friedel-Craftas reaction 이후 기공 크기가 줄어드는 것을 확인.

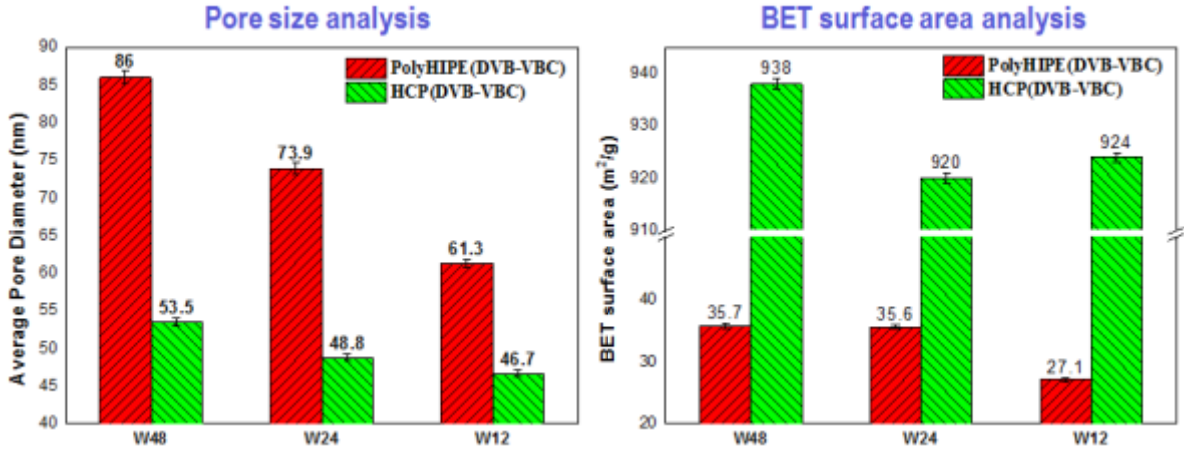


그림. Friedel-Craftas reaction 전후의 기공 크기와 비표면적 변화 그래프 분석

- Friedel-Craftas 반응 전후 모든 샘플에서 Porogen 양의 감소에 따라 기공 크기가 줄어드는 것을 확인
- Friedel-Craftas 반응에 의해 생성된 마이크로 포어의 영향으로 기공 크기가 줄어드는 것을 간접적으로 확인할 수 있으며, 이는 비표면적 데이터에서 보는 바와 같이 최소 27m²/g에서 최대 938m²/g으로 급격한 비표면적 상승을 통해 분자 사슬 간의 가교를 통해 마이크로 pore가 형성되었음을 증명.

- 식품 포장 내 이산화탄소 농도에 따른 표시물질 개발
- 식품 내 세균의 오염에 의해 세균 호흡 시 발생하는 이산화탄소 감지 표시물질 개발
 - CO₂ indicator 물질 선정
 - ① BTB salt와 TBA salt를 이용하여 ion pair 제작으로 가스 상의 CO₂ 지시

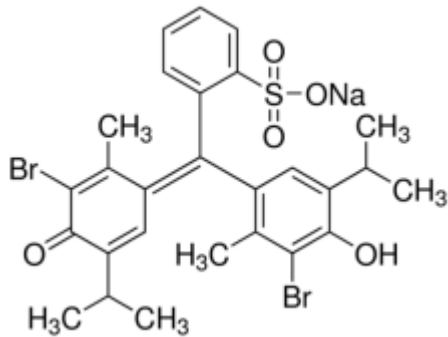


그림. Bromothymol blue sodium salt 분자구조

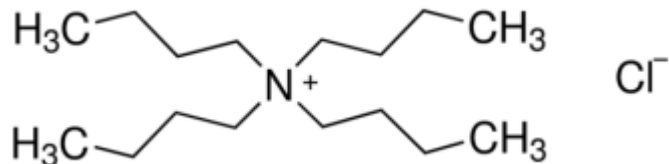


그림. Tetrabutylammonium chloride 분자구조

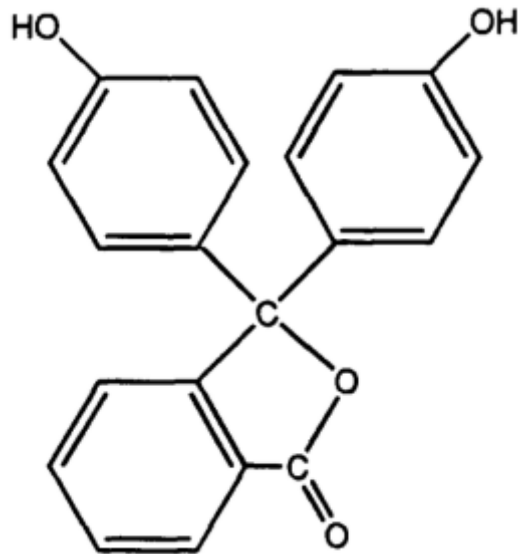


그림. Phenolphthalein 분자구조

- CO₂ indicator 물질 선정 이유

- ① Bromothymol blue 산,염기 지시약은 산성(노랑), 중성(초록), 염기성(파랑)으로 지시 범위가 넓음
- ② Phenolphthalein은 염기성 환경일 때 붉은색을 띄고 중성으로 갈수록 색이 연해지며 중성이 되면 무색을 띰
- ③ 때문에 Bromothymol blue와 Phenolphthalein을 함께 사용할 시 염기에서 보라색을 나타내며 중성으로 갈수록 적녹색을 띄며 중성에서 녹색을 나타냄
- ④ 따라서, Bromothymol blue만 사용하는 것 보다 pH에 따라 색변화가 다양화 되어 시각적 인지가 쉬워질 것으로 예상됨
- ⑤ Bromothymol blue는 변색범위가 넓으므로 CO₂ gas 에 민감하게 반응함
- ⑥ 또한 Tetrabutylammonium chloride는 Phase transfer catalyst로서 bromo- thymol blue와 ion pairing을 통해 H⁺이온과의 반응을 용이하게 함

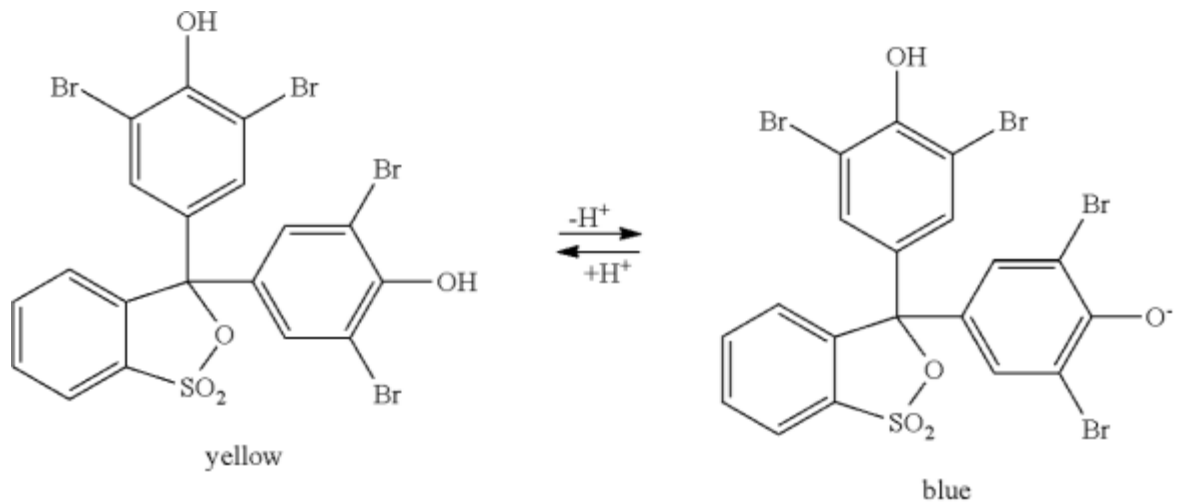


그림. Bromothymol blue의 H⁺에 따른 색변화 메커니즘

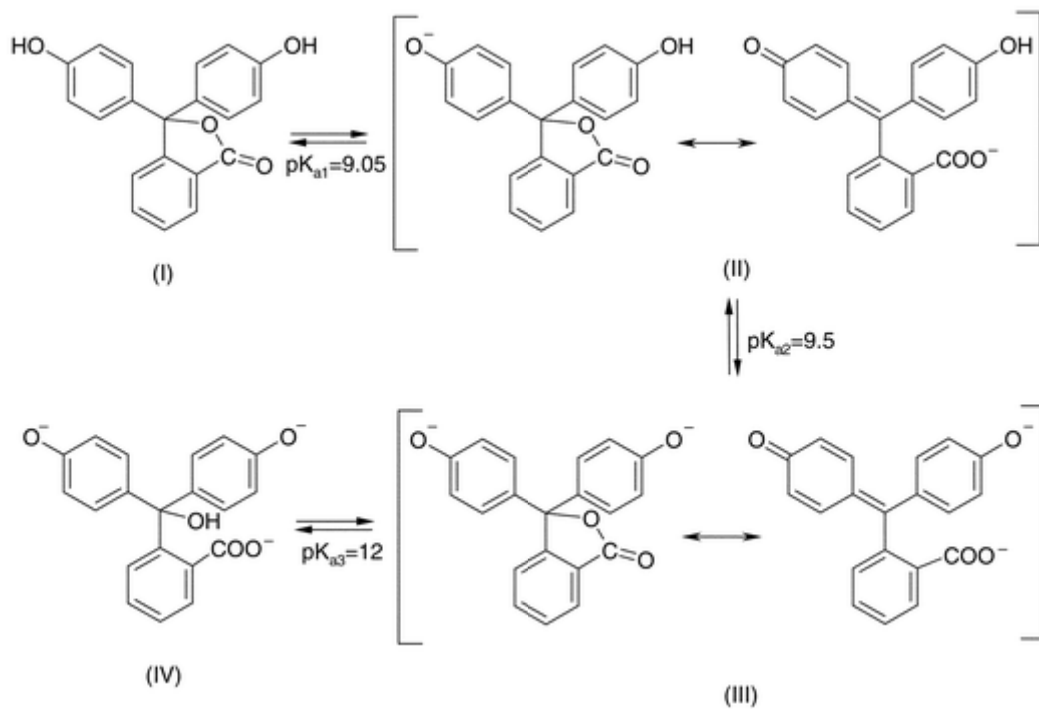


그림. Phenolphthalein 분자 구조 및 pH에 따른 색변화 메커니즘

- BTB⁻/TBA⁺ ion pair Material (CO₂ 표시 물질) 제조 방법

- ① Bromothymol blue sodium salt 500mg을 D.I. water 100ml 에 용해
- ② Tetrabutylammonium chloride 1440mg을 D.I water 50ml 에 용해
- ③ Bromothymol blue 용액을 Tetrabutylammonium chloride용액에 dropwise하여 ion pair를 형성
- ④ Ion pair가 형성된 용액에 Dichloromethan을 첨가하여 ion pair를 추출
- ⑤ 추출된 용액을 2차례에 걸쳐 D.I. water로 세척
- ⑥ Rotary evaporator를 사용하여 세척된 용액을 농축

⑦ 농축된 용액을 Dry oven에서 약 24시간 건조 시킨다.

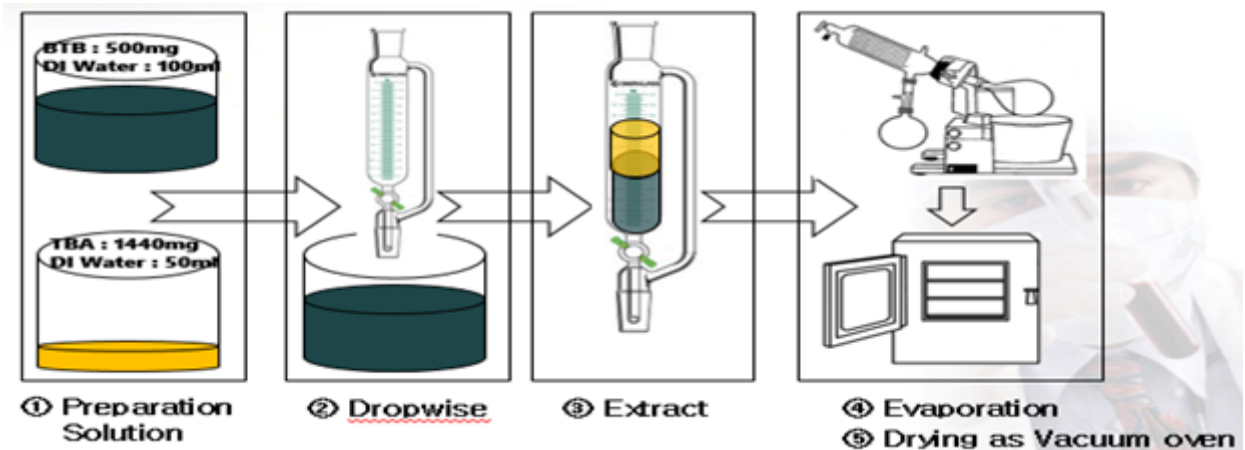


그림. CO₂ indicator 물질 제조 방법 모식도

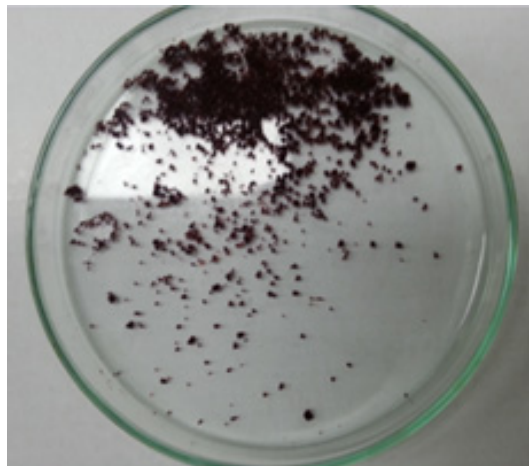


그림. 제조된 CO₂ indicator 물질

■ 후보 물질의 실험실 규모의 코팅 재료 제조

- CO₂ indicator 물질을 사용한 코팅 재료 제조

- ① Chloroform 90g에 Polystyrene 10g을 녹여 10wt% polystyrene 용액을 제조
- ② 10wt% Polystyrene 2ml에 CO₂ indicator 물질인 BTB⁻/TBA⁺ powder를 2mg, 5mg, 8mg 넣은 후 10분간 stirrer
- ③ BTB⁻/TBA⁺ powder 와 10wt% Polystyrene가 혼합된 용액에 Polyethylene-imene 0.1ml, 0.2ml, 0.3ml를 넣고 10분간 stirrer (acid 상태의 용액에서 Base 상태의 용액으로 pH변화를 주기 위함)
- ④ Doctor blade를 이용하여, slide glass에 30µm 두께로 film을 코팅











그림. PEI 부가 전과 후의 $\text{BTB}^-/\text{TBA}^+$ PS 수지

- 유리 또는 플라스틱 필름에 제조된 코팅 용액 도포 후 이산화탄소 농도, 온도 및 시간에 따른 표시물질의 색변화 관찰
- CO_2 indicator 코팅 용액 제조



그림. $\text{BTB}^-/\text{TBA}^+$ 함량에 따른 PS 용액의 색상

표. BTB⁻/TBA⁺와 PEI의 함량에 따른 PS 용액의 색상

	PEI 100 μ l	PEI 50 μ l	PEI 10 μ l
BTB ⁻ /TBA ⁺ 10mg			
BTB ⁻ /TBA ⁺ 25mg			
BTB ⁻ /TBA ⁺ 40mg			

- 유리에 코팅된 CO₂ indicator의 CO₂ 접촉 시간에 따른 색변화

① Spectroeye 측색기를 이용하여 L*a*b 표색계 값을 측정

㉠ L*a*b 표색계에서는 명도를 L*, 색상과 채도를 나타내는 a*b*로 나타냄

㉡ a*는 적색 방향, -a*는 녹색방향, b*는 황색방향, -b*는 청색 방향을 나타냄

㉢ L*a*b*의 수치가 커짐에 따라 선명한 색이 되고 중심이 됨에 따라 흐릿한 색을 띠



그림. Spectroeye 측색기 image

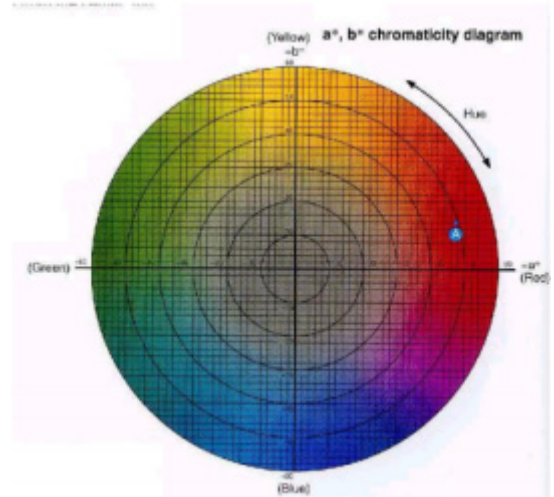
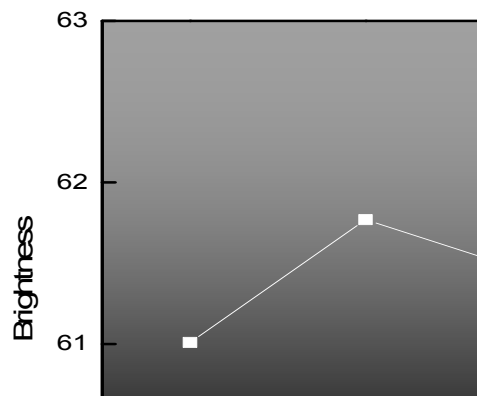
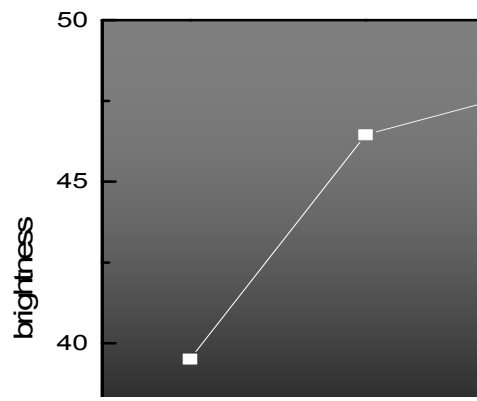
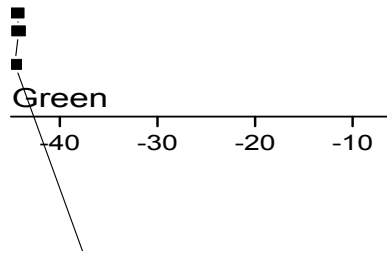
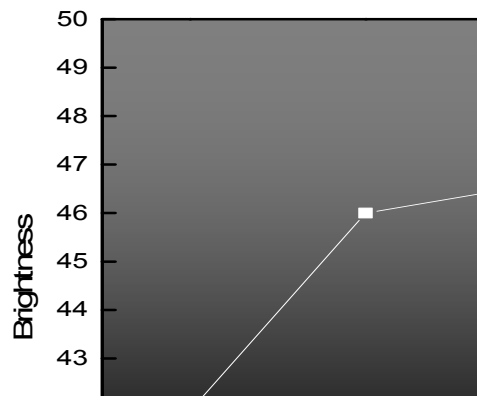
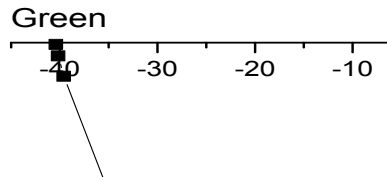
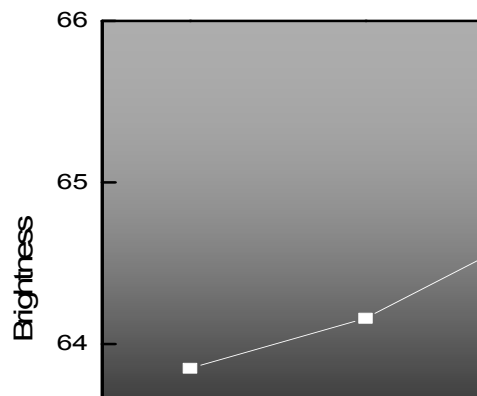
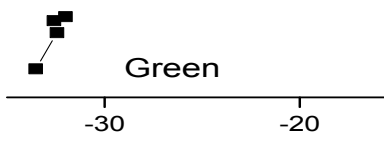
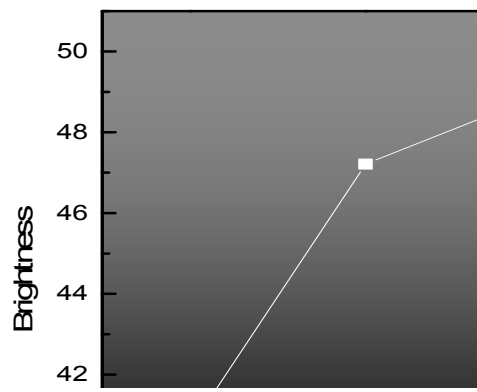
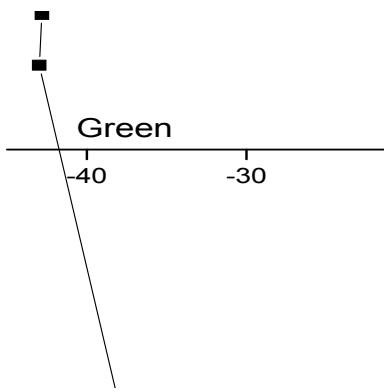
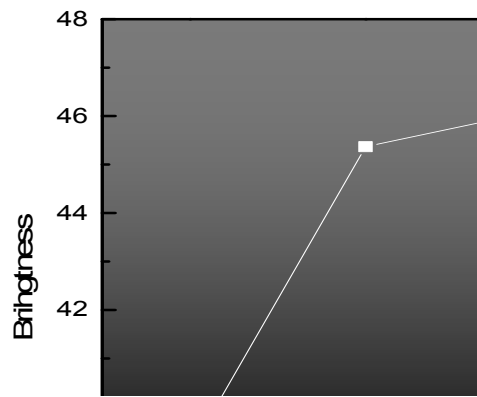
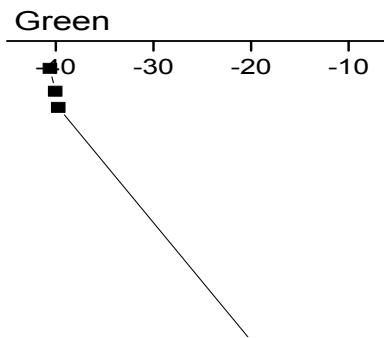


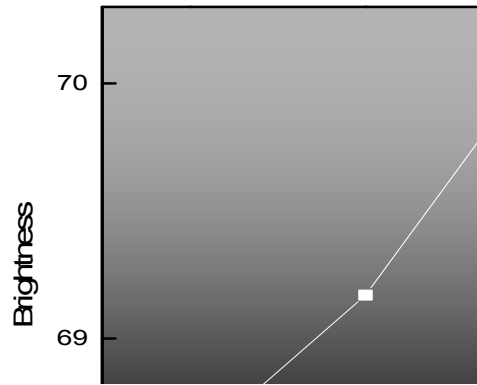
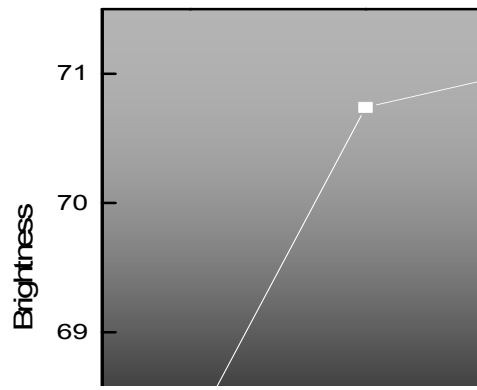
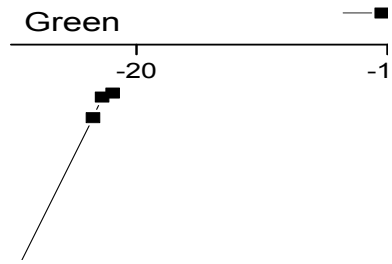
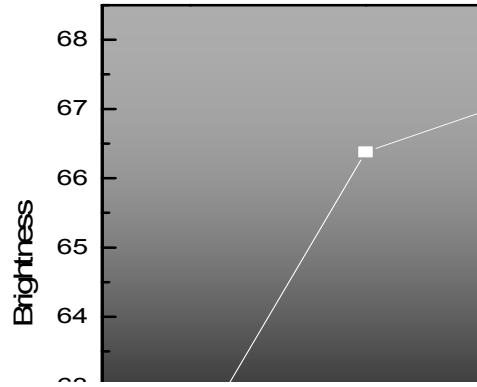
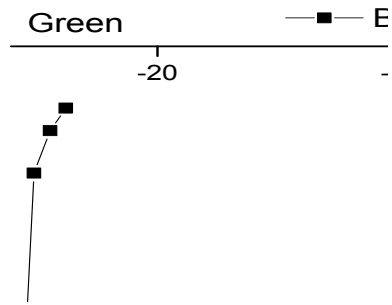
그림. L*a*b* 표색계 색공간 이미지화

- 유리에 코팅된 CO₂ indicator film 표색 측정
- CO₂ 가스 0.2 Mpa, 2 L/min의 유량으로 페트리디시 내에 있는 indicator에 흘려주며 색변화 관찰

재료	시간 (min)	L	a	b	재료	시간 (min)	L	a	b
B40/P1	0	41.92	-32.3	-22.53	B25/P0.1	0	63.85	-33.53	31.17
	1	46	-39.59	-3.48		1	64.16	-32.44	32.66
	2	46.61	-40.17	-1.39		2	64.72	-32.6	33.16
	4	47.08	-40.41	-0.2		4	64.47	-32.01	33.32
B40/P0.5	0	39.51	-36.31	-17.72	B10/P1	0	62.08	-25.48	-27.47
	1	46.45	-44.61	5.37		1	66.38	-25.06	-10.46
	2	47.91	-44.23	8.82		2	67.25	-24.4	-6.96
	4	47.89	-44.37	10.67		4	67.75	-23.75	-5.1
B40/P0.1	0	61.01	-31.09	40.74	B10/P0.5	0	68.19	-24.78	-13.99
	1	61.77	-30.45	50.07		1	70.74	-21.73	-4.52
	2	61.42	-30.45	49.76		2	71.05	-21.37	-3.25
	4	61.96	-30.12	50.38		4	71.18	-20.95	-2.99
B25/P1	0	39.08	-14.78	-44.73	B10/P0.1	0	68.57	-28.04	2.58
	1	45.37	-39.76	-8.22		1	69.17	-27.33	5.53
	2	46.13	-40.06	-6.23		2	70.11	-27.29	6.94
	4	46.86	-40.6	-3.39		4	69.8	-27.05	7.72
B25/P0.5	0	40.66	-37.92	-18.69					
	1	47.21	-42.99	6.09					
	2	48.94	-42.81	9.75					
	4	49.46	-42.07	11.6					







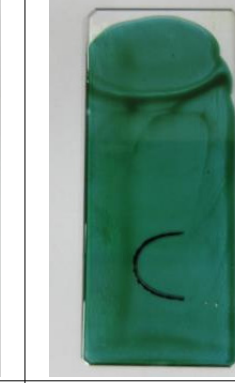



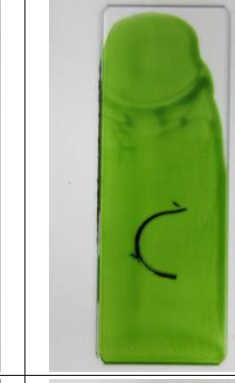
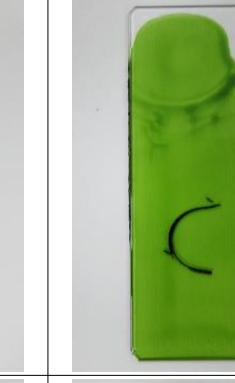








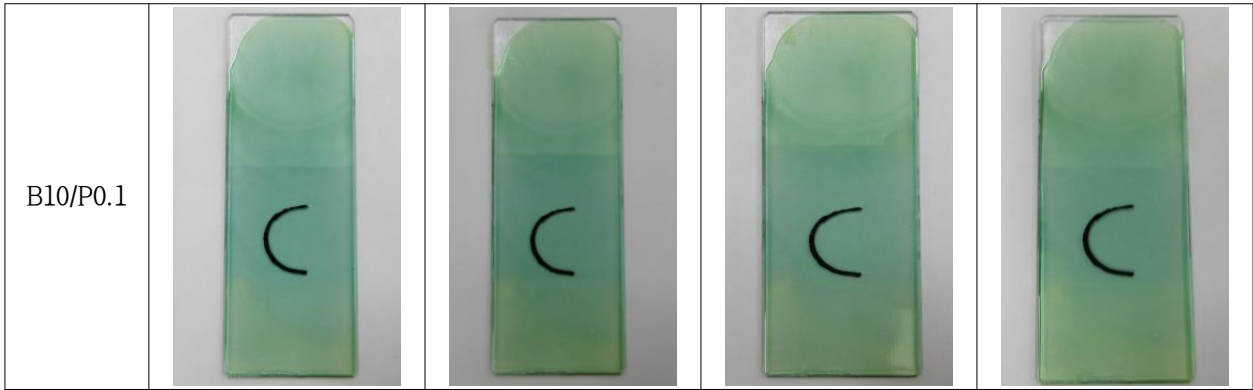


- 색차표 분석 결과 BTB-/TBA+ ion pair는 40 mg, PEI는 1 ml 포함된 물질이 가장 효율적으로 나타남

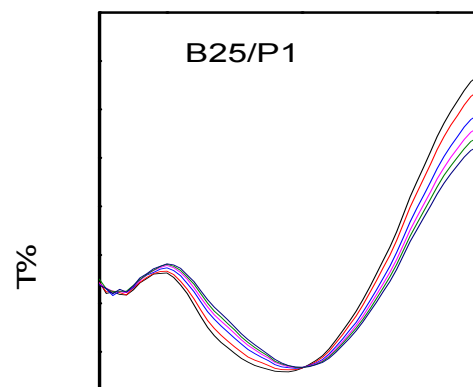
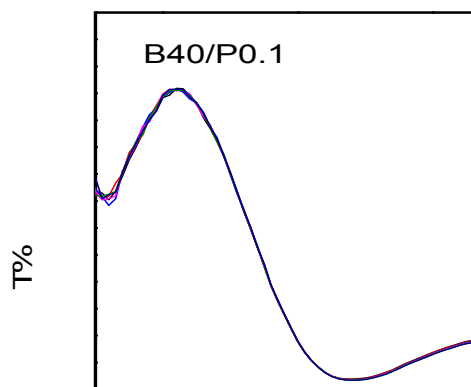
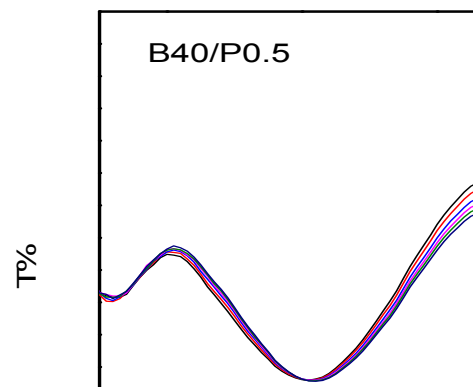
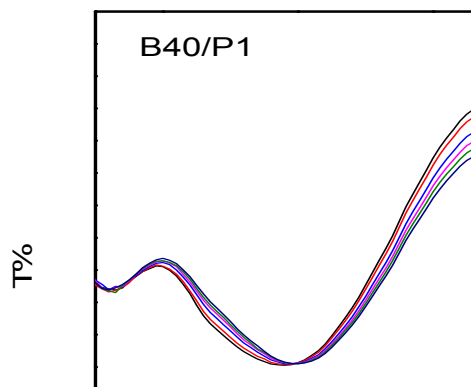
- 재료와 시간에 따른 색변화 사진

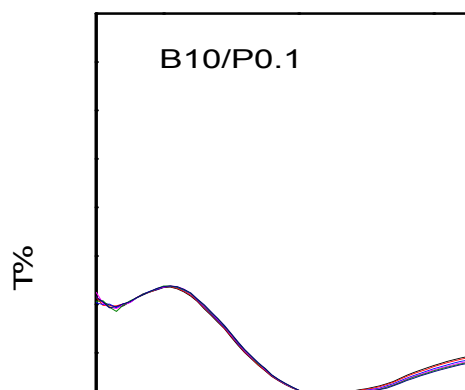
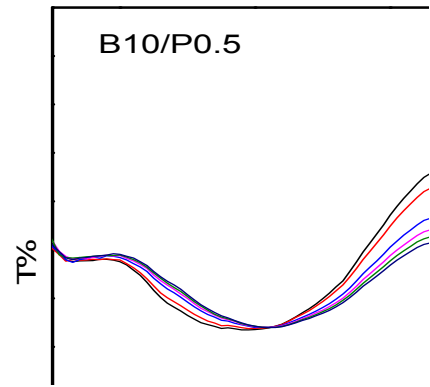
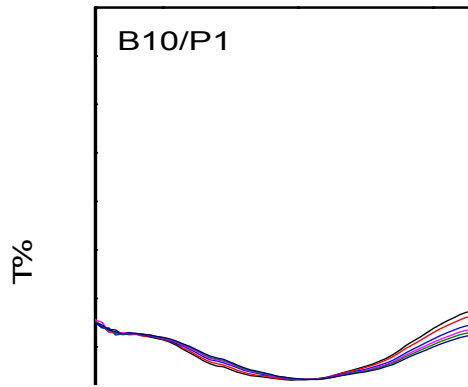
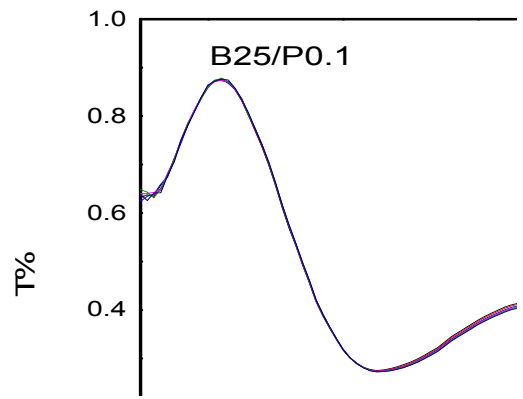
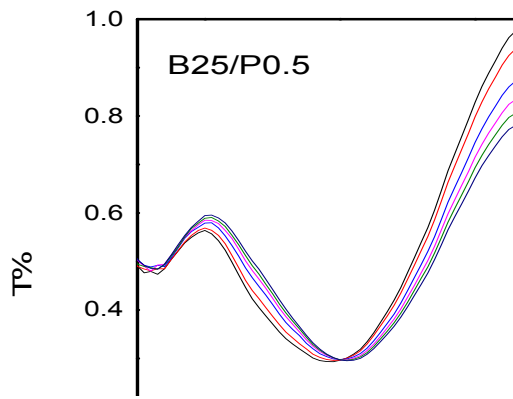
재료	시간 (min)			
	0	1	2	4
B40/P1				
B40/P0.5				
B40/P0.1				
B25/P1				

B25/P0.5				
B25/P0.1				
B10/P1				
B10/P0.5				



- 이산화탄소 농도 변화에 따라 일어나는 색변화를 UV-visible spectrometer를 통하여 측정하고, 연속적인 색변화가 일어나는지 여부 관찰
- 표시물질의 UV-visible spectrum에서 이산화탄소 농도 변화에 따라 투과 흡광 파장의 변화 분석




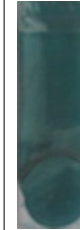


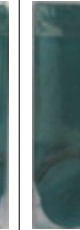







































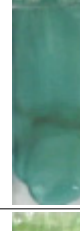
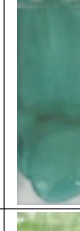
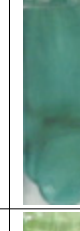



































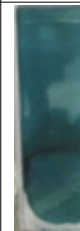

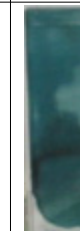
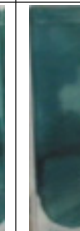
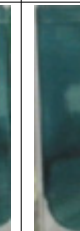
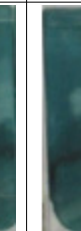


















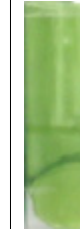
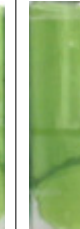


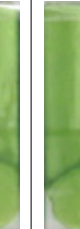













- 시간에 따른 UV-visible spectrometer 측정 결과 B40/P1이 가장 큰 변화를 나타냄


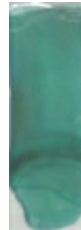





















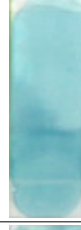


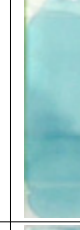

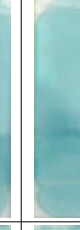

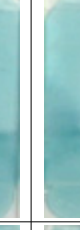



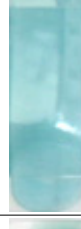
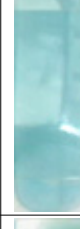



















○ pH는 3~10의 넓은 범위에서, 이산화탄소 농도는 10%에서 인디케이팅이 가능한 표시물질을 개발



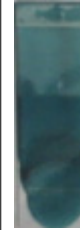
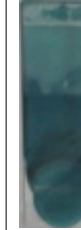
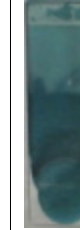
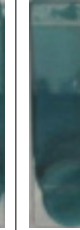
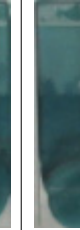
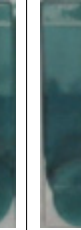
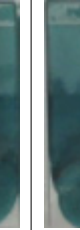

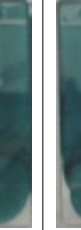
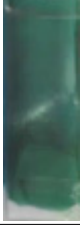

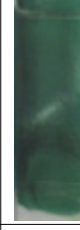
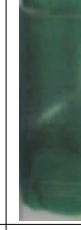
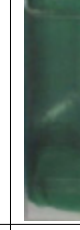
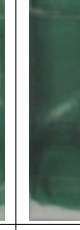
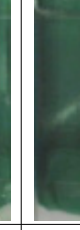




- 재료별 온도와 시간에 따른 색변화 사진





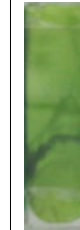







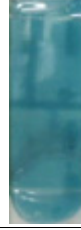

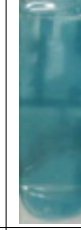
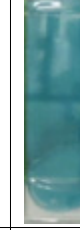

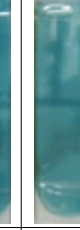






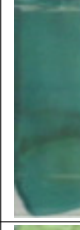
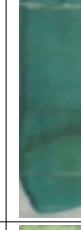
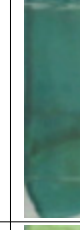


















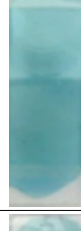







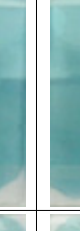







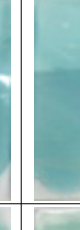


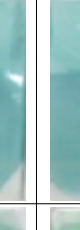



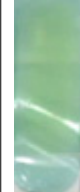








재료	5℃ / 시간 (min)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
B40/P1											
B40/P0.5											
B40/P0.1											
B25/P1											
B25/P0.5											
B25/P0.1											
B10/P1											


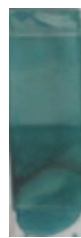
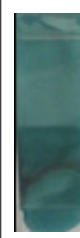
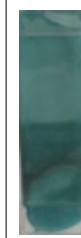
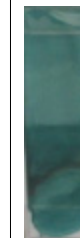
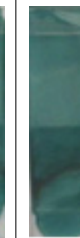
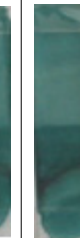

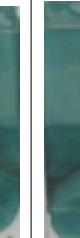


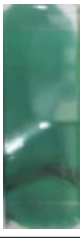

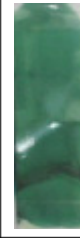
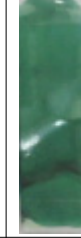
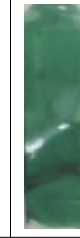


















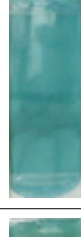


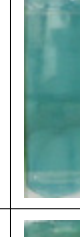
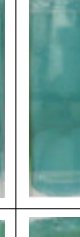


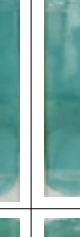
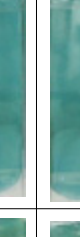






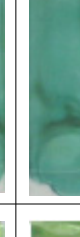

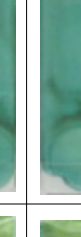


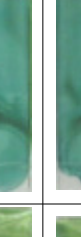






















											
B10/P0.5											
B10/P0.1											





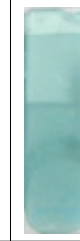











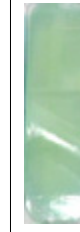







재료	10°C / 시간 (min)											
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	
B40/P1												
B40/P0.5												
B40/P0.1												
B25/P1												
B25/P0.5												

											
B25/P0.1											
B10/P1											
B10/P0.5											
B10/P0.1											

재료	15°C / 시간 (min)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
B40/P1											
B40/P0.5											
B40/P0.1											

											
B25/P1											
B25/P0.5											
B25/P0.1											
B10/P1											
B10/P0.5											
B10/P0.1											

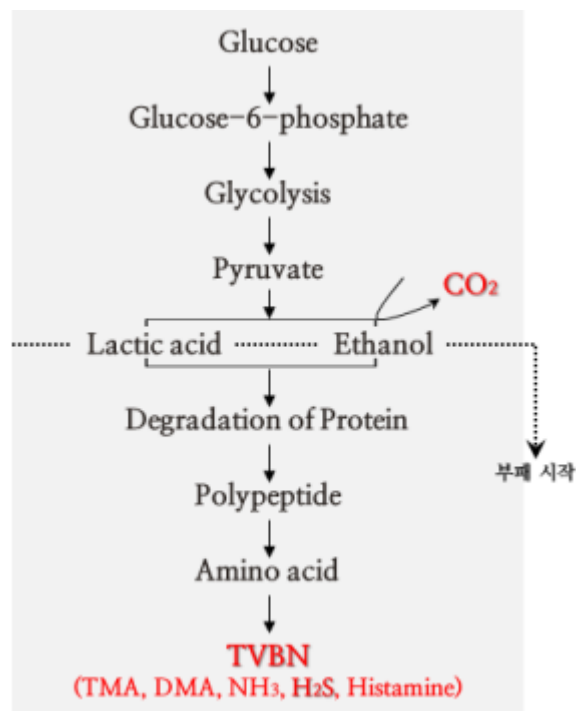
재료	20℃ / 시간 (min)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
B40/P1											
B40/P0.5											
B40/P0.1											
B25/P1											
B25/P0.5											
B25/P0.1											
B10/P1											
B10/P0.5											

												
B10/P0.1												

○ 지표물질에 따른 식품군 분류 및 DB화

■ 대상 식품군 선정: (1) 육류, (2) 어류, (3) 유제품, (4) 발효식품

(1) 육류 품질 변화의 일반적 특성



(부패 메커니즘)

- 살아있는 생체조직은 미생물에 대한 저항이 강하며, 세포 내의 효소는 합성과 분해를 지속적으로 조절하나 도살 이후부터는 세균에 대한 저항성이 떨어지며, 효소의 작용 메커니즘도 무너지기 때문에 육류의 품질 변화는 도살한 순간부터 시작됨.
- 육류의 사후변화는 사후경직→자가소화→부패의 방향으로 진행됨.

① 사후경직

① 근육의 글리코젠이 분해되어 당 분해가 진행, 젖산이 발생하여 젖산에 의해 산성

이 증가하며 근육섬유는 흡수성이 증가하고 이에 따라 팽화가 진행, 긴장되어 경직현상이 일어남.

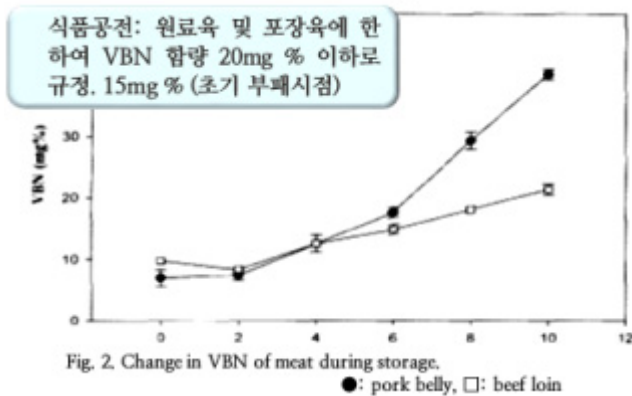
② 자가소화

㉠ 액토마이오신의 해리와 효소에 의한 단백질의 가수분해에 의해 굳어졌던 것이 연화되기 시작하며 단백질은 가용성 단백질로 분해, 펩티드, 아미노산 등으로 분해됨. 이 시기에는 고기가 연한 동시에 풍미가 향상됨. 숙성의 단계.

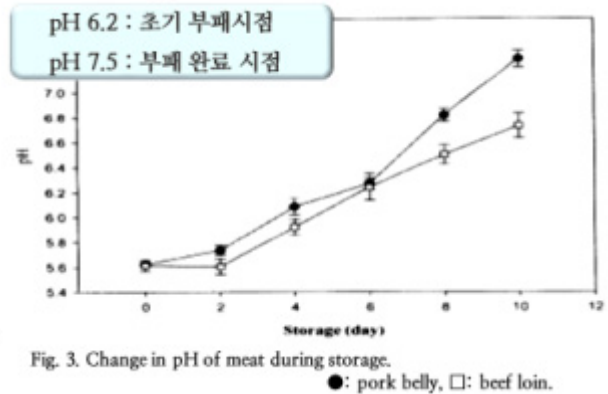
③ 부패

㉠ 자가소화가 지나치게 진행되면 고기의 독특한 신선취는 없어지며 대신 부패취가 발생함. 숙성의 초기에는 주로 효소에 의한 자가소화작용이나 이 후에는 세균에 의한 부패작용이 진행되며 산성 물질은 감소, 염기성 물질은 증가하게 됨. 휘발성 염기성물질에는 암모니아, 트리메틸아민, 피리딘, piperidine 등이 있으며 휘발성 산성물질은 formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, caprylic acid, capric acid 등이 있음. 부패의 최종산물에는 아민류, 카르보닐류, 암모니아, 피페리딘, 탄산가스, 황화수소, 인돌, 메탄 등이 존재함.

- VBN 측정



- 표면 pH 측정



- 따라서, 도살 전 pH 7.0~7.4 상태에서 도살 후 사후 경직이 시작됨에 따라 pH 6.3~6.5, 그리고 최고 경직에서는 pH 5.4에 이르며 이는 글리코젠의 분해로 젖산이 생성되고, 인산 크레아틴 ATP의 분해로 인산과 ATP의 생성 때문임.
- 이 후, 글리코젠과 인산크레아틴 ATP의 분해가 끝나고 더 이상 분해가 이루어지지 않을 때 산성 물질이 감소하고 염기성 물질이 증가하게 될 때 이를 육류의 부패 시작이라 함.
- pH 6.2 이상 : 부패 초기 시점, pH 7.5 : 부패 후기 시점이라 판단함.
- 인디케이터에 활용 가능한 육류 부패의 표시물질에는 pH, TVBN (VBN), CO₂, H₂S 가 있음.

6) 신희영, 구경주, 박상규, 송경빈, 신선도표시계를 이용한 쇠고기 및 돼지고기의 저장 중 신선도 측정 및 품질 변화, 제38권 제 3호, 2006.6, pages 325-330

(2) 어류 품질 변화의 일반적 특성

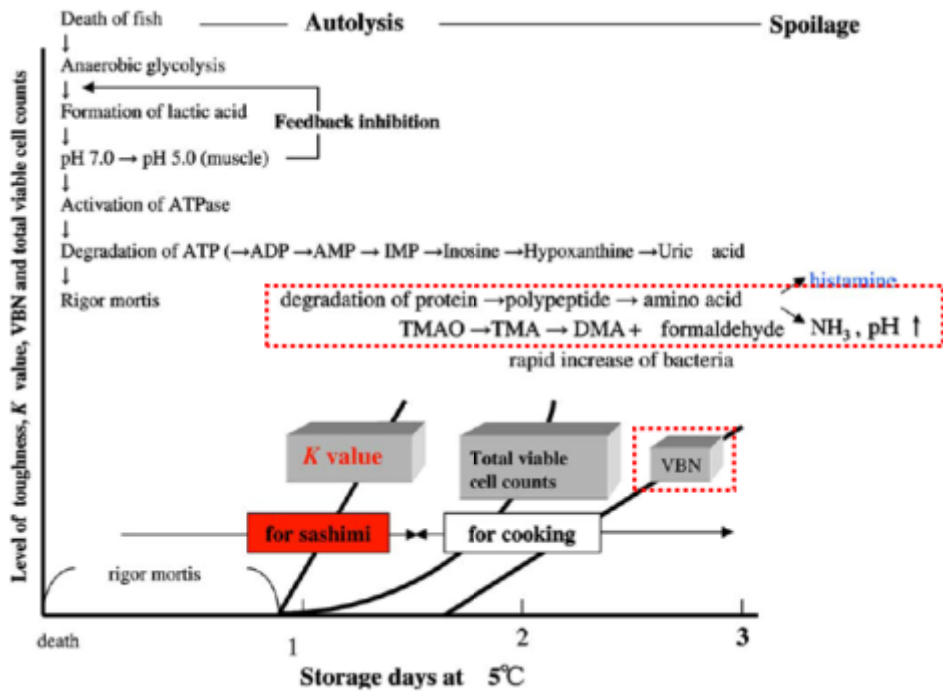


그림. 부패 메커니즘

- 어류는 수분이 많고 조직이 연하며 미생물이 부착하기 쉬운 특징을 지니기 때문에 부패하기 쉬운 식품으로 구분됨.
- 사후경직, 자가소화(숙성) 단계를 거쳐 부패가 진행되며 과도한 숙성에 의해 부패가 진행될 뿐만 아니라 피부, 아가미 등의 어류에 부착되어 있는 세균에 의해서도 부패가 시작됨.

① 사후경직

- ㉠ 육류와 비슷하게 어류의 근육 내 존재하는 글리코겐의 분해로 당분해가 진행되면서 젖산이 생성됨. 산성 pH에 의해 근육섬유는 흡수성이 증가하고 이에 따라 팽화가 진행, 긴장되어 경직현상이 일어남. 하지만 어류의 근육섬유는 육류보다 연하기 때문에 사후경직, 자가분해 시간이 짧음. pH는 7.0에서 5.0으로 감소함.

② 자가소화

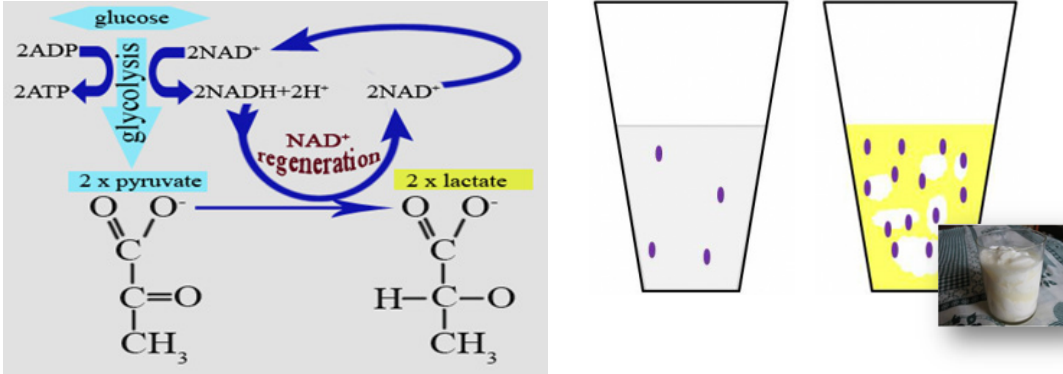
- ㉠ 어류에 존재하는 효소작용에 의해 자가소화가 일어나며 단백질은 펩티드, 아미노산 등으로 분해됨. 자가소화에 의해 생성된 단백질 분해물들에 의해 어류의 pH는 중성으로 증가. 이는 세균이 번식하기에 좋은 환경을 조성.

③ 부패

- ㉠ 어류의 과도한 숙성으로 인해 부패가 시작되며 또한 어류에 부착되어 있는 미생물들에 의해 아미노산 등이 분해되어 아민류, 암모니아, 지방산 뿐만 아니라 유독성 아민류인 히스타민이 생성. 또한 트리메틸아민(TMA)가 생성되어 비린내가 나기 시작함.

- 인디케이터에 활용 가능한 육류 부패의 표시물질에는 어류 부패의 표시물질으로는 pH, TVBN (VBN) 가 있음.

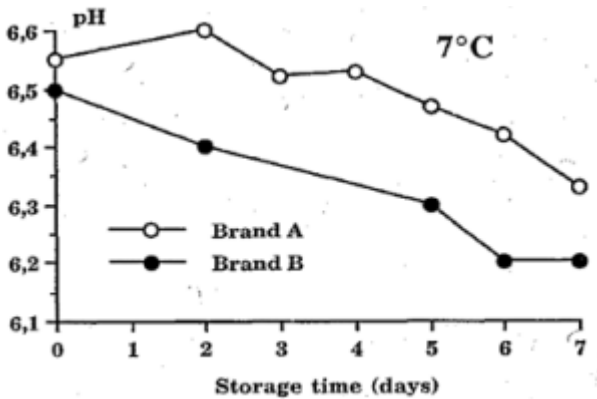
(3) 유제품 품질 변화의 일반적 특성



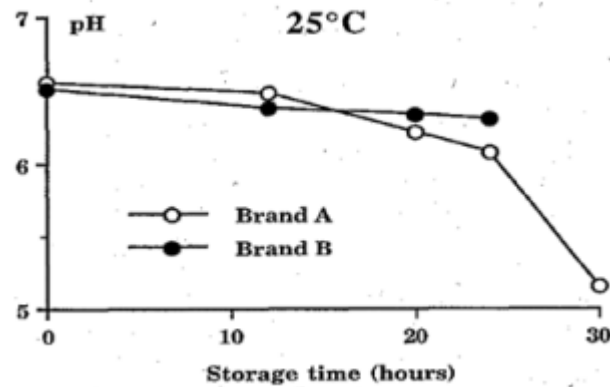
부패 메커니즘

- 유제품의 오염균으로 대장균속이나 연쇄상구균 등의 젖당 분해능이 있는 세균류 (Lactic acid bacteria 등)에 의해 젖산 또는 아세트산이 작용하여 우유의 주요 단백질인 카제인을 산 응고시킴.
- 또한, 중성지방(TG) 등을 가수분해하여 glycerol을 형성, alkyl acid를 형성하며 단백질을 분해하여 펩티드, 아미노산 등을 생성함. 분해되면서 CO2를 같이 발생함.
- 유제품 부패의 부산물에 의해 pH는 감소하며, pH 6.0 이하일 때 부패의 시작점이 됨

- 7 °C 저장된 우유의 pH 변화



- 25 °C 저장된 우유의 pH 변화

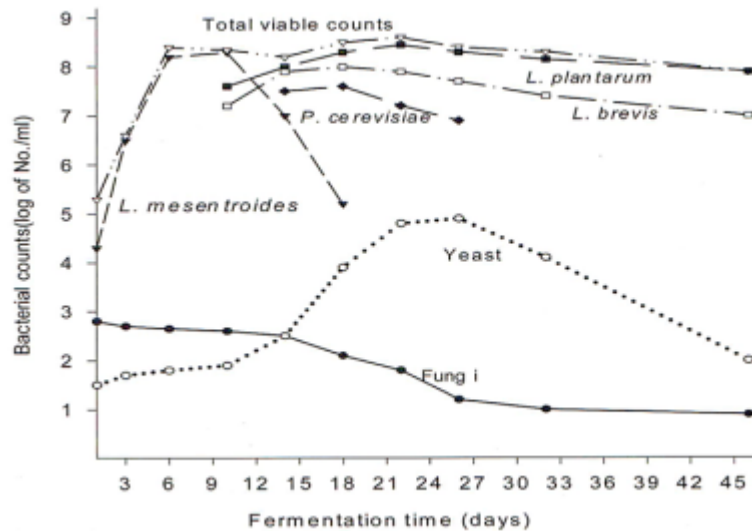


- 신선한 우유의 pH는 6.6~6.8 정도이며 젖당 분해물에 의해 생성된 산 생성물은 pH를 낮추나 단백질 분해물의 완충작용에 의해 항상 비례하는 것은 아님. 또한 CO2 발생에 의해서도 pH가 감소함.
- 유제품 부패의 표시물질 : pH

7) M. ZAHAR, S.R. TATINI, A.HAMAMA, S.FOISSHI, Effect of storage temperature on the keeping quality of commercially pasteurized milk, Actes Inst. Agron. Veto (Maroc) 1996, Volume 1, pages 5 - 10

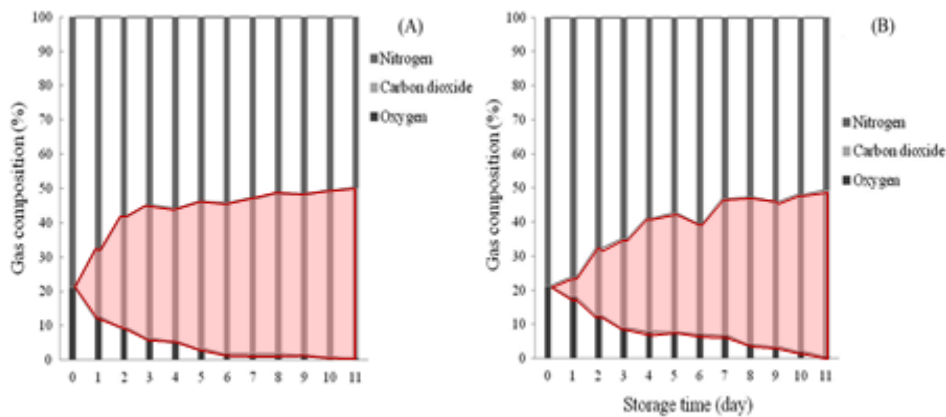
(4) 발효식품 품질 변화의 일반적 특성

- 저장 중 발효 미생물에 의해 품질변화가 진행됨
- 품질변화에 관여하는 초기 우점종 : *Leuconostoc mesenteroides*, 김치의 주 발효균으로 젖산, CO₂를 생성하여 김치의 pH를 낮춤
- 후기 우점종 : *Lacobacillus* spp., 김치를 시게 만드는 주 원인균



(품질변화 메커니즘)

- 김치 발효시 품질변화와 관련된 미생물 변화⁸⁾
- 25 °C, 15 °C 저장시 김치 내 가스조성 변화⁹⁾



- 발효식품 품질변화의 표시물질 : pH, CO₂

○ 지표물질에 따른 식품군 분류 및 탐색방법 DB화

■ 지표물질에 따른 식품군 분류 및 DB화

- pH 를 표시물질로 갖는 식품군 : 육류, 어류, 유제품, 발효식품
- CO₂ 를 표시물질로 갖는 식품군 : 육류, 발효식품

8) 박현진 외 6명, 식품저장학, 고려대학교 출판부, 2012, pages 107-113

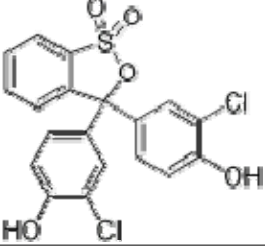
9) X Meng, K Lee, TY Kang, S Ko , An irreversible ripeness indicator to monitor the CO₂ concentration in the headspace of packaged kimchi during storage, Food Science and Biotechnology, 2015.2, Volume 24, Issue 1, pages 91-97

- TVBN (VBN) 를 표시물질로 갖는 식품군 : 육류, 어류
- H₂S 를 표시물질로 갖는 식품군 : 육류

■ 지표물질을 탐색하는 방법

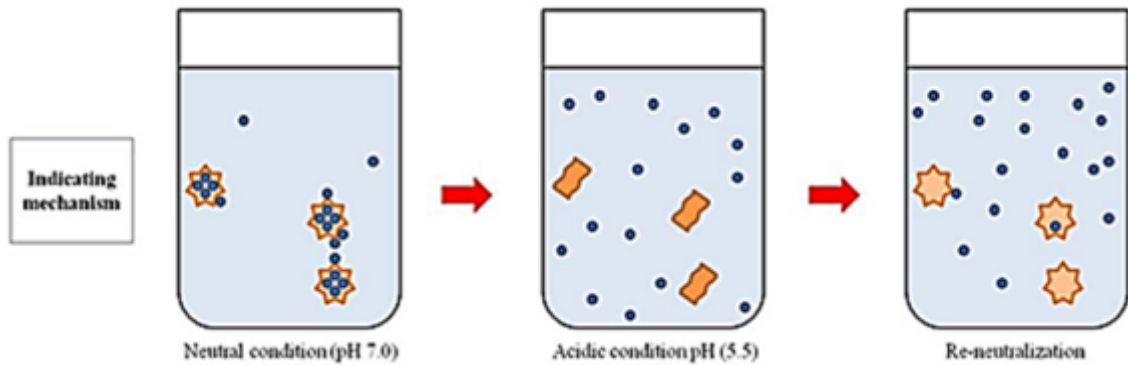
- pH dye의 색 변화를 이용한 방법

pH dye	구조식	색 변화 범위
Bromophenol Blue		<p>pH 4 pH 6 pH 8 pH 10</p> <p>Bromophenol Blue</p>
Congo Red		<p>Congo Red</p>
Methyl Orange		<p>Methyl Orange</p>
Bromocresol Green		<p>• Bromophenol Blue : yellow(pH 3.0) → blue (pH 4.6)</p> <p>• Congo Red : blue(<pH 3.0) → red (>pH 5.2)</p> <p>• Methyl Orange : red(<pH 3.1) → yellow (>pH 4.4)</p>
Methyl Red		<p>• Bromocresol Green : yellow(<pH 3.8) → blue(>pH 5.4)</p> <p>• Methyl Red : red(<pH 4.4) → yellow(>pH 6.2)</p>
Bromocresol Purple		<p>• Bromocresol Purple : yellow(<pH 5.2) → purple(>pH 6.8)</p> <p>• Chlorophenol Red : yellow(<pH 4.8) → red(>pH 6.7)</p>

Chlorophenol Red		
---------------------	---	--

- 고분자 물질의 특성 변화를 이용한 방법

Ex) Chitosan, whey protein

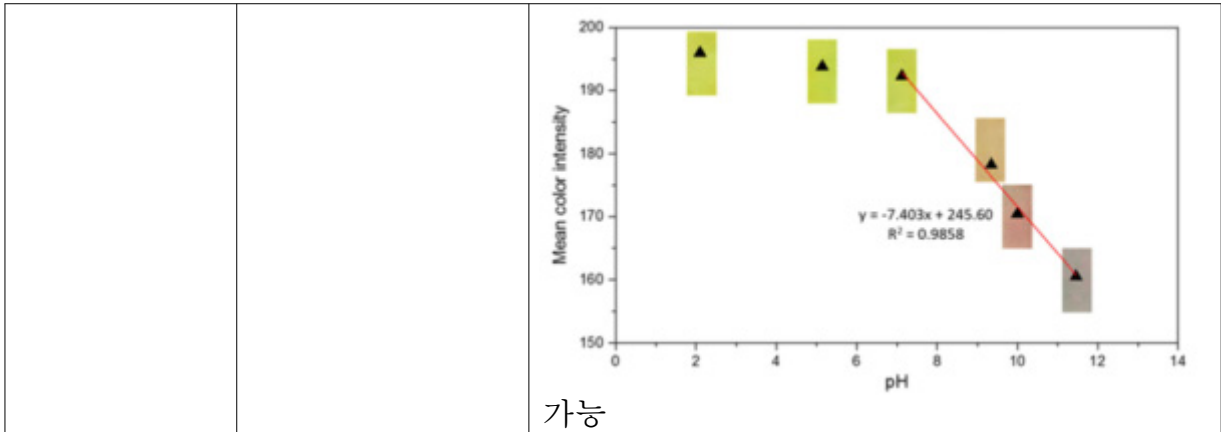


① Chitosan의 pH 5.0에서는 액체 상태를 유지하지만 pH 7.0에서는 겔을 형성하는 특성을 이용하여 indicator 제조

② Whey protein

■ 지표물질에 따른 탐색방법

지표물질	탐색방법	예시
pH	pH dye의 색 변화를 이용	<p>예시</p> <ul style="list-style-type: none"> • 표시물질: 천연색소인 curcumin dye 이용 • 탐색방법 <ul style="list-style-type: none"> - Cellophane strip을 준비하여 curcumin 용액에 24시간 침지 - 24시간 뒤에 strip을 꺼내서 증류수로 세척 후 상온에 건조하여 사용 - pH 6.88 → pH 11 범위의 색 변화를 통해 pH 변화를 판단 • 결과 <ul style="list-style-type: none"> 식품에 부착하여 식품의 품질 변화 진행과 동시에 pH도 변하기 때¹⁰문에 이를 탐지 → strip의 색 변화를 통해 품질 변화 판단

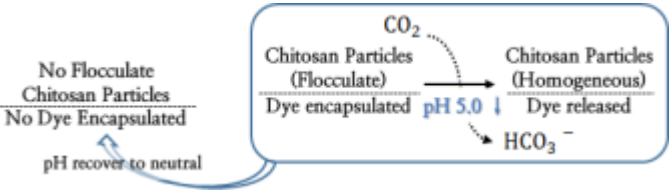


가능

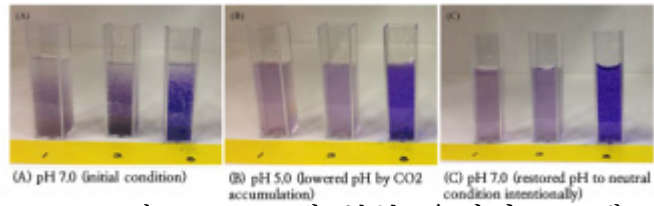
CO₂

고분자 물질의 특성을 이용

11) ● 표시물질 : Chiosan, brilliant blue (BB)
 ● 탐색방법 및 원리
 - pH 7.0에서 멍치는 성질을 가진 Chitosan 을 이용하여 BB dye를 넣고 pH 7.0에서 겔의 chitosan 용액 제조
 - pH 5.0으로 감소할 때 겔은 용액상태가 되며 멍쳐진 BB dye는 골고루 분산하게 됨
 - 다시 pH를 높여도 분산된 BB 용액은 멍쳐지지 않게 되며 chitosan-BB 용액은 주변의 CO₂를 용해시켜 pH 변화하여 이는 겔의 sol-gel의 변화를 통해 파악가능



● 결과

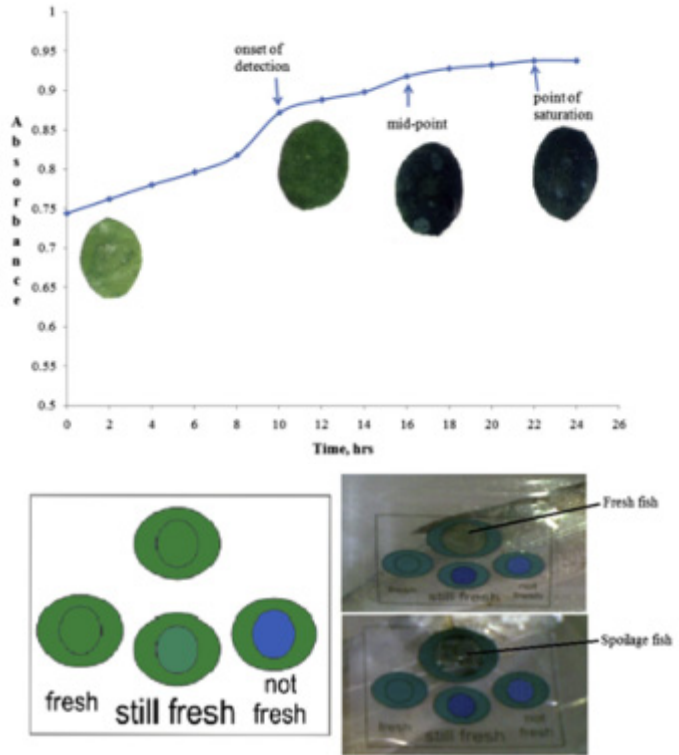


- pH 7.0의 chitosan에 부분 응집된 BB 색소 용액은 pH 5.0이하에서는 응집이 풀리며 다시 pH가 증가하여도 원래 상태로 돌아가지 않음. 이는 비가역적 CO₂ 인디케이터로 활용가능.

pH dye의 색 변화를 이용

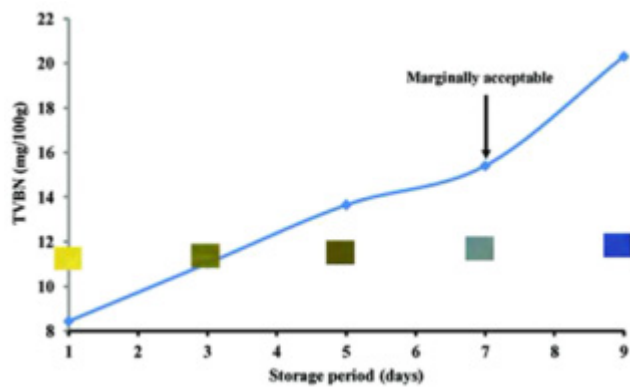
● 표시물질 : 천연색소인 curcumin dye 이용
 ● 탐색방법

		<ul style="list-style-type: none"> - Cellophane strip을 준비하여 curcumin 용액에 24시간 침지 - 24시간 뒤에 strip을 꺼내서 증류수로 세척 후 상온에 건조하여 사용 - pH 6.88 → pH 11 범위의 색 변화를 통해 pH 변화를 판단 • 결과  <ul style="list-style-type: none"> - CO₂ 의 가스조성을 달리한 환경에 노출시킨 경우 CO₂ 농도에 따라 strip의 색은 달라짐 → 이를 이용하여 CO₂ 조성변화 판단
<p>TVBN (VBN)</p>	<p>고분자 물질의 특성을 이용</p>	<p>12) • 표시물질 : polyaniline (PANI, matrix & indicator dye itself)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 탐색방법 - PANI film을 TVBN 센서로 사용 - 생선의 부패에 의해 생성된 TVBN이 생선의 수분과 만나 NH_4^+ 를 생성 - PANI film이 반응하여 녹색에서 푸른색으로 변함 • 결과 - 어류에 부착한 후 12시간 이내의 색변화를 관찰한 결과, 부패에 이르러서는 필름의 색이 푸른색으로 변화함 → 이와 같은 방법을 통해 VBN의 변화를 탐색가능

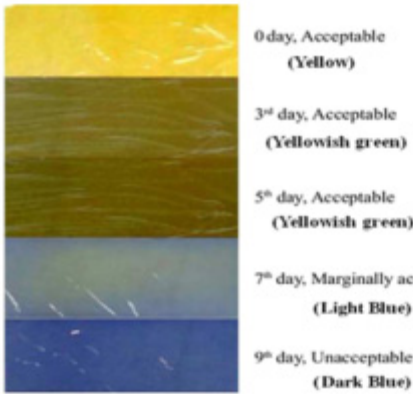


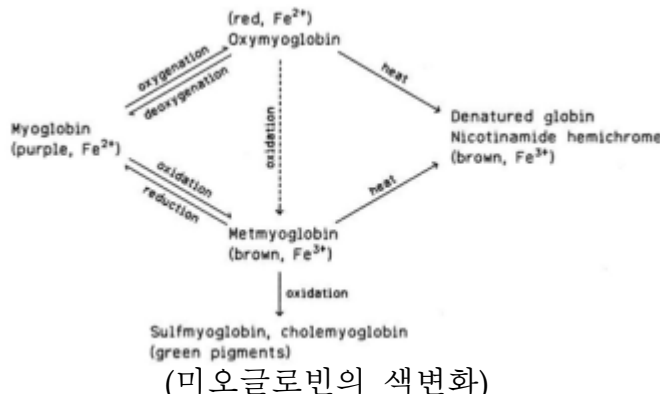

13) pH dye의 색 변화를 이용

- 표시물질 : Bromohymol blue, phenol red 이용
- 탐색방법
 - Filer paper strip을 pH dye carrier로 이용
 - TVBN에 민감한 pH dye인 bromothymol blue와 phenol red를 이용하여 filer paper strip에 고정
 - 만들어진 pH indicator는 구멍을 낸 LDPE 필름으로 감싼 후 ready-to-used indicator 준비하여 pH indicator로사 사용
- 결과



- indicator film을 식품에 부착한 후 저장실

		 <p>0 day, Acceptable (Yellow) 3rd day, Acceptable (Yellowish green) 5th day, Acceptable (Yellowish green) 7th day, Marginally acceptable (Light Blue) 9th day, Unacceptable (Dark Blue)</p> <p>힘을 하였을 때 식품의 품질변화와 동시에 pH 가 변하면서 이에 대해 indicator의 색이 함께 변화. → 이를 이용하여 식품의 pH 변화 탐색</p>
--	--	--

H ₂ S	pH dye의 색 변화를 이용	<p>14) ● 표시물질 : myoglobin</p>  <p>(미오글로빈의 색변화)</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 탐색방법 <ul style="list-style-type: none"> - myoglobin 용액을 agarose gel에 주입 - LDPE 필름 sachet에 넣고 heat-sealing - indicator sensitivity 향상을 위해 LDPE의 한쪽면은 PVC, PE로 sealing - 0.5 mg - 2 mg 범위의 H₂S 관찰 ● 결과  <ul style="list-style-type: none"> - H₂S 함량 변화에 따라 색이 갈색에서 붉은색으로 변화함 →이를 이용하여 H₂S 함량 변화, 식품의 품질 변화 탐색 가능
------------------	------------------	---

- Active & Intelligent Packaging 기술의 일반 동향 자료와 본 연구에서 추진할 기술에 대한 동향 분석
- “Active & Intellegent Packaging 기술 동향 자료 및 분석 연구용역 보고서” **별책1**, 1부
- ISO/TC 122(Packaging)의 “Strategic Business Plan”에서는 Intelligent Packaging 기술과 Active Packaging 기술 개발의 필요성과 향후 전망을 다음과 같이 요약하고 있다.
 - 매년 350억 유로에 해당하는 식품이 유통 중 부패로 인해 버려지고 있고 미국에서는 매년 처방 의약품의 40%가 폐기되고 있음
 - 매우 정교한 위조 기술의 발달로 주류, 식품, 화장품, 의류 등에 대한 위조품 시장이 매년 6,000억 달러에 이르는 것으로 추정되고 있으며, 이에 따라 Active packaging과 Intelligent packaging 기술의 역할이 점점 더 중요해지고 있음
 - Active packaging과 Intelligent packaging 기술 개발을 통해 패키징의 폐기물 저감, 저장수명 연장, 재료비 및 물류비 절감, 내용물의 안전성과 신뢰성 등을 제공 가능
 - Smart Sensor Tag는 현재 생산자와 유통업자, 판매자와 소비자 등 여러 물류 단계에서 사용되고 있고 저렴하고 탄성력이 있는 다기능 Tag와 인쇄전자 Tag는 향후 5년간 급속한 성장이 이루어질 것
 - 나노 기술은 패키징 솔루션의 새로운 혁신 기술이 될 것이며 이미 여러 분야에서 안전하게 사용
 - 제품과 소비자 사이의 의사소통은 제품이 아니라 패키징 기술에 의존할 수밖에 없으며 이것이 패키징에 의한 새로운 마케팅 수단이 됨
 - RFID/NFC와 모바일 상거래의 활성화로 매장을 나설 때 구입한 상품이 자동으로 결제되는 시대가 멀지 않았으며, 소비자의 구매 습관이나 패턴에 대한 세부 자료를 쉽게 수집할 수 있을 것
 - 신선도와 품질 Indicator, 시간온도 Indicator, 향 방출 기술, 천연 항균제, 자체 가열 냉각 기술 등은 향후 5년 내에 소비자에게 가장 중요하고 혁신적인 기술로 인식될 것이며 특히 유통기한 표시 라벨과 같은 Indicator에 대한 기술 개발이 시급히 이루어져야 할 필요
 - 이러한 유통기한 표시 라벨과 같은 Indicator의 개발을 통해 내용물에는 이상이 없

10) Pávai, M., et al. (2015). "pH and CO₂ Sensing by Curcumin-Coloured Cellophane Test Strip." Food Analytical Methods.

11) Lee, K., et al. (2015). "A dye-incorporated chitosan-based CO₂ indicator for monitoring of food quality focusing on makgeolli quality during storage." Food Science and Biotechnology 24(3): 905-912.

12) Kuswandi, B., et al. (2012). "A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film." Food Control 25(1): 184-189.

13) Shukla, V., et al. (2015). "Development of On-Package Indicator Sensor for Real-Time Monitoring of Buffalo Meat Quality During Refrigeration Storage." Food Analytical Methods 8(6): 1591-1597.

14) Smolander, M., et al. (2002). "Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts." Innovative Food Science & Emerging Technologies 3(3): 279-288.

으나 인쇄되어 있는 유통기한 날짜로 인해 먹지 않고 버려지는 식품 쓰레기의 발생을 현저히 줄일 수 있고, 이로 인해 저개발 국가의 음식물 부족으로 인한 아동의 영양실조나 심지어 죽음에 이르는 안타까운 현실이 개선될 수 있을 것

- 최근에는 Intelligent Packaging의 초점이 유통기한, 제품 변질과 같은 제조업자의 관점에서 신선도, 품질, 정보 등과 같은 소비자의 관점으로 이동되어 소비자가 비용을 더 지불하더라도 Indicator가 부착된 포장 제품을 구매하려는 경향이 더욱 강력해 지고 있음
- 따라서 가치 사슬의 효율성을 전달하고 제품손실을 감소시킴으로써 제조업자들이 자신의 제품을 차별화하고 효율성을 높이는 기회를 제공하는 Indicator의 기술은 저가품으로까지 이동할 것으로 전망
- 무선 인터넷 기술과 융합된 저렴한 가격의 Indicator 개발은 가격적인 문제로 적용을 기피하였던 많은 식품이나 의약품 제조업체에 그 적용 범위를 더욱 넓힘으로써 향후 Indicator 부착을 법적으로 규제할 수 있는 수준까지 발전할 수 있을 것
- 식품과 의약품 분야에서의 이러한 Indicator의 혁신적인 글로벌 패키징 기술 시장은 2012년에 333억 달러에서 2017년 443억 달러로 성장할 것으로 예상되어 국내에서도 이에 대한 연구 개발이 시급히 이루어져야 할 것
- ISO/TC 122(Packaging) “Strategic Business Plan”에서의 전망을 바탕으로 Smart packaging 핵심요소기술별 기술개발 목표 및 기술수준은 표 10과 같음
- 이중 온습도, 가스, 신선도 Indicator 기술은 선진국 대비 80% 수준에 이르고 있으나 2020년에는 선진국과 동등한 수준을 달성할 수 있을 것으로 전망

표. 스마트패키징기술 핵심요소기술별 기술개발 목표 및 기술 수준

Smart Packaging 핵심요소기술	기술 수준		
	국내수준	선진국 수준	목표(2020)
온습도, 가스, 신선도 Indicator 기술	80%	100%	100%
Smart Sensor Tag 기술	60%	100%	80%
모바일 기반 물품식별 기술	50%	100%	80%
위치 확인, 추적 RFID 기술	80%	100%	100%
인쇄 전자 기술	60%	100%	80%
위변조 방지 Packaging 기술	80%	100%	90%
Gas 흡수 또는 방출 Packaging 기술	80%	100%	90%
스마트 라벨 기술	70%	100%	90%
자체 가열, 냉각 Packaging 기술	70%	100%	90%
나노 입자 Packaging 적용 기술	60%	100%	80%

○ Indicator 관련 특허 동향 분석 실시

- “Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 관련 특허 동향 분석 보고서” **별책2**, 1부 작성
- Intelligent Packaging 관련 Indicator 특허 동향 조사 요약
 - Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 관련 국내외 주요국가의 특허를 지표물질, 표시물질, 적용분야로 구분하여 조사한 결과 한국 69건, 미국 85건, 일본 122건, 유럽 33건, PCT 65건 등 총 374건의 대상특허를 선별.
 - 검색된 374건의 특허는 다시 지표물질별로 8개, 표시물질별로 3개, 적용분야별로 5개로 구분하여 분류하였으며 이를 통해 하나의 특허에서 지표물질, 표시물질, 적용분야를 다 파악.
 - Indicator 기술에 대한 연도별 출원현황은 1970년대 후반부터 소량의 출원 활동이 있었고 2000년대 초반부터 서서히 증가하여 중후반에 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타남.
 - Indicator 기술에 대한 국가별 출원현황은 전체 출원량의 33%가 일본에서 출원되어 일본이 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났고, 미국이 23%, 한국, PCT, 유럽이 18%, 17%, 9%의 순으로 나타남.
 - 특허건수와 출원인수의 변화의 상관관계를 통해 기술의 위치를 살펴보는 포트폴리오 기본 모델에서는 한국은 성숙기에 접어든 상태이며 미국과, 일본, 유럽, PCT는 퇴조기에 접어든 상태로 나타났다. 하지만 2014년 이후의 특허는 공개대상에서 제외되어 기술발전 단계에 대한 평가는 지속적인 모니터링이 필요한 상황.
 - 한국에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 49개(71%), 외국인에 의한 출원은 20개(29%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 일본, 미국, 스위스 순으로 나타났고 캐나다, 독일, 스페인, 핀란드, 노르웨이 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타남.
 - 일본에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 90개(74%), 외국인에 의한 출원은 32개(26%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 미국, 독일, 스위스 순으로 나타났고 핀란드, 프랑스, 캐나다, 한국, 영국, 스페인 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타남.
 - 미국에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 48개(56%), 외국인에 의한 출원은 37개(44%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 미국, 독일, 스위스 순으로 나타났고 외국인의 국적은 독일, 스위스, 일본, 프랑스, 스페인 순으로 나타났으며, 핀란드와 대한민국, 중국, 대만 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타남.
 - 유럽에서의 출원량은 유럽인에 의한 출원이 20개(61%), 비유럽인에 의한 출원은 13개(39%)를 차지하고 있는 것으로 나타남.
 - 다출원 순으로 구분하면 미국이 가장 많은 출원 활동을 하고 있으며 핀란드, 독일,

스페인, 오스트리아가 그 다음 순으로 나타났으며, 스위스, 프랑스, 영국, 일본 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타남.

- Indicator 기술과 관련된 특허문헌의 대표 국제특허 분류를 분석한 결과 B65D에 해당하는 특허가 가장 많은 것으로 나타남. 이 분류는 “물품 또는 재료의 보관 또는 수송용의 용기”에 대한 기술로서 포장과 관련된 내용임을 확인.
- 그 다음으로는 G01K 분류로 “온도의 측정; 열량의 측정; 달리 속하지 않는 감온소자”에 대한 것으로 Indicator의 온도 감지기능과 관련이 있는 내용이며, G01N 분류는 “재료의 화학적 또는 물리적 성질의 검출에 의한 재료의 조사 또는 분석”에 대한 것으로 포장 재료에 대한 분석 기술과 관련이 있는 것으로 나타남.
- 전체 대상 특허 374건 중 지표물질별 출원 수는 온도 216건(58%), 습도 59건(16%), CO2 35건(9%), PH 26건(7%) 순으로 나타났으며 온도는 G01K, 습도와 CO2 및 PH는 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타남. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허의 지표물질은 온습도가 대부분을 차지하고 있는 것을 확인
- 전체 대상 특허 374건 중 표시물질별 출원 수는 색상 307건(82%), 라벨 46건(12%), RFID 21건(6%) 순으로 나타났으며 색상과 RFID는 B65D, 라벨은 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 확인. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허의 표시물질은 색상으로 표시하는 기술이 대부분을 차지하고 있는 것을 확인
- 전체 대상 특허 374건 중 적용분야별 출원 수는 식품 246건(66%), 포장 51건(14%), 의약품 47건(13%) 순으로 나타났으며 식품은 G01K, 포장은 B65D와 G01N, 의약품은 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타남으로, 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허는 식품과 의약품에 적용하기 위해 개발된 것이 대부분을 차지하고 있는 것을 확인
- 모든 시장에서 Indicator의 지표물질 중에서 온도 관련 기술의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 미국이 가장 많은 64개의 특허를 출원하였다. 일본에서는 CO2, 습도, 산소, PH Indicator 기술, 한국에서는 미생물 Indicator 기술이 타 국가에 비해 상대적으로 가장 활발한 것으로 나타났다. 유럽은 기술 분야도 다양하지 못하고 출원 활동도 미미한 상태임
- 모든 시장에서 Indicator의 표시물질 중에서 색상 관련 기술의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며, 그 중에서 일본이 가장 많은 100개의 특허를 출원하였고 미국, 한국, PCT, 유럽 순으로 나타났고, 라벨을 통한 표시 기술 역시 일본이 가장 활발한 출원 활동을 보이고 있으며 한국은 RFID 관련 표시 기술이 타 국가에 비해 상대적으로 활발한 것으로 나타남
- 모든 시장에서 식품 분야에 적용되는 Indicator 기술 관련 특허의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며, 그 중에서 일본이 가장 많은 72개의 특허를 출원하

였고 그 다음으로는 미국, PCT, 한국의 순으로 출원활동을 하고 있는 것으로 나타남

- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술에 대한 각 나라별 다출원인 상위 10개의 현황을 조사한 결과 모든 국가에서 다출원 상위 10개에 포함된 기업은 스위스의 Intelligent Packaging 기술 관련 기업인 Freshpoint Holdings SA로 나타남
- 한국에서는 동국대학교 산학협력단이 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 분야에서 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났으며, 기업으로는 (주)지피엔이라는 습도 Indicator Card 전문기업이 다출원 기업 2위를 기록
- 그 이외에도 한국식품개발연구원, 경남대학교 산학협력단, 진생원 등이 국내 출원인으로 랭크되었으며, 외국기업으로는 오츠카 제약 공장, ciba corporation, NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION, Freshpoint Holdings SA 등이 등록
- 일본에서는 TOPPAN PRINTING이 가장 많은 출원 활동을 한 것으로 나타났으며, OTSUKA PHARMA FACTORY와 TOPPAN PRINTING의 공동출원, SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, OTSUKA PHARMA FACTORY, KYODO PRINTING CO LTD 순으로 나타났으며, Freshpoint Holdings SA와 L'OREAL을 제외하고는 다출원 기업이 모두 일본 기업으로 나타남
- 미국에서는 Freshpoint Holdings SA가 가장 많은 출원 활동을 한 것으로 나타났으며, 시간, 온도 지시 장치 개발 업체인 TEMPTIME CORPORATION이 2위를 기록
- NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS, L'OREAL, OSCAR MAYER FOODS CORPORATION 등 유럽과 PCT에서 다출원인에 랭크된 기업들이 미국에서도 활발한 출원 활동을 하고 있음
- 유럽과 PCT에서는 NORRBY Henry, NYGÅRDH Mats 2명의 개인출원인이 가장 많은 출원 활동을 하였으며, Freshpoint Holdings SA도 각각 3위와 2위를 기록
- 지표물질 기술 분류 중에서 대다수의 다출원인은 온도 Indicator 기술에 대한 출원 활동이 가장 활발하게 나타났으나, TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY의 공동출원인은 CO2 Indicator 기술에만 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타남
- 표시물질 기술 분류 중에서 색상을 통한 표시기술에 대다수의 다출원인의 출원 활동이 집중되고 있는 것으로 나타났으며, TOPPAN PRINTING과 Freshpoint Holdings SA가 가장 활발한 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타남
- 적용분야 기술 분류 중에서 대다수의 다출원인은 식품 분야에 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타났으며, 동국대학교 산학협력단, Freshpoint Holdings SA, TOPPAN PRINTING의 순으로 출원 활동을 활발히 하는 것으로 나타남
- 지표물질 기술 분류 중에서 TOPPAN PRINTING은 산소 Indicator, CO2 Indicator 와 시간 Indicator 기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석

- 동국대학교 산학협력단은 미생물 Indicator와 산소 Indicator 기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- Freshpoint Holdings SA는 온도 Indicator 기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- 표시물질 기술 분류 중에서 TOPPAN PRINTING, NORRBY Henry와 NYGÅRDH Mats, (주)지피엔이는 색상을 통한 표시기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- 동국대학교 산학협력단은 RFID를 통한 표시기술과 라벨을 통한 표시기술에 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- Freshpoint Holdings SA, TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY 공동출원인, OTSUKA PHARMA FACTORY, BASF, Ciba corporation은 색상을 통한 표시기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- 적용분야 기술 분류 중에서 TOPPAN PRINTING은 식품, 의약품 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- 동국대학교 산학협력단, NORRBY Henry와 NYGÅRDH Mats, SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, BASF, Ciba corporation는 식품 분야에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- (주)지피엔이는 반도체와 포장 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석
- 피인용도지수(CPP)에 대한 전체 평균 3.85를 상회하는 국가(질적 수준이 높은 국가)로는 미국과 핀란드가 있으며 프랑스, 독일, 일본 대한민국, 스위스는 평균 이하를 나타내 질적 수준이 다소 낮은 것으로 보임
- 시장확보지수(PFS)에 대한 전체 평균 6.84를 상회하는 국가(시장 확보력이 높은 국가)는 핀란드, 독일, 일본, 스위스가 있으나, 이 네 국가의 출원량은 미비하여 몇 개의 특허로 인한 수준이 높게 평가된 것이므로 국가의 시장 확보 의미보다 특허 자체의 시장 확보력이 높은 것으로 판단
- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 관련 특허의 전체 평균 패밀리 규모는 4.72 정도로서 일반적으로 4개국 정도의 시장에 출원 활동을 한다는 의미로 여러 시장을 확보할 필요가 있는 기술임

□ 연세대학교

(1) 연구목표

- 제1협동기관인 연세대학교 원주산학협력단의 연구목표는 식품의 유형별 변질/부패 시 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 인디케이터 개발을 위한 기초조사, 포장디자인 및 제품적용 기초평가임.

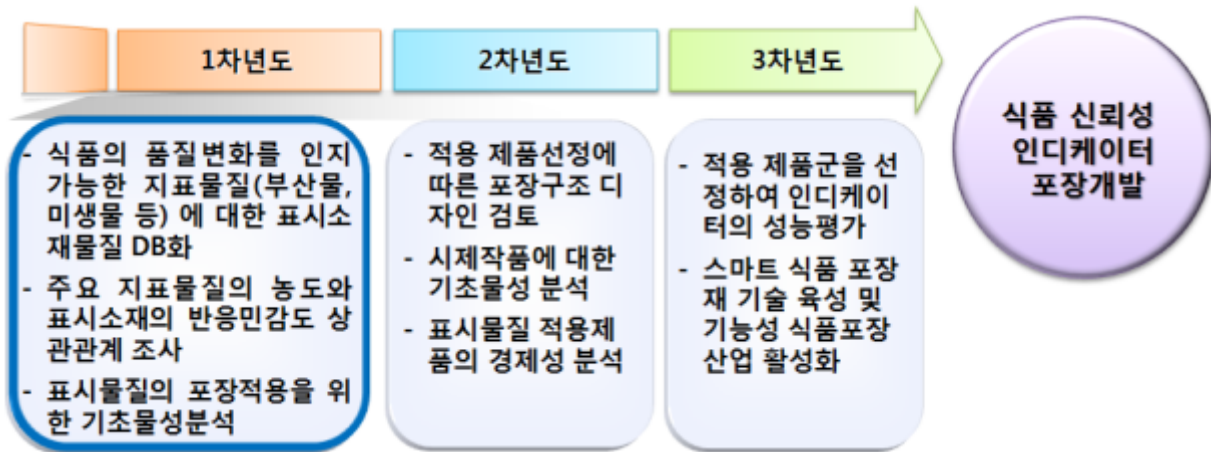


그림. 제1 협동기관의 연구개발과제의 전체 개략도

- 연구목표를 달성하기 위하여 그림 1의 과정으로 1차년도 연구를 진행하였으며, 세부 연구내용은 다음과 같음.

- 식품의 품질 변화를 직접 인디케이션 (Indication)할 수 있는 주요 지표물질(미생물, 부산물 등)에 대한 비유해성 표시소재 물질 DB화
 - 육류, 어류, 김치, 우유, 과일의 부패메커니즘 확인을 통한 지표물질 확인
 - pH 민감성 dye와 이를 이용한 인디케이터에 대한 조사
 - pH 민감성 고분자를 이용한 인디케이터 조사
 - 인디케이터 기술에 대한 특허조사 (O₂, CO₂, Water, TVBN, 미생물, pH, 신선도 유지, 감광성, 감온변색성, 인디케이터 제조공정)
 - pH-dye의 전이(Migration) 방지를 위한 고 흡수성 물질에 대한 특허조사
- 주요 지표물질의 농도와 표시소재의 반응 민감도의 상관관계 조사를 통한 적정 검출 수준 설정
 - pH2 ~ pH12의 buffer solution을 지표물질로 하여, 지표물질의 함량 변화에 따른 표시소재(Thymol Blue, Bromocresol Green, Methyl Red, Bromophenol Blue, Phenol Red, Cresol Red)의 색변화 민감도 확인
- 표시물질 포장적용 공정을 위한 표시소재의 기초 물성 분석

- 포장소재 제조공정 (압출, 코팅) 적용을 위한 pH-dye의 기초물성분석, 공정안정성 분석
- pH-Dye를 이용한 시트제조 공정 검토
- pH-Dye를 이용한 코팅, 제품구조 설계(Kit)를 통한 제품 (삼겹살, 닭가슴살) 적용성 검토
- pH민감성 고분자 제조 검토

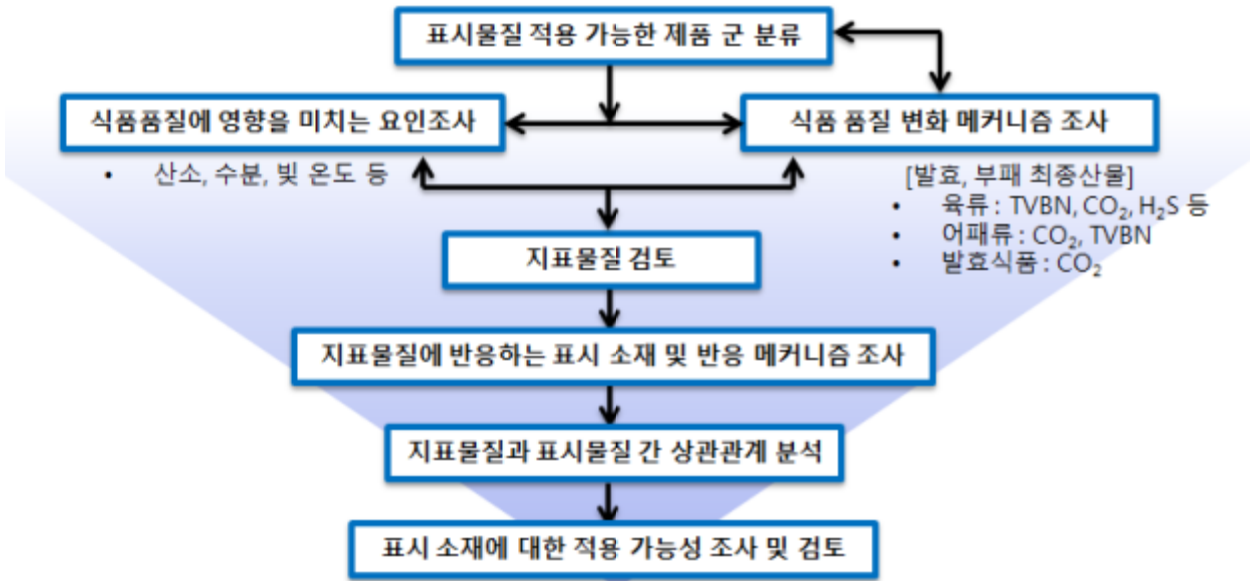


그림. 제1협동기관의 연구진행 방향

(2) 연구내용

○ 식품의 품질 변화를 직접 인디케이션 (Indication)할 수 있는 주요 지표물질(미생물, 부산물 등) 및 지표물질별 비유해성 표시소재 물질 DB화

■ 육류, 어류, 김치, 우유, 과일의 부패메커니즘 확인을 통한 지표물질 확인

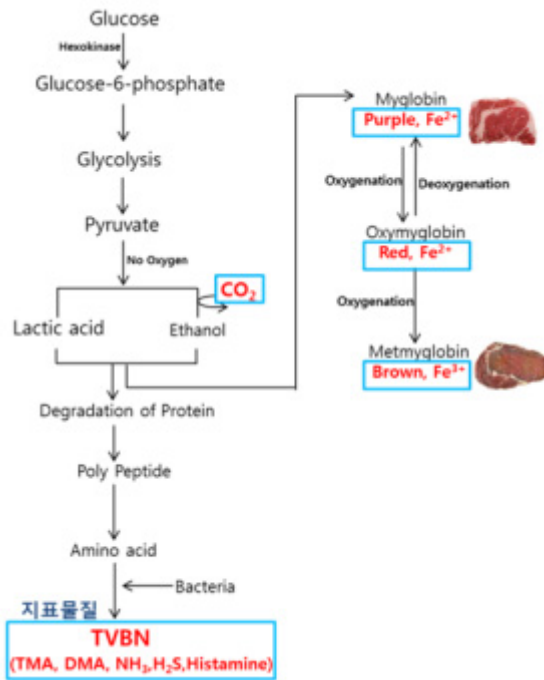
- 식품의 품질변화를 직접 인디케이션 할 수 있는 주요 지표물질 분류를 위해 식품군 (육류, 어류, 김치, 우유, 과일)을 구분하여 각 제품의 품질 변화 메커니즘을 조사하였음.

■ 일반적으로 포장 된 식품의 품질은 i) 제품자체의 성분변화, ii) 제품품질변화로 인해 발생하는 포장 내부 기체조성 변화 (O₂, CO₂, Total Volatile Basis Nitrogen (TVBN), Water), iii) 미생물 증식과 같은 변화를 확인(저장테스트, 표시물질을 이용한 인디케이션)하여 알 수 있음.

■ 식품 유형별 부패/변질의 판별 기준이 되는 지표물질의 양을 조사하는 과정에서 품질변화를 측정하는 조건과 방법에 따라 그 결과 값이 달라질 수 있음을 확인하였음. 따라서, 인디케이터 제품 적용 검토 시 사용할 측정방법의 기준 설정이 필요하다고 판단하여, 식품군 별 신선도 측정 방법에 대해서도 함께 조사하였음.

- 육류15)

- ① 육류의 부패와 관련된 주요 메커니즘은 i) 미생물학적 부패, ii) 지방산패, iii) 자가 효소 분해가 있음.
- ②육류는 미생물의 번식과 근육 중에 함유되어 있는 자가 효소의 작용에 의해 신선도가 감소하며, 미생물의 번식에 의해 단백질이 분해되고 혐기성 물질이 증가할 때 pH 및 TVBN 함량이 상승하게 됨.



▪제품 자체의 pH변화

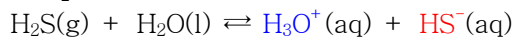


▪ 지표물질 발생 및 pH 변화 메커니즘

- TVBN



- H₂S



- CO₂

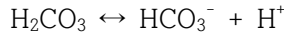
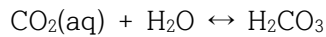


그림. 육류의 품질변화 메커니즘

- ③ 육류는 도살 전 pH7.0 ~ 7.4의 범위를 가지며, 근육의 주성분인 글리코겐 (glycogen)과 인산크레아틴 ATP를 지님. 도살 후 근육의 경직이 시작 할 때 pH 6.3 ~ 6.5가 되며, 최고 경직 시 pH 5.4까지 저하되었다가 이후에는 pH가 상승하게 됨.
- ④ pH감소는 경직 시 ATP가 없어지고 근육 내의 단백질 분해 효소와 미생물이 분비하는 효소들에 의해 근육 단백질이 아미노산으로 분해되면서 일어나며, 더 이상 분해가 이루어지지 않으면 산성 물질은 감소하고 다시 아미노산이 저분자의 무기태 질소(mineral nitrogen)로 분해되어 아민계 물질, H₂S 등의 혐기성 물질이 증가하게 되면서 pH가 상승하게 됨.
- ⑤ 또한, 포장된 식품 내 Headspace의 기체조성은 미생물의 호흡으로 O₂가 감소하고 CO₂가 증가하게 되며, 발생된 CO₂는 식품 내 또는 headspace의 수분과 반응하여 탄산을 생성하고 생성된 탄산이 중탄산이온 (HCO₃⁻)과 수소 이온(H⁺)으로 해리되

15) 축산물의 가공기준 및 성분규격에 따른 기준 (식품의약품안전처 고시, 제2015-13호, 2015.3.25.>

어 pH를 감소시키는 원인물질이 됨.

- ⑥ TVBN은 단백질 식품의 부패과정에서 발생하는 미생물의 대사활동에 의해 생성되는 TMA (trimethylamine), 냉동저장중의 자가분해효소에 의해 생성되는 DMA (dimethylamine), 암모니아(아미노산과 핵산대사물질의 탈아미노화에 의해 생성), 휘발성 염기질소를 의미함.
- ⑦ 따라서 육류의 표면 pH, TVBN, 미생물 총균수는 육류의 신선도를 측정할 수 있는 기준 지표물질이 될 수 있음. 그 중에서도 TVBN의 측정은 미생물학적 부패와 관련하여 주로 식육과 해산물과 같은 근육식품의 품질을 측정하는 가장 일반적인 방법임.
- ⑧ 육류의 제품품질 변화와 인디케이터와의 상관관계 규명을 위해서는 제품품질 변화에 대한 기준 및 평가방법이 매우 중요하며, 본 연구에서는 축산물의 가공기준 및 성분규격<제2015-13호, 2015.3.25.>에 규정된 육류의 부패육 규정과 품질검사법(신선도 검사법)을 [별첨 1]정리하였음.
- ⑨ 육류의 품질변화는 육류의 종류, 부위에 따라서 달라질 수 있으나 미국 농무부(United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service)에서는 소고기, 돼지고기, 닭고기 제품의 일반적인 저장기간을 다음과 같이 정의함.

㉠ 소고기 제품의 저장기간¹⁶⁾

PRODUCT	REFRIGERATOR 40°F (4.4 °C)	FREEZER 0 °F (-17.8 °C)
Fresh beef roast, steaks, chops, or ribs	3 to 5 days	6 to 12 months
Fresh beef liver or variety meats	1 or 2 days	3 to 4 months
Home cooked beef, soups, stews or casseroles	3 to 4 days	2 to 3 months
Store-cooked convenience meals	1 to 2 days	2 to 3 months
Cooked beef gravy or beef broth	1 or 2 days	2 to 3 months
Beef hot dogs or lunch meats, sealed in package	2 weeks (or 1 week after a "Use-By" date)	1 to 2 months
Beef hot dogs, opened package	7 days	1 to 2 months
Lunch meats, opened package	3 to 5 days	1 to 2 months
TV dinners, frozen casseroles	Keep Frozen	3 to 4 months
Canned beef products in pantry	2 to 5 years in pantry; 3 to 4 days after opening	After opening, 2 to 3 months
Jerky, commercially vacuum packaged	1 year in pantry	Do not freeze

㉡ 돼지고기 제품의 저장기간¹⁷⁾

16) United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service, Beef from Farm to Table, 2014.

17) United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service, Fresh from Farm to Table, 2014.

PRODUCT	REFRIGERATOR 40 °F (4.4 °C)	FREEZER 0 °F (-17.8 °C)
Fresh pork roast, steaks, chops or ribs	3 to 5 days	4 to 6 months
Fresh pork liver or variety meats	1 to 2 days	3 to 4 months
Home cooked pork; soups, stews or casseroles	3 to 4 days	2 to 3 months
Store-cooked convenience meals	1 to 2 days	2 to 3 months
Frozen Dinners & Entrees	Keep frozen before cooking	3 to 4 months
Canned pork products in pantry	2 to 5 years in pantry; 3 to 4 days after opening	After opening, 2 to 3 months

㉔ 닭고기 제품의 저장기간¹⁸⁾

PRODUCT	REFRIGERATOR 40 °F (4.4 °C) or below	FREEZER 0 °F (-17.8 °C) or below
Fresh Chicken, whole	1 to 2 days	1 year
Fresh Chicken, parts	1 to 2 days	9 months
Giblets or Ground Chicken	1 to 2 days	3 to 4 months
Cooked Chicken, Leftover	3 to 4 days	4 months
Chicken Broth or Gravy	3 to 4 days	2 to 3 months
Cooked Chicken Casseroles, Dishes or Soup	3 to 4 days	4 to 6 months
Cooked Chicken Pieces, covered with broth or gravy	3 to 4 days	6 months
Cooked Chicken Nuggets, Patties	3 to 4 days	1 to 3 months
Fried Chicken	3 to 4 days	4 months
Take-Out Convenience Chicken (Rotisserie, Fried, etc.)	3 to 4 days	4 months
Restaurant Chicken Leftovers, brought immediately home in a "Doggy Bag"	3 to 4 days	4 months
Store-cooked Chicken Dinner, including gravy	3 to 4 days	2 to 3 months
Chicken Salad	3 to 5 days	Do not freeze if it contains mayonnaise
Deli-sliced Chicken Luncheon Meat	3 to 5 days	1 to 2 months
Chicken Luncheon Meat, sealed in package	2 weeks (but no longer than 1 week after a "sell-by" date)	1 to 2 months
Chicken Luncheon Meat, after	3 to 5 days	1 to 2 months

18) United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service, Chicken from Farm to Table, 2014.

opening		
Vacuum-packed Dinner, Commercial brand with USDA seal	Unopened 2 weeks Opened 3 to 4 days	4 months
Chicken Hotdogs, unopened	2 weeks (but no longer than 1 week after a "sell-by" date)	1 to 2 months
Chicken Hotdogs, after opening	1 week	1 to 2 months
Canned Chicken Products	2 to 5 years in pantry	Do not freeze in can.

- 어류19)

① 어류의 품질변화는 사후경직, 자가소화 과정을 거쳐 근육조직이 파괴, 연화되면서 피부, 아가미, 내장 등에 부착하고 있는 세균의 발육이 왕성하게 되고 근육에 침투하기 쉽게 되면서 부패현상이 시작됨.

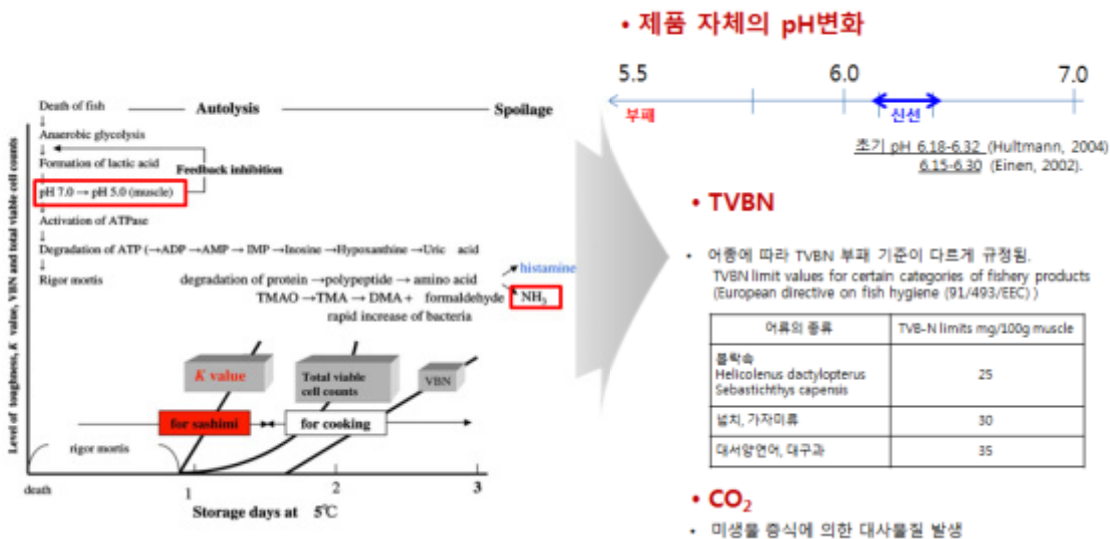


그림. 어류의 품질변화 메커니즘

① 사후 경직

- ⓐ 어패류의 사후경직은 어종과 어획 방법, 어획 후 관리 상태에 따라 달라짐.
- ⓑ 대체적으로 회유성이고 운동량이 많은 어종과 포획 시에 힘을 많이 빼서 근육 속의 글리콜리시스에 의한 유산생성이 빨라져 산화가 빠른 생선, 그리고 어획 후에 바로 냉동하지 않고 실온방지가 긴 것일수록 사후경직이 빠름.
- ⓒ 어육의 pH는 죽은 직후에는 7.0~7.5이지만 경직이 되면 6.0~6.6로 낮아짐.

㉔ 자기 소화

- ⓐ 사후경직이 끝나면 자기 소화에서 바로 부패가 일어남.

19) Watanabe et al., Quality assurance of raw fish based on HACCP concept, Food control, 16 (2005) 301-307.

- ② 어육은 육류에 비해 사후 경직이 심해 자기소화과정이 빠름.
- ③ 자기 소화는 여러 가지 영향을 받지만 어종, 온도, pH가 가장 크게 좌우함.
- ④ 주로 운동량이 많은 생선은 pH 4.5정도, 담수어는 23 ~ 27 °C정도에서 자기소화가 가장 빠름.

㉔ 부패

- ① 자기소화가 끝나면 pH가 중성으로 되어 세균이 번식하기에 알맞은 환경이 됨.
- ② 가장 먼저 일어나는 작용으로 트리메틸옥시드(TMAO)가 세균에 의해 트리메틸아민(TMA)으로 환원되는 데 이것이 생선 비린내의 주요성분임.
- ③ 세균과 효소작용으로 아미노산 또는 여러 가지 성분이 분해되어 아민류, 지방산, 암모니아 등 부패 냄새의 원인이 되는 물질과 유독성 아민류인 히스타민이 발생함.

㉕ 부패의 판정

i) 세균학적 판정법

→ 어육 1g 중의 세균수가 10^5 이하이면 신선, $10^5 \sim 10^6$ 이면 부패 초기, 15×10^6 이상이면 부패임.

ii) 휘발성 염기질소(volatile basic nitrogen : VBN)의 측정에 의한 판정

→ 어획 직후의 근육 중에는 암모니아 TMA, DMA 등의 휘발성 질소화합물(TVBN)가 극히 적으나 선도가 떨어짐에 따라 점차 증가함.

→ 일반적으로 신선한 어육에서는 5~10mg%, 보통 어육에서는 15~25 mg%, 부패 초기에 있는 어육에서는 30~40 mg%, 부패한 어육에서는 50 mg%가 검출됨.

→ 예외적으로 상어나 가오리 등의 어육은 원래 다량의 요소(urea)를 함유하여 암모니아의 생성이 많으므로 이 판정 기준에서 제외됨.

iii) pH 측정에 의한 판정

→ 어류가 죽은 직후 pH는 7.0 ~ 7.5이며, 젖산의 생성으로 pH가 내려갔다가 다시 상승함. 이 때 일반적으로 적색 어육은 pH가 6.2 ~ 6.4, 백색어육은 pH가 6.7 ~ 6.8에 이르면 초기 부패점이라고 봄.

→ 부패 초기 pH값은 고기의 종류 및 부위에 따라 약간의 차이가 있을 수 있음.

- 김치(20)21)

- ① 김치의 발효 숙성 중에는 젖산균의 생육에 의한 유기산 및 유기 아미노산의 생성으로 인해 김치 특유의 신맛을 나타내게 됨.

20) Hong et. al., Quality changes of commercial kimchi products by different packaging methods, Korean Journal of Food Science and Technology, 27 (1995) 112-118.

21) Mheen, et al., Effect of temperature and salt concentration on kimchi fermentation, Korean Journal of Food Science and Technology, 16 (1984) 443-450.

- ② Lactic acid bacteria (LAB)는 김치의 발효에 관여하는 주요 미생물로서 김치의 발효 초기에는 *Leuconoctoc mesenteroides* (헤테로형)가 번식하면서 김치의 산도가 높아짐.
- ③ 하지만, pH 4.9이하로 저하되면 미생물의 생육은 저해되며 발효기에는 젖산 생성률이 높은 *Lactobacillus plantarum*(호모형)의 생육이 왕성해지면서 Lactic acid, acetic acid, CO₂ 등을 생성 하여 발효 말기에는 산패를 유도하게 되어 김치의 맛과 품질을 저하시킴.
- ④ 김치는 발효 숙성 시 원재료에 함유된 각종 효소와 미생물작용에 의해 구성 성분이 분해되어 여러 가지 유기산의 생성으로 인해 김치 고유의 신선한 신맛을 갖게 되며, 김치의 발효로 발생된 CO₂도 김치 포장 내 수분과 반응하여 pH를 변화시키는 원인물질이 됨. 따라서 pH와 산도가 김치의 주요 품질 지표라고 할 수 있음.
- ⑤ 일반적으로 김치 적숙기의 최적 pH는 4.2, 발효 후기의 pH는 3.6정도이며 김치의 종류, 저장조건의 영향을 받음.

- 우유(22)23)24)

- ① 우유의 품질변화에 관여하는 우유 성분으로는 카제인과 알부민, 유당과 구연산 및 이산화탄소 등이 있음.
- ② 우유의 미생물 중 젖당 분해능이 있는 세균류는 Lactic acid 또는 acetic acid의 작용으로 우유의 주요 단백질인 카제인을 산 응고시키는 변화를 일으키며, pH 4.6이하에서는 카제인 성분이 사라지는 것으로 알려져 있음.
- ③ 우유의 신선도 측정에는 pH, Methylene blue reduction with amperometric sensor, Magnetoelastic, Gas-sensor array, Infrared spectroscopy, Protein/fat count 등의 방법이 일반적으로 사용됨. 이들 측정 방법은 주로 미생물의 증식의 영향을 받아 변화되는 품질을 측정하는 방법으로, 우유의 품질변화를 일으키는 것으로 알려진 미생물은 다음과 같음.

표. 우유에서 발견되는 미생물 및 발생 부산물

유형	대표적인 미생물	물질	최종산물
산(Acid) 생성 미생물	<i>Streptococci, lactobacili, microbacteria, coliforms, micrococci</i>	락토즈 (Lactose)	Lactic acid, acetic acid, ethanol, etc
가스 (Gas) 발생 미생물	<i>Coliforms, Clostridium butyricum, Torula cremoris</i>	락토즈 (Lactose)	CO ₂ , H ₂

22) Gomez et al., Preparation of a milk spoilage indicator adsorbed to a modified polypropylene film as an attempt to build a smart packaging, 136 (2014), 48-55.
 23) Lu et al., Milk Spoilage: Methods and Practices of Detecting Milk Quality, Food and Nutrition Sciences, 4 (2013) 113-123.
 24) <http://www.yourarticlelibrary.com/micro-biology/milk-types-temperatures-response-and-other-details/33759>

발효 미생물	<i>Alcaligenes viscolactis, Enterobacter aerogenes, etc</i>	-	A viscous polysaccharide
단백질 분해 미생물	<i>Bacillus spp., Pseudomonas spp., proteus spp., Strepto-coccus liquefaciens</i>	카제인 (casain)	Peptides and amino acids
지방 분해 미생물	<i>Pseudomonas fluorescens, Achromobacter lipolyticum, Candida lipolytica, Penicillium spp.</i>	유지방 (milk fat)	Glycerol and fatty acids

- ④ 우유의 산도측정은 보존기간 중 세균에 의해 산(주로 유산)이 생성되어 산도가 올라가므로 우유의 신선도 판정 지표로 사용 됨. 우유를 페놀프탈레인을 지시약으로 0.1N(규정) NaOH로 중화적정한 값을 적정산도(산도)라 하며, 우유의 신선도에 관한 규정에 따르면 일반적으로 신선유는 보통 0.14 ~ 0.18%임. 이는 주로 우유 속의 단백질과 무기염에서 유래한 것이므로 고형분 함량에 의해 영향을 받음.

표. 산도에 따른 우유의 신선도 판정 규정

산도	pH	판단
0.14 ~ 0.16%	6.6 ~ 6.8	신선한 우유
0.19 ~ 0.2%	6.6 이하	초기 부패 우유
0.25%이상	-	완전 부패 우유

- ⑤ 신선한 우유는 pH6.6 ~ 6.8이며, 오래될수록 산성이 되어 pH가 저하됨. 하지만 단백질과 무기염으로 인한 완충작용으로 인해 산도와 pH가 비례하는 것은 아님.
- ⑥ 또한 우유의 미생물 증식으로 인해 우유 속의 용존산소량(O₂) 감소 및 이산화탄소(CO₂)가 증가하면서 pH를 감소시키므로 우유의 pH변화 측정으로 신선도 판별이 가능함.

- 과일²⁵⁾²⁶⁾

- ① 수확 후 과실의 대표적인 품질변화는 조직연화, 색 변화 및 향미발생으로 크게 3가지로 구분 됨.
- ② 조직연화는 성숙과정 중에 세포벽에 펙틴분해의 원인이 되는 폴리갈락투로나제(PG, polygalacturonase)분해 효소의 활성이 증가해 펙틴질을 분해하여 떨어져 나가게 함으로서 촉진되며, 세포벽 구성성분의 조성과 형태, 세포벽 분해효소의 종류, 칼슘의 함량 및 pH에 따라서도 영향을 받음.
- ③ 일반적으로 과실의 색상 변화는 클로로필 손실 및 카르티노이드와 안토시아닌과 같은 다른 색소의 합성이 관여함. 그러나 아보카도, 키위, 허니듀 멜론, 및 사과 품종과 같은 과실은 숙성기간 동안에도 녹색을 가지며, 색 변화의 정도는 같은 과실이라도 품종에 따라서도 다름.
- ④ 과실의 향미는 기본적으로 당류, 산류, 및 휘발성 성분으로 구성되며, 숙성기간 동

25) Bouzayen et al., Mechanism of fruit ripening, Plant Developmental Biology-Biotechnological Perspectives (2010) 319-339.

26) U.S Food and Drug Administration -Approximate pH of Foods and Food Products.

안 대부분의 변화는 당류와 유기산의 변화로써, 바나나의 경우 당의 농도는 숙성 동안 10배 이상 증가됨. 대부분 과실의 경우 유기산의 감소를 가지며 유기산의 손실은 주로 호흡기질 및 새로운 화합물을 합성하기 위한 탄소로서 사용되면서 일어난다.

- ⑤ 대부분의 과일은 유기산이 많아 pH2.0 ~ 4.0 정도이며, 바나나와 수박은 예외적으로 높은 편임.
- ⑥ 과일의 호흡으로 발생한 CO₂, acetic acid와 같은 휘발성 유기산(volatile organic compounds, VOC)은 포장 내 헤드스페이스 기체의 pH를 감소시킴.
- ⑦ 식품유형별 식품의 품질변화를 비파괴 분석법으로 적용 가능한 지표물질 및 신선도 판정 기준을 표에 정리하였음.

표. 식품유형별 대표 지표물질

식품군	지표물질	인디케이션 방법	판정														
육류	TVBN	pH	<ul style="list-style-type: none"> • 신선 : <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>구분</td> <td>신선육</td> <td>출처</td> </tr> <tr> <td>소고기</td> <td>pH5.4 ~ 6.0</td> <td>국제 식량기구, 2008</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">돼지고기</td> <td>pH6.0 ~ 6.2</td> <td>아일랜드 식품 안정청 FSAI, 2011</td> </tr> <tr> <td>pH5.5 ~ 6.2</td> <td>국제 식량기구, 2008</td> </tr> <tr> <td>가금육</td> <td>pH5.8 ~ 6.0</td> <td>아일랜드 식품 안정청 FSAI, 2011</td> </tr> </table> • 부패 초기 : pH6.2 ~ 6.3 • 부패 : pH6.3 이상 	구분	신선육	출처	소고기	pH5.4 ~ 6.0	국제 식량기구, 2008	돼지고기	pH6.0 ~ 6.2	아일랜드 식품 안정청 FSAI, 2011	pH5.5 ~ 6.2	국제 식량기구, 2008	가금육	pH5.8 ~ 6.0	아일랜드 식품 안정청 FSAI, 2011
	구분			신선육	출처												
	소고기			pH5.4 ~ 6.0	국제 식량기구, 2008												
	돼지고기			pH6.0 ~ 6.2	아일랜드 식품 안정청 FSAI, 2011												
pH5.5 ~ 6.2		국제 식량기구, 2008															
가금육	pH5.8 ~ 6.0	아일랜드 식품 안정청 FSAI, 2011															
CO ₂																	
H ₂ S																	
어류	TVBN	pH	<ul style="list-style-type: none"> • 신선 : <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>신선육</td> <td>출처</td> </tr> <tr> <td>pH6.18 ~ 6.32</td> <td>Hultmann, 2004</td> </tr> <tr> <td>pH6.15 ~ 6.30</td> <td>Einen, 2002</td> </tr> </table> • 부패초기 : <ul style="list-style-type: none"> 적색 어육 - pH 6.2 ~ 6.4 백색 어육 - pH 6.7 ~ 6.8 	신선육	출처	pH6.18 ~ 6.32	Hultmann, 2004	pH6.15 ~ 6.30	Einen, 2002								
	신선육			출처													
	pH6.18 ~ 6.32			Hultmann, 2004													
pH6.15 ~ 6.30	Einen, 2002																
TMA																	
CO ₂																	
김치	CO ₂	pH	<ul style="list-style-type: none"> • 김치 적숙기의 최적 pH : 4.2 • 발효 후기의 pH : 3.6 														
	Lactic acid																
	Acetic acid																
우유	우유의 pH	pH	<ul style="list-style-type: none"> • 신선 : pH 6.6 ~ 6.8 • 부패초기 : 6.6이하 														
	O ₂																
과일	CO ₂	pH	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂, VOC에 의한 pH감소(과일의 종류에 따라 발생량 다름) 														
	VOC																

■ 표시소재에 대한 문헌조사 [별첨 2]

- 식품 유형별 대표 지표물질인 TVBN, CO₂, H₂S는 포장된 식품 자체의 수분 및 헤드스페이스의 수분과 반응하여 pH를 변화시키기 때문에, 이들 물질의 농도 증가에 따라 변화하는 pH를 측정하면 식품의 품질변화 예측이 가능함.

- pH변화를 탐지하여 육안으로 인지 가능하게 하는 표시소재는 ① pH dye, ② pH민감성 고분자로 분류 할 수 있었으며, 이들 물질의 기초특성 및 인디케이터 적용 연구에 대한 문헌조사 및 특허 조사를 실시하였음.

① pH-dye의 기초 특성 및 문헌조사²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾

- pH-dye는 물질의 산성도에 따라 색 변화를 나타내는 물질임. 일반적으로 pH-dye는 하나의 큰 유기분자로써 그 자체가 약산 또는 약염기의 특성을 갖고 있으며 산성도 혹은 염기성도가 급격히 변하는 지점에서 색이 급격히 변함.
- 이러한 pH-dye는 대표적으로 아조계, 프탈레인계, 술폰프탈레인계, 벤조인계, 트리페닐메탄계, 니트로계 등이 있으며, 천연물을 이용한 pH-dye에는 Litmus, Anthocyanins, Cochineal, Curcumin, Esculin, Anthocyanin, Litmus, Logwood 등이 있음.
- 인디케이터 개발 시 적용 식품군에 따라 적합한 변색범위와 물성을 갖는 pH-dye의 선정을 위해 pH범위에 따라 특성을 조사하였고, 변색범위에 대한 내용을 표에 요약 나타내었고, 자세한 내용은 [별첨 2]에 나타냈었음.

표. pH 변색범위

구분	지시약	변색범위	
유기 계 pH dye (유 해성)	pH2	Thymol blue	1.2 ~ 2.8 (red ~ yellow), 8.0 ~ 9.6 (yellow ~ blue)
		Methyl yellow	2.9 ~ 4.0 (red ~ yellow)
	pH3	Bromophenol blue	3.0 ~ 4.6 (yellow ~ blue)
		Methyl orange	3.0 ~ 4.4 (red ~ yellow)
		Congo red	3.0 ~ 5.0 (blue ~ red)
		Bromocresol green	3.8 ~ 5.4 (yellow ~ blue)
	pH4	Methyl red	4.4 ~ 6.2 (red ~ yellow)
	pH5	Bromocresol purple	5.2 ~ 6.8 (yellow ~ purple)
	pH6	Bromothymol blue	6.0 ~ 7.6 (yellow ~ blue)
		Phenol red	6.8 ~ 8.4 (yellow ~ red)
	pH7	Cresol red	2.0 ~ 7.2 ~ 8.8 (yellow ~ reddish-purple)
	pH8	Cresolphthalein	8.2 ~ 9.8 (colorless ~ purple)
		Phenolphthalein	8.3 ~ 10.0 (colorless ~ pink)
	pH9	Thymolphthalein	9.3 ~ 10.5 (Colorless ~ blue)
		Indigo carmine	11.5 ~ 14.0 (blue ~ yellow)
천연 물 유래 pH dye	pH1	Red Cabbage	pH 1(Red) ~ pH7(purple) ~ pH12(green) ~ pH14(yellow)
	pH3	Carminic acid (Cochineal)	pH3 (orange) ~ pH4 (orange) ~ pH7 (red) ~ pH9 (violet)
	pH5	Alizarin	pH5.5 (yellow) ~ pH6.8 (red)
	pH7	Anthocyanin	pH < 7 (red), pH = 7 (purple), pH > 7

27) Inoue et al., Oxygen Indicator Composed of an Organic/Inorganic Hybrid Compound of Methylene Blue, Reductant, Surfactant and Saponite, Analytical science, 20 (2004) 1153-1157.
 28) Kuswandi et al., Real-Time Monitoring of Shrimp Spoilage Using On-Package Sticker Sensor Based on Natural Dye of Curcumin, Food Anal. Method, 5 (2004) 881-889.
 29) Sabnis et al., Handbook of acid base indicators, CRC Press (2007)

			(greenish-yellow)
		Curcumin	7.8 ~ 9.2 (yellow ~ red-brown)
	pH10	Alizarine YellowR	10.0 ~ 12.1 (yellow ~ orange red)
	염기 조건	Rose Petal	Blue

② pH민감성 고분자를 이용한 인디케이터 문헌조사

- pH민감성 고분자는 pH에 민감한 작용기(functional groups)을 가지고 있어 pH (H+)에 의하여 고분자 사슬에 공유되어 있는 전하나 이온화된 작용기의 영향으로 가역적으로 이온화되면서 고분자의 극성에 영향을 주어 입체구조나 용해도가 변화하는 특성을 가짐.
- pH민감한 작용기는 크게 $-COOH$, $-SO_3Na^+$, $-SO_3H$ 양이온계(anionic)와 $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(CH_2CH_3)_2$, $-N(CH_3)_3^+Cl^-$ 등을 포함하는 음이온계(cationic)로 분류되며 기존 연구에서 이들 민감성 고분자의 특성을 이용하여 식품의 pH변화를 감지하는 인디케이터 개발이 시도 됨.

㉠ 폴리아닐린 (polyaniline)

- 폴리아닐린(Polyaniline, PANI)은 전도성 고분자(Conducting polymer)로서 pH변화에 따라 고분자 주사슬(backbone)의 양성화정도가 달라지면 색이 변화하는 특성이 있음.
- Kuswandi et al., (Food Control, 25, 184 - 189, 2012)은 폴리아닐린을 폴리스티렌(polystyrene)필름 위에 casting하여 인디케이터 필름을 제조하여 NH_4 의 농도에 따른 필름의 색변화를 측정함.
- 식품 적용테스트로서 포장된 어류(milkfish)에 제조한 인디케이터를 5 cm간격으로 부착한 후(식품 비접촉식) 어류의 변패에 따라 headspace에 발생하는 휘발성 아(TVBN)에 의한 pH변화를 감지함. 초기 신선한 어류의 인디케이터에서는 녹색(green)을 띄며, 부패가 시작되면 점차 푸른색(blue)을 띈다.

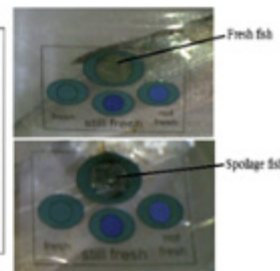
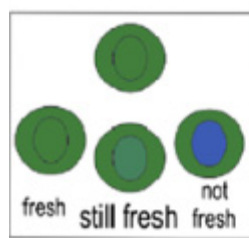
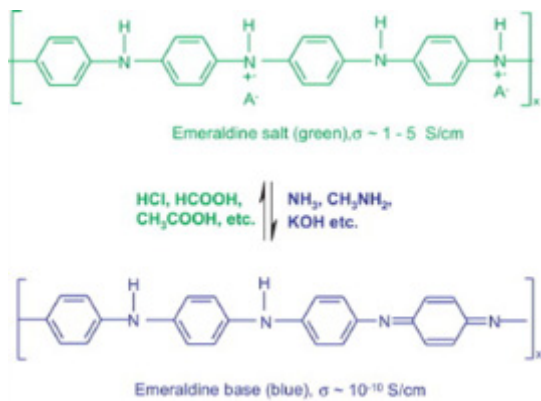


그림. PANI changes during acid-base reactions

그림. Polyaniline을 이용한 어류 신선도 인디케이터

㉞ 키토산 + dye

- 키토산은 산성용액에서 양성자화 정도가 증가함에 따라 용해도가 증가하는 성질이 있음. 이 특성을 이용하여 Meng et al.(Food Science and Biotechnology 24, 91-97, 2015.)은 키토산으로 캡슐화 dye 용액을 LDPE필름에 넣은 인디케이터 구조를 제조함. 이 때 LDPE필름은 CO₂투과율이 높으면서 수분투과도가 낮은 특성을 갖는 이유로 사용됨.
- 김치의 숙성과정에서 발생하는 CO₂와 수분에 의해 생긴 수소 이온이 키토산 분자의 아미노그룹과 반응하여 캡슐화된 dye의 표면적이 드러나면서 인디케이터 용액 내 발

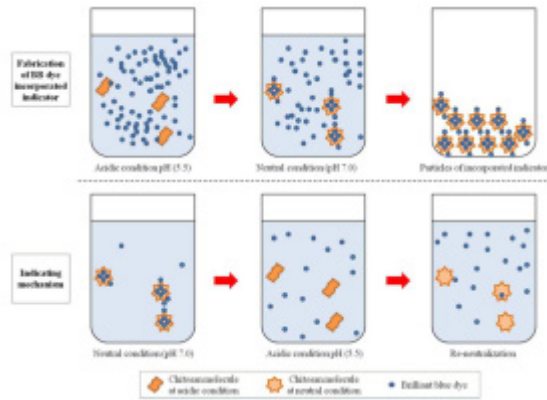
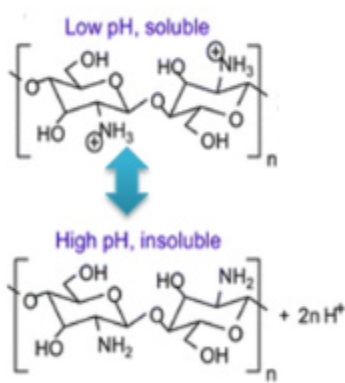


그림. Chitosan with pH-responsive solubility 색이 일어나며, CO₂가 지표물질인 김치, 막걸리 제품에 적용 연구가 진행되고 있음.

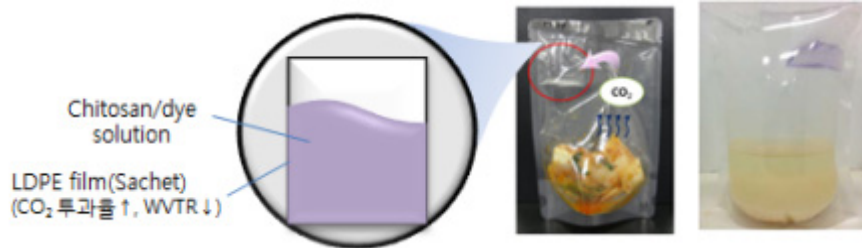


그림. 키토산을 이용한 김치 숙성도 인디케이터(구조)

㉞ 설폰아마이드기를 포함한 합성 pH 민감성고분자

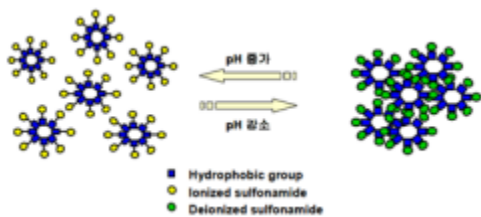


그림. pH민감성 단량체의 작동원리



그림. pH민감성 고분자 합성을 통한 신선도 인디케이터

- Shin et al.,(Korean Journal of Food Science and Technology, 38, 325-330, 2006)은 설폰아마이드와 메타크릴로일 클로라이드를 반응시켜 이온화된 설폰아마이드기를 얻은 다음, 아크릴아마이드계인 N,N-디메틸아크릴아마이드와 다양한 물비로 라디칼 중합 반응하여 pH민감성 하이드로겔을 제조함.
- 설폰아마이드 물질의 상대적으로 큰 이온화도를 이용하여 pH민감성 하이드로겔과 이온과 용매만 이동이 가능한 cellulose acetate 반투과막으로 구성된 지름 10 mm 정도의 작은 Kit를 제작하여 식품 표면에 부착하였으며, 식품의 신선도에 따른 특정 pH에서의 상변화 (Phase transition) 특성을 이용하여 식품의 품질 상태를 식별함.
- 이처럼 pH 민감성 고분자를 식품 신선도 인디케이터로 적용하기 위해서는 이들 고분자가 pH에 반응하여 사람이 육안으로 식별할 수 있는 특징(ex: 색 변화, 상변화 등)이 요구 됨.

③ 인디케이터 기술에 대한 특허조사 [별첨 3]

- ㉠ O₂ 인디케이터, ㉡ CO₂ 인디케이터, ㉢ Water 인디케이터, ㉣ 휘발성아민 (TVBN) 이용 인디케이터, ㉤ 미생물 인디케이터, ㉥ pH,신선도 유지 인디케이터, ㉦ 감광성 인디케이터, ㉧ 감온변색성 인디케이터, ㉨ 인디케이터 제조공정으로 구분하여 국내, 국외 (미국, 일본, 유럽)의 1975.01. ~2015.06. 기간의 공개·등록된 인디케이터 기술에 대한 특허조사를 하였고 자세한 내용은 [별첨 3]에 나타내었음.

④ 고흡수성 물질에 대한 특허조사 [별첨 4]

㉠ 식품품질에 대한 정보를 pH-dye를 이용한 인디케이터를 이용한 상관관계 연구가 널리 진행되고 있음.

㉡ 선행연구에서 제시한 pH인디케이터의 실험방법을 이용하여 색변화 민감도를 분석한 결과 표시물질인 pH-dye의 함량이 크면 색변화 민감도가 크지만, 지표물질의 함량이 많을 경우 바인더가 pH-dye를 잡아 주지 못하고 식품으로의 전이문제가 발생하였음.

㉢ 이를 해결하기 위하여 바인더의 함량을 높였지만, 상대적으로 표시물질의 함량이 적어져 지표물질 변화에 따른 색변화 민감도가 작았음.

㉣ 따라서, pH-dye를 이용한 인디케이터 제조 시 고려해야할 요소로서 1) 표시물질과 지표물질과의 지속적인 접촉, 2) 표시물질의 식품으로의 전이현상 문제를 해결할 수 있는 시스템 도입이 필요하였음.

㉤ 선행연구 및 특허에서는 안전하고 지속적인 dye사용을 위하여 반투과성 막을 이용하여 식품과의 직접적 접촉을 방지하거나, 바인더로써 폴리머나 무기물 내 dye를 고정화 하여 안정성을 확보하는 방법으로 유해성 문제를 해결하고자 하였음.

㉥ 본 연구진은 1) 표시물질과 지표물질과의 지속적인 접촉, 2) 표시물질의 식품으로의 전이현상 문제를 해결할 시스템으로써 고흡수성 물질의 도입을 검토하였으며 이에 따라 ㉠ 고흡수성 고분자, ㉡ 수분흡착제, ㉢ 초 다공성 수화젤, ㉣ 셀룰로오스 섬유 분야, ㉤ 아크릴 섬유 분야에 대한 특허 조사를 실시하였고, 자세한 내용은 [별첨 4]에 나타내었음.

- 주요 지표물질의 농도와 표시소재의 반응 민감도의 상관관계 조사를 통한 적정 검출 수준 설정 (주관기관과 연계)
- 식품의 품질 변패를 나타내는 지표물질의 기준 (농도, 량, 값) 및 지표물질에 대한 표시물질 민감도 조사
 - 지표물질의 농도에 따른 표시물질의 반응민감도 조사
- 지표물질(TVBN, CO₂, H₂S 등)은 수분과 반응하여 H⁺ 또는 OH⁻와 같은 산·염기성 이온을 생성하여 제품 내·포장 내 헤드스페이스의 pH를 변화시킴. 이때 발생하는 pH변화를 확인 가능한 표시물질을 이용하면 제품의 품질변화를 인디케이션 할 수 있음.
- 표시물질을 이용하여 제품의 품질변화를 확인하기 위해서는 표시물질과 지표물질의 농도(양)에 대한 상관관계에 대한 이해가 매우 중요함. 본 연구에서는 산·염기성 이온의 양을 정량적으로 조절이 가능한 buffer solution을 사용하여 지표 물질과 표시 물질의 농도에 따른 반응 민감도 관계에 대한 검토를 실시하였음.
- 표시물질로서 변색 구간별 6종의 pH dye (Thymol Blue, Bromocresol Green, Methyl Red, Bromphenol Blue, Phenol Red, Cresol red)를 선정한 다음, pH2 ~ pH12의 buffer solution을 1:10000, 1:15000, 1:20000의 일정 비율로 혼합한 solution을 제조하여 지표물질의 농도(양)에 따른 색 변화 민감도 및 UV-Vis를 측정함.

① Thymol Blue

- ㉠ 티몰 블루(Thymol blue)는 술폰프탈레인계 염료로써 모체 화합물인 페놀레드 구조에서 페놀의 수소가 알킬기로 치환되어 발색되는 성질을 갖고 있음.
- ㉡ pH에 의한 변색 범위는 pH1.2에서 붉은색 (red), pH2.8 ~ pH8.0에서 노란색 (yellow), pH9.6이상에서 푸른색 (blue)을 띤다.
- ㉢ 표시물질의 농도가 증가할수록 노란색에서 푸른색으로 바뀌는 색변화 민감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 명확한 pH-dye의 색변화를 확인하기 위해서는 지표물질과 표시물질의 상대적인 비율이 중요함.

표. 표시물질과 지표물질의 농도비에 따른 색변화

Dye:Buffer solution	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
1:10000											
1:15000											
1:20000											

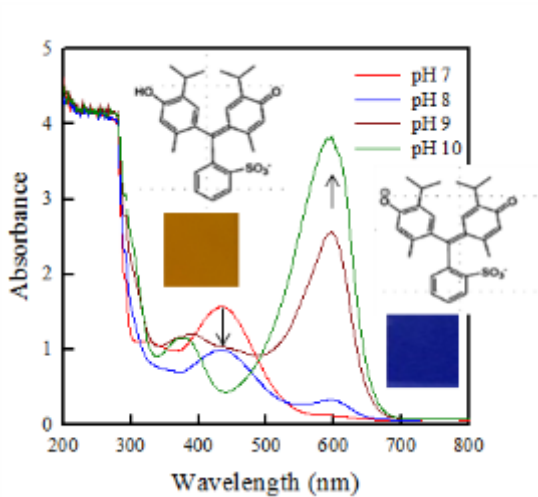


그림. pH변화에 따른 Thymol blue의 흡광도 변화

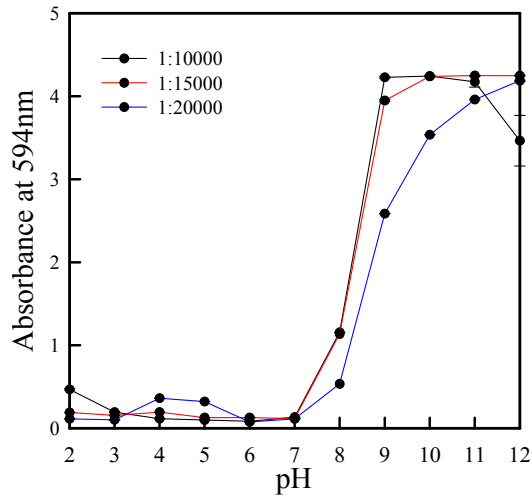


그림. 지표물질의 농도에 다른 반응 민감도(UV/Vis)

② Bromocresol Green

- ㉠ 브로모크레졸 그린(bromocresol green)은 술폰프탈레인계 염료의 일종으로 모체 화합물인 페놀레드의 구조식을 기반으로 두고 있으며 페놀의 수소이온이 알킬기와 브롬으로 치환되어 발색하는 원리를 갖고 있음.
- ㉡ 일반적으로 브로모크레졸 그린(bromocresol green)의 발색하는 pH 영역은 3.8 ~ 5.4임. 본 연구결과 pH2 solution에서는 dye과우더의 분산 및 발색이 일어나지 않았음. 하지만, pH3.8에서 노란색(yellow), pH 4에서 초록색(green)을 거쳐 pH5.4에서 푸른색(blue)를 나타냄.
- ㉢ UV/Vis 분석결과 pH 3에서 노란색을 띠는 450 nm 흡수피크는 pH가 증가할수록 감소하고, 파란색을 띠는 617nm파장의 흡수피크가 증가함을 확인하였음.
- ㉣ 표시물질의 농도가 증가할수록 노란색에서 파란색으로 바뀌는 색변화 민감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 명확한 pH-dye의 색변화를 확인하기 위해서는 지표물질과 표시물질의 상대적인 비율이 중요함.

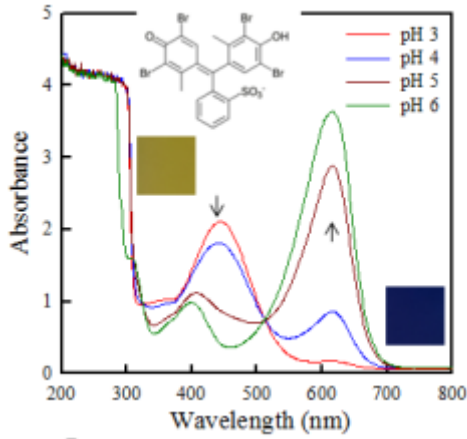


그림. pH변화에 따른 bromocresol green의 흡광도 변화

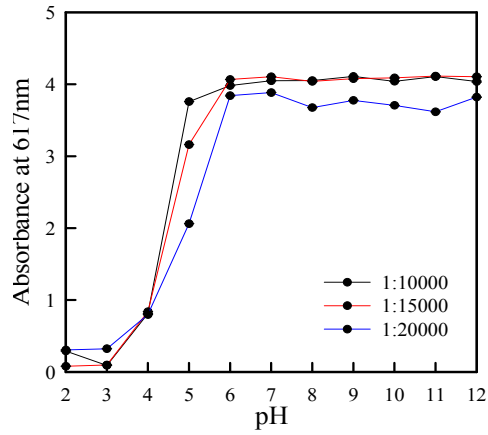


그림. 지표물질의 농도에 따른 반응 민감도(UV/Vis)

표. 지표물질과 표시물질의 농도비에 따른 색변화

Dye:Buffer solution	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
1:10000	gray	yellow	green	black	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue
1:15000	gray	yellow	green	black	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue
1:20000	gray	yellow	green	black	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue	dark blue

③ Methyl Red

- ㉠ 메틸 레드(Methyl red)는 아조계 염료로써 염기성용액에서 색을 내는 아조그룹 (-N=N-)을 형성하였다가 양성자가 첨가되면 퀴논구조를 형성하여 색 변화를 나타내는 특성을 갖고 있음.
- ㉡ 메틸 레드의 pH변색은 pH2 ~ pH5에서 붉은색(red)을 띄며 pH6에서 노란색(yellow)을 띄기 시작함.
- ㉢ UV/Vis 분석결과 pH 6 ~ 7에서 붉은색을 띄는 550 nm 파장의 흡수피크가 강하게 나타나지만, pH가 감소할수록 이 영역의 흡수피크는 감소하고, 노란색을 띄는 410 nm파장의 흡수피크가 증가함을 확인하였음.
- ㉣ 표시물질의 농도가 증가할수록 붉은색에서 노란색으로 바뀌는 색변화 민감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 명확한 pH-dye의 색변화를 확인하기 위해서는 지표물질과 표시물질의 상대적인 비율이 중요함.

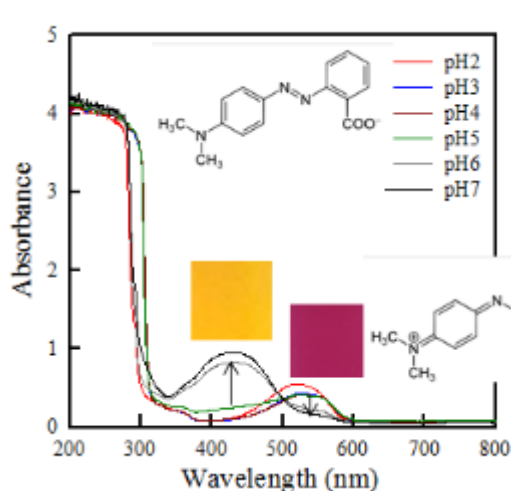


그림. pH변화에 따른 Methyl red의 흡광도 변화

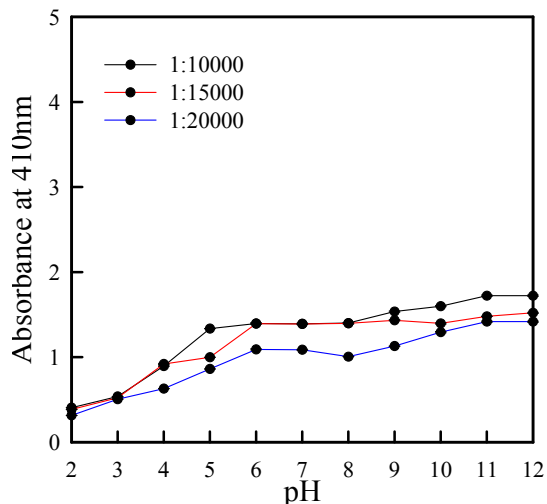


그림. 지표물질의 농도에 따른 반응 민감도(UV-vis)

표. 지표물질과 표시물질의 농도비에 따른 색변화

Dye:Buffer solution	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
1:10000	Red	Red	Red	Red	Red	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
1:15000	Red	Red	Red	Red	Brown	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
1:20000	Red	Red	Red	Red	Brown	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow

④ Bromophenol Blue

- ㉠ 브로모페놀 블루(Bromophenol blue)는 대표적인 술폰프탈레인계 염료로 페놀기의 수소가 브롬원자로 치환된 구조를 갖고 있음.
- ㉡ pH3.0에서 노란색(yellow), pH 3에서 초록색(green), pH 4이상에서는 파란색(blue)을 나타냄.
- ㉢ UV/Vis 분석결과 pH 2에서 노란색을 띄는 432 nm 파장의 흡수피크가 강하게 나타나지만, pH가 증가할수록 이 영역의 흡수피크는 감소하고, 파란색을 띄는 592nm파장의 흡수피크가 증가함을 확인하였음.
- ㉣ 표시물질의 농도가 증가할수록 노란색에서 파란색으로 바뀌는 색변화 민감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 명확한 pH-dye의 색변화를 확인하기 위해서는 지표물질과 표시물질의 상대적인 비율이 중요함.

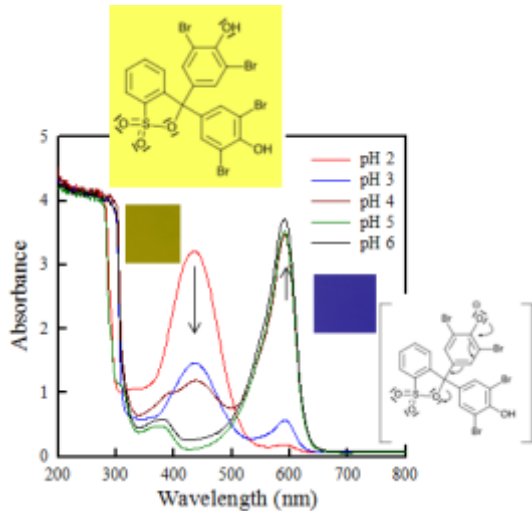


그림. pH변화에 따른 Bromophenol blue의 흡광도 변화

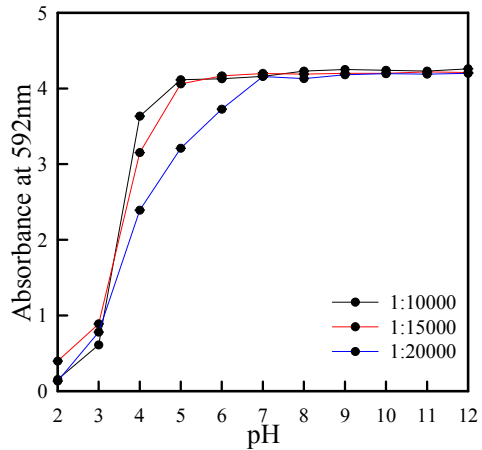


그림. 지표물질의 농도에 따른 반응 민감도(UV-vis)

표. 지표물질과 표시물질의 농도비에 따른 색변화

Dye:Buffer solution	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
1:10000	Yellow	Yellow	Dark Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1:15000	Yellow	Yellow	Dark Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1:20000	Yellow	Yellow	Dark Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red

⑤ Phenol Red

- ㉠ 페놀기를 기본 화학구조로 갖고 있는 페놀 레드(Phenol red)는 대부분의 술폰프탈레인계 염료의 모체 화합물임.
- ㉡ pH2.0~pH5.0에서 노란색(yellow), pH 6에서 붉은색(red)을 나타내기 시작함.
- ㉢ UV/Vis 분석결과 pH 6에서 노란색을 띠는 432 nm 파장의 흡수피크가 강하게 나타나지만, pH가 증가할수록 이 영역의 흡수피크는 감소하고, 붉은색을 띠는 557nm파장의 흡수피크가 증가함을 확인하였음.
- ㉣ 표시물질의 농도가 증가할수록 노란색에서 붉은색으로 바뀌는 색변화 민감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 명확한 pH-dye의 색변화를 확인하기 위해서는 지표물질과 표시물질의 상대적인 비율이 중요함.

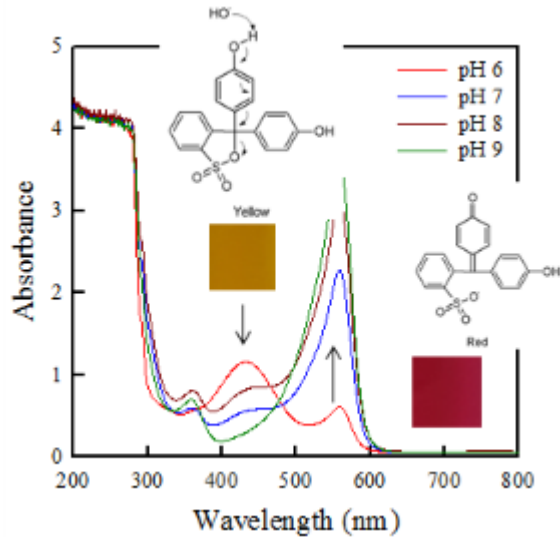


그림. pH변화에 따른 Phenol red의 흡광도 변화

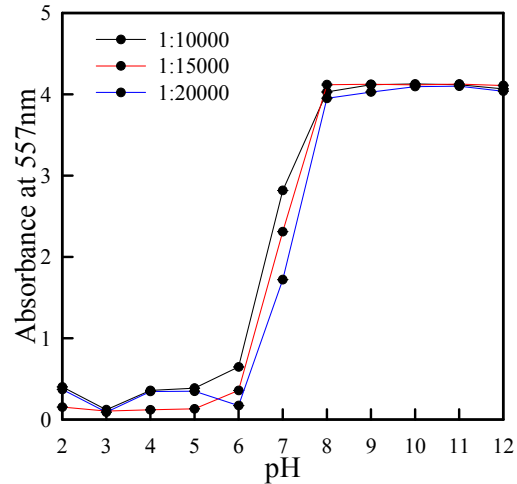


그림. 지표물질의 농도에 따른 반응 민감도(UV-vis)

표. 지표물질과 표시물질의 농도비에 따른 색변화

Dye:Buffer solution	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
1:10000	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1:15000	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1:20000	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	Red

⑥ Cresol red

- ㉠ 크레졸 레드(Cresol red)는 술폰프탈레인계 염료로 페놀의 수소이온이 알킬기로 치환되어 발색하는 구조를 형성하고 있음.
- ㉡ pH2.0~pH6.0에서 노란색(yellow), pH7.0~pH8.0에서 붉은색(red), pH9.0이상에서는 보라색을 나타내기 시작함.
- ㉢ UV/Vis 분석결과 pH2.0~pH6.0에서 노란색을 띄는 432 nm 파장의 흡수피크가 강하게 나타나지만, pH가 증가할수록 이 영역의 흡수피크는 감소하고, 보라색을 띄는 557nm파장의 흡수피크가 증가함을 확인하였음.
- ㉣ 표시물질의 농도가 증가할수록 노란색에서 보라색으로 바뀌는 색변화 민감도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 명확한 pH-dye의 색변화를 확인하기 위해서는 지표물질과 표시물질의 상대적인 비율이 중요함.

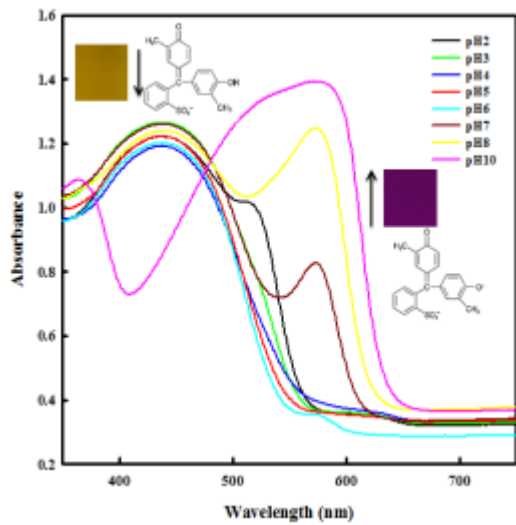


그림. pH변화에 따른 Cresol red의 흡광도 변화

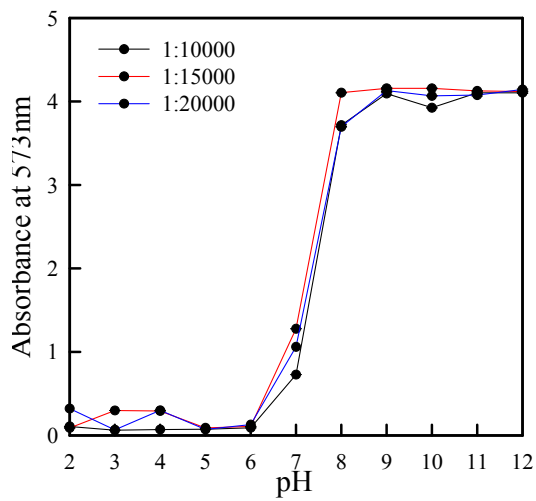


그림. 지표물질의 농도에 따른 반응 민감도(UV-vis)

표. 지표물질과 표시물질의 농도비에 따른 색변화

Dye:Buffer solution	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
1:10000	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Dark Red	Purple	Dark Purple	Dark Purple
1:15000	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Dark Red	Purple	Dark Purple	Dark Purple
1:20000	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Dark Red	Purple	Dark Purple	Dark Purple

⑦ 연구결과

- ㉠ 식품부패과정에서 발생하는 지표물질이 수분과 반응 시 제품과 포장 내 헤드스페이스의 pH변화를 변화시킴. 이때 발생하는 pH변화 시 발생하는 지표물질의 양과 표시물질의 상관관계가 매우 중요함.
- ㉡ 또한, 제품의 포장방법 및 인디케이터의 부착 방법(접촉식, 비접촉식), 부착 위치 등에도 영향을 받음.
- ㉢ 표시물질의 농도가 높을수록 지표물질과의 접촉이 많아져 색변화 민감도가 증가함.
- ㉣ 따라서, ① 표시물질과 지표물질의 접촉이 많은 인디케이터 제품구조 설계, ② 식품 자체에서 발생하는 지표물질을 고려한 표시물질의 함량 설계가 인디케이터 제품 설계시 고려해야할 조건으로 판단됨.

○ 표시물질 포장적용 공정을 위한 표시소재의 기초 물성 분석 (주관기관과 연계)

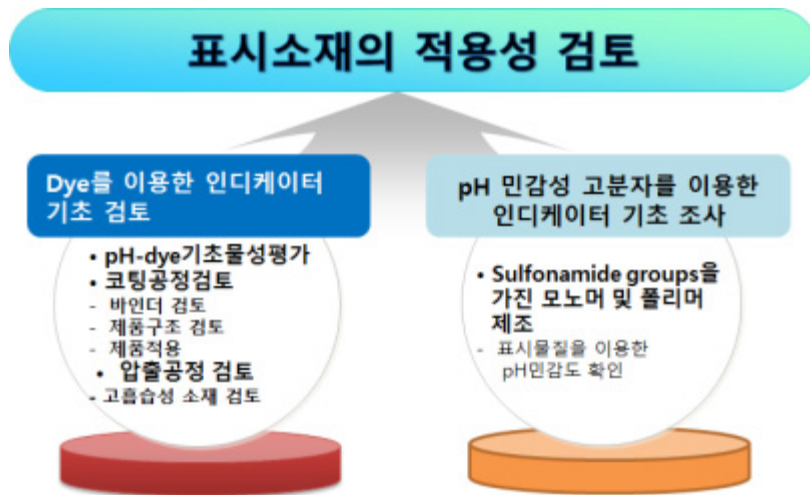


그림. 표시소재의 적용성 검토 방법

■ 포장소재 제조공정 적용을 위한 pH-dye의 기초물성분석(열 안정성, 공정안정성)

- 표시물질은 코팅 및 압출 등의 포장 적용 공정에서 고온, 고압 조건 등에 노출될 수 있으며, 이 경우 표시물질의 물성 변화가 발생할 수 있으므로 pH dye의 기초 물성으로써 TGA측정 및 100℃, 150℃, 200℃, 250℃에서 열처리 후 지표물질의 양에 따른 반응 민감도 영향을 확인(색변화 확인, UV-vis측정)하였음.

① Thymol blue

- 열안정성 및 공정안정성

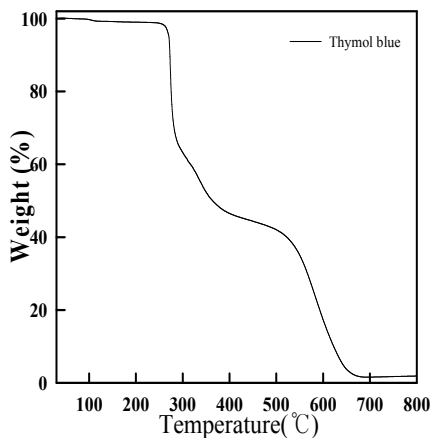


그림. pH dye의 TGA측정 결과

표. pH dye의 TGA측정 결과

Thermal Decomposition	Temperature (°C)
T _{d1%}	235.5
T _{d3%}	258.4
T _{d5%}	262.1
T _{d10%}	264.3

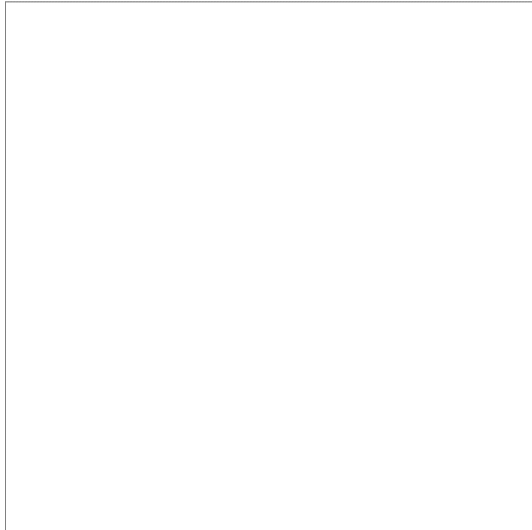


그림. 열처리 한 pH-dye의 색변화 민감도(UV-Vis)

표. 열처리 한 pH-dye solution의 pH에 따른 색변화

	열처리 후 파우더 색	pH6	pH7	pH8	pH9
미처리					
100°C, 15min					
150°C, 15min					
200°C, 15min					
250°C, 15min					

- TGA 분석에서 Thymol blue의 질량 감소는 230°C 이후에서 2단계로 일어남.
- pH dye를 온도별로 15분동안 열처리 한 후 powder색을 비교해보면 250°C에서 열분해로 인한 색변화를 볼 수 있었음.
- 변색구간에 해당하는 pH6 ~ 7 구간의 buffer solution을 지표물질로 동일한 농도로 반응시켜 그 색변화를 UV-vis로 측정하여 반응 민감도 변화를 측정해 보았음. 처리 온도가 증가할수록 색변화의 민감도가 낮아졌으며 푸른색을 나타내는 594nm 흡광도의 Intensity의 증가 폭이 감소함을 확인함. 특히 열분해 이후 온도인 250°C에서는 부근에서는 지표물질과 반응하여 아무 색변화를 나타내지 않았음.
- 따라서 상대적으로 공정 온도가 낮은 코팅공정 및 PE와 PP와 같이 상대적으로 낮은 압출 공정에서 열분해 온도 이하로 적용가능하며, 공정 중 장기간 열에 노출될수록 민감도가 저하될 수 있음을 주의해야 함.

② Bromocresol green

- 열안정성 및 공정 안정성

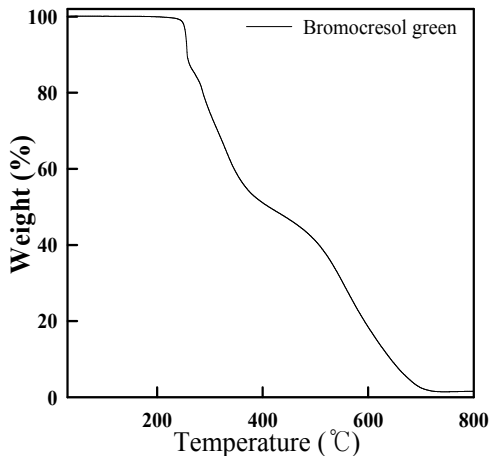


그림. pH dye의 TGA측정 결과

표. pH dye의 TGA측정 결과

Thermal Decomposition	Temperature (°C)
T _{d1%}	234.2
T _{d3%}	243.3
T _{d5%}	245.6
T _{d10%}	248.1

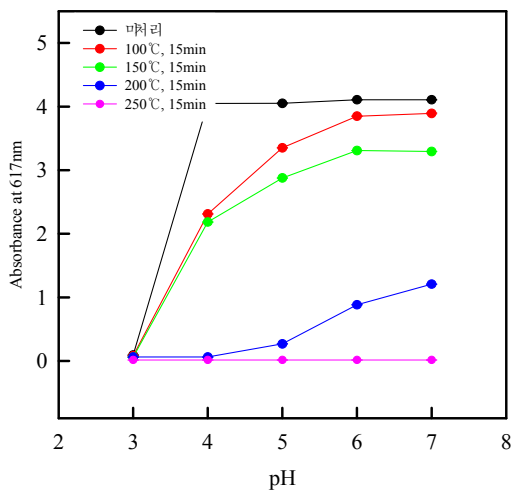


그림. 열처리 한 pH-dye의 반응 민감도(UV-vis)

표. 열처리 한 pH-dye solution의 pH에 따른 색변화

	열처리 후 파우더 색	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7
미처리	[Brown]	[Olive]	[Dark Green]	[Teal]	[Dark Blue]	[Dark Blue]
100°C, 15min	[Brown]	[Olive]	[Dark Green]	[Teal]	[Dark Blue]	[Dark Blue]
150°C, 15min	[Brown]	[Olive]	[Dark Green]	[Teal]	[Dark Blue]	[Dark Blue]
200°C, 15min	[Dark Brown]	[Olive]	[Dark Green]	[Teal]	[Dark Blue]	[Dark Blue]
250°C, 15min	[Black]	[Grey]	[Grey]	[Grey]	[Grey]	[Grey]

- TGA 분석에서 Bromocresol green의 질량 감소는 230°C 이후에서 2단계로 일어남.
- pH dye를 온도별로 15분동안 열처리 한 후 powder색을 비교해보면 200°C 이상에서 열분해로 인한 색변화를 볼 수 있었음.
- 변색구간에 해당하는 pH3 ~ 7 구간의 buffer solution을 지표물질로 동일한 농도로 반응시켜 그 색변화를 UV-vis로 측정하여 반응 민감도 변화를 측정해 보았음. 처리 온도가 증가할수록 색변화의 민감도가 낮아졌으며 푸른색을 나타내는 617nm 흡광도의 Intensity가 감소함을 확인함. 특히 열분해 이후 온도인 250°C에서는 부근에서는 지표물질과 반응하여 아무 색변화를 나타내지 않았음.
- 따라서 상대적으로 공정 온도가 낮은 코팅공정 및 PE와 PP와 같이 상대적으로 낮

은 압출 공정에서 열분해 온도 이하로 적용가능하며, 공정 중 장기간 열에 노출될 수록 민감도가 저하될 수 있음을 주의해야 함.

③ Methyl red

- 열안정성 및 공정 안정성

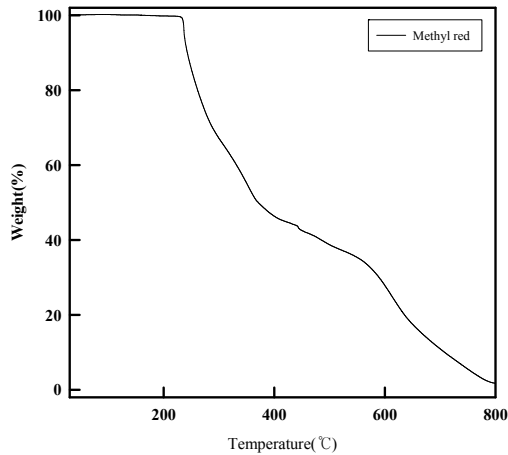


표. pH dye의 TGA측정 결과

Thermal Decomposition	Temperature (°C)
Td _{1%}	223.9
Td _{3%}	227.2
Td _{5%}	228.4
Td _{10%}	233.9

그림. pH dye의 TGA측정 결과

- 열처리 후 pH인디케이터 (공정 안정성)

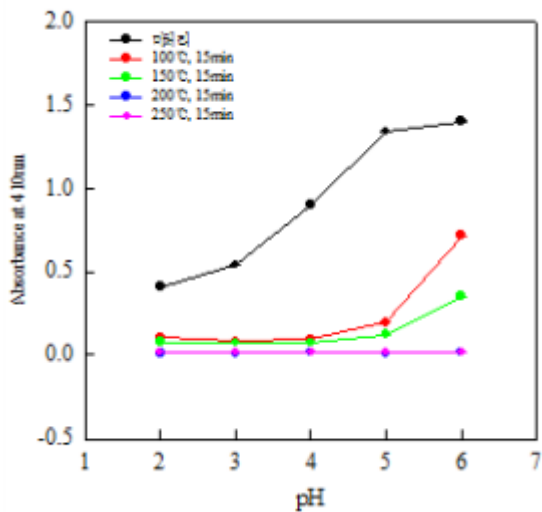


표. 열처리 한 pH-dye solution의 pH에 따른 색변화

	열처리 후 파우더 색 변화	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6
미처리						
100°C, 15min						
150°C, 15min						
200°C, 15min						
250°C, 15min						

그림. pH dye의 TGA측정 결과

- TGA 분석에서 Methyl red의 질량 감소는 220°C 이후에서 2단계로 일어남.
- pH dye를 온도별로 15분동안 열처리 한 후 powder색을 비교해보면 150°C 이상에서 열분해로 인한 색변화를 볼 수 있었음.
- 변색구간에 해당하는 pH2 ~ 6 구간의 buffer solution을 지표물질로 동일한 농도로 반응시켜 그 색변화를 UV-vis로 측정하여 반응 민감도 변화를 측정해 보았음. 처리 온도가 증가할수록 색변화의 민감도가 낮아졌으며 노란색을 나타내는 410nm 흡광

도의 증가 폭이 감소함을 확인함. 특히 200℃ 이후에서 지표물질과 반응하여 아무 색변화를 나타내지 않았음.

- 따라서 상대적으로 공정 온도가 낮은 코팅공정 및 PE와 PP와 같이 상대적으로 낮은 압출 공정에서 열분해 온도 이하로 적용가능하며, 공정 중 장기간 열에 노출될 수록 민감도가 저하될 수 있음을 주의해야 함.

④ Bromophenol blue

- 열안정성 및 공정 안정성

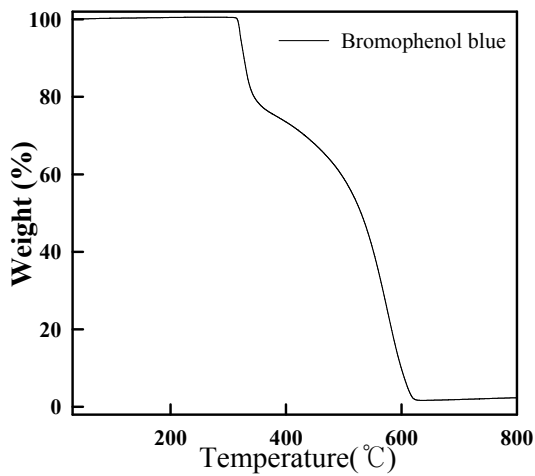


그림. pH dye의 TGA측정 결과

표. pH dye의 TGA측정 결과

Thermal Decomposition	Temperature (°C)
T _{d1%}	307.5
T _{d3%}	309.6
T _{d5%}	311.6
T _{d10%}	317.1

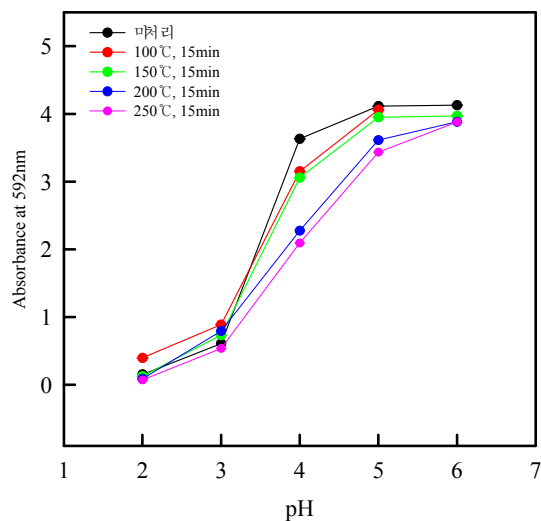


그림. 열처리 한 pH-dye의 반응 민감도(UV-vis)

표. 열처리 한 pH-dye solution의 pH에 따른 색변화

	열처리 후 파우더 색 변화	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6
		미처리				
100°C, 15min						
150°C, 15min						
200°C, 15min						
250°C, 15min						

- TGA 분석에서 Bromophenol blue의 질량 감소는 300℃ 이후에서 2단계로 일어남.

- pH dye를 온도별로 15분동안 열처리 한 후 powder색을 비교해보면 250℃ 이상에서 열분해로 인한 색변화를 볼 수 있었음.
- 변색구간에 해당하는 pH2 ~ 6 구간의 buffer solution을 지표물질로 동일한 농도로 반응시켜 그 색변화를 UV-vis로 측정하여 반응 민감도 변화를 측정해 보았음. 처리 온도가 증가할수록 색변화의 민감도가 낮아졌으며 푸른색을 나타내는 592nm 흡광도의 증가 폭이 감소함을 확인함. 특히 250℃ 열처리 후 pH2에서 지표물질과 반응하여 아무 색변화를 나타내지 않았음.
- 따라서 상대적으로 공정 온도가 낮은 코팅공정 및 PE와 PP와 같이 상대적으로 낮은 압출 공정에서 열분해 온도 이하로 적용가능하며, 공정 중 장기간 열에 노출될수록 민감도가 저하될 수 있음을 주의해야 함.

⑤ Phenol red

- 열안정성 및 공정 안정성

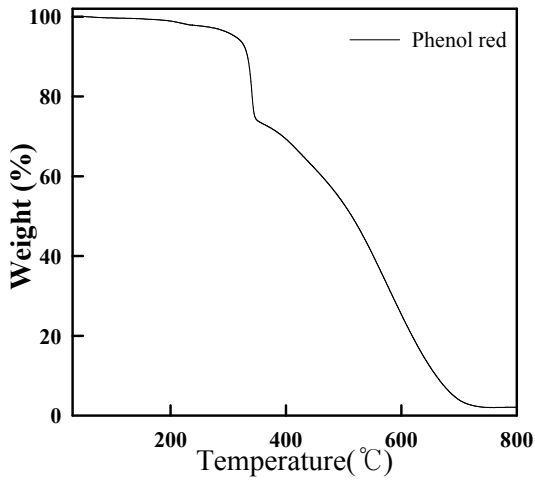


그림. pH dye의 TGA 측정 결과

표. pH dye의 TGA 측정 결과

Thermal Decomposition	Temperature (°C)
T _{d1%} (°C)	296.3
T _{d3%} (°C)	270.8
T _{d5%} (°C)	293.7
T _{d10%} (°C)	315.4

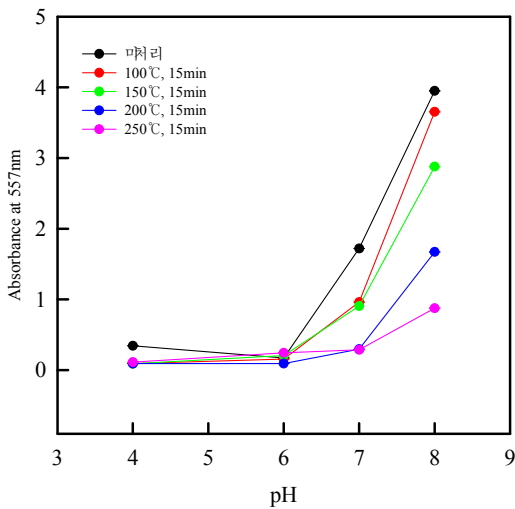


그림. 열처리 한 pH-dye의 반응 민감도(UV-vis)

표. 열처리 한 pH-dye solution의 pH에 따른 색변화

	열처리 후 파우더 색 변화	pH4	pH6	pH7	pH8
미처리					
100°C, 15min					
150°C, 15min					
200°C, 15min					
250°C, 15min					

- TGA 분석에서 Methyl red의 질량 감소는 290°C 이후에서 2단계로 일어남.
- pH dye를 온도별로 15분동안 열처리 한 후 powder색을 비교해보면 열처리에 따른 파우더 색의 큰 차이를 보이지 않았음.
- 변색구간에 해당하는 pH4 ~ 8 구간의 buffer solution을 지표물질로 동일한 농도로 반응시켜 그 색변화를 UV-vis로 측정하여 반응 민감도 변화를 측정해 보았음. 처리 온도가 증가할수록 색변화의 민감도가 낮아졌으며 붉은색을 나타내는 557nm 흡광도의 증가 폭이 감소함을 확인함.

- 따라서 상대적으로 공정 온도가 낮은 코팅공정 및 PE와 PP와 같이 상대적으로 낮은 압출 공정에서 열분해 온도 이하로 적용가능하며, 공정 중 장기간 열에 노출될 수록 민감도가 저하될 수 있음을 주의해야 함.

⑥ Cresol red

- 열안정성 및 공정 안정성

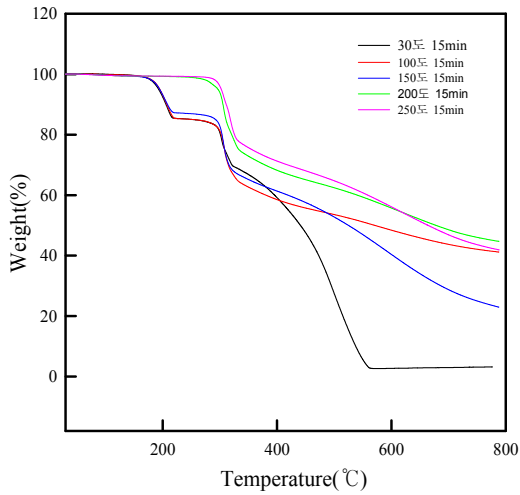


그림. pH dye의 TGA측정 결과

표. pH dye의 TGA측정 결과

Thermal Decomposition	Temperature (°C)
T _{d1%}	168.6
T _{d3%}	185.2
T _{d5%}	192.8
T _{d10%}	205.6

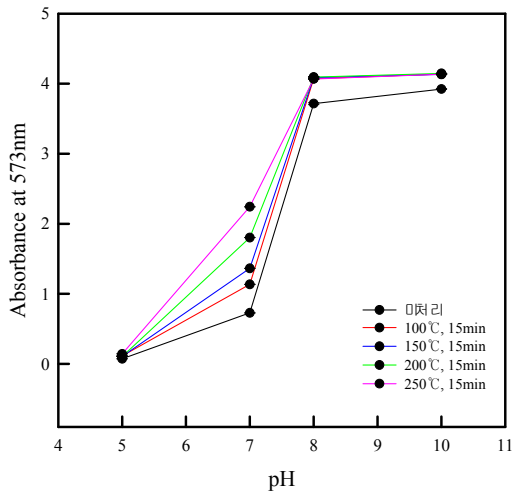


그림. 열처리 한 pH-dye의 반응 민감도 (UV-vis)

표. 열처리 한 pH-dye solution의 색변화

	열처리 후 파우더 색 변화				
	pH5	pH7	pH8	pH10	
미처리					
100°C, 15min					
150°C, 15min					
200°C, 15min					
250°C, 15min					

- TGA 분석에서 Cresol red의 질량 감소는 2단계로 일어나나 열처리 후에는 1단계의 분해 패턴을 보임.
- pH dye를 온도별로 15분동안 열처리 한 후 powder색을 비교해보면 200°C 이상에서 열분해로 인한 색변화를 볼 수 있었음.

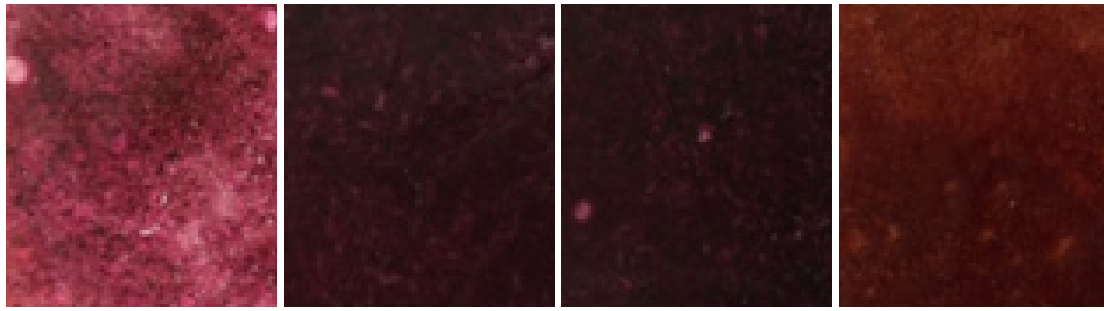
- 변색구간에 해당하는 pH5 ~ 10 구간의 buffer solution을 지표물질로 동일한 농도로 반응시켜 그 색변화를 UV-vis로 측정하여 반응 민감도 변화를 측정해 보았음. 처리온도가 증가할수록 색변화의 민감도가 증가하였으며 보라색을 나타내는 573nm 흡광도의 증가 폭이 커짐. 이는 열처리에 따라 dye의 내열성이 증가한 것으로 보임.
- 적절한 열처리가 dye의 특성에 영향을 주므로 적절한 온도 설정이 필요하며 따라서 상대적으로 코팅 및 압출 공정에 적용이 용이할 것으로 예상함.

○ 압출공정 적용을 위한 pH-Dye 인디케이터 시트 제조 검토

- 압출공정을 이용한 pH-dye 함유 인디케이터 제조 가능성을 검토하기 위하여 Hot press기를 이용하여 dye가 함유된 LDPE시트를 제조하였음.
- 본 연구의 pH-dye인 cresol red와 LDPE수지를 이용한 인디케이터 시트의 제조과정은 다음과 같음.
 - 상온에서 표의 조성비로 pH-dye인 cresol red를 acetone에 용해시킨 후 30분간 magnetic stirrer로 교반.
 - 제조한 cresol red 함유 혼합물을 분말 LDPE에 첨가한 다음 교반한 후, 용매인 acetone을 제거하기 위하여 drying oven에 넣어 80 °C, 12시간 동안 건조함.
 - 건조한 혼합물을 hot press에서 170 °C, 20분간 시트 성형하였음
 - 또한 4번 조성물에 고흡습성 분말인 attapugite를 (주)보스팩에서 제공받아 첨가제 검토함. 이때, 지표물질(수분)의 인디케이션과 표시물질의 전이문제를 고흡습성 분말이 도움을 줄 것으로 예상함.

표. pH-dye를 이용한 인디케이터 시트 제조 조성비

Sample Code	LDPE (powder) (g)	Cresol Red (g)	Acetone (g)	Attapugite (g) - 고흡습성 분말
LDPE/CR 0.5%	99.5	0.5	50	0
LDPE/CR 1%	99.0	1.0	50	0
LDPE/CR 3%	97.0	3.0	50	0
LDPE/CR/ATTPG 10%	99.0	1.0	50	10



LD/CR 0.5% LD/CR 1% sheet LD/CR 3% sheet LD/CR 1% sheet (ATTPG)

그림. 압출방식으로 제조한 pH-dye 인디케이터 시트

- 제조한 시트 내 cresol red의 함량이 증가함에 따라 보라색이 증가하는 것을 확인할 수 있었음.
- 제조한 시트의 색변화 민감도를 확인하기 위해 pH5의 산성 용액 0.3 ml, 1 ml를 떨어뜨려 색변화를 확인하였음. 그 결과 산성 용액의 적하에도 시트의 색 변화 확인이 어려웠음.
- LDPE가 dye를 일정부분 바인딩 해주었을 것으로 예상하였지만 여전히 dye의 전이 현상이 발생하였음. 또한, 표시물질 (수분)의 민감도를 향상시키기 위하여 고흡습성 분말인 attapugite를 도입하였으나, 민감도 향상에 큰 도움이 되지 않았음.
- 이는 바인더로 사용한 LDPE가 표시물질과 지표물질의 지속적 접촉하는 것을 방해하여 색변화 반응을 발생을 억제한 것으로 판단됨.
- 이 결과를 바탕으로 pH변화를 확인하기 위해서는 표시물질과 지표물질과의 지속적 접촉은 필수적인 것을 확인하였음. 많은 양의 바인더는 표시물질과 지표물질의 반응을 방해하여 색변화 민감도를 낮추는 역할을 함. 따라서 표시물질의 안정성을 유지하면서 색변화 민감도를 방해하지 않는 바인더에 대한 연구가 필요.
- 본 연구진은 바인더 소재로서 고 흡수성 소재인 Polyvinyl alcohol을 검토 중에 있음. 그 이유로는 고 흡수성 소재 내 존재하고 있는 수분과 지표물질의 반응 시 발생하는 pH변화를 dye가 지속적 접촉하여 색변화를 확인하는데 도움을 줄 것으로 판단됨.

○ 코팅방식을 이용한 pH-dye 인디케이터 제조 검토

■ pH-dye를 이용한 코팅액 제조 및 인디케이터 설계

- 식품의 신선도 모니터링을 위한 표시소재로써 pH-dye는 그 자체만으로 활용되기에 한계가 있어, pH-dye를 고정화시키기 위한 연구방법을 검토함.
- 선행연구를 따라 pH-dye를 고정화시킴으로써 뚜렷한 색변화를 안전하게 관찰하기 위하여 필터페이퍼에 함침시키는 방법을 이용하여 인디케이터 구조체를 설계하였음.

- 필터페이퍼에 함침되는 pH-dye는 물리적인 간힘 현상에 의한 고정화방식이므로 제조과정이 간편하다는 장점이 있음. 하지만 식품에 접촉하였을 때 수분의 이동과 함께 식품으로 전이(Migration)현상이 발생하는 불안정성이 문제가 될 수 있었음. 따라서 pH-dye를 바인딩 시킬 수 있는 물질을 도입하여 문제점을 개선하고자 함.

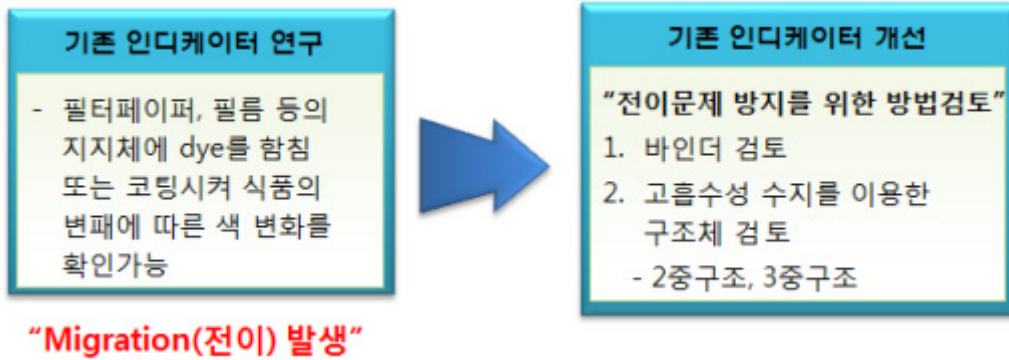
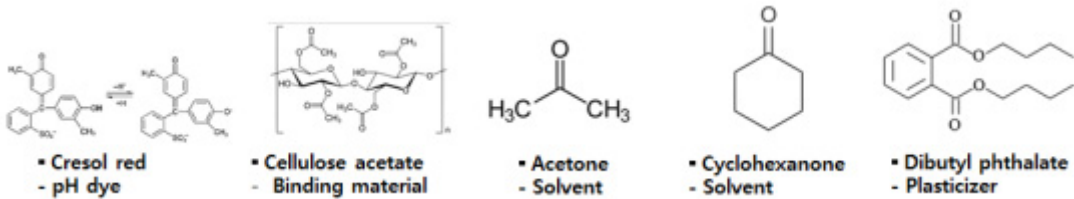


그림. dye의 전이문제 방지를 위한 인디케이터 제조 방법 검토

- ① 코팅액 및 필터페이퍼 코팅
- ① 재료 (그림)



- ① 크레졸 레드(Cresol red)는 선행연구에서 필터페이퍼 혹은 아가로스 겔에 함침되어 축산물의 신선도 평가에 많이 사용되는 물질 중 하나이며, 앞서 검토한 실험 결과 열처리에 따른 색변화가 적은 것을 확인하였음. 또한 개발한 인디케이터의 적용성 검토를 위해 육류제품을 대상으로 적용 테스트 시 부패의 범위(축산물의 초기 부패는 pH6.2 ~ 6.3, pH7.0이상의 경우 완전 부패)와 비슷한 변색범위를 갖는 dye중 하나이므로 인디케이터 제조 및 기초물성 검토에 적용할 표시소재로 적합할 것으로 판단하여 선택하였음.
- ② pH-dye의 식품으로의 전이(Migration)현상을 방지하기 위하여 사용되는 바인더 물질로써 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate)를 고려함.
- ③ 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate)는 재생성과 생분해성이 우수한 천연 고분자 셀룰로오스 계열의 물질이며 일반 셀룰로오스에 비하여 히드록시기가 부재되어 높은 수분투과율을 갖고 있음.
- ④ 이러한 특성을 이용하여 기존 인디케이터 연구에서 dye를 매트릭스 내 유지시켜주는 기능으로 사용되고 있으며 pH-dye를 물리적으로 가둘 수 있는 바인더로

써 이를 선택함.

㉠ 코팅액 제조

- ㉠ Cellulose acetate를 acetone과 cyclohexanone의 1:1용매에 넣은 다음 60분 동안 교반.
- ㉡ 제조한 혼합액에 0.062g 가소제를 넣은 다음 30분 동안 교반.
- ㉢ 마지막으로 0.2 % cresol red를 넣은 다음 30분 동안 교반 한 다음 필터페이퍼에 함침시켜 코팅함 (1%, 3% : Dip coating, 5%, 10%: Bar coating).
- ㉣ 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate) 바인더 적용 시 1%, 3%함량에서는 점도가 낮아 필터페이퍼를 dip coating하는 방법 이용하였으며, 5%, 10%함량에서는 점도가 있어 bar coating으로 제조.

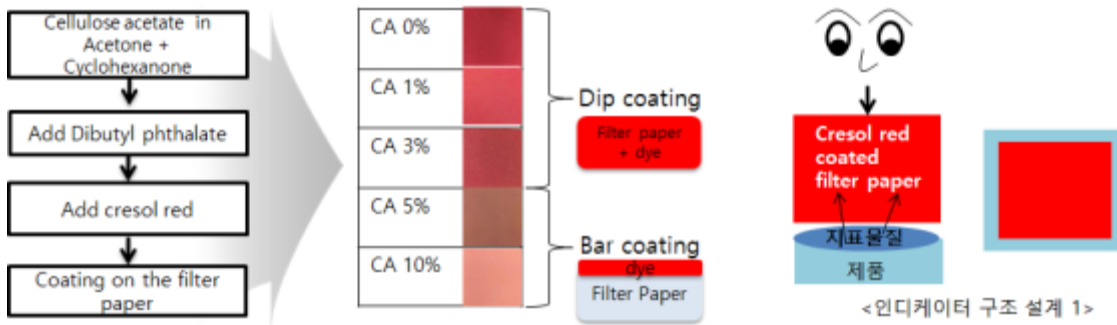


그림. 인디케이터 구조 설계 1 - 단일구조

㉡ 물성분석

- ㉠ pH-dye가 함침 된 필터 페이퍼는 단일구조로써 지표물질과 접하였을 경우 상관 관계를 조사하기 위하여 다양한 범위의 pH buffer solution과 함량을 조절하여 색변화 민감도를 확인하였음.
- ㉡ 셀룰로오스 아세테이트 1%, 3%를 가진 인디케이터의 경우 pH에 따른 색변화가 있어났으나 바인딩 성능이 좋지 못하며 전이현상이 발생함.
- ㉢ 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)를 5%, 10% 함유한 인디케이터의 경우 색변화 민감도가 낮아지는 문제가 발생하지만, 높은 함량의 바인더로 인해 필터페이퍼 표면으로부터 buffer solution(지표물질)이 응집되는 현상을 볼 수 있었으며, 이는 셀룰로오스 아세테이트에 의하여 pH-dye의 전이현상을 개선시킬 수 있는 가능성을 보임.
- ㉣ 바인더 함량이 낮으면 dye의 전이현상으로 인해 지표물질과의 지속적 접촉이 어려워 색변화 민감도가 낮았음. 적절한 바인딩의 경우 dye와 지속적 접촉을 유

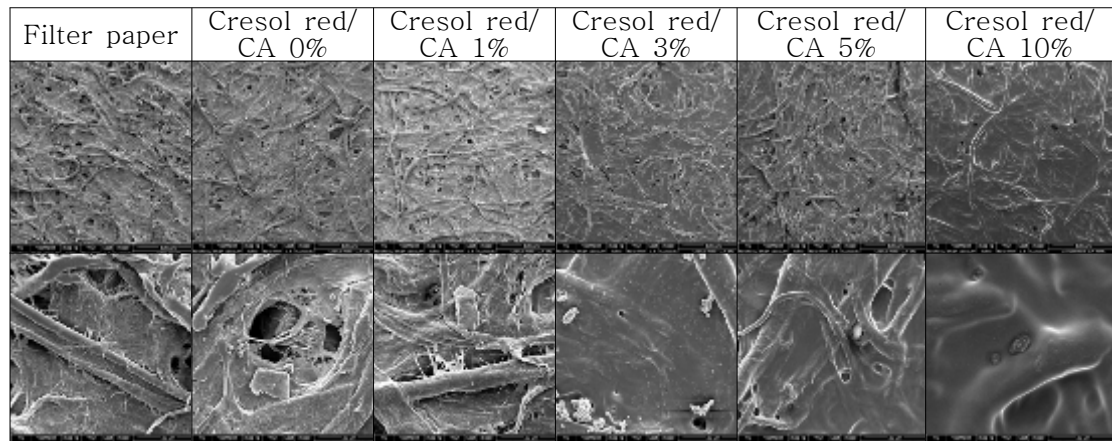
지시제 색변화 민감도를 향상시킬 것으로 판단됨. 하지만, 바인더 함량이 너무 많은 경우 바인더가 표시물질과 지표물질의 반응을 억제시켜 색변화 민감도를 억제시킴. 따라서 적절한 함량의 바인더 함량 설계가 필요함.

표. pH변화에 따른 단일구조 인디케이터의 색 변화

0.6 ml	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
CA 0%											
CA 1%											
CA 3%											
CA 5%											
CA 10%											

㉔ 이는, SEM분석에서 확인한 바와 같이, 낮은 함량의 바인더의 경우 dye와의 약한 결합으로 인해 필터페이퍼에 노출되어 색변화가 쉬운 반면, 바인더의 함량이 증가할수록 dye가 바인더와 강한 결합을 하고 있어 색변화가 어려워 짐.

표. Cellulose acetate 함량에 따른 인디케이터의 SEM 측정 결과



② 인디케이터 구조설계

㉔ 셀룰로오스 아세테이트가 바인더로 사용 된 경우에도 pH-dye의 전이현상은 발생되었으며, 적절한 바인딩 함량으로는 식품과 인디케이터 간 수분 이동과정에서 dye의 전이현상을 완전히 방지하는데 한계가 있다고 판단함.

㉔ 따라서 pH-dye가 함침 된 필터페이퍼에서 i) 식품으로 pH-dye전이 방지, ii) 지

표물질(수분)과 표시물질과의 지속적 접촉을 통한 정확한 색 변화를 확인하기 위한 시스템 도입이 요구되었음. 본 연구에서는 기존의 단일구조 인디케이터 페이퍼에 고 흡수성 수지가 첨가된 흡습패드 층을 도입 하여 인디케이터 구조를 설계하여 기존의 문제점을 개선시키고자 하였음.

- ㉓ 고 흡수성 물질은 자체중량의 수십 내지 수천 배의 물을 흡수한 후 어느 정도의 압력을 가해도 물을 쉽게 방출하지 않는 특성을 가지는 기능성의 고분자의 일종임.
- ㉔ 식품과 접하는 부분에 흡습패드 층이 있어 흡습패드층에 의하여 필터페이퍼 층 까지 수분이 전달되어 색변화가 일어나는 이중 구조와, 인디케이터 페이퍼의 상단부 전이문제와 균일한 색변화 인지를 할 수 있도록 외각층에 백색의 면 소재 층을 부가적으로 포함하는 삼중 구조로 설계하였음.

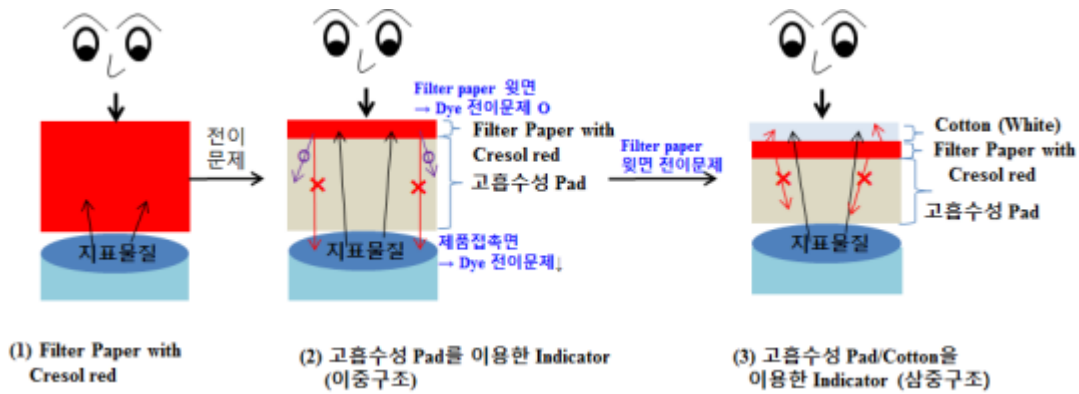


그림. 인디케이터 구조설계

- ㉕ 이중구조 인디케이터의 색변화 및 민감도
 - ㉔ 적용 식품의 종류 및 포장 방법 등에 따라 생성되는 지표물질의 양이 표시물질의 반응에 영향을 미침.
 - ㉔ 지표물질의 양에 따른 영향을 살펴보기 위해 고흡수성 패드 위에 단일구조로 설계된 인디케이터를 적층 한 후에 buffer solution의 양을 0.1ml, 0.3ml, 0.6ml 씩 떨어뜨린 이후 색변화를 보았음.

표. pH변화에 따른 이중구조 인디케이터의 색 변화(사진) - 지표물질 0.1ml

표시물질 함량	0.1ml													
	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH6.5	pH7	pH7.5	pH8	pH8.5	pH9	pH10	pH11	pH12
CA 0%														
CA 1%														
CA 3%														
CA 5%														
CA 10%														

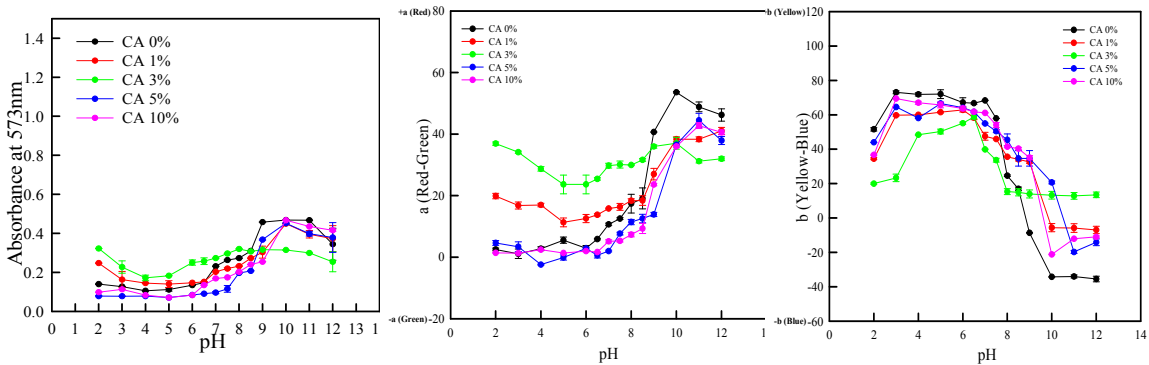


그림. pH변화에 따른 2중구조 인디케이터의 색 변화(UV-vis, 색차계 측정)- 지표물질 0.1ml

- ㉔ 지표물질의 양이 0.1ml인 경우 색 변화의 민감도는 CA 0% > CA 1% > CA 3% (Dip coating), CA 5% > CA10% (Bar coating) 순으로 나타났음.
- ㉕ 바인더의 함량이 증가할수록 색변화의 민감도는 감소함. 즉, 표시물질의 함량이 증가할수록 인디케이터의 색 변화의 민감도는 증가함.

표. pH변화에 따른 이중구조 인디케이터의 색 변화(사진) - 지표물질 0.3ml

표시물질 함량	0.3ml													
	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH6.5	pH7	pH7.5	pH8	pH8.5	pH9	pH10	pH11	pH12
CA 0%														
CA 1%														
CA 3%														
CA 5%														
CA 10%														

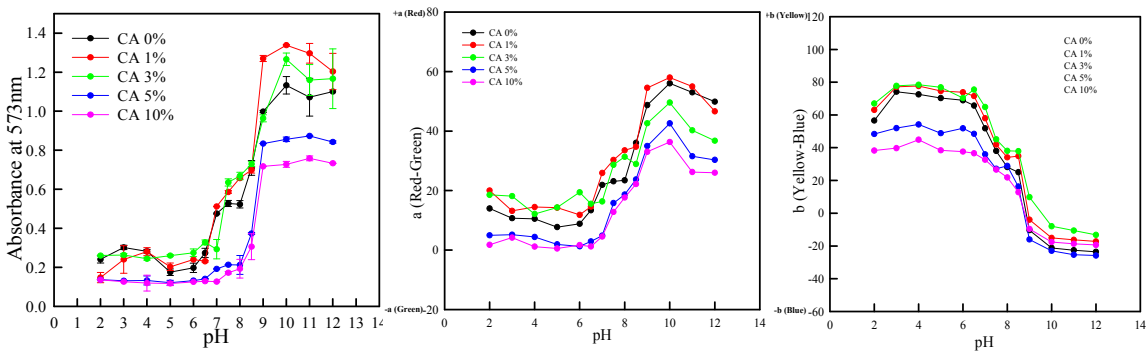


그림. pH변화에 따른 2중구조 인디케이터의 색 변화(UV-vis, 색차계 측정)- 지표물질 0.3ml

- ㉔ 지표물질의 양이 0.3ml인 경우 색 변화의 민감도는 CA 1% > CA 3% > CA 0% (Dip coating), CA 5% > CA 10% (Bar coating)의 순으로 나타남.
- ㉕ Dip coating으로 제조한 인디케이터 페이더는 셀룰로오스 아세테이트의 적절한 바인딩이 dye의 전이 현상을 방지하여 지속적으로 표시물질과 지표물질 간 반응이 가능하게 되어 색 변화 민감도가 좋았음. Bar coating으로 제조한 경우 binder 함량이 증가할수록 색 변화 민감도가 감소하였음.
- ㉖ 바인더의 함량이 증가할수록 색변화의 민감도는 감소함. 즉, 표시물질의 함량이 증가할수록 인디케이터의 색 변화의 민감도는 증가함.
- ㉗ 지표물질(buffer solution)가 0.6ml일 때 색 변화의 민감도는 CA 0% > CA 1% > CA 3% > CA 5% > CA 10% 순으로 나타났음.
- ㉘ Dip coating으로 제조한 인디케이터 페이더는 셀룰로오스 아세테이트의 적절한 바인딩이 dye의 전이 현상을 방지하여 색 변화 민감도가 좋았으며, bar coating으로 제조한 경우 binder 함량이 증가할수록 색 변화 민감도가 감소하였으며, 이

는 표시물질 함량이 증가할수록 민감도가 증가함을 알 수 있음.

- ① 따라서 적용할 식품에서 발생하는 지표물질의 양에 맞는 적절한 바인더 함량설계가 필요함.

표. pH변화에 따른 이중구조 인디케이터의 색 변화(사진) - 지표물질 0.6ml

표시물질 함량	0.6ml													
	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH6.5	pH7	pH7.5	pH8	pH8.5	pH9	pH10	pH11	pH12
CA 0%														
CA 1%														
CA 3%														
CA 5%														
CA 10%														

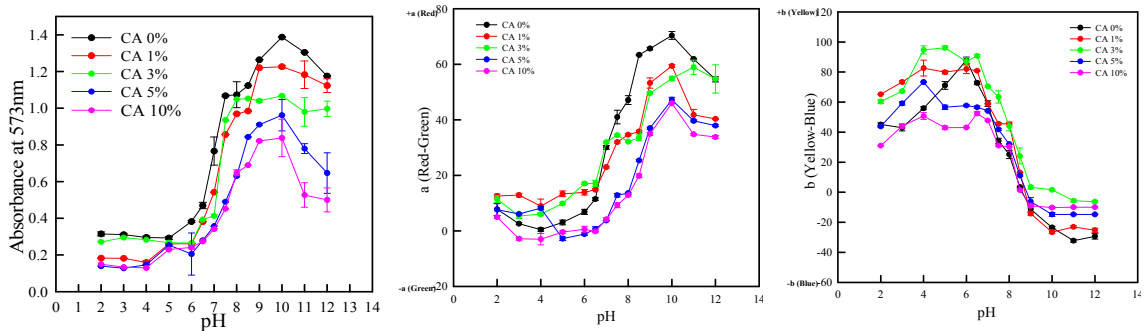


그림. pH변화에 따른 이중구조 인디케이터의 색변 화(UV-vis, 색차계) - 지표물질 0.6ml

㉔ 변색 구간이 비슷한 pH dye(표시물질)를 이용한 이중구조 인디케이터 비교

0.3 ml	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
Cresol red CA 3%										
Phenol red CA 3%										
Thymol blue CA 3%										

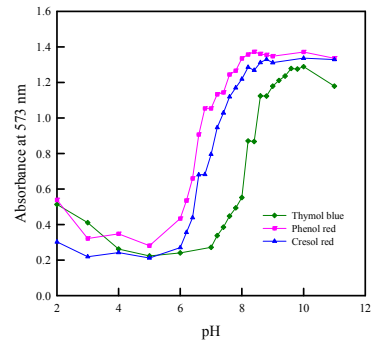
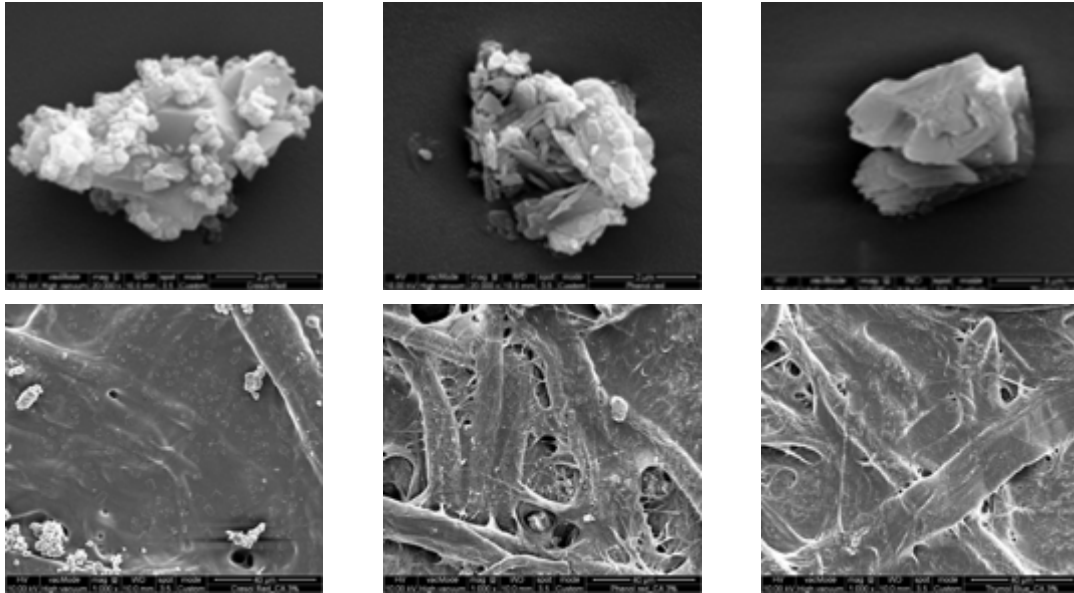


그림. 변색 구간이 비슷한 pH dye(표시물질)를 이용한 인디케이터 색, 민감도 비교

- ㉔ 변색 구간이 비슷한 다른 pH-dye에 바인더 적용 시 색변화 및 민감도의 차이가 있는지 알아보기 위하여 Cresol red와 유사한 변색범위를 갖는 Phenol red와 Thymol blue를 이용하여 동일한 방법으로 인디케이터 필터페이퍼를 제조하여 색변화 민감도를 비교하였음.
- ㉔ 각각의 pH dye인디케이터는 dye 별 변색 범위 내에서 발색이 나타났으며, 색변화의 Intensity폭이 유사함을 확인함.
- ㉔ 따라서 dye의 종류에 의한 차이에 대한 고려보다는 적용 식품에 알맞은 pH범위를 갖는 dye를 선정이 필요함.



Cresol red/CA 3%

Phenol red/CA 3%

Thymol blue/CA 3%

그림. 변색 구간이 비슷한 pH dye(표시물질)를 이용한 인디케이터 SEM측정결과

㉕ 저장실험

- ㉔ 인디케이터를 실제 식품에 적용하였을 경우 식품자체의 고유 수분함량이 인디케이터의 색변화를 일으키기에 적당한지, 식품의 변패되는 과정에서 발생하는

pH변화와 설계된 인디케이터의 색변화가 일치하는가에 대한 연관성 및 민감성에 대한 정보를 얻기 위하여 Cresol red를 지표물질로 사용하여 설계한 인디케이터를 이용하여 식품 적용 예비 실험을 실시함.

- ② 미국 농무부 (USCA)에 의하면 돼지고기의 경우 냉장일 때 3~5일, 닭고기는 냉장에서 1~2일로 보고되며, 일반적인 육류의 냉장보관온도인 4℃, 가속화시험을 고려하여 23℃ 조건에서 저장하여 식품적용 테스트를 실시하였음.
- ③ 준비된 시료는 PP트레이에 시료 약 50g씩 담아 표면에 제작된 인디케이터를 부착한 후 LDPE 랩포장을 하여 저장기간 동안 품질변화를 측정하기 위하여 표면 pH, 육색, 인디케이터의 무게변화, 인디케이터의 색변화를 측정함.
- ④ pH meter를 사용하여 축산물의 표면pH를 측정하였으며, 육색 및 인디케이터의 색변화는 UV-vis의 특정 파장영역의 흡광도 변화와 색차계를 이용하여 측정한 L* (Lightness, 명도), a* (Redness, 적색도), b* (Yellowness, 황색도) 값으로 확인하였음.

i) 돼지고기 저장실험

㉠ 저장온도 4℃

- ① 신선한 돼지고기(삼겹살)를 구입하여 pH를 측정했을 때(0일차) pH5.8정도를 가졌으며 4℃에서 저장2일차 (pH6.7), 10일차에는 pH6.8로 증가함.
- ② Cresol red는 pH가 증가할수록 보라색을 띄게 되므로, 573nm에서의 UV-Vis 흡광도 값이 증가하는 것을 확인함.
- ③ 색차계 측정 결과 a값은 점차 증가하고, b값은 감소되는 경향을 보임. 바인더를 이용한 적절한 dye 바인딩이 dye와 표시물질의 접촉을 용이하게 하여 색 변화 민감도가 향상 됨. 또한, 전이 현상을 방지하여 색 변화 민감도가 좋았음.
- ④ 하지만, 저장실험 결과에서 a값이 2일차일 때 일부 함량의 인디케이터에서 예외적으로 다른 결과를 보이기도 하였음. 이는 앞서 실험한 지표물질의 양에 대한 민감도 테스트 결과에서 지표물질의 양이 적었을 때 인디케이터에 색 변화와 민감도가 차이가 있었던 결과와 연관 지어 생각해 볼 수 있음.
- ⑤ 저장기간 2일차에 인디케이터에 흡수된 지표물질의 양은 0.1 ~ 0.3g이며, 10일차에 걸쳐 최대 0.7g정도 흡수되었기 때문에, 2일차에는 지표물질이 표시물질과 반응할 수 있는 충분한 양이 되지 못하여 색변화가 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단됨.

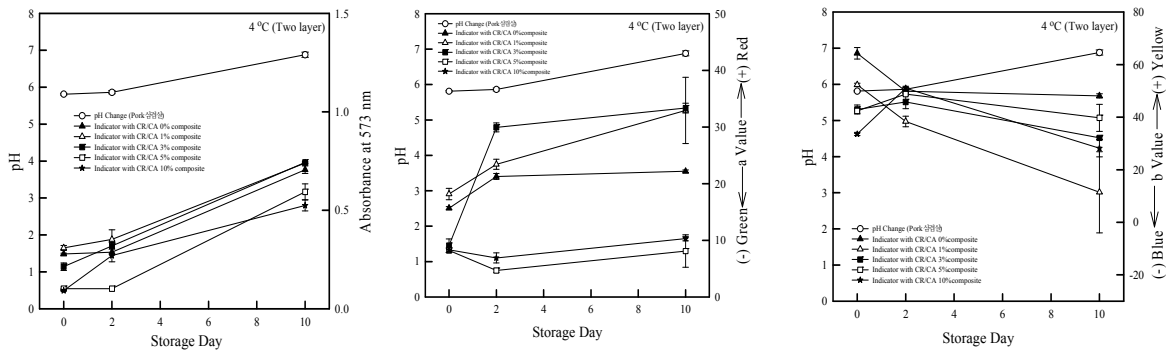

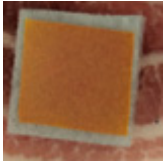
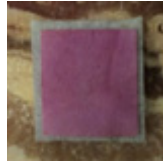


그림. 저장기간 동안 돼지고기(삼겹살)의 인디케이터 색 변화 (UV-vis, 색차계) - 저장온도 4°C

표. 돼지고기(삼겹살)의 저장기간 동안 인디케이터 색 변화(사진) - 저장온도 4°C

Storage day	0	2	10
Indicator with CR/CA 3% Composite			

㉠ 저장온도 23°C

- ㉠ 23°C에서 저장한 돼지고기 삼겹살은 0일차, 2일차, 3일차, 5일차 간격으로 측정하여 급격히 변화되는 돼지고기의 품질변화를 인디케이션 가능 여부를 확인하였음.
- ㉡ 초기 pH는 5.8, 2일차에는 pH6.45로 부패가 진행되었으며, 5일차에는 pH7.5까지 증가하여 부패가 확연히 진행되는 것을 볼 수 있었으며, 인디케이터의 색은 노란색에서 붉은색으로 변화하였음.
- ㉢ 인디케이터에 흡수된 수분량은 3일차까지 0.1-0.4g 이었으며, 5일차에는 최대 0.8g정도의 수분이 흡수되었음.
- ㉣ 바인더를 이용한 적절한 dye의 바인딩이 dye 와 표시물질의 접촉을 용이하게 하고 전이현상을 방지하여 색 변화 민감도 향상에 도움이 되었음.
- ㉤ 이를 통하여 인디케이터 구조체의 층의 두께 조절 등 인디케이터 페이퍼까지 도달하는 수분량을 조절가능하다면, 인디케이터로서 적용가능성이 있음을 확인하였음.

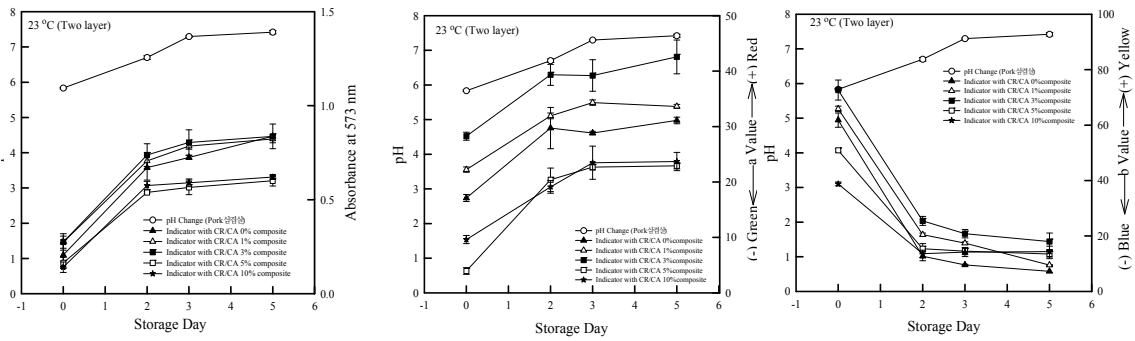


그림. 돼지고기(삼겹살)의 저장기간동안 인디케이터 색 변화 (UV-vis, 색차계)
-저장온도 23°C

표. 돼지고기(삼겹살)의 저장기간동안 인디케이터 색 변화(사진)-저장온도 23°C

Storage day	0	2	3	5
Indicator with CR/CA 3% Composite				

ii) 닭고기 저장실험

㉠ 저장온도 4°C

- ㉠ 신선한 닭고기를 4°C에서 저장하면서 0일차, 2일차, 9일차에 걸쳐 pH 및 인디케이터의 색변화를 측정하였음.
- ㉡ 닭 가슴살의 초기 pH는 5.9이었으며, 2일차에는 pH6.74, 9일차에는 pH7.45까지 상승함. 이에 따라 인디케이터의 색도 노란색에서 붉은 보라색으로 변함.
- ㉢ 인디케이터에 흡수되는 닭고기(닭가슴살) 수분량은 2일차에 0.2 ~ 0.3g, 10일차에는 0.6 ~ 0.7g정도였음.

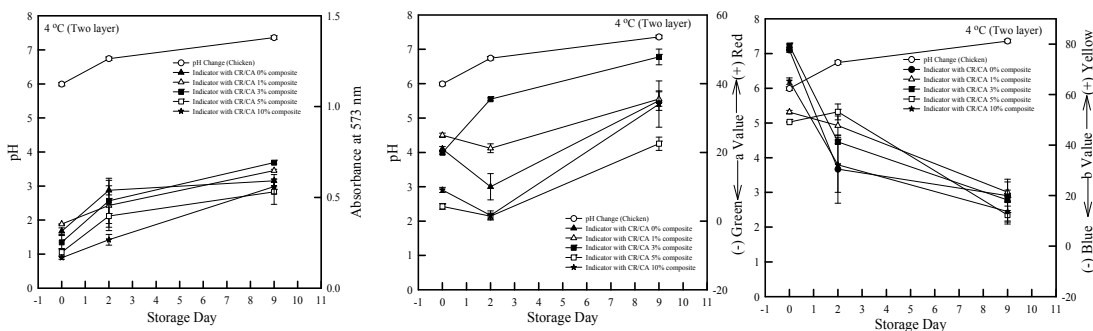
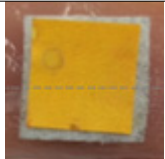
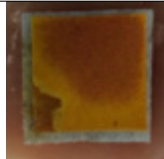



그림. 닭고기(닭가슴살)의 저장기간동안 인디케이터 색 변화 (UV-vis, 색차계)-저장온도 4°C

표. 닭고기(닭가슴살)의 저장기간동안 인디케이터 색 변화(사진)-저장온도 4℃

Storage day	0	2	10
Indicator with CR/CA 3% Composite			

㉠ 저장온도 23℃

- ㉠ 닭가슴살의 초기 pH는 5.9이었으며, 2일차에는 pH6.74, 9일차에는 pH7.45까지 상승함. 이에 따라 인디케이터의 색도 노란색에서 붉은 보라색으로 변함.
- ㉡ 인디케이터에 흡수되는 닭고기(닭가슴살) 수분량은 2일차에 0.2 ~ 0.3g, 10일차에는 0.6 ~ 0.7g정도였음

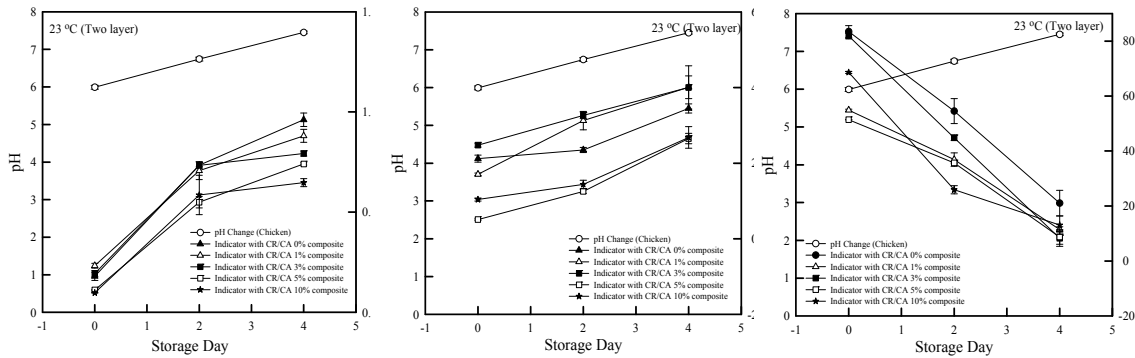


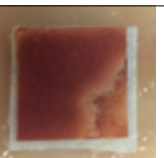


그림. 닭고기(닭가슴살)의 저장기간동안 인디케이터 색 변화 (UV-vis, 색차계)
-저장온도 23℃

그림. 닭고기(닭가슴살)의 저장기간동안 인디케이터 색 변화(사진)-저장온도 23℃

Storage day	0	2	10
Indicator with CR/CA 3% Composite			

㉢ pH변화에 따른 삼중구조 인디케이터의 색변화 및 민감도

- ㉠ 삼중구조 인디케이터는 최외층의 하얀색 Cotton이 흡습패드로 떨어뜨려 준 지표물질이 dye가 코팅 된 필터페이퍼에 전해지면서 변색과 함께 migration되는 dye를 잡아줘 색변화를 확인할 수 있는 구조임.

표. pH변화에 따른 3중구조 인디케이터의 색 변화(사진) - 지표물질 0.6ml

0.6 ml		pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH6.5	pH7	pH7.5	pH8	pH8.5	pH9	pH10	pH11	pH12
C.A 0%															
C.A 1%															
C.A 3%															
C.A 5%															
C.A 10%															

㉞ dip coating한 셀룰로오스 아세테이트 1%, 3%에서는 바인더를 사용하지 않을 때 보다 좀 더 균일하고 선명한 색 변화를 볼 수 있었으며, bar coating을 한 5%, 10% 함량에서는 색변화의 민감도가 떨어지는 것을 확인함.

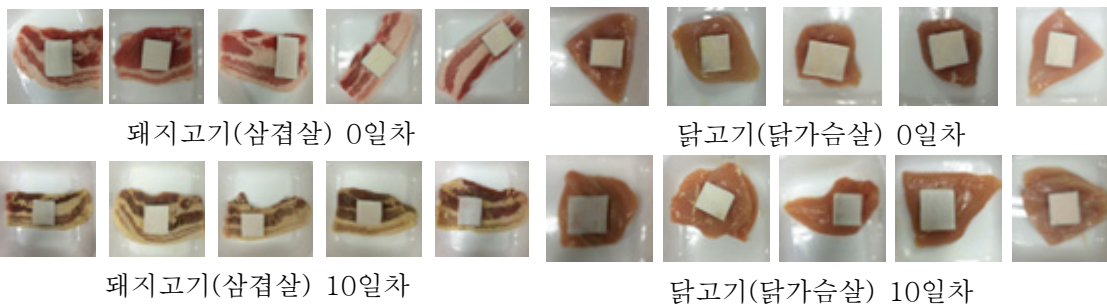


그림. 저장기간에 따른 삼중구조의 인디케이터의 색 변화

㉟ 제조한 인디케이터를 이중구조와 같이 돼지고기(삼겹살), 닭고기(닭가슴살)에 제품 적용테스트를 실시한 결과, 저장 시 발생하는 지표물질(수분)량이 적어 cotton까지 올라오지 않아 인디케이션이 불가능하였음.

㊱ 그림66.처럼 충분한 양의 지표물질(0.6ml)은 삼중구조의 최외각층인 백색의 면 부분까지 수분이 전달되어 색 변화를 식별할 수 있었지만, 저장실험 결과와 같이 지지표물질이 소량인 경우 면 부분까지 수분을 울리지 못하기 때문에 삼중구조의 형태로는 색 변화를 보는데 어려움이 있었음.

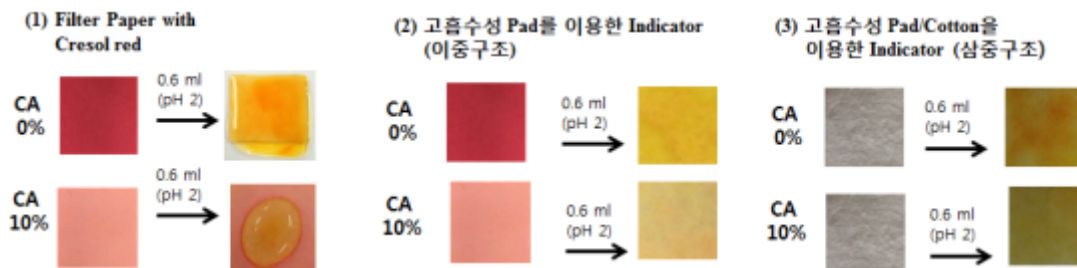


그림. 지표물질의 양이 0.6ml일 때 구조설계에 따른 색변화 차이

iii) 연구결과

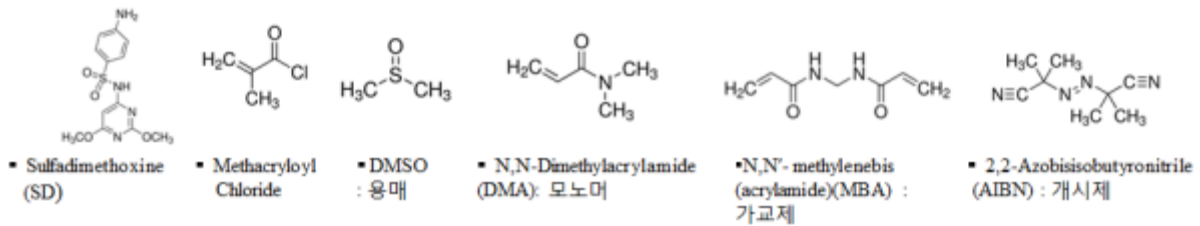
- ㉠ 제품에서 발생하는 지표물질의 양을 고려하여 Binder와 dye의 조성비 조절 필요함.
- ㉡ 제품의 직접 접촉 시 지표물질의 양이 0.05 ~ 0.8g까지 발생함. 이때 제품에서 발생하는 지표물질의 양을 고려하여 Binder와 dye의 조성비 조절 필요함.
- ㉢ Dye를 이용한 인디케이터의 경우 reversible함 → 표시물질과 지표물질과의 지속적인 접촉이 필요함.

○ pH민감성 고분자 제조 검토 (pH민감성 모노머 및 고분자 제조 검토)

- pH에 민감하게 반응하는 물질의 이온화 차이에 의해 발생하는 상변화 과정을 가진 하이드로겔을 합성하여 표시물질로의 적용을 검토하였음.

■ pH 민감성 단량체 제조

① 재료



- ㉠ 증류수와 아세톤 1:1 혼합 용액에 Sulfadimethoxine과 NaOH를 같은 몰비로 넣어 stirring 해줌.
- ㉡ Sulfadimethoxine이 완전 용해되면 10°C이하온도를 유지시켜주는 조건에서 같은 몰비의 Methacryloyl Chloride를 소량씩 천천히 떨어주면서 stirring함.
- ㉢ Sulfadimethoxine과 Methacryloyl Chloride가 완전히 반응할 때까지 stirring을 계속 시키면 합성된 모노머(SDM)를 얻을 수 있으며, 이를 filtering해줌.
- ㉣ filtering과정에서 증류수로 여러번 씻어주고 drying oven에서 건조시킴. (room temperature, 24h)

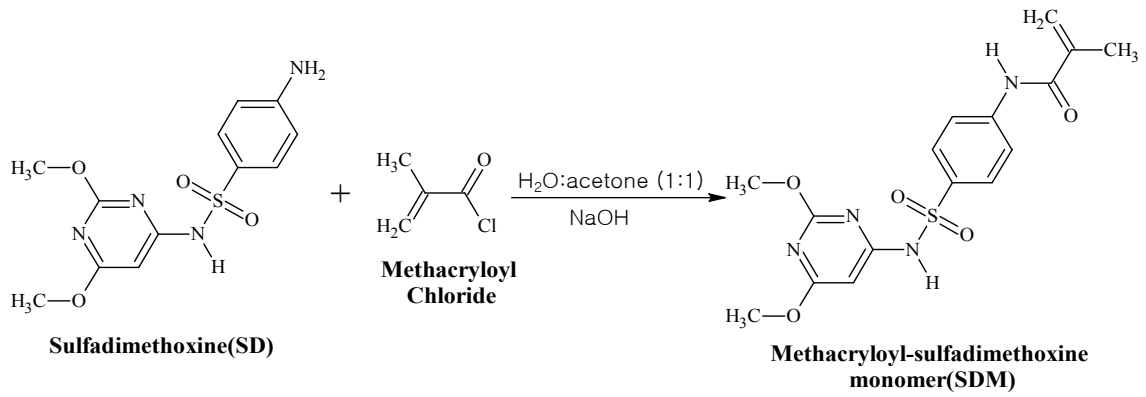


그림. pH 민감성 단량체 제조

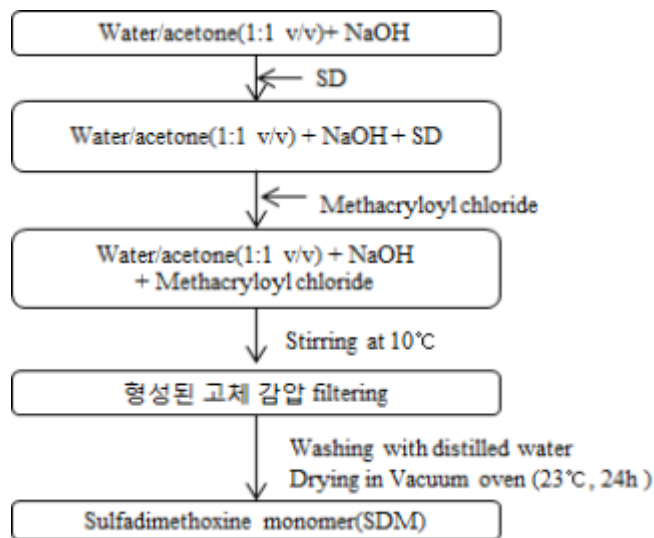


그림. pH 민감성 단량체 제조방법

② 제조한 단량체를 이용한 pH 민감성 hydrogel 제조

- ㉠ 제조한 단량체(SDM)와 N,N-dimethylacrylamide(DMA)을 1:9, 2:8, 3:7 각각의 비율에 맞추어 DMSO에 용해시킴.
- ㉡ 개시제인 AIBN, 가교제 MBA도 각 비율에 맞게 첨가하여 Stirring 해줌.
- ㉢ 제조된 hydrogel을 glass petridish에 casting한 후 drying oven에서 70°C, 24시간 동안 합성

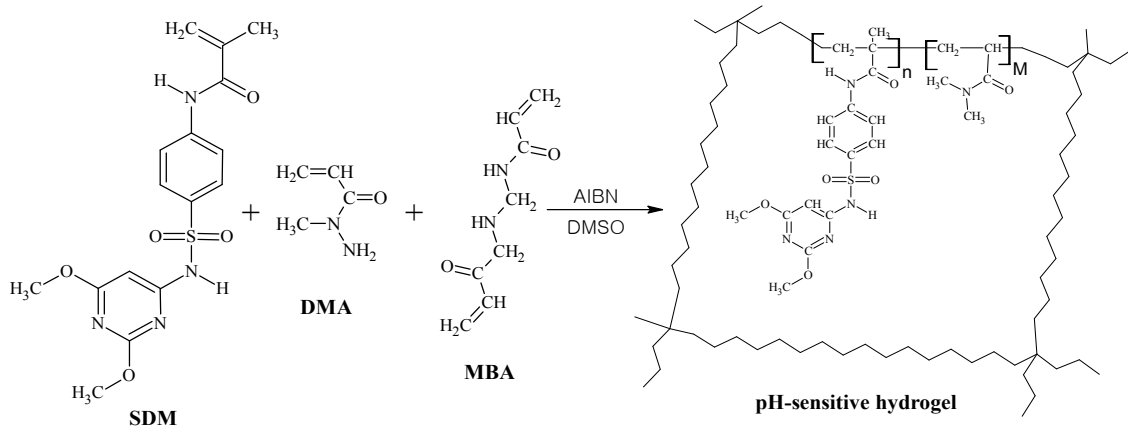


그림. pH 민감성 하이드로겔 제조

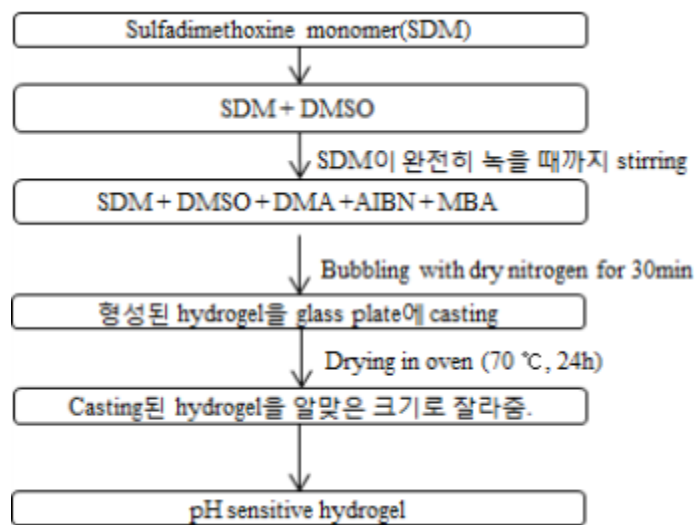


그림. pH민감성 하이드로겔 제조방법

③ 연구결과

- ㉠ pH민감성 단량체는 pH에 민감한 설펜아마이드기를 가지고 있어 높은 pH에서는 2차 아민의 수소를 방출하면서 음이온을 형성하면서 팽윤(swelling)이 일어나며, 이온화 차이에 의해 발생하는 swelling ratio의 변화에 따라 하이드로겔의 투과도가 변화함.
- ㉡ pH민감성 단량체(SDM)의 비율이 증가함에 따라 swelling ratio가 급격히 높아지는 working pH가 높아졌으며, Swelling이 되면서 하이드로겔의 투명도의 변화가 발생하였음.
- ㉢ 따라서 pH민감성 단량체와 DMA 모노머의 합성비율을 조절하면 투명도가 변화하는 pH range를 조절 가능함.

표. pH에 따른 하이드로겔의 투과도 변화

SDM:DMA A	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
1:9										
2:8										
3:7										

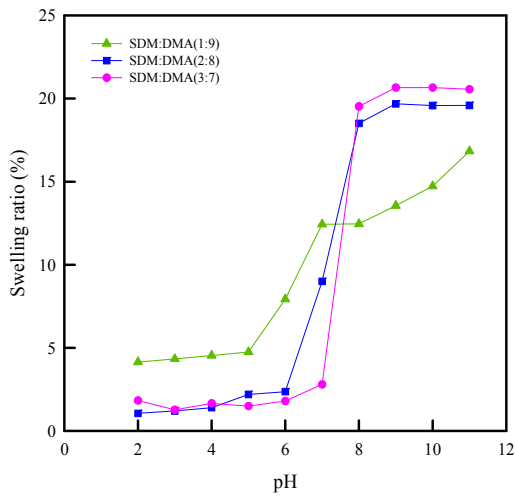


그림. Swelling ratio

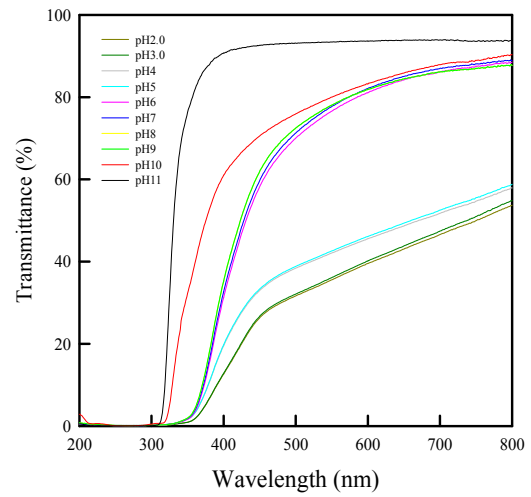


그림. UV-vis(SDM:DMA 1:9)

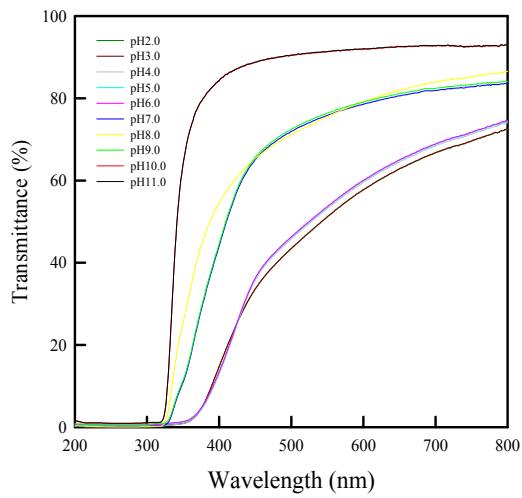


그림. UV-vis(SDM:DMA 2:8)

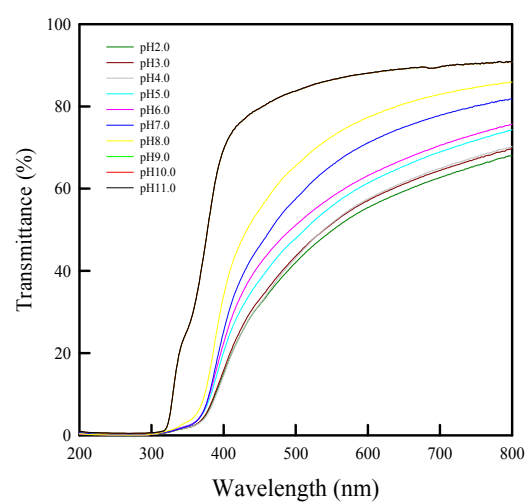


그림. UV-vis(SDM:DMA 3:7)

- ㉔ 하지만, 현재 제조한 pH-민감성 하이드로겔의 경우 반응을 위한 지표물질의 양(함침)이 충분해야 하며 투명도 변화가 완전히 일어나는 시점까지 소요되는 시간이 길었음. 따라서 신선도 인디케이터 적용을 위해서는 하이드로겔의 반응 민감도를 증가시키기 위한 추가 연구가 필요하며, 팽윤에 따른 부피변화에도 안정적으로 적용가능한 포장구조의 설계가 요구됨.

○ 결과요약 및 결론

- 제1협동기관 연세대학교는 1차년도 연구목표에 따라 연구를 진행하였으며, 그에 따른 결과는 다음과 같음.
- 식품의 품질변화를 직접 인디케이션 할 수 있는 주요 지표물질(미생물, 부산물)에 대한 비유해성 표시소재 물질 DB화
 - 식품군별 식품의 부패메커니즘 및 신선도 판정법조사를 통해 식품 비파괴 방법으로 품질변화를 나타낼 수 있는 지표물질로 CO₂, TVBN, O₂, H₂S, H₂O 등을 선정하였음.
 - 이들 지표물질은 제품 자체 또는 포장 내 헤드스페이스(headspace)의 수분과 반응하여 pH를 변화시킴. 따라서 pH 변화를 감지하는 표시물질을 이용하여 식품의 품질변화를 인디케이션 가능함.
 - pH를 감지하여 인디케이터로 적용 가능한 표시물질에 대한 문헌조사 결과 크게 I) pH-dye와 ii) pH민감성 고분자로 구분할 수 있었으며, 각 표시물질의 기초물성에 대하여 DB화 하였음.

표. 식품유형별 대표 지표물질에 대한 적용 가능한 표시물질 (제품 접촉식)

식품군	지표물질	인디케이션 방법(pH)	표시물질			
			pH-dye	천연유래 pH-dye	pH 민감성 고분자	
육류	소고기 돼지고기 가금육	TVBN CO ₂ H ₂ S	pH5.4 ~ 6.0	· Methyl red · Bromocresol purple · Bromothymol blue · Cresol red	· Anthocyanin · Alizarin · Carminic acid	· Polyaniline · 설펜아마이드기를 가진 고분자
			pH6.0 ~ 6.2			
			pH5.5 ~ 6.2			
			pH5.8 ~ 6.0			
어류	TVBN	pH6.1 ~ 6.3	· Methyl red · Bromocresol purple · Bromothymol blue · Cresol red	· Anthocyanin · Alizarin	Polyaniline · 설펜아마이드기를 가진 고분자	
	TMA					
	CO ₂					
김치	CO ₂	pH3.5 ~ 4.2	· Bromophenol blue · Methyl orange · Congo red · Bromocresol green	· Carminic acid	· 키토산 + dye	
	Lactic acid					
	Acetic acid					
우유	우유의 pH	pH6.6 ~ 6.8	· Methyl red · Bromocresol purple · Bromothymol blue · Cresol red	· Alizarin · Anthocyanin · Red cabbage	· Polyaniline · 설펜아마이드기를 가진 고분자	
	O ₂					

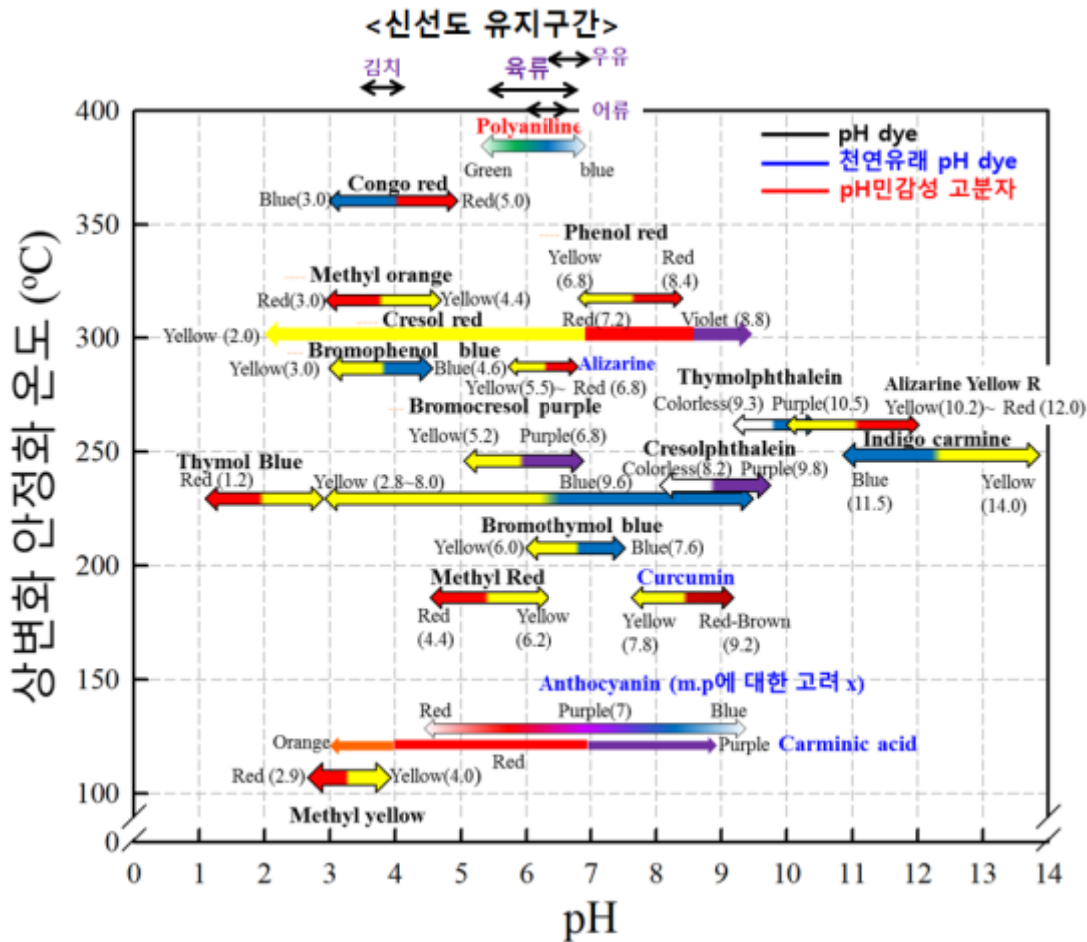


그림. 표시물질 종류에 따른 변색범위(pH)와 상안정화 온도*
 (* 분해 또는 용융이 일어나지 않는 표시물질의 안정한 공정가능 온도기준)

- 주요 지표물질의 농도와 표시소재의 반응 민감도의 상관관계 조사를 통한 적정 검출 수준 설정
 - ① pH2 ~ pH12의 buffer solution을 지표물질로 하여 표시소재(pH dye 6종)의 색변화 민감도를 확인하였으며, 지표물질의 양이 증가할수록, 지표물질이 반응가능한 표시물질의 양이 많을수록 반응 민감도가 증가.
- 표시물질 포장적용 공정을 위한 표시소재의 기초 물성 분석
 - ① 대부분의 pH-dye는 열처리 후의 민감도가 저하되는 것을 볼 수 있었으며, 열분해 이상의 온도에서 처리 된 후에는 발색이 일어나지 않는 것을 볼 수 있었음. 따라서 지표물질의 열적 특성에 따라 적합한 공정 선택(코팅, 압출)이 필수적임.
 - ② pH변화를 확인하기 위해서는 표시물질과 지표물질과의 지속적 접촉이 필요하며, 식품으로 dye의 전이(migration) 문제를 해결해야 함.
 - ③ 식품으로 전이(migration)문제를 해결하기 위해서 Cellulose acetate, Polyvinyl alcohol과 같은 바인더를 검토함. Cellulose acetate 적용시, 바인더 함량이 증가하면 표시물질과 지표물질의 반응을 방해하여 색변화 민감도를 낮추고, 적은 양의

바인더는 식품으로 전이 문제를 해결하기 어려웠음. 따라서 색변화 민감도를 방해하지 않는 적절한 바인딩 방법이 필요함.

- ④ 표시물질과 지표물질과의 지속적인 접촉과 dye의 식품으로의 전이문제를 해결하기 위해 표시물질로서 cresol red, 바인더로서 Cellulose acetate, 수분을 함유하고 있는 지표물질과 표시물질의 지속적 접촉과 dye전이현상을 해결하기 위한 고흡수성패드를 이용하여 식품 접촉식 인디케이터 구조(kit)를 설계한 후, 설계한 인디케이터를 돼지고기(삼겹살), 닭고기(가슴살)에 부착하여 포장 적용 가능성을 검토하였음.
- ⑤ 그 결과 식품의 품질변화에 따라 발생된 수분을 함유하고 있는 지표물질을 고흡수성 수지가 지속적으로 흡수와 동시에 dye가 코팅되어있는 표면으로 지표물질을 전달하여 식품 표면의 pH변화 확인을 가능하였음.
- ⑥ 돼지고기 삼겹살의 경우 인디케이터에 흡수되는 수분의 양은 저장 2일차에 0.1 ~ 0.4g, 저장 10일차에 걸쳐 0.7 ~ 0.8g이었으며, 닭 가슴살의 경우 2일차에 0.2 ~ 0.3g, 10일차에는 0.6 ~ 0.7g의 수분량이 인디케이터에 흡수되었음을 확인함.
- ⑦ 따라서 돼지고기(삼겹살), 닭가슴살에 적용할 인디케이터 제품 개발 시 표시물질은 접촉식인 경우 0.1 ~ 0.8g(ml) 정도의 지표물질(수분 양)에 민감하게 반응할 수 있는 특성이 요구됨. 타 식품군에 적용 시에도 인디케이터가 각 제품이 지는 고유 수분함량변화를 기준으로 민감도를 지니는지, 비접촉식일 경우 포장 내 Headspace내의 지표물질의 농도와 수분활성도 변화로 발생하는 pH변화 구간을 민감하게 인디케이션 가능한지 확인해야함.



그림. 지표물질과 표시물질이 직접 접촉하는 인디케이터 제조 시 고려해야할 조건

- ⑧ pH 변화에 따른 이온화 차이로 상변화를 나타내는 하이드로겔을 제조하여 pH민감성 고분자를 이용한 인디케이터의 적용가능성을 검토함. 제조한 하이드로겔은 pH증가에 따라 불투명한 상태에서 투명하게 바뀌는 특성이 있어 pH변화를 인지할 수 있었으나, 변화를 일으키기 위해서는 충분한 지표물질에 일정시간이상 함침되어 있어야하는 민감도의 문제점이 있었음. 따라서 적은 양의 지표물질에도 빠른 반응 민감도를 갖도록 하는 추가 연구가 필요함.

- 2차년도에서는 적용 식품군을 선정하여 적합한 표시물질의 선정 및 포장 방법, 구조 설계(라벨, 키트(Kit), 다층필름) 및 디자인 개발을 할 계획임. 표시물질은 안정적이고 지속적이면서도 적은 양의 지표물질에도 민감하게 반응할 수 있어야하므로 이를 위한 연구를 시행할 것이며, pH dye의 경우 cellulose acetate, PVA 등 적절한 바인더 종류 및 함량 검토를 할 것임. 표시소재 자체의 열적 및 공정 안정성을 고려하여 포장공정에 적용 방법(코팅, 압출)을 선정하고 주관기관과 함께 시제품을 제작하여 시제품에 대한 기초물성 분석 및 경제성 분석을 실시할 예정임. (2차년도 세부연구계획 참조)

“식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 개발”

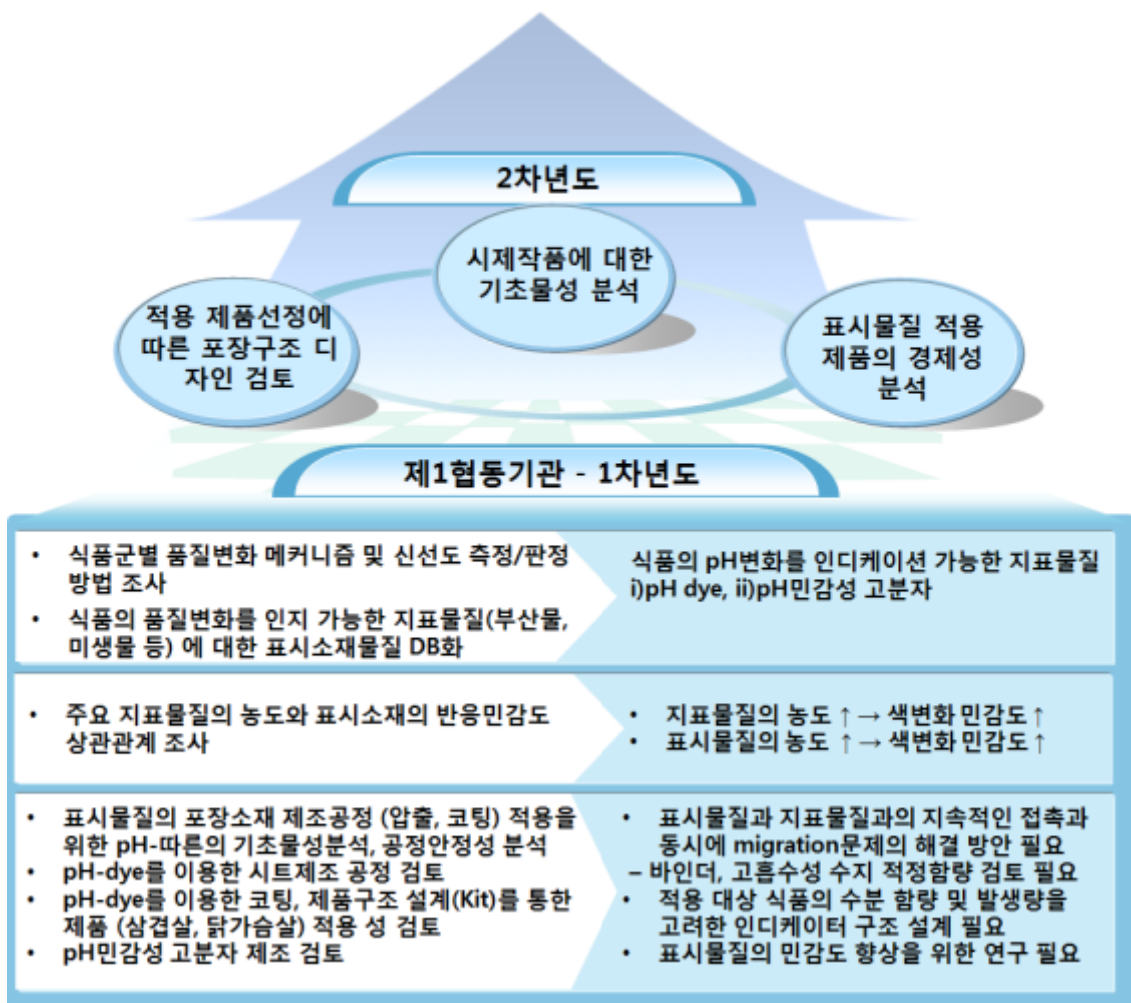


그림. 제1협동기관의 1차년도 연구 결과 및 2차년도 연구 방향

□ 대하맨텍

(1) 연구목표

- 포장용 UV 및 온도 인디케이팅 잉크 조성 설계
- 포장용 UV 및 온도 잉크내 인디케이팅 물질의 분산안정성 연구
- 본 과제에 참여기관인 대하맨텍은 1차년도에서 포장재에 적합한 인디케이팅 잉크의 제조기술 개발을 목표로 함.
- 이에 인디케이팅 물질로 감온, 감광소재를 적용한 포장용 인디케이팅 잉크의 조성을 설계하고, 잉크내 인디케이팅 물질의 분산안정성에 대하여 연구를 진행하며, 최종적으로는 포장용 감온, 감광 인디케이팅 잉크의 Lab scale 시작품 제작 및 특성 평가를 통해 포장용 인디케이팅 잉크의 제조 설계기술을 확보하도록 하였음.
- 포장용 UV 및 온도 인디케이팅 잉크의 Lab scale 시작품 제작 및 특성 평가
- 최종 목표를 달성하기 위한 1차년도 기술개발의 정량적인 목표는 다음과 같음.

표. 1차년도 개발목표

평가항목(평가방법)	단위	1차년도 개발목표치	2차년도 개발목표치	3차년도 개발목표치	평가방법
1. 광투과율	%	> 60	> 70	> 80	KS M ISO 13468-1
2. 헤이즈(Haze)	%	< 20	< 15	< 10	KS M ISO 14782
3. 부착력	100/100	80/100	90/100	100/100	KS M ISO 2409
4. 내열내습성	hr	300	400	500	60℃, 90% 조건평가

(2) 연구내용

- 포장용 UV 및 온도 인디케이팅 잉크 조성 설계
 - 포장재 PE, PP 와의 인쇄 적합성 평가를 위해 열경화형 잉크 또는 자외선(UV) 경화형 잉크 기반의 조성 설계 및 시험
 - 인디케이터 화학물질, 잉크용 바인더(Binder), 평활제, 용제를 활용하여 포장용 잉크의 기초 조성 설계
- 포장용 인디케이팅 잉크의 개요
 - 경화형 잉크(IIP-TD)/UV(자외선) 경화형 잉크(IIP-UV)의 구성성분

표. 포장용 인디케이팅 잉크의 구성성분

구성성분	기능
바인더 (Binder, vehicle)	도막형성 / 도막의 주요물성을 좌우(경도 및 부착성)
용매 (Solvent)	바인더용해 / 기능성 입자분산 / 코팅성 구현
인디케이팅 소재 (Indicating material)	인디케이팅 성능을 구현 / 감온, 감광소재 입자
광개시제 (Photo initiator)	열경화 잉크는 불필요 / 도막형성 / UV경화형 코팅의 경우 코팅도막을 경화
첨가제 (Additive)	도막 평활도 조절 / 인디케이팅 소재 분산성확보 / 표면결함방지

- ① 바인더는 도막을 이루는 주요 성분으로 포장재 위에 도막을 형성하여 경도 및 부착성 등의 주요 물성을 좌우하고 대부분이 polymer oligomer의 형태임.
- ② 용매는 바인더를 용해하고 코팅성을 구현. 코팅 후 건조 및 경화를 거치면 소멸되어 버리는 성분.
- ③ 인디케이팅 소재는 인디케이팅 성능을 구현하는 입자로서 본 1차년도 과제에서는 감온, 감광소재 입자를 사용하여 인디케이팅 성능을 구현할 수 있음.
- ④ 광개시제는 UV 경화형 잉크의 경우 UV경화반응을 통해 도막을 완성하며, 경도 및 부착성 등의 주요 물성에 영향을 끼침.
- ⑤ 첨가제로 사용되는 분산제는 적절한 용매와 인디케이팅 소재를 분산함으로써 분산성을 확보하고, 레벨링제는 도막의 평활도를 조절하여 표면의 결함을 방지할 수 있음.

- 열경화형 잉크(IIP-TD)/UV 경화형 잉크(IIP-UV)의 제조 및 물성평가

- ① 잉크는 각각의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였음.
- ② 제조된 잉크의 물성평가를 위하여 포장재에 적용한 인쇄필름은 열경화형 잉크의 경우 포장재로 사용되는 PET 12 μ m film에 #10 bar coating(wet : 22.9 μ m)하여 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 경화하여 얻어진 것으로 평가하였고, UV 경화형 잉크의 경우 열경화형 잉크와 동일한 공정을 진행한 후 마지막에 500mJ/cm 2 의 광량으로 UV경화하여 얻어진 인쇄필름으로 잉크의 물성평가를 진행하였음.

헤이즈미터(Haze meter)



광투과율 및 헤이즈 측정

Cross cutter



부착성 측정

항온항습기



습열내구성 측정 60°C,90% 300hr

그림. 인디케이팅 잉크의 물성평가 장비

- 인디케이팅 소재 소개 : 감온, 감광소재

① 감온소재 (12 color, 0~65°C)

- ㉠ 처음에는 온도 변화를 알려주는 온도계를 대신할 수 있는 열변색 재료로 개발되었으나, 온도 변화에 따라 가역적으로 물질의 화학구조가 달라지고 따라서, 색상이 변화하는 현상은 thermochromism이라 하며 thermochromism을 나타내는 물질을 감온소재라 함.
- ㉡ 최근 액정기술의 발달과 함께 종류가 많은 유기/무기 화합물들이 이용되고 있으며 감온소재는 외부 환경에 매우 불안정하므로 이 물질을 보호하기 위해 캡슐화하여 사용하였음.



그림. 감온소재의 적용 예

② 감광소재

- ㉠ 어떤 물질에 빛을 쬐이면 색깔이 변하고 빛을 제거하면 다시 원래의 색으로 돌아오는 가역적 변화 현상을 Photochromism이라 하고 Photochromism을 나타내는 물질을 감광소재라 함.
- ㉡ 이들은 화학적 구조가 빛 에너지에 의하여 다른 구조로 바뀌고 이들 화학적 구조에 따라 가시부의 흡수 스펙트럼이 달라지기 때문에 색상이 변하게 됨.
- ㉢ 본 개발에 사용한 감광소재 (4 color : Yellow, Blue, Violet, Red)는 자외선(UV) 등의 빛을 받아 색상을 띠는 물질로서 자외선의 존재 유무에 따라 색이 변화함.
- ㉣ 또한, 감광소재는 외부 환경에 매우 불안정하므로 이 물질을 보호하기 위해 캡슐화하여 사용하였음.



그림. 감광소재의 적용 예

■ 열경화형 잉크(IIP-TD)의 배합설계

- 바인더(Poly acrylate) 합성

① 현재 시중에 시판되고 있는 아크릴 모노머를 표에 나타내었고 인디케이팅 잉크에서 열경화형 잉크를 제조하기 위하여 하기의 아크릴 모노머를 사용하여 내약품성, 내열성, 내후성 등의 내구성이 우수한 아크릴 고분자(Poly acrylate)를 합성하였으며, 이를 바인더로 사용하였음.

표. 바인더 합성에 사용한 아크릴 모노머의 종류

Type	Monomer	Tg(°C)	Type	Monomer	Tg(°C)		
경질 Monomer	MMA	Methyl metacrylate	105	연질 Monomer	MA	Methyl acrylate	10
	EMA	Ethyl metacrylate	65		EAM	Ethyl acrylate	-24
	n-BMA	n-Butyl metacrylate	20		n-BAM	n-Butyl acrylate	-54
	SMo	Styrene	100		2-EHA	2-Ethyl hexyl	-53
	CHMA	Cyclohexylmetacrylate	83		LMA	Lauryl metacrylate	-65
Carboxylic Monomer	AA	Acrylic acid	106	Hydroxyl Monomer	2-HEA	2-Hydroxyethyl acrylate	-15
	MAA	Metacrylic acid	228		2-HEMA	2-Hydroxyethyl metacrylate	55



그림. 바인더(Poly acrylate) 합성장치 및 합성공정

② 위의 다양한 모노머를 사용하여 그림의 공정에 따라 합성하여 열경화형 잉크의

바인더(Poly acrylate)로써 하이드록실기(-OH), 카르복실기(-COOH)의 함량과 Polymer의 Tg(유리전이 온도, °C)를 조절한 다양한 바인더를 합성하였으며, 그 합성설계 배합을 아래 표에 나타내었음.

표. 바인더(Poly acrylate) 합성배합-I : 하이드록실기(-OH)를 갖는 Polyacrylate

합성 배합	BS-1	BS-2	BS-3	BS-4	BS-5	BS-6
MMA	65	65	62	65	65	65
n-BAM	30	25	18	15	10	5
2-HEMA	5	10	15	20	25	30
Total	100	100	100	100	100	100
-OH %	1%	3%	5%	10%	15%	20%
Polymer Tg(°C)	43.77	50.44	59.04	64.70	72.32	80.31

표 . 바인더(Poly acrylate) 합성배합-II : 카르복실기(-COOH)를 갖는 Polyacrylate

합성 배합	BS-7	BS-8	BS-9	BS-10	BS-11	BS-12
MMA	65	63	62	60	60	60
n-BAM	30	27	23	20	15	10
AA	5	10	15	20	25	30
Total	100	100	100	100	100	100
-COOH %	3%	6%	10%	13%	16%	19%
Polymer Tg(°C)	46.12	51.29	58.10	63.05	71.39	79.66

- 열경화형 잉크(IIP-TD)의 제조

① 열경화형 잉크의 제조시험 및 물성평가

- ㉠ 먼저 열경화형 잉크를 제조하기 위하여 다양한 조건으로 합성된 바인더(Poly acrylate)를 사용하여 시험배합을 설계하였고, 이를 토대로 열경화형 잉크를 제조하였음.
- ㉡ 잉크는 표의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였고, 잉크의 물성평가를 위하여 제조한 시험 잉크를 포장재 PET 12 μ m film에 #10 bar coating(wet : 22.9 μ m)하고 80°C에서 1분간 경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름으로 물성을 평가하였음.

표. 열경화형 잉크의 시험배합

성분	EXP-1	EXP-2	EXP-3	EXP-4	EXP-5	EXP-6
바인더	BS-1, 10%	BS-2, 10%	BS-3, 10%	BS-4, 10%	BS-5, 10%	BS-6, 10%
용매	EC : 50~60% , PM : 10~20%					
레벨링제	BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%					
고형분(Solid, %)	4~5 %	4~5 %	4~5 %	4~5 %	4~5 %	4~5 %

성분	EXP-7	EXP-8	EXP-9	EXP-10	EXP-11	EXP-12
바인더	BS-7, 10%	BS-8, 10%	BS-9, 10%	BS-10, 10%	BS-11, 10%	BS-12, 10%
용매	EC : 50~60% , PM : 10~20%					
레벨링제	BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%					
고형분(Solid, %)	4~5 %	4~5 %	4~5 %	4~5 %	4~5 %	4~5 %

* EC : Ethylene glycol monoethyl ether

* PM : Propylene glycol monomethyl ether

표. 열경화형 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	EXP-1	EXP-2	EXP-3	EXP-4	EXP-5	EXP-6
1. 광투과율	90	90	91	91	90	90
2. 헤이즈(Haze)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
3. 부착력	0/100	0/100	50/100	95/100	0/100	0/100
습열내구성, 60℃ 90%, 300hr						
1. 광투과율	-	-	-	91	-	-
2. 헤이즈(Haze)	-	-	-	0.5	-	-
3. 부착력	-	-	-	95/100	-	-

	EXP-7	EXP-8	EXP-9	EXP-10	EXP-11	EXP-12
1. 광투과율	90	91	92	92	91	91
2. 헤이즈(Haze)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
3. 부착력	0/100	90/100	100/100	100/100	70/100	0/100
습열내구성, 60℃ 90% 300hr						
1. 광투과율	-	91	92	92	-	-
2. 헤이즈(Haze)	-	0.2	0.3	0.3	-	-
3. 부착력	-	70/100	100/100	95/100	-	-

- ㉔ 표의 결과를 보면 잉크내 사용된 바인더가 하이드록실기(-OH)를 적용하여 합성된 바인더보다 카르복실기(-COOH)를 적용하여 합성된 바인더를 적용하였을 때 포장재 PET film과의 부착력 및 광학물성에서 더 우수한 결과를 나타내었음.
- ㉕ Poly acrylate 바인더 내에 카르복실기(-COOH)의 함량이 10% 일 때(EXP-9), 습열내구성(60℃ 90%, 300hr)을 충족시킨 잉크를 얻을 수 있었으며, 이 열경화형 잉크를 편의상 IIP-TD 잉크라 명명함.

■ UV 경화형 잉크(IIP-UV)의 배합설계

- UV 경화형 잉크(IIP-UV)의 배합설계

① UV 경화형 잉크의 제조시험 및 물성평가

- ㉑ 먼저 UV 경화형 잉크를 제조하기 위하여 시판되고 있는 UV 경화형 Monomer와 Oligomer를 잉크 내 바인더로 선택하여 다양한 시험 배합을 설계하였고, 이를 토대로 UV 경화형 잉크를 제조하여 코팅시험을 실시하였음.
- ㉒ 표에 잉크내 바인더로 사용한 Monomer 와 Oligomer를 나타내었고 잉크는 표의

시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였음.

- ㉔ 제조된 잉크를 포장재 PET 12 μ m film에 #10 bar coating(wet : 22.9 μ m)하여 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조하고 500mJ/cm 2 광량으로 UV경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였음.

표. UV경화형 Monomer & Oligomer

Type	Monomer		F	Type	Monomer & Oligomer		F
단관능 Monomer	2-HEA	2-hydroxyethyl acrylate	1	다관능 Monomer	DPETA	DipentaerythritolTetraacrylate	5
	2-HPA	2-hydroxypropylacrylate	1		DPHA	DipentaerythritolHexaacrylate	6
2관능 Monomer	HDDA	1,6-Hexanedioldiacrylate	2	다관능 Oligomer	EB-284	Aliphatic Urethane acrylate	2
	TPGDA	Tripropylene glycol diacrylate	2		EB-1290	Aliphatic Urethane acrylate	6
3관능 Monomer	TMPTA	Trimethylolpropane	3		EB-9656	Epoxy acrylate	6
	PETA	Pentaerythritol	3		EB-80	Polyester acrylate	6
다관능 Monomer	PETTA	PentaerythritolTetraacrylate	4		SU-520	Aliphatic Urethane acrylate	10

표. UV 경화형 잉크의 시험배합

성분		EXP-13	EXP-14	EXP-15	EXP-16	EXP-17	EXP-18
바인더	2-HPA (F=1)	3~5	3~5	-	3~5	-	-
	HDDA (F=2)	3~5	-	3~5	2~4	3~5	3~5
	PETA (F=3)	3~5	3~5	3~5	2~4	3~5	2~4
	DPHA (F=6)	3~5	3~5	3~5	-	-	2~4
	EB-1290 (F=6)	-	3~5	3~5	3~5	3~5	3~5
	SU-520 (F=10)	-	-	-	3~5	3~5	3~5
용제		EtOH : 25~30 % , MC : 30~35 % , PM : 30~35 %					
레벨링제		BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%					
평균관능기수(F)		3.0	4.0	4.3	4.9	5.3	5.6
고형분(Solid, %)		약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %

* EtOH : Ethyl alcohol

* MC : Ethylene glycol monomethyl ether

표. UV 경화형 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	EXP-13	EXP-14	EXP-15	EXP-16	EXP-17	EXP-18
1. 광투과율	90	90	91	91	91	91
2. 헤이즈(Haze)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
3. 부착력	50/100	50/100	80/100	80/100	100/100	100/100
습열내구성, 60℃ 90%, 300hr						
1. 광투과율	89	89	90	90	90	91
2. 헤이즈(Haze)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
3. 부착력	0/100	0/100	50/100	70/100	100/100	100/100

- ㉔ 표 의 결과를 보면 광투과율 및 헤이즈와 같은 광학물성은 열경화형 잉크와 같이 우수하고, 부착력은 열경화형 잉크와 비교하여 UV경화형 잉크가 우수한 결과를 보였음.
- ㉕ 이는 UV 경화시 반응에 참여한 관능기수가 늘어날수록 가교밀도가 높아져 부착력이 우수한 것으로 판단되고, 특히 잉크내 바인더의 평균관능기수(F)가 5.6일 때 (EXP-18), 습열내구성(60℃ 90%, 300hr)을 충족시킨 UV 경화형 잉크를 얻을 수 있었으며, 이 잉크를 편의상 IIP-UV 잉크라 명명함.

■ 결론

- 이의 시험결과로부터 인디케이팅 잉크에 사용할 수 있는 습열내구성이 확보된 잉크로써, 열경화형 잉크 IIP-TD와 UV 경화형 잉크 IIP-UV등 포장재에 적합한 2 종류의 잉크조성을 설계할 수 있었음

○ 포장용 UV 및 온도 잉크내 인디케이팅 물질의 분산안정성 연구

- 실리콘계열, 아크릴계열 및 불소계열의 분산안정제 도입
- 분산안정제의 종류 및 함량에 따른 영향 평가 : Binder 대비 0.1~20%

■ 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크(IIP-TD)

- 분산안정성 시험 : 분산제 선정
- ① 습열내구성이 확보된 열경화형 잉크(IIP-TD)내에 인디케이팅 소재를 균일하게 분산시키기 위하여 이에 적합한 분산제 평가를 실시하였음.
- ② 표의 시험배합과 같이 열경화형 잉크(IIP-TD)에 인디케이팅 물질 중 감온, 감광입자를 1% 적용하여 카복실산계, 변성 폴리 우레탄계, 변성 폴리 아크릴계, 폴리에스테르 인산염계, 고분자형과 같은 5종의 분산제를 1% 적용하여 얻어진 열경화형 인디케이팅 잉크를 포장재 PET film에 인쇄하여 그 물성평가 결과를 표에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림에 나타내었음.

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 선정 시험

성분	EXP-19	EXP-20	EXP-21	EXP-22	EXP-23	비고
카복실산계 분산제	1.0%	-	-	-	-	Byk-P Series 외
변성 폴리우레탄계 분산제	-	1.0%	-	-	-	Efka Series 외
변성 폴리아크릴계 분산제	-	-	1.0%	-	-	Disperbyk Series
폴리에스테르 인산염계	-	-	-	1.0%	-	Disperbyk Series
고분자형 분산제	-	-	-	-	1.0%	Disperbyk Series
열경화형 잉크	98.0%	98.0%	98.0%	98.0%	98.0%	IIP-TD
감광,감온 입자	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	-
합계	100	100	100	100	100	

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 시험배합의 물성평가

감온입자 1%	EXP-19(감온)	EXP-20(감온)	EXP-21(감온)	EXP-22(감온)	EXP-23(감온)
1. 광투과율	89.7	90.1	90.5	90.5	90.3
2. 헤이즈(Haze)	21.2	20.5	18.3	21.3	20.1
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

감광입자1%	EXP-19(감광)	EXP-20(감광)	EXP-21(감광)	EXP-22(감광)	EXP-23(감광)
1. 광투과율	89.8	90.2	90.5	90.4	90.3
2. 헤이즈(Haze)	21.3	22.4	15.7	21.8	22.4
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

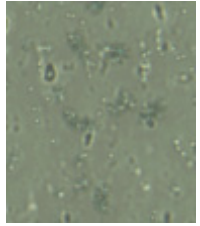



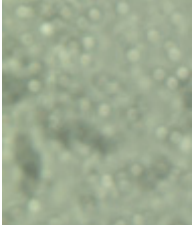
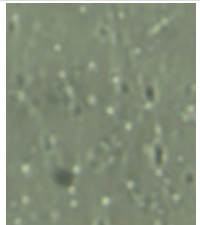
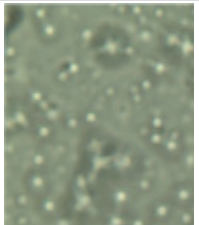

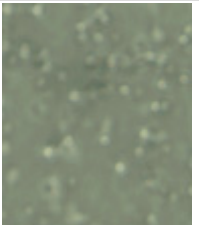
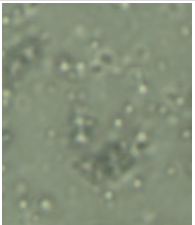
감 온 입 자 적 용					
	카르복실계	변성 폴리우레탄계	변성 폴리아크릴계	폴리에스테르인산 염계	고분자계
감 광 입 자 적 용					
	카르복실계	변성 폴리우레탄계	변성 폴리아크릴계	폴리에스테르인산 염계	고분자계

그림. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 포장재 인쇄면사진(×200)

③ 표 와 그림 의 결과에서 투과율 및 헤이즈 등의 광학물성이나 인쇄면의 사진에서 분산상태를 보면 감온/감광입자를 적용한 잉크 모두 변성 폴리아크릴계 분산제를 사용한 열경화형 인디케이팅 잉크가 분산안정성이 가장 우수한 것으로 판단됨.

- 열경화형 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 분산제 함량 선정

① 분산안정성이 우수한 변성 폴리아크릴계 분산제를 적용한 인디케이팅 잉크에서 분산제를 0.1%~2.0%로 조절하여 얻어진 열경화형 인디케이팅 잉크를 포장재 PET film에 인쇄하여 그 물성평가 결과를 표에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림에 나타내었음.

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량 선정

성 분	EXP-24	EXP-25	EXP-26	EXP-27	EXP-28
열경화형 잉크(IIP-TD)	98.9%	98.5%	98.0%	97.5%	97.0%
감광,감온입자	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
변성 폴리아크릴 계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량별 시험배합의 물성평가

감은입자 1%	EXP-24(감은)	EXP-25(감은)	EXP-26(감은)	EXP-27(감은)	EXP-28(감은)
1. 광투과율	89.1	89.3	90.8	90.3	90.4
2. 헤이즈(Haze)	21.5	21.1	15.8	17.4	17.2
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

감광입자 1%	EXP-24(감광)	EXP-25(감광)	EXP-26(감광)	EXP-27(감광)	EXP-28(감광)
1. 광투과율	89.8	89.9	91.4	90.7	90.6
2. 헤이즈(Haze)	21.3	21.4	13.1	15.2	14.9
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

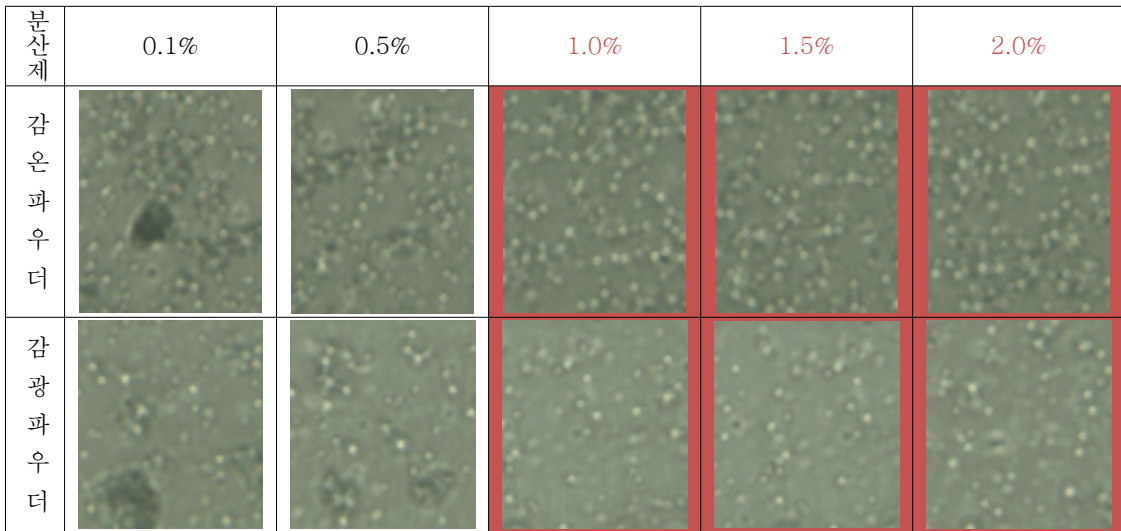


그림. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제의 함량별 포장재 인쇄면사진(×200)

- ② 표 14와 그림 6의 결과에서 포장재 인쇄면의 분산상태 사진을 보면 감은/감광입자 적용 잉크 모두 변성 폴리아크릴계 분산제가 1.0%보다 적으면 분산안정성이 떨어져 광투과율이나 헤이즈 등의 광학물성이 저하됨을 볼 수 있고, 분산제가 1.0% 이상이면 분산안정성이 우수한 열경화형 인디케이팅 잉크를 제조할 수 있었음.
- ③ 여기서 얻어진 여러가지 열경화형 인디케이팅 잉크 시험배합 중 1차년도 개발목표에 도달한 것은 EXP-26, EXP-27, EXP-28 인디케이팅 잉크였으며, 이 가운데에서도 모든 물성이 가장 우수한 EXP-26 잉크를 편의상 IIP-TD LP-1이라 명명함.

■ 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크(IIP-UV)

- 분산안정성 시험 : 분산제 선정

- ① 습열내구성이 확보된 UV 경화형 잉크(IIP-UV)내에 인디케이팅 소재를 균일하게 분산시키기 위해, 이에 적합한 분산제 평가를 실시하였음.
- ② 표의 시험배합과 같이 UV 경화형 잉크(IIP-UV)에 인디케이팅 물질 중 감온, 감광 입자를 1% 적용하여 카복실산계, 변성 폴리 우레탄계, 변성 폴리 아크릴계, 폴리에스테르 인산염계, 고분자형과 같은 5종의 분산제를 1% 적용하여 얻어진 UV 경화형 인디케이팅 잉크를 포장재 PET film에 인쇄하여 그 물성 평가결과를 표에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 에 나타내었음.

표. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 선정 시험

성분	EXP-29	EXP-30	EXP-31	EXP-32	EXP-33	비고
카복실산계 분산제	1.0%	-	-	-	-	Byk-P Series 외
변성 폴리우레탄계 분산제	-	1.0%	-	-	-	Efka Series 외
변성 폴리아크릴계 분산제	-	-	1.0%	-	-	Disperbyk Series
폴리에스테르 인산염계	-	-	-	1.0%	-	Disperbyk Series
고분자형 분산제	-	-	-	-	1.0%	Disperbyk Series
UV 경화형 잉크	98.0%	98.0%	98.0%	98.0%	98.0%	IIP-UV
감광,감온입자	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	-
합계	100	100	100	100	100	

표. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 시험배합의 물성평가

감온입자 1%	EXP-29(감온)	EXP-30(감온)	EXP-31(감온)	EXP-32(감온)	EXP-33(감온)
1. 광투과율	90.6	89.5	89.7	89.9	90.1
2. 헤이즈(Haze)	13.7	22.1	22.5	23.8	22.8
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

감광입자 1%	EXP-29(감광)	EXP-30(감광)	EXP-31(감광)	EXP-32(감광)	EXP-33(감광)
1. 광투과율	90.2	89.2	89.5	89.5	90.0
2. 헤이즈(Haze)	19.4	21.4	21.2	22.8	22.3
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

감 온 입 자 적 용					
	카르복실계	변성 폴리우레탄계	변성 폴리아크릴계	폴리에스테르인산 염계	고분자계
감 광 입 자 적 용					
	카르복실계	변성 폴리우레탄계	변성 폴리아크릴계	폴리에스테르인산 염계	고분자계

그림. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 포장재 인쇄면사진(×200)

③ 표와 그림의 결과에서 투과율 및 헤이즈 등의 광학물성이나 인쇄면의 사진에서 분산상태를 보면 감온/감광입자를 적용한 잉크 모두 카르복실계 분산제를 사용한 UV 경화형 인디케이팅 잉크가 분산안정성이 가장 우수한 것으로 판단됨.

- UV 경화형 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 분산제 함량 선정

① 분산안정성이 우수한 변성 카르복실계 분산제를 적용한 인디케이팅 잉크에서 분산제를 0.1%~2.0%로 조절하여 얻어진 UV 경화형 인디케이팅 잉크를 포장재 PET film에 인쇄하여 그 물성 평가결과를 표에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림에 나타내었음.

표. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량 선정

성분	EXP-34	EXP-35	EXP-36	EXP-37	EXP-38
UV 경화형 잉크(IIP-UV)	98.9%	98.5%	98.0%	97.5%	97.0%
감광,감온입자	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
변성 폴리아크릴 계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%

표. UV경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량별 시험배합의 물성평가

감온입자 1%	EXP-34(감온)	EXP-35(감온)	EXP-36(감온)	EXP-37(감온)	EXP-38(감온)
1. 광투과율	89.1	89.3	90.4	90.6	90.7
2. 헤이즈(Haze)	21.5	20.0	17.2	13.3	11.4
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

감광입자 1%	EXP-34(감광)	EXP-35(감광)	EXP-36(감광)	EXP-37(감광)	EXP-38(감광)
1. 광투과율	89.8	89.9	90.3	90.3	90.5
2. 헤이즈(Haze)	21.8	21.7	19.2	18.6	17.5
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

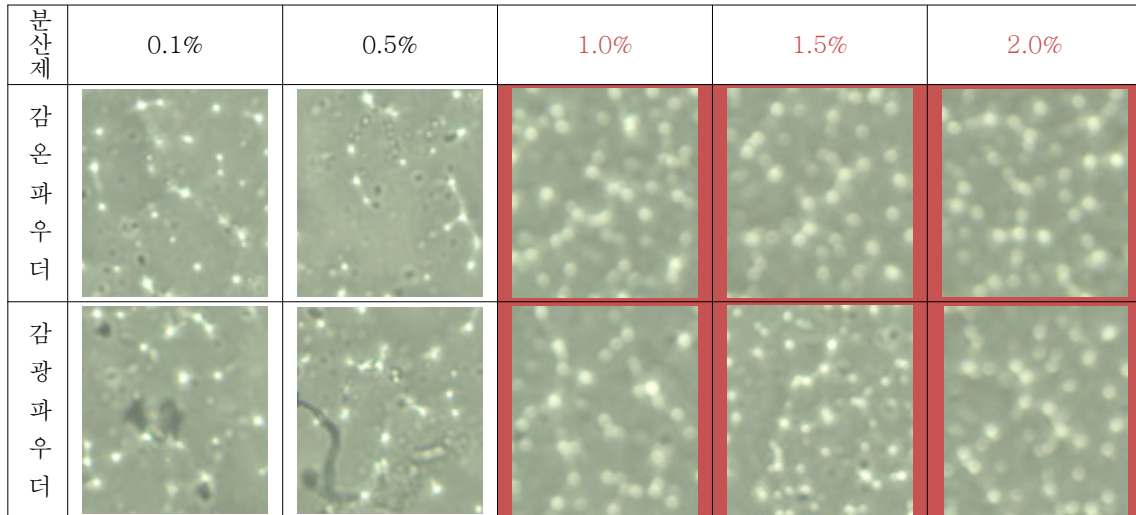


그림. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제의 함량별 포장재 인쇄면사진(×200)

- ② 표와 그림의 결과에서 포장재 인쇄면의 분산상태 사진을 보면 감온/감광입자 적용 잉크 모두 카르복실계 분산제가 1.0%보다 적으면 분산안정성이 떨어져 광투과율이나 헤이즈 등의 광학물성이 저하됨을 볼 수 있고, 분산제가 1.0% 이상이면 분산안정성이 우수한 UV 경화형 인디케이팅 잉크를 제조할 수 있었음.
- ③ 여기서 얻어진 여러가지 UV 경화형 인디케이팅 잉크의 시험배합 중 1차년도 개발목표에 도달한 것은 EXP-36, EXP-37, EXP-38 인디케이팅 잉크였으며, 이 가운데에서도 모든 물성이 가장 우수한 EXP-38 잉크를 편의상 IIP-UV LP-1이라 명명함.

■ 결론

- 잉크내 감온, 감광소재의 인디케이팅 물질을 적용함에 있어서 분산안정성을 확보하기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크에서는 폴리 아크릴계 분산제를, UV 경화형 인디케이팅 잉크에서는 카르복실계의 분산제를 선택 사용함으로써 최적의 잉크 조성을 설계할 수 있었음.

○ 포장용 UV 및 온도 인디케이팅 잉크의 Lab scale 시작품 제작 및 특성 평가

- - 인디케이팅 잉크 Lab scale 시작품의 인쇄적합 특성평가, 인디케이팅 특성 적합 평가 등 잉크의 특성평가

- 앞서 시험을 통해 포장용 인디케이팅 잉크의 1차년도 개발목표를 달성한 열경화형 인디케이팅 잉크 IIP-TD LP-1과 UV경화형 인디케이팅 잉크 IIP-UV LP-1을 선택하여 Lab scale의 시작품을 제작하였으며, 인디케이팅 잉크 및 이를 적용한 인디케이팅 인쇄필름 제조 공정을 그림에 나타내었음.

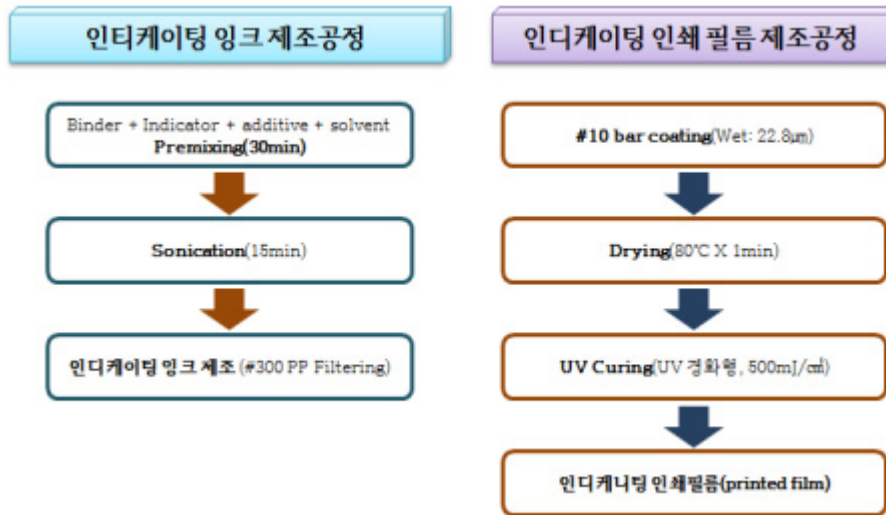


그림. 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제조과정 모식도

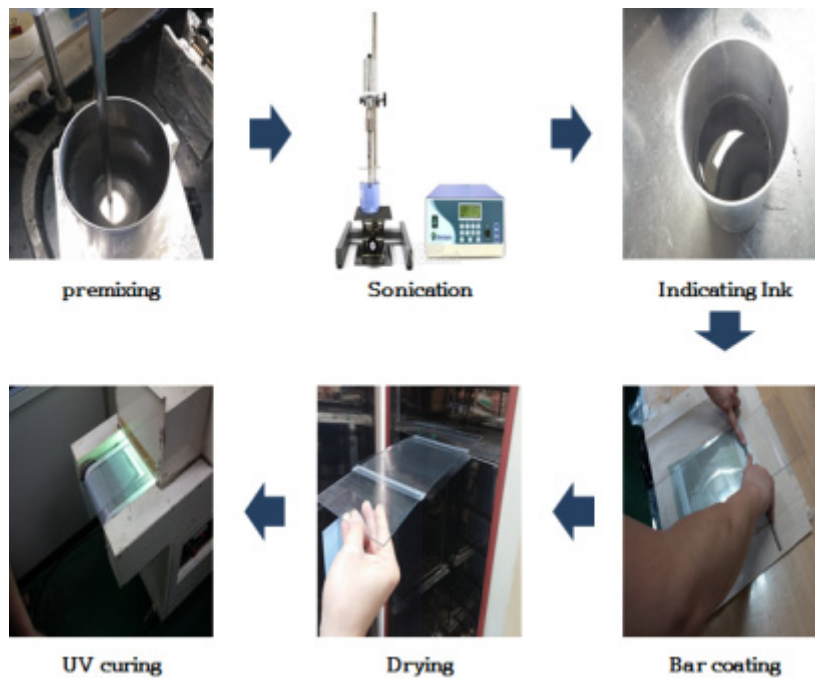


그림. 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제작과정

- 1차년도 개발목표를 달성한 인디케이팅 잉크의 객관적 물성평가를 얻기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크를 사용한 IIP-TD LP-1 film과 UV경화형 인디케이팅 잉크를 사용한 IIP-UV LP-1 film의 인쇄필름을 제작하여 공인시험기관인 한국산업기술

시험원(KTL)에 의뢰하여 그 특성평가를 획득하였으며 그 결과를 표에 나타내었음.

표 . 인디케이팅 잉크의 시작품 특성 평가 결과

평가항목(평가방법)	단위	1차년도 개발목표치	IIP-TD LP-1	IIP-TD LP-1	IIP-UV LP-1	IIP-UV LP-1
			감온	감광	감온	감광
1. 광투과율	%	> 60	90.7	91.1	90.4	90.6
2. 헤이즈(Haze)	%	< 20	16.1	13.3	11.0	17.9
3. 부착력	100/100	80/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4. 내열내습성 평가 후 60℃, 90%, 300hr						
1-1. 광투과율	%	> 60	90.2	91.1	90.3	90.6
2-1. 헤이즈(Haze)	%	< 20	17.0	13.8	11.5	18.6
3-1. 부착력	100/100	80/100	100/100	100/100	100/100	100/100

- 표 19에서 볼 수 있듯이 시작품의 물성평가를 위해 공인기관에 시험 의뢰하여 획득한 시험성적서를 근거로 IP-TD LP-1 film(감온,감광)과 IIP-UV LP-1 film(감온,감광)이 1차년도 개발 목표치에 도달하였음.

■ 결론

- 1차년도 개발목표를 갖는 포장용 인디케이팅 잉크 제조기술을 성공적으로 개발 완료할 수 있었다. 참고로 아래에 1차년도 개발 목표하였던 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄필름인 IP-TD LP-1 film(감온,감광)과 IIP-UV LP-1 film(감온,감광)의 품질 획득을 위해 공인기관에 시험 의뢰한 시험성적서 [별첨 5]를 첨부하였음.

○ 한국생산기술연구원 제조 pH indicator 소재 BTB(Bromothymol Blue) 적용 잉크 제조시험

■ BTB(Bromothymol Blue) 소재

- 1차년도 개발목표에는 없지만 indicator로 사용 가능성이 있는 BTB(Bromothymol blue)를 적용한 pH 인디케이팅 잉크를 설계함.
- BTB(Bromothymol blue)는 산·염기 pH indicator로서 산성에서는 황색이며, 중성에서는 녹색, 염기성에서는 청색으로 나타나는 다시 말해 이산화탄소의 농도를 알려주는 지시약으로(청색이 가장 이산화탄소 농도가 낮음) 모든 pH 조건에서 색상을 나타내기 때문에 pH indicator로 널리 쓰임.

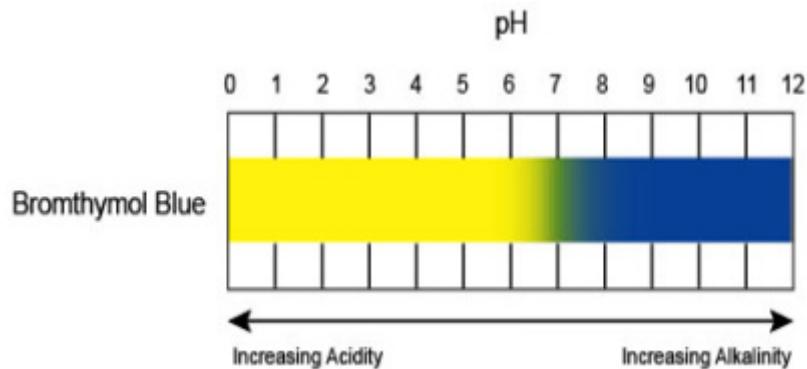


그림. BTB(Bromothymol Blue) pH에 따른 색변화

- 대부분의 음식물이 부패하였을 때, 이산화탄소의 농도가 증가하여 pH가 산성화 되는데, 이산화탄소가 수분과 반응하여 산성물질인 탄산을 만들기 때문에 중성이던 용액이 산성용액으로 변함.


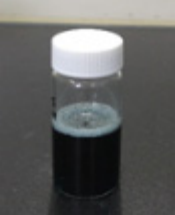
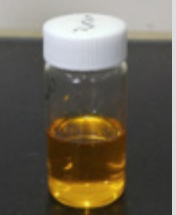
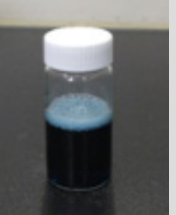
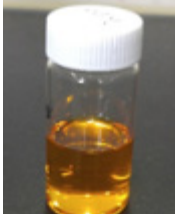
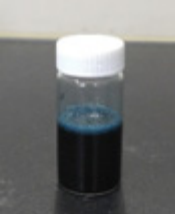

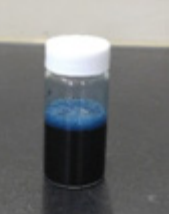



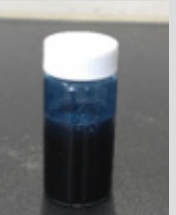
■ BTB(Bromothymol Blue) 적용 인디케이팅 잉크의 제조

- 1차년도 개발목표에 도달한 열경화형 잉크(IIP-TD)와 UV 경화형 잉크(IIP-UV)에 인디케이팅 소재로는 한국생산기술연구원에서 제조한 인디케이팅 소재 BTB(Bromothymol Blue)를 사용하여 에틸알코올에 50% 농도로 용해시켜 인디케이팅 잉크를 제조함.
- 이 때, BTB를 적용한 인디케이팅 잉크의 색깔은 황색 계열을 나타내기 때문에 그 잉크가 인쇄된 필름의 색깔도 황색 계열로 인쇄되는데, 음식물이 부패하여 산성으로 변한다고 하더라도 산성조건에서 색깔이 황색 계열이므로 색깔의 변화를 알 수 없음.
- 이에 BTB를 적용한 잉크에 NaOH 10wt% 용액으로 잉크의 pH를 9에 맞추으로써 인디케이팅 잉크의 색깔을 청색으로 변화시킨 후 포장재 PET film에 인쇄하였고 BTB 함량에 따른 잉크의 시험배합, 배합에 따라 제조된 인디케이팅 잉크의 상태를 표에 나타내었음.

표. BTB(Bromothymol Blue)적용 인디케이팅 잉크의 시험배합

	EXP-40	EXP-41	EXP-42	EXP-42	EXP-42	EXP-42
잉크	열경화형 잉크(IIP-TD)			UV 경화형 잉크(IIP-UV)		
BTB50	0.02%	0.2%	2%	0.02%	0.2%	2%
pH조절	NaOH 10wt% 용액으로 pH를 9에 맞춤					

표 . BTB(Bromothymol Blue)적용 인디케이팅 잉크 pH변화

BTB50 함량(%)	열경화형 잉크(IIP-TD)		UV 경화형 잉크(IIP-UV)	
	잉크(pH조절전)	잉크(pH9)	잉크(pH조절전)	잉크(pH9)
0.02%				
0.2%				
2%				

- 위의 시험배합에 따라 만들어진 인디케이팅 잉크는 열경화형 잉크의 경우 포장재 PET 12 μ m film에 #10 bar coating(wet : 22.9 μ m)하여 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 경화하였음
- UV 경화형 잉크의 경우 열경화형 잉크와 동일한 공정을 진행한 후 마지막에 500mJ/cm²의 광량으로 UV경화하여 얻어진 인쇄필름으로 인디케이팅 잉크의 물성 평가결과를 진행하여 그 결과를 표에 나타내었음.

표. BTB(Bromothymol Blue)적용 인디케이팅 잉크의 물성 평가결과

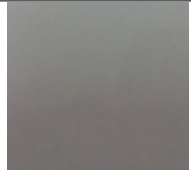

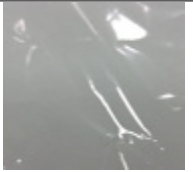
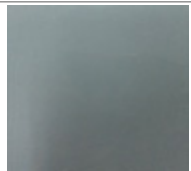



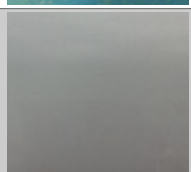
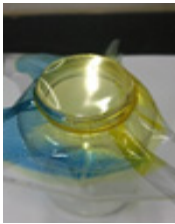
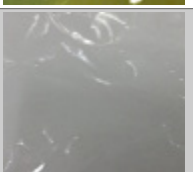
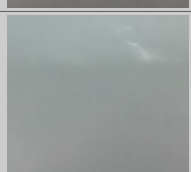
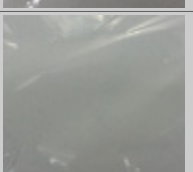

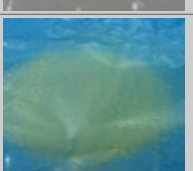
	EXP-40	EXP-41	EXP-42	EXP-42	EXP-42	EXP-42
인디케이팅 잉크	열경화형 잉크(IIP-TD)			UV 경화형 잉크(IIP-UV)		
1. 광투과율	90.70	89.00	70.61	90.57	87.48	63.55
2. 헤이즈(Haze)	2.68	3.11	4.72	3.50	18.20	28.32
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

- 인디케이팅 잉크가 인쇄된 필름의 물성평가 결과를 보면 인디케이팅 소재인 BTB의 함량이 많아질수록 광투과율은 낮아지고 헤이즈는 높아지는 경향을 보임.
- 또한, 열경화형 잉크보다 UV 경화형 잉크에서 BTB의 함량이 많아질수록 급격히 헤이즈는 상승하는데 이는 건조공정을 통해 용매가 휘발한 후 남은 UV 수지와 BTB의 혼합성이 낮아져 나타난 현상으로 추정됨.

■ BTB(Bromothymol Blue) 적용 필름의 인디케이팅 성능

- 위에 제조된 인디케이팅 필름의 인디케이팅 성능을 판단하기 위하여 500ml PET 병에 아세트산 1g을 넣고 인쇄된 필름을 노출시키는 시험을 진행하였음.

표 . BTB(Bromothymol Blue) 적용 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	BTB50 함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
열경화형 잉크(IIP-TD) + BTB	0.02%		 500ml PET 병 Acetic acid 1g	
	0.2%			
	2%			
UV 경화형 잉크(IIP-UV) + BTB	0.02%			
	0.2%			
	2%			

- 표의 결과에서 보면, 제조된 인디케이팅 잉크의 인쇄필름은 전체적으로 초기에 청색 계열의 색을 나타내지만 아세트산에 노출시키면 산성으로 변하게 되어 인쇄된 필름이 황색 계열로 변하는 것을 볼 수 있었음.
- BTB(Bromothymol Blue)의 함량이 많을수록 초기의 청색이 더 진해서 산에 노출되었을 때, 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능을 더욱 확실하게 확인할 수 있었음.

○ 1차년도 기술개발에 대한 결론

- 포장재 인쇄용으로 사용되는 12 μ m PET Film 소재에 인쇄잉크의 적합성을 부여하기 위해서 열경화형 잉크 및 UV(자외선) 경화형 잉크를 선택하여 소재와의 부착성 및 내구성을 평가하였음.
- 열경화형 잉크는 카르복실기(-COOH)를 갖는 Polyacrylate resin 을 자체 합성하여 이를 바인더로 잉크 배합설계에 활용함으로써 잉크적합성을 갖도록 하였고,

UV(자외선) 경화형 잉크는 UV경화형 올리고머 및 모노머로 구성하여 잉크 적합성을 갖도록 하였음.

- 이로써, 포장재 인쇄용으로 사용되는 잉크는 열경화형 잉크, UV(자외선) 경화형잉크 등 2가지를 인쇄 공정 환경에 맞게 선택 적용할 수 있도록 인디케이팅 잉크의 기반 기술을 확보하였음.
- 또한, 기반이 되는 상기 2종의 잉크에 인디케이팅 기능을 부여하기 위하여 인디케이팅 소재로 감온, 감광 입자를 바인더 대비 10~30% 사용하였는데, 잉크내 입자의 분산안정성을 확보하기 위하여 변성 폴리 아크릴계 및 카르복실산계의 분산제를 잉크내 1% 적용함으로써 잉크의 인쇄시 균일한 입자분포, 적합한 인디케이팅 기능을 갖도록 적합 설계를 하여, 1차년도에 목표로 하였던 물성을 모두 만족하였고, 인디케이팅 잉크 조성설계 제조기술을 성공적으로 완료할 수 있었음.
- 아울러, 한국생산기술연구원에서 연구 수행하였던 pH 인디케이팅 물질 BTB(Bromothymol Blue)를 상기 2종의 인디케이팅 잉크에 적용하여 간이시험을 진행한 바, 잉크내 1% 적용하여 포장재에 인쇄하였을 때 산성과, 알칼리 환경에 따라 색깔이 변화하는 인디케이팅 기능을 확인할 수 있었음.

□ (주)대룡포장산업

(1) 연구목표

- 다층 필름의 레이저 가공을 통한 가스 및 수분 투습도 조절 기술 개발
- 리트머스지를 이용한 필름 내면 라미네이팅 기술개발 및 리트머스의 pH 감지를 위한 투과도 조절 기술 개발
- 수지별 레이저 가공 공정 기술 개발
- 상용 수지 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화

(2) 연구내용

- 다층 필름의 레이저 가공을 통한 가스 및 수분 투과도 조절 기술 개발
 - 고분자 필름은 기본적으로 수분 및 가스 투과도를 어느 정도 갖고 있어, 얇은 두께에서는 더 많은 가스 및 수분이 투과 가능함
 - 이를 활용하여 레이저 가공을 통한 투과도 조절 기술 개발
 - 다층 필름의 재질, 두께별 레이저 비천공 가공 깊이(내면 인쇄층까지) 조절기술개발
 - 레이저 가공 시 레이저 펄스(pulse)를 조절하여 필름의 재질, 두께별 홀 크기, 깊이 조절 기술 개발
 - 다층필름 레이저 펄스(pulse)수에 따른 산소투과도, 수분 투습도 측정
 - 리트머스지를 이용한 필름 내면 라미네이팅 기술개발 및 리트머스의 pH 감지를 위한 투과도 조절 기술 개발
- 3층의 다층 필름 합지 공정 중 인쇄층의 내면에 리트머스지를 삽입하는 라미네이팅 공정 기술 개발
 - ① 리트머스지 화지 16g * 폭 560mm 사용하여, 인쇄 7도기기로 라미네이팅 기술방법과 동일한 형식으로 리트머스 라미네이팅 공정 기술개발
 - ② 리트머스 화지를 이용하여 일반적인 라미네이팅 방식으로 합지를 할 수 없어 T-die 방식인 PE수지 코팅 방식으로 전향하여 리트머스 라미네이팅 기술개발
 - ③ 1차 PET 12 μ m+PE 20 μ m+화지16g T-die 후 인쇄 7도기 활용, 인쇄 1도 잉크사라 리트머스 pH 농도 5% 담아, 인쇄동판 175 μ 사용, 전면 리트머스용액이 묻을수있는 사양을 만들어 리트머스지 pH 농도 5% 생산.



그림. 리트머스 합지 제품, 리트머스 pH 농도 5% 제작 방법

- ④ pH 농도 5% 리트머스지 제작 후 내면 재질 화지 16g 실링성 나오지 않아 봉투제작을 할수 없어 화지면 T-die 작업, PE15 μ m+LLDPE25 μ m 최종 합지 후 레이저비천공 가공기술 적용하여 봉투 200*250mm 제작.

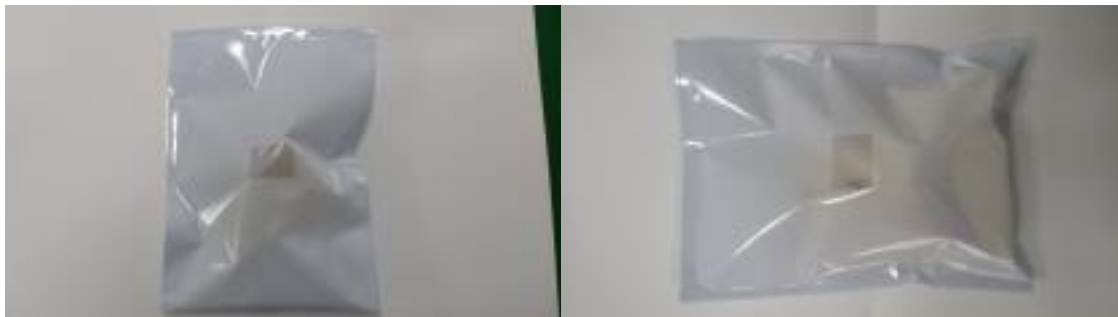


그림.리트머스 합지 제품, 최종 봉투 제작
<리트머스 제품 재질 PET12+ PE20+ 화지16g+ PE15+ LLDPE25 μ m>

- 리트머스가 pH 변화에 의해 색이 변할 수 있도록 레이저 가공을 통한 투과도 조절 기술 개발
- ① 개발한 리트머스지 자체투과도, 투습도를 확인하여 레이저 비천공 가공기술 적용 적합성 확인.



그림. 리트머스 합지 산소투과도, 투습도 측정 사진.

- ② 리트머스합지 자체 산소투과도 176cc, 투습도 6.7g, 비천공 가공의 적합성 확인 하였으며, pH변화 의해 색이 변할수있는 레이저 비천공 Pulse 값 개발 시 색이 변할수 있는 투과도 3000cc 목표로 하여 비천공 가공 진행, 레이저 1줄 3000cc 적용하여 확인 시 투과도는 맞게 나왔으나, 비천공 확인 시 천공이 되어있어 1줄 가공으로 3000cc 적합하지 않아, 레이저 비천공 가공 19펄스 1줄당 600cc, 총 5줄 3000cc 목표로하여 레이저 비천공 가공, 산소투과도, 투습도, 깊이, 형상 분석 결과 비천공임을 알수 있으며, 추후 제품 생산 시 적용할수 있을것으로 보여짐.

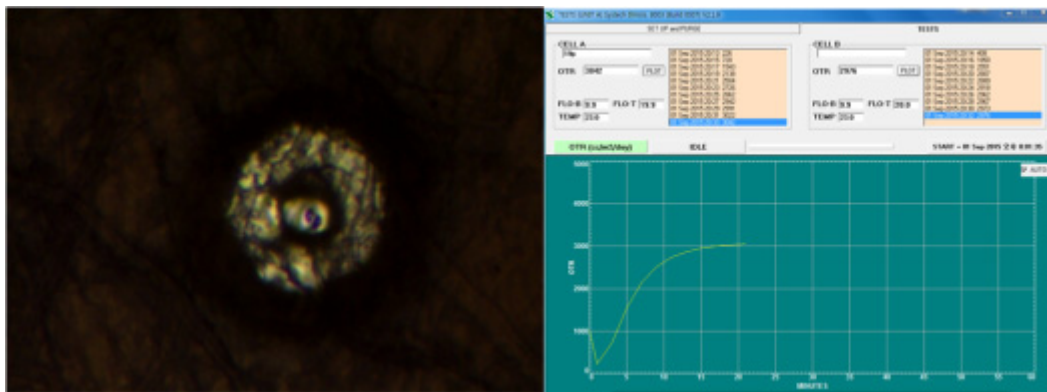


그림. 광학현미경, 19펄스 레이저 비천공 가공 산소투과도 측정사진.

<Hole 크기 65 μ m , 산소투과도 3,000cc>

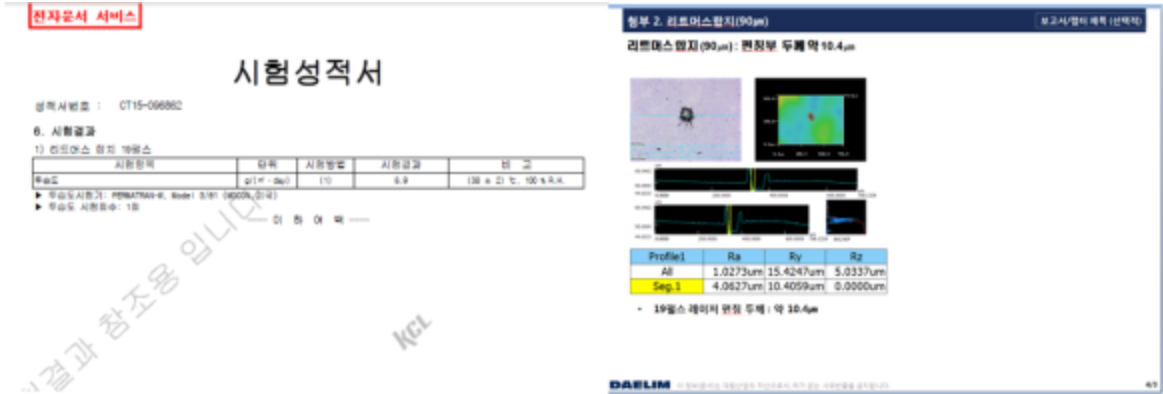


그림. 투습도 5.6g, 내면깊이 10.4 μ m 측정사진
 <투습도측정 한국건설생활환경연구원, 깊이 대림산업>

③ 리트머스합지 제품 내면 PE15+LLDPE25 층 레이저 비천공 가공 깊이 확인 시 측정 data값 10 μ m 나오지만, 측정 그래프 확인 시 PE15 μ m 층 까지 레이저천공 된 것으로 보여지며. 총 40 μ m 깊이 까지 비천공 된 것으로 판단됨. 19펄스 투습도 결과 확인 시 자체투과도의 동일한 값이 나왔으며, 동일하게 나온 것의 대한 분석 시 비천공되어 투습도 측정값이 동일하게 나온 것으로 보여짐.

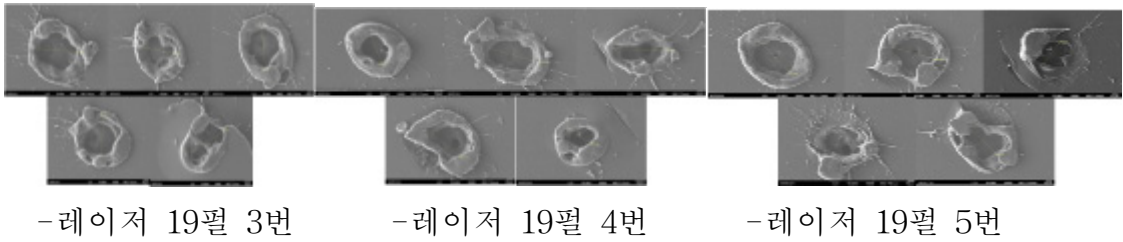
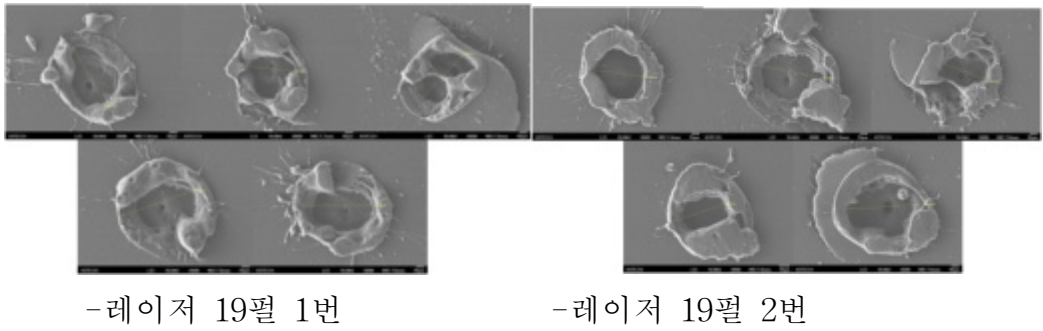


그림. 레이저 19펄스 레이저 홀 형상 사진 / SEM 측정 / 생기원
 <측정배율 x600 ~800, Hole 크기 65 μ m부터 80 μ m>

④ 레이저 19펄스 SEM 사진 1번 레이저부터 5번까지 확인 시 동일한 hole 형상과 크기를 확인할수 있으며, 전체적으로 비천공 형상의 hole 형상을 확인할수있음.

○ 수지별 레이저 가공 공정 기술 개발

■ 제품의 재질별, 두께별 비천공 레이저 적합성 확인

- 육가공, 제빵류, 과일, 야채 봉투 대중화 봉투필름 조사 시 육가공 봉투NY+LLDPE, 제빵류 OPP+CPP, 과일 PET+CPP, 야채 PET+방담OPP 구성이 된 것으로 분석이 되었으며, 각 필름별 산소투과도, 투습도 측정.

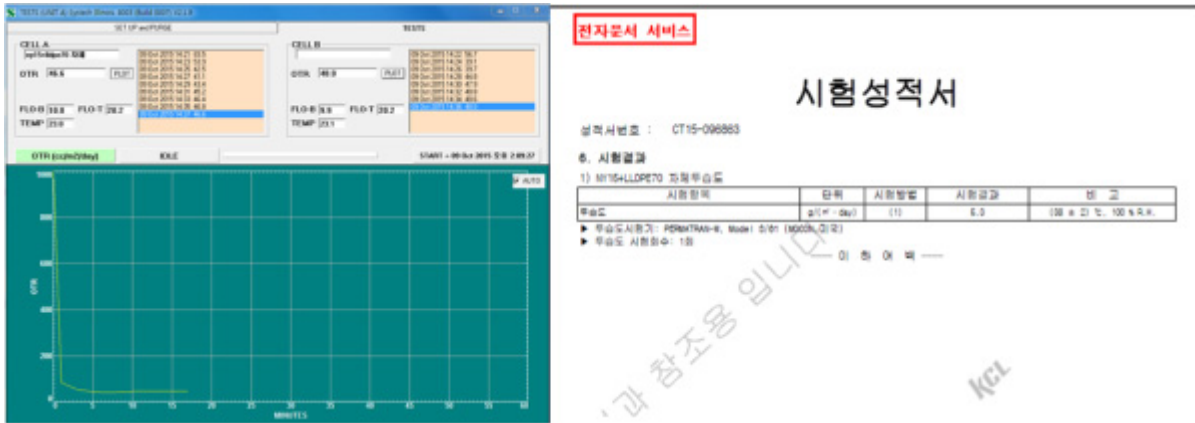


그림 1519 NY15 + LLDPE70 μ m 육가공재질 / 자체 산소투과도, 투습도
<산소투과도 47cc, 투습도 5.3g>

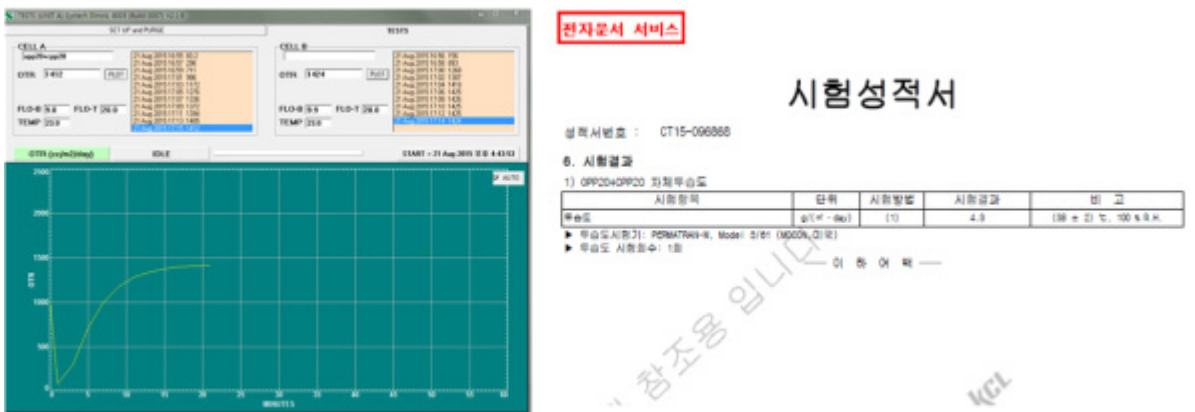
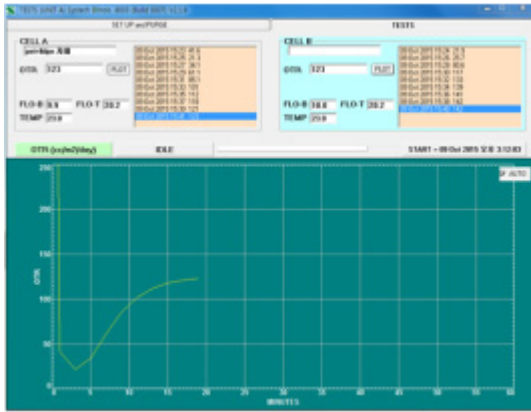


그림. OPP20 + CPP20 μ m 제빵류재질 / 자체 산소투과도, 투습도
<산소투과도 1,410cc, 투습도 4.3g>



전자문서 서비스

시험성적서

성적서번호 : CT15-066556

8. 시험결과

1) PET12+LLDPE40 자재투습도

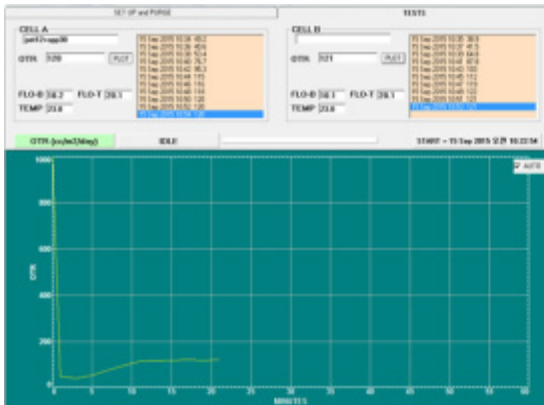
시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
투습도	g/(m ² ·day)	(1)	5.7	(38 ± 2) °C, 100 % R.H.

▶ 투습도시험기: PERMATRAN-8, Model 5/81 (MOCON, 미국)

▶ 투습도 시험회수: 1회

이 한 데 박

그림. PET12 + CPP40 μ m 과일재질 / 자체 산소투과도, 투습도
<산소투과도 123cc, 투습도 5.7g>



전자문서 서비스

시험성적서

성적서번호 : CT15-066573

8. 시험결과

1) PET12+방담OPP30 자재투습도

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
투습도	g/(m ² ·day)	(1)	4.7	(38 ± 2) °C, 100 % R.H.

▶ 투습도시험기: PERMATRAN-8, Model 5/81 (MOCON, 미국)

▶ 투습도 시험회수: 1회

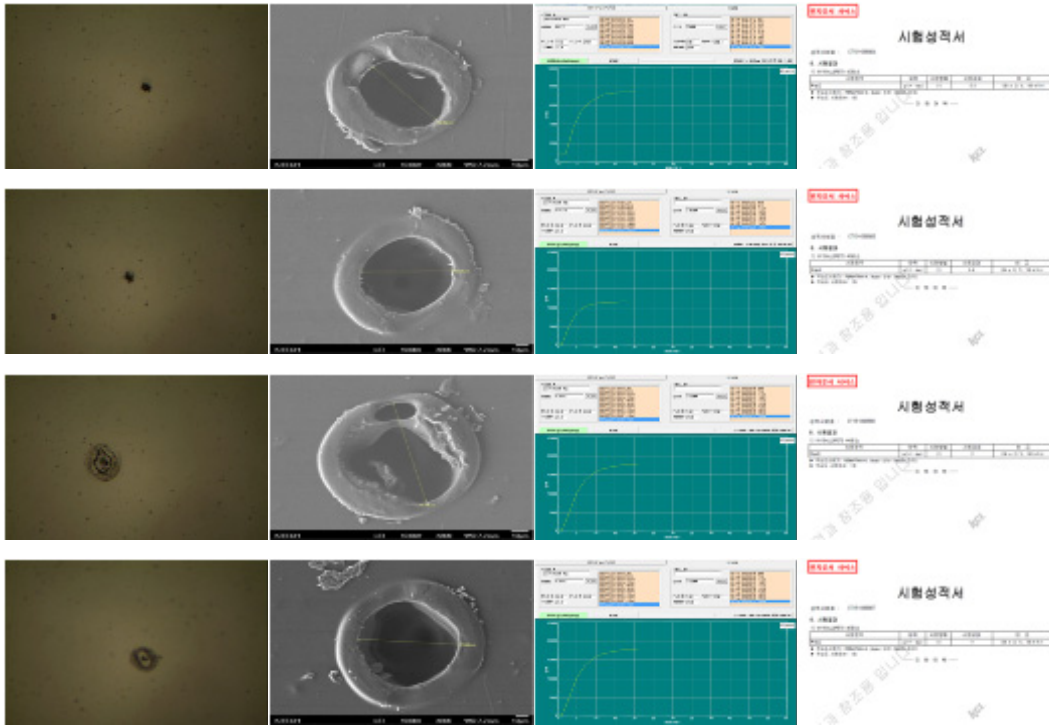
이 한 데 박

그림. PET12 + 방담OPP30 μ m 야채재질 / 자체 산소투과도, 투습도
<산소투과도 120cc, 투습도 4.7g>

- 각 필름별 산소투과도와 투습도를 확인할수 있으며, 비천공 레이저 가공 목표하는 투과도 3000cc 이하 이므로, 각원단별 비천공 레이저 가공 3000cc 이상의 투과도를 제작하는 사항에 문제가 없을 것으로 보여짐. 또한 각 원단 기초 자료로 하여 비천공 레이저 펄스별 data 관리에 도움이 될 것으로 보여짐.

■ 제품의 재질별, 두께별 레이저 비천공 Pulse 값 개발

- 육가공재질 NY15+LLDPE70 μ m 자체 산소투과도, 투습도 초기자료 바탕으로 육가공 재질 비천공 레이저 가공 42펄스부터 45펄스 산소투과도, 투습도, 깊이 연구



구분	자체	42펄스	43펄스	44펄스	45펄스
투습도 g	5.3	5.3	5.9	11	11
투과도 cc	47	8,132	12,551	16,837	166,225
SEM μm	-	62.32	68.28	73.95	76.29

그림. NY15+LLDPE70 μm 펄스별 Hole 형상, SEM, 산소투과도, 투습도내용

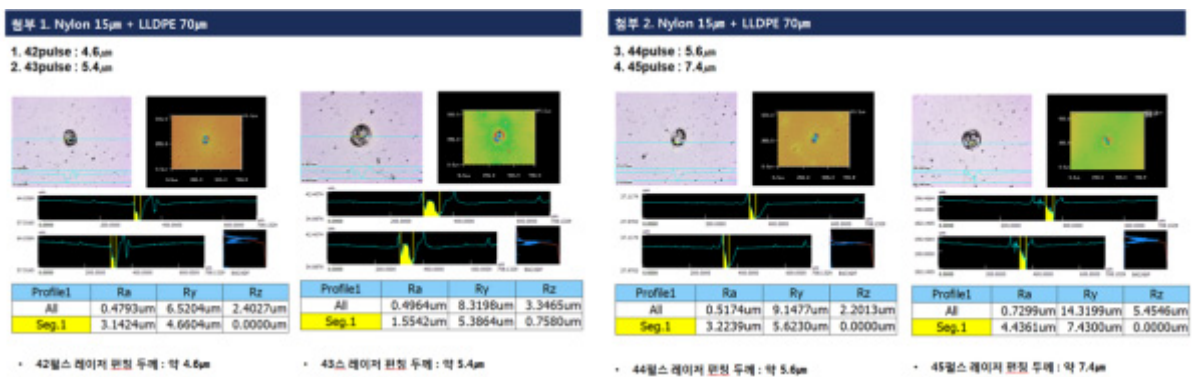
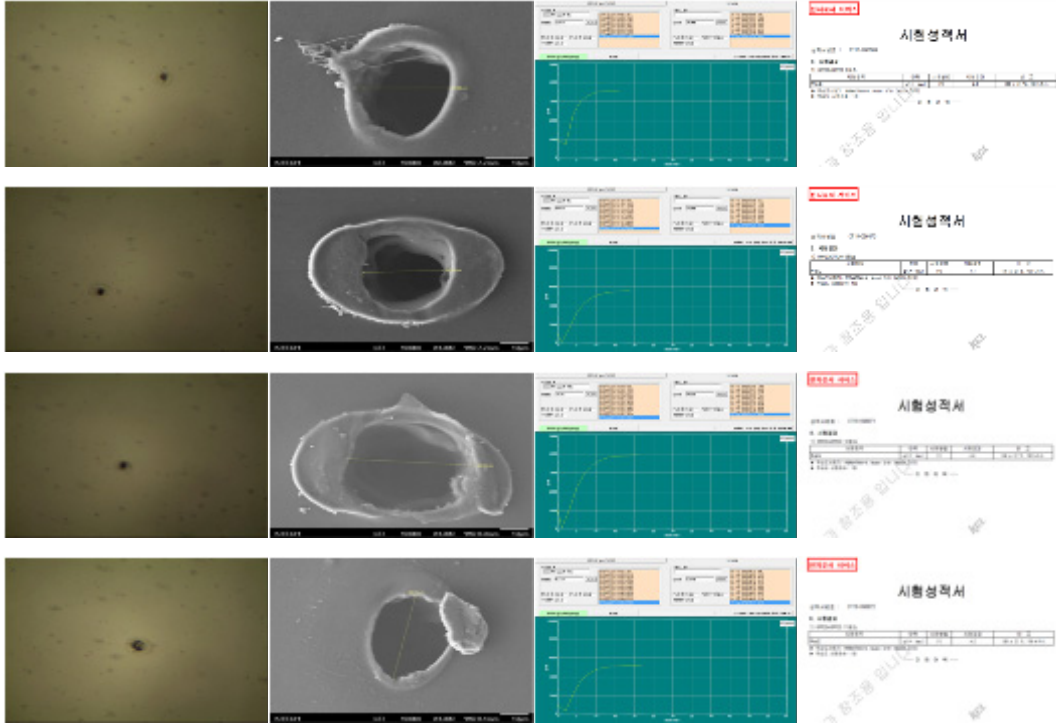


그림. NY15+LLDPE70 μm 펄스별 깊이 측정 내용./대림산업 필름연구소 측정

- 육가공 재질 NY15+LLDPE70 μm 펄스별 hole 형상, 투습도, 투과도, 깊이 자료 확인 시 펄스별 투습도 변화와 투과도의 변화를 확인할 수 있으며, 42-43펄스 투습도의 큰 변화는 없으나, 미세 비천공의 의해 투과 도값의 변화를 확인할 수 있음, 44-45

펄스 미세 비천공 깊이 5.6-7.6 μm 의해 투습도와 투과도 큰 변화를 확인할 수 있음.

- 제빵류 재질 OPP20+CPP20 μm 자체 산소투과도, 투습도 초기자료 바탕으로 제빵류 재질 비천공 레이저 가공 8펄스부터 11펄스 산소투과도, 투습도, 깊이 연구



구분	자체	8펄스	9펄스	10펄스	11펄스
투습도 g	4.3	4.3	4.1	4.6	4.2
투과도 cc	1,410	2,916	4,129	6,300	6,971
SEM μm	-	21.66	28.26	38.1	44.6

그림. OPP20+CPP20 μm 펄스별 Hole 형상, SEM, 산소투과도, 투습도내용

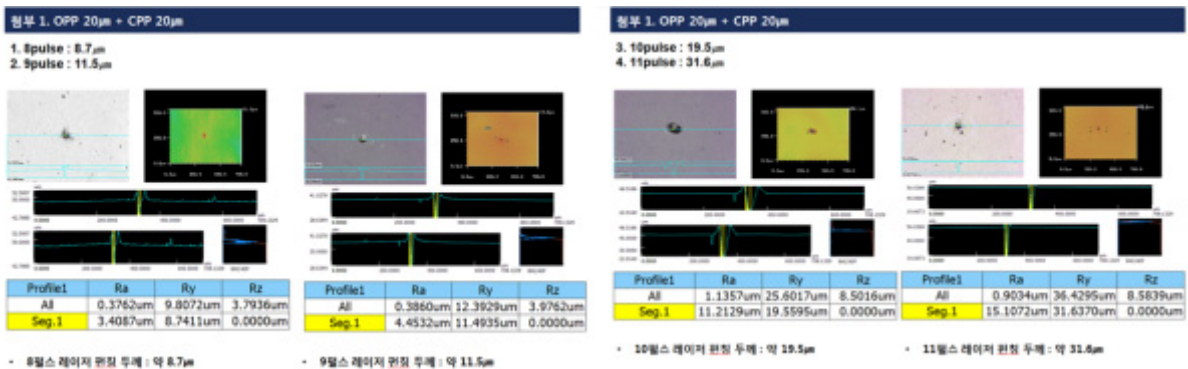
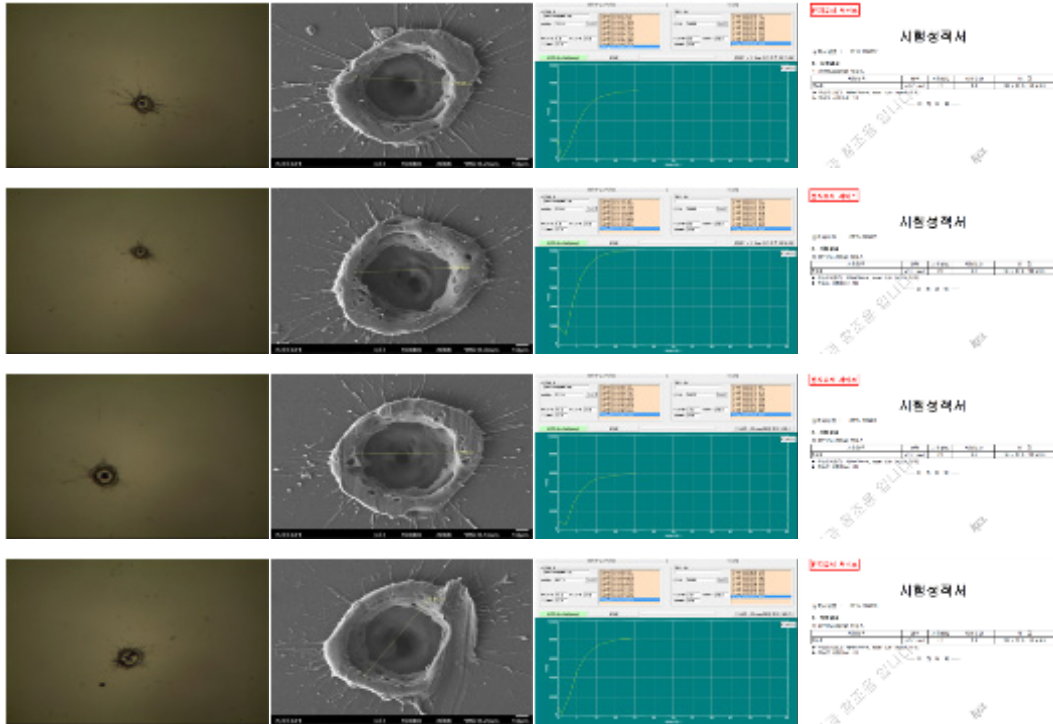


그림. OPP20+CPP20 μm 펄스별 깊이 측정 내용./대림산업 필름연구소 측정

- OPP20+CPP20 펄스별 투습도 변화는 없으나, 펄스별 깊이의 따라 투과도 변화를 확인 할수있음. 깊이 확인 시 비천공가공의 적합펄스 8-10으로 보이니 제품의 안전성 확보 시 8-9펄스가 추후 제품의 적용 적합한 것으로 보여짐.
- 과일재질 PET12+CPP40 μ m 자체 산소투과도, 투습도 초기자료 바탕으로 과일봉투 재질 비천공 레이저 가공 18펄스부터 21펄스 산소투과도, 투습도, 깊이 연구



구분	자체	18펄스	19펄스	20펄스	21펄스
투습도 g	5.7	5.6	6.9	8.6	8.8
투과도 cc	123	3,499	5,324	5,535	8,857
SEM μ m	-	75.25	74.08	77.67	84.81

그림. PET12+CPP40 μ m 펄스별 Hole 형상, SEM, 산소투과도, 투습도내용

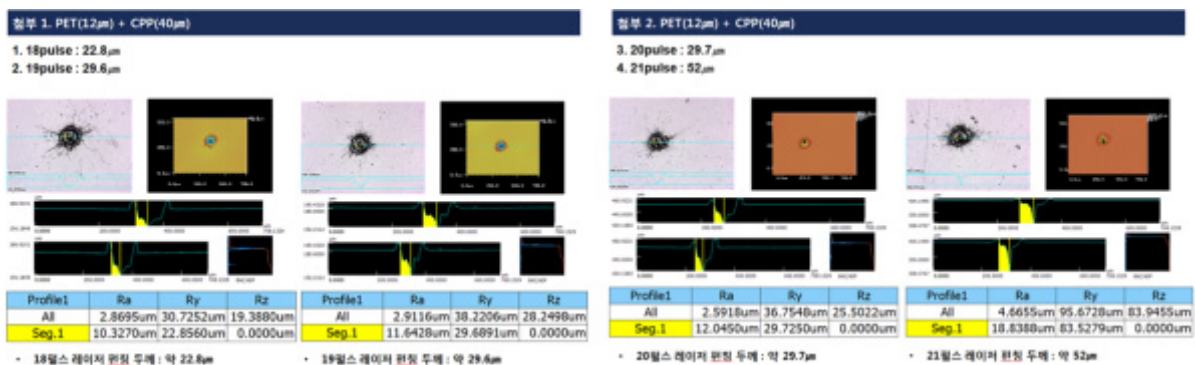
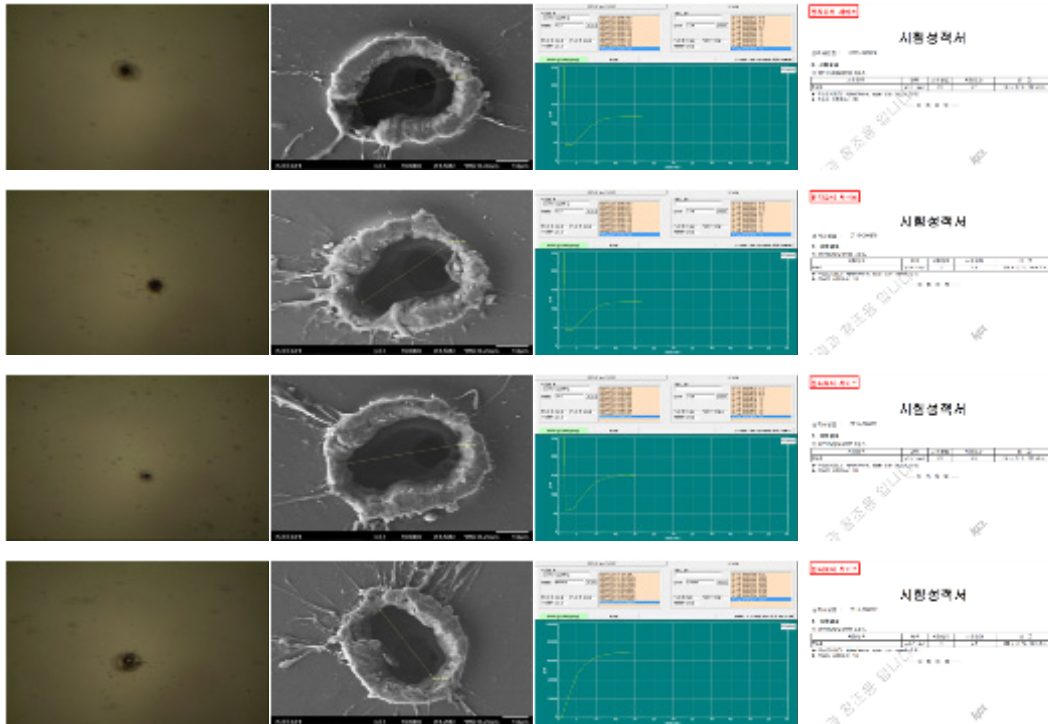


그림. PET+CPP40 μ m 펄스별 깊이 측정 내용./대림산업 필름연구소 측정

- PET12+CPP40 μ m 펄스별 투습도 변화는 없으나, 펄스별 깊이의 따라 투과도 변화를 확인 할수있음. 깊이 확인 시 비천공가공의 적합펄스 18-20으로 보이니 제품의 안전성 확보 시 18-19펄스가 추후 제품의 적용 적합한 것으로 보여짐.
- 야채재질 PET12+방담OPP30 μ m 자체 산소투과도, 투습도 초기자료 바탕으로 과일봉투 재질 비천공 레이저 가공 6펄스부터 6펄스 산소투과도, 투습도, 깊이 연구 진행



구분	자체	3펄스	4펄스	5펄스	6펄스
투습도 g	4.7	4.7	4.6	4.9	4.7
투과도 cc	120	120	120	471	63,113
SEM μ m	-	30.42	34.43	35.04	36.93

그림. PET12+ 방담OPP30 μ m 펄스별 Hole 형상, SEM, 산소투과도, 투습도내용

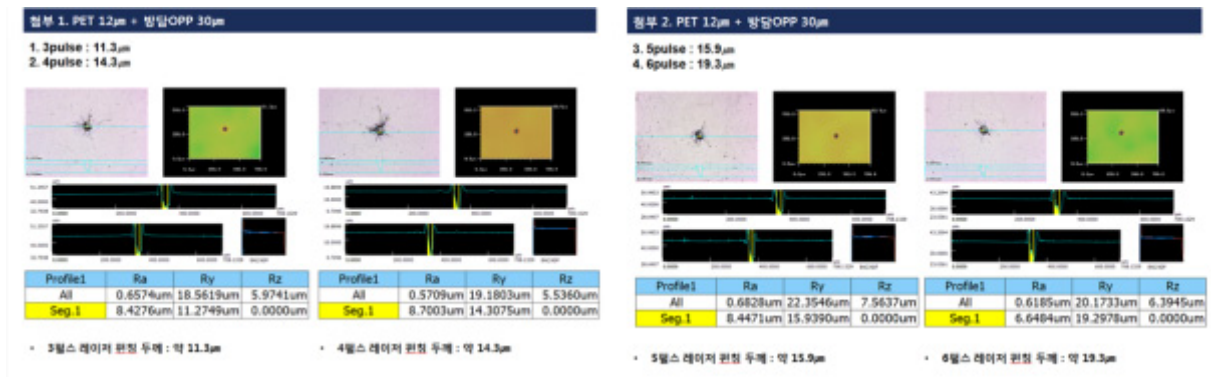


그림. PET+ 방담OPP30µm 펄스별 깊이 측정 내용./대림산업 필름연구소 측정

- PET12+방담OPP30µm 펄스별 투습도 변화는 없으나, 펄스별 깊이의 따라 투과도 변화를 확인 할수있음. 깊이 확인 시 비천공가공의 적합펄스 3-5으로 보이나 제품의 안전성 확보 시 3-4펄스가 추후 제품의 적용 적합한 것으로 보여짐.

■ 레이저 가공 공정 Pulse(투과도)값 규격화 관리

- 각 육가공, 제빵류, 과일, 야채필름 대한 data 확보 문서화 보관관리.
- 또한 윗 재질별 비천공 레이저 가공 spec 사양서 관리.

○ 상용 수지 필름을 이용한 불량률 감소 및 양상 속도 최적화

■ 상용필름의 레이저 가공 시 펄스(pluse)별 불량 발생률 감소 및 공정의 규격화

- 필름별 비천공 레이저 가공 펄스별 data화 관리 보관하고 있으며, 비천공 레이저 가공전 전 data 확인 초기 비천공 가공 레이저 hole 형상 및 투과도 측정하여 관리.

■ 상용필름의 레이저 가공 공정 시 선택적 형상 분석을 통한 품질 관리 시스템 개발

- 레이저 hole 형상 분석 / 광학현미경 촬영

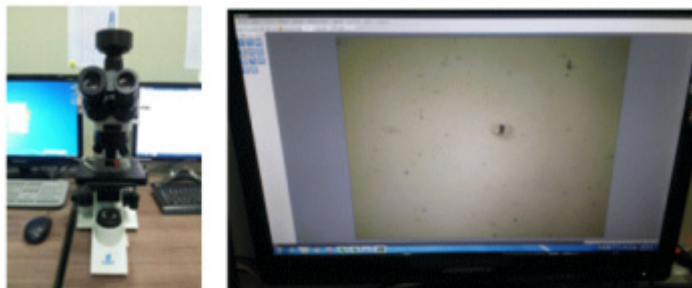


그림. 비천공 가공 계측검사 광학현미경 측정 내용.

- 레이저 가공 후 hole 형상 광학현미경 100×, 200× 촬영, 레이저 hole 형상을 확인 하여 hole 편차 유무 확인

- 산소투과도 측정



-산소투과도 기기 외관



-필름 부착 전



-필름 부착 후



-필름 고정



-산소투과도 측정

그림. 비천공 가공 제품 산소투과도 계측검사 측정 내용.

- 레이저 가공된 제품은 산소투과기기를 활용하여 측정, 목표 투과도 미달 시 레이저 재가공 진행.

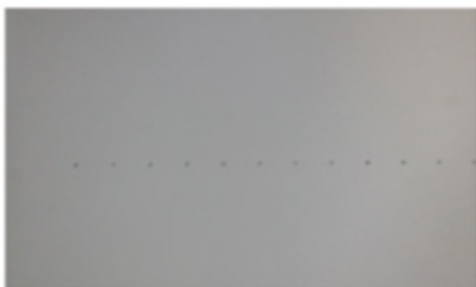
- 레이저 비천공 가공 관능검사법



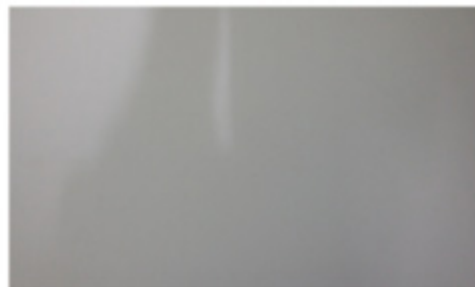
-레이저 hole 확인



-레이저 hole 매직 확인 관능검사



-천공 시 매직 묻어 나옴.



-비천공 시 종이 흔적 없음

그림. 레이저 비천공 가공 관능검사 방법 내용.

① 레이저 가공 후 LED등으로 레이저 hole 확인 후 표시, 표시된 레이저 가공 위치 A4용지 밑에 두고, 매직팬 긁어 잉크가 hole 밖으로 묻어나오는지 확인, 비천공 시 종이 묻지 않음.

② 천공 시 레이저 hole 위치 잉크가 묻어 나오는것을 육안으로 확인 가능

○ 상용 범용 수지 필름의 레이저 가공 공정 시 선택적 형상 분석을 통한 품질 관리 시스템 개발.

■ 상용화 내면 필름 중금속 물질 공인성적서, 시험기관 한국생활환경시험연구원이며, 내용 확인 시 잔류물질, 중금속 불검출 되었으며, 내면필름의 포장재 사용 가능

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT15-073374
2. 의뢰자
 - 업체명 : 대륜포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
 - 의뢰일자 : 2015년 06월 30일
 - 시험기간 : 2015년 06월 30일 ~ 2015년 07월 10일
3. 시험성적서의 용도 : 거래처 제출
4. 시료명 : LLDPE
5. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전

▶ 시료 :



확인	작성자 성명	정예지		기술책임자 성명	하승식	
보고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.						

2015년 07월 10일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 153-803 서울특별시 금천구 가산동 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500
 결과문의 : 위성안전센터 ☎ ()

총 2페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(3)



그림. LLDPE 공인시험기관 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT15-073374

6. 시험결과

1) LLDPE

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	시험환경
중금속 납(Pb)	ng/L	1 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 과망간산칼륨소비량	ng/L	10 이하	(1)	1	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 총용출량 4 % 초산	ng/L	30 이하	(1)	6	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 총용출량 물	ng/L	30 이하	(1)	2	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 총용출량 n-헥산	ng/L	150 이하	(1)	10	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 1-옥탄 4 % 초산	ng/L	3 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 1-옥탄 물	ng/L	3 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 1-옥탄 n-헥산	ng/L	3 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 1-옥탄 4 % 초산	ng/L	15 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 1-옥탄 물	ng/L	15 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.
중금속 1-옥탄 n-헥산	ng/L	15 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C. (42 ± 15) % R.H.

▶ 재질 : Polyethylene

----- 이 하 여 백 -----

총 2페이지 중 2페이지

양식QP-20-01-06(3)



그림. LLDPE 카드뮴,납,수은,6가크롬,중금속, 증발잔류물 공인기관 시험성적서 측정결과

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT15-073375
2. 의뢰자
 - 업체명 : 대흥포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
 - 의뢰일자 : 2015년 06월 30일
 - 시험기간 : 2015년 06월 30일 ~ 2015년 07월 10일
3. 시험성적서의 용도 : 거래처 제출
4. 시료명 : CPP
5. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전

▶ 시료 :

확인	작성자 성명	이정수	<i>이정수</i>	기술책임자 성명	하승식	<i>하승식</i>
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.						

2015년 07월 10일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 | 153-803 서울특별시 금천구 가산동 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500
결과문의 : 위생안전센터 ☎ ()

총 2페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(3)



그림. CPP 공인시험기관 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT15-073375

6. 시험결과

1) CPP

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	시험환경
용출 납(Pb)	ng/L	1 이하	(1)	불검출	(21 ± 5) °C, (42 ± 15) % R.H.
용출 과망간산칼륨소비량	ng/L	10 이하	(1)	1	(21 ± 5) °C, (42 ± 15) % R.H.
용출 총용출량 4 % 초산	ng/L	30 이하	(1)	6	(21 ± 5) °C, (42 ± 15) % R.H.
용출 총용출량 물	ng/L	30 이하	(1)	1	(21 ± 5) °C, (42 ± 15) % R.H.
용출 총용출량 n-헥산	ng/L	150 이하	(1)	10	(21 ± 5) °C, (42 ± 15) % R.H.

▶ 재질 : Polypropylene

--- 이 하 에 백 ---

총 2페이지 중 2페이지

양식QP-20-01-06(3)



그림. CPP 카드뮴,납,수은,6가크롬,중금속, 증발잔류물 공인기관 시험성적서 측정결과

시험 · 검사성적서

the way to trust **KCL**

한국건설생활환경시험연구원

153-803 서울특별시 금천구 가산디지털1로 196(가산동)

TEL : 02-2102-2500 / FAX : 02-856-5618

접 수 번 호 : FP15-01713

발 급 번 호 : 2015060020259

의 회 업 체 : 대용포장산업(주)
[대표자:김영한(연락처:031-798-3924)]

발 급 일 자 : 2015.07.10.

소 재 지 : 경기도 광주시 초월읍 선동리394-4

검 사 완 료 일 : 2015.07.10.

검 사 목 적 : 자가품질위탁검사

접 수 일 자 : 2015.06.30.

제 품 명 : 방담OPP

제 조 일 자 : 2015.06.23.

재 질 유 형 : Polypropylene

시험 · 검사결과

첨부 시험 · 검사분석 결과표와 같음

▶ 시 료 :



시험검사원: 이미래

MON.

시험검사책임자: 하승식

「식품·의약품분야 시험·검사 등에 관한 법률」 제 11조 제 2항 및 같은 법 시행규칙 제 12조 제 4항 제 1호에 따라 위와 같이 시험·검사성적서를 발급합니다.

식품의약품안전처지정 식품 등 시험·검사

한국건설생활환경시험연구원



비고 1. 위 판정은 의뢰된 시험·검사 항목만을 대상으로 한 것입니다.

2. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.

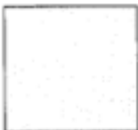


그림. 방담OPP 공인시험기관 측정 결과

발급번호 : 2015060020259

시험·검사항목	단위	시험·검사기준	시험·검사결과	합격판정
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	불검출	적합
용출 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	1	적합
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	4	적합
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	2	적합
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	150 이하	9	적합
종합판정	적합			
시험·검사방법	식품용 기구 및 용기포장 공전			

- 이 하 여 백 -



그림. 방담OPP 카드뮴, 납, 수은, 6가크롬, 중금속, 증발잔류물 공인기관 시험성적서 측정결과

- 상용필름의 레이저 가공 속도 및 레이저 마킹(marking)부분 양산 속도 공정 확보
- 상용필름별 레이저 가공 속도 대한 규격화 관리하고 있으며, 각 필름별 두께별 생산 속도의 대한 data 보관하여 양산 제품 생산 시 품질적으로 문제 없음.

[별첨 1]

○ 부패육 규정과 품질검사법

- 육류의 제품품질 변화와 인디케이터와의 상관관계 규명을 위해서는 제품품질 변화에 대한 기준 및 평가방법이 매우 중요하며, 본 연구에서는 축산물의 가공기준 및 성분규격<제2015-13호, 2015.3.25.>에 규정된 육류의 부패육 규정과 품질검사법(신선도 검사법)을 정리하였음.

표. 육류의 부패육 규정

구분	시 험 항 목	기 준		
1	pH	6.2 ~ 6.3이면 부패초기로 의심		
		구분	신선육	출처
		돼지고기	6.0~6.2	아일랜드 식품 안정 청 FSAI, 2011
			5.5~6.2	국제 식량기구, 2008
		가금육	5.8~6.0	아일랜드 식품 안정 청 FSAI, 2011
소고기	5.4~6.0	국제 식량기구, 2008		
2	암모니아 시험	음성		
3	유화수소 검출시험	미검출		
4	Walkiewicz반응	음성		
5	Trimethylamine	시료 100 g중 4mg이하		
6	휘발성염기질소	시료 100 g중 20mg이하		

① pH 측정법

- 육류의 pH측정법에는 두 가지 방식이 있음.

㉠ 시료 5g을 마쇄하여 물 20ml를 가하고 침출 시킨 다음 원심 분리하여 상층액을 pH meter로 측정.(축산물의 가공기준 및 성분규격 규정)

㉡ pH meter를 이용하여 저장 중 육류 표면의 pH 측정.

② 암모니아 시험법

㉠ 25% 염산, 에텔, 알코올 혼합액(1:1:3)을 직경 2cm 높이 10cm의 시험관에 1cm 높이 되게 넣어 마개를 하여 밀봉한 후 끓는 물속에서 진탕함.

㉡ 검사 시료의 소량을 백금선에 붙임.

㉢ 제조한 혼합액이 담긴 시험관의 마개를 열고, 시험관 벽에 시료가 닿지 않고 혼합 용액면에서 약 1cm 높이 되게 시료를 매달음.

㉣ 이때 시험관 내 흰 안개가 발생하면 양성으로 판정함.

③ 유화수소 검출법

- ㉠ 시료 10 ~ 25 g을 잘게 썰어 시험관에 넣고 시료가 완전히 젖을 정도의 묽은 황산액을 가하고 10% 질산연(Lead nitrate) 또는 초산연(Lead acetate) 용액을 시료가 완전히 잠길 정도로 추가함.
- ㉡ 여과지를 액면이나 시험관의 벽에 접촉되지 않게 매달은 후 밀봉하고 관찰할 때 지편이 담황색 내지 갈색을 나타내면 소량의 유화수소가 존재함을 의미하며 담홍색으로 변하면 다량 존재하는 것으로 판정함.

④ Walkiewicz반응

- ㉠ 시료 : 5g을 비커에 취하고 물 50ml를 가하여 침출(30분) 후 여과 별도로 시험관A에 A액(1% HgCl₂) 2ml, 시험관B에 B액(1% HgCl₂를 0.05%되게 초산으로 희석한 것) 2ml를 취함
- ㉡ 여과액 0.1ml씩을 적가
- ㉢ Walkiewicz 반응 결과 판정 (표)

부패의 정도(선도)	A 액	B 액
초기부패의 직전	+	+
초기부패	+	±
부패	++	+ ~ ++
- : 전혀 혼탁 되지 않은 것 ± : 원액 0.1ml를 가할 때 약간 혼탁하나 시험관을 흔들면 다시 투명하게 되는 것. + : 혼탁 되며 시험관을 흔들어도 전체가 혼탁한 것 ++ : 혼탁이 침전되어 가라앉는 것		

⑤ Trimethylamine 시험

- ㉠ 시료 10~20g을 비커(100ml용)에 취하고 물 50ml를 추가한 다음 30분간 교반침출
- ㉡ 제단백 (시료에서 단백질을 제거, 20% TBA 10~20ml)
- ㉢ 100ml 물로 하여 여과(1ml까지)
- ㉣ 여과액 5ml(Trimethylamine으로 2~20μg)를 25ml용 분액깔때기에 취함.
- ㉤ 중성포르말린(1:3) 1ml, 톨루엔 10ml, 포화탄산칼슘액 3ml를 가하고 1분간 진탕, 5분간방치
- ㉥ 상층(톨루엔)을 무수황산나트륨(약 0.5g)이 함유된 공전시험관에 옮겨서 탈수(탈수 톨루엔 용액)
- ㉦ 0.02% 피크린산의 건조톨루엔 용액 5ml를 가한 다른 공전시험관에 vi)의 탈수 톨루엔액 5ml를 주입.
- ㉧ 생성된 황색도를 표준액과 비교(파장 420nm)
 - ☆ 표준액 : Trimethylamine을 위와 같이 처리하여 발색.
 - ☆☆ 시료 100g중 4~6mg이면 부패초기로 인정

⑥ 휘발성염기질소 시험 - 미량확산(Conway)법

㉠ 기구(확산기) : 아래 그림과 같이 페트리접시와 닮은 두꺼운 경질유리로서 갈아 맞춘 뚜껑이 있음. 내부는 내실A(지름 35mm)와 외실B(지름 61mm)로 동심원형으로 구분되어 있으며, 내실A의 벽의 높이는 외실B의 높이의 약 1/2임. 뚜껑을 덮고 클립(C)으로 고정하여 기밀성이 유지될 수 있어야 함.

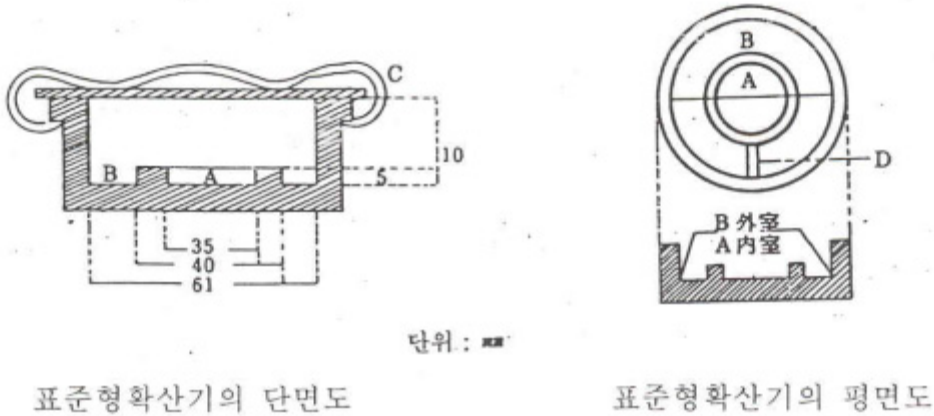


그림. Conway법에 사용되는 기구 (확산기)

㉡ 시약

- i) 기밀제 : 글리세린(백색바셀린과 유동파라핀을 적당량 가온 혼합한 것도 가능함)
- ii) K₂CO₃포화용액 : K₂CO₃(최순품) 약 60g을 증류수 약 50ml에 가열하여 녹이고 NH₃ 가스를 피하여 식힌 다음 위의 맑은 액 사용.
- iii) 브룬스위크(Brünswik)시액 : 메틸레드 0.2g 및 메틸렌블루 0.1g을 에탄올 300ml에 녹이고 여과하여 갈색병에 넣어 사용.

㉢ 시험용액 조제 : 식육은 부분적으로 품질이나 조성이 다르기 때문에 전체를 대표할 수 있는 검사시료를 얻기 어려움. 따라서 검사시료는 부위를 달리하는 여러 곳에서 취하여야 하며, 가능한 한 육질부분을 취하여야 함. 검사시료의 크기 또는 수량에 따라 임의로 3~5개소로부터 각각 20~50g씩을 취하여 이를 잘게 썰어 잘 섞음. 이 중에서 10g(W)씩 2개의 비커에 따로 넣음(2회 시험하여 평균치를 내기 때문임). 이에 증류수 50ml를 넣고 잘 저어 섞어 30분간 침출하고 여과함. 여과액을 5% 황산용액을 사용하여 약산성으로 중화시킨 후 증류수를 넣어 일정량으로 하여 시험용액으로 함.

㉣ 시험 : 이 시험은 중화법에 의한 미량 분석이므로 실험실내에 산성 또는 알칼리성 가스가 발생하지 않도록 주의하여야 함.

i) 확산 : 확산기를 약간 기울여 놓고 외실의 아래쪽에 시험용액 1.00ml를 피펫(Vol)을 써서 정밀하게 넣은 다음 내실A에 0.01N ~ H₂SO₄ 1.00ml를 같은 방법으로 정밀하게

넣는다. 덮개의 갈아 맞추는 부분에 기밀제 소량을 고루 바른 다음 K₂CO₃ 포화용액 약 1ml를 외실 B의 윗쪽에 재빨리 넣고 즉시 덮개를 덮어 클립으로 고정하고 확산기를 전후좌우로 기울이면서 조용히 회전하여 외실 B내의 시험용액과 K₂CO₃ 포화용액을 잘 섞어(이때 외실의 용액과 내실의 용액이 섞이지 않도록 주의) 25℃에서 1시간(20℃에서는 120분, 16℃에서는 140분, 10℃에서는 160분 이상)정치함.

ii) 정량 : 덮개를 열고 내실의 H₂SO₄용액에 Brünswik시액 한 방울을 넣고 마이크로 뷰렛을 사용하여 0.01N ~ NaOH용액으로 적정하여 그 2회 평균치(a ml)를 구한다. 따로 시험용액 대신 증류수를 써서 같은 방법으로 공시험을 하여 그 2회 평균치(b ml)를 구하여 다음 식에 따라 계산한다.

$$\text{휘발성 염기 질소(mg\%)} = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d \text{ ----- (식)}$$

W : 검사시료채취량(g)

f : 0.01N-NaOH의 역가

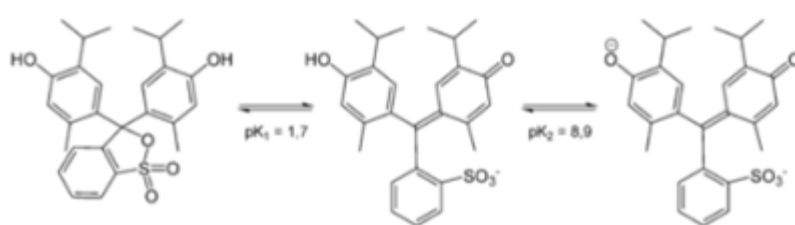
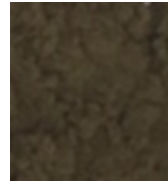
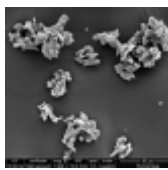
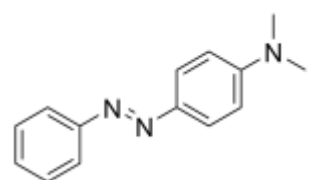
d : 희석배수

[별첨 2]

○ pH-dye의 기초 특성 및 문헌조사



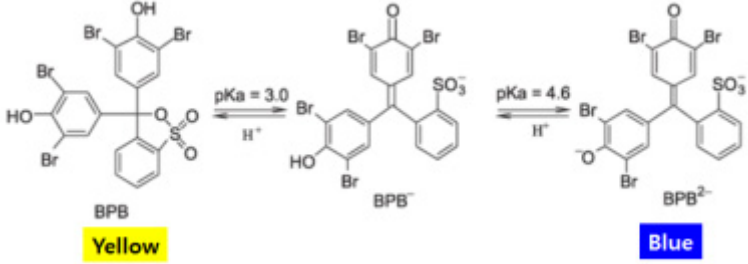
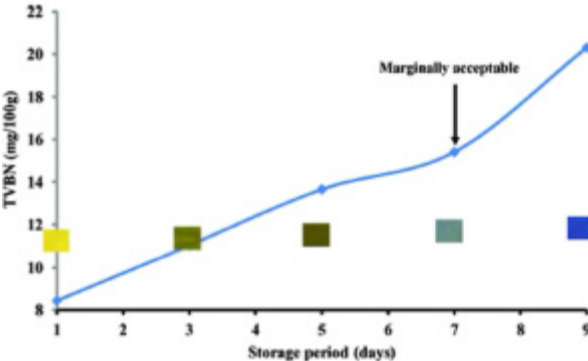
■ 유기계 pH dye (유해성)

① pH 2

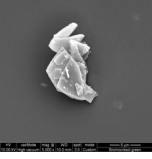
지시약	변색 범위	특성														
Thymol blue	1.2 ~ 2.8 (red ~ yellow)															
 Powder Image  SEM Image	8.0 ~ 9.6 (yellow ~ blue))	<table border="1"> <tr> <td>Chemical/Dye Class</td> <td>Sulfonephthalein</td> </tr> <tr> <td>Molecular Formula</td> <td>C₂₇H₃₀O₅S</td> </tr> <tr> <td>Molecular weight (g/mol)</td> <td>466.59</td> </tr> <tr> <td>Melting point (°C)</td> <td>223°C (Decompose)</td> </tr> <tr> <td>Boiling point(°C)</td> <td>580.5±50.0°C</td> </tr> <tr> <td>Solubility</td> <td>Insoluble in water, Soluble in ethanol, methanol</td> </tr> <tr> <td>UV/Visible (λmax)</td> <td>594, 376, 544, 430 nm</td> </tr> </table>	Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein	Molecular Formula	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S	Molecular weight (g/mol)	466.59	Melting point (°C)	223°C (Decompose)	Boiling point(°C)	580.5±50.0°C	Solubility	Insoluble in water, Soluble in ethanol, methanol	UV/Visible (λmax)	594, 376, 544, 430 nm
	Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein														
	Molecular Formula	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S														
	Molecular weight (g/mol)	466.59														
	Melting point (°C)	223°C (Decompose)														
	Boiling point(°C)	580.5±50.0°C														
	Solubility	Insoluble in water, Soluble in ethanol, methanol														
UV/Visible (λmax)	594, 376, 544, 430 nm															
Methyl yellow	2.9 ~ 4.0 (red ~ yellow)	 <table border="1"> <tr> <td>Chemical/Dye Class</td> <td>Azo</td> </tr> <tr> <td>Molecular Formula</td> <td>C₁₄H₁₅N₃</td> </tr> <tr> <td>Molecular weight (g/mol)</td> <td>225.29</td> </tr> <tr> <td>Melting point (°C)</td> <td>114 ~ 117 °C</td> </tr> <tr> <td>Boiling point (°C)</td> <td>371.1 ± 25 °C</td> </tr> <tr> <td>Solubility</td> <td>Insoluble in water; soluble in ethanol, benzene, ether, chloroform, petroleum ether, mineral</td> </tr> <tr> <td>UV/Visible (λmax)</td> <td>408, 256, 508 nm</td> </tr> </table>	Chemical/Dye Class	Azo	Molecular Formula	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	Molecular weight (g/mol)	225.29	Melting point (°C)	114 ~ 117 °C	Boiling point (°C)	371.1 ± 25 °C	Solubility	Insoluble in water; soluble in ethanol, benzene, ether, chloroform, petroleum ether, mineral	UV/Visible (λmax)	408, 256, 508 nm
Chemical/Dye Class	Azo															
Molecular Formula	C ₁₄ H ₁₅ N ₃															
Molecular weight (g/mol)	225.29															
Melting point (°C)	114 ~ 117 °C															
Boiling point (°C)	371.1 ± 25 °C															
Solubility	Insoluble in water; soluble in ethanol, benzene, ether, chloroform, petroleum ether, mineral															
UV/Visible (λmax)	408, 256, 508 nm															

② pH3




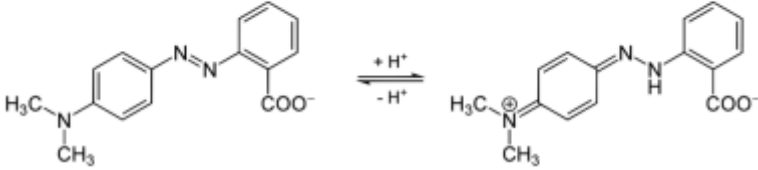
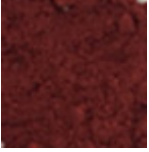
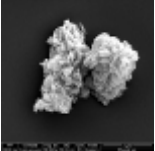
지시약	변색	특성
-----	----	----

		범위														
Bromophenol blue	 Powder image  SEM image	<div style="text-align: center;">  </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Chemical/Dye Class</td> <td>Sulfonephthalein</td> </tr> <tr> <td>Molecular Formula</td> <td>C₁₉H₁₀Br₄O₅S</td> </tr> <tr> <td>Molecular weight (g/mol)</td> <td>669.96</td> </tr> <tr> <td>Melting point (°C)</td> <td>279 °C (decompose)</td> </tr> <tr> <td>Boiling point (°C)</td> <td>279 °C</td> </tr> <tr> <td>Solubility</td> <td>Sparingly soluble in water, ethanol, methanol, benzene</td> </tr> <tr> <td>UV/Visible (λmax)</td> <td>598, 592, 436, 422, 273 nm</td> </tr> </table> <p>3.0 ~ 4.6 (yellow ~ blue)</p> <ul style="list-style-type: none"> - 브로모페놀 블루(Bromophenol blue)는 술폰프탈레인계 염료의 한 종류로 모체화합물인 페놀의 수소가 브롬으로 치환되어 발색되는 구조를 갖고 있으며 pH3.0 ~ 4.6의 범위에서 색변화를 나타냄. - Kandeepan et.al.,(Food Anal. Methods, 8, 1591-1597, 2015)은 버팔로 고기의 신선도 인디케이터로서 브로모페놀 블루(Bromophenol blue)를 필터 페이퍼에 코팅하여 제조함. - 버팔로 고기의 신선도가 저하에 따른 휘발성 아민(TVBN)의 발생에 의하여 인디케이터가 노란색(yellow)에서 파란색(blue)로 변하여 부패정도를 감지함. <div style="text-align: center;">  </div> <p>그림. 4°C조건에서의 저장된 고기의 인디케이터 색변화</p>	Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein	Molecular Formula	C ₁₉ H ₁₀ Br ₄ O ₅ S	Molecular weight (g/mol)	669.96	Melting point (°C)	279 °C (decompose)	Boiling point (°C)	279 °C	Solubility	Sparingly soluble in water, ethanol, methanol, benzene	UV/Visible (λmax)	598, 592, 436, 422, 273 nm
		Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein													
Molecular Formula	C ₁₉ H ₁₀ Br ₄ O ₅ S															
Molecular weight (g/mol)	669.96															
Melting point (°C)	279 °C (decompose)															
Boiling point (°C)	279 °C															
Solubility	Sparingly soluble in water, ethanol, methanol, benzene															
UV/Visible (λmax)	598, 592, 436, 422, 273 nm															
Methyl orange	3.0 ~ 4.4 (red ~ yellow)															

		<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Chemical/Dye Class</td> <td>Azo</td> </tr> <tr> <td>Molecular Formula</td> <td>C₁₄H₁₄N₃O₃SNa</td> </tr> <tr> <td>Molecular weight (g/mol)</td> <td>327.34</td> </tr> <tr> <td>Melting point (°C)</td> <td>>300°C</td> </tr> <tr> <td>Boiling point (°C)</td> <td>Decompose</td> </tr> <tr> <td>Solubility</td> <td>Slightly soluble in water, more soluble in hot water; practically insoluble in ethanol</td> </tr> <tr> <td>UV/Visible (λ_{max})</td> <td>507, 522, 464 nm</td> </tr> </tbody> </table>	Chemical/Dye Class	Azo	Molecular Formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa	Molecular weight (g/mol)	327.34	Melting point (°C)	>300°C	Boiling point (°C)	Decompose	Solubility	Slightly soluble in water, more soluble in hot water; practically insoluble in ethanol	UV/Visible (λ _{max})	507, 522, 464 nm
Chemical/Dye Class	Azo															
Molecular Formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa															
Molecular weight (g/mol)	327.34															
Melting point (°C)	>300°C															
Boiling point (°C)	Decompose															
Solubility	Slightly soluble in water, more soluble in hot water; practically insoluble in ethanol															
UV/Visible (λ _{max})	507, 522, 464 nm															
	3.0 ~ 5.0 (blue ~ red)	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Chemical/Dye Class</td> <td>Azo</td> </tr> <tr> <td>Molecular Formula</td> <td>C₃₂H₂₂N₆O₆S₂Na₂</td> </tr> <tr> <td>Molecular weight (g/mol)</td> <td>696.67</td> </tr> <tr> <td>Melting point (°C)</td> <td>>360</td> </tr> <tr> <td>Solubility</td> <td>Soluble in water, ethanol; very slightly soluble in acetone; practically insoluble in ether, xylene</td> </tr> <tr> <td>UV/Visible (λ_{max})</td> <td>497, 488, 595nm</td> </tr> </tbody> </table>	Chemical/Dye Class	Azo	Molecular Formula	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ O ₆ S ₂ Na ₂	Molecular weight (g/mol)	696.67	Melting point (°C)	>360	Solubility	Soluble in water, ethanol; very slightly soluble in acetone; practically insoluble in ether, xylene	UV/Visible (λ _{max})	497, 488, 595nm		
Chemical/Dye Class	Azo															
Molecular Formula	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ O ₆ S ₂ Na ₂															
Molecular weight (g/mol)	696.67															
Melting point (°C)	>360															
Solubility	Soluble in water, ethanol; very slightly soluble in acetone; practically insoluble in ether, xylene															
UV/Visible (λ _{max})	497, 488, 595nm															
Bromocresol green	3.8 ~ 5.4 (yellow ~ blue)															
 Powder image																

 SEM image	Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein
	Molecular Formula	C ₂₁ H ₁₄ Br ₄ O ₅ S
	Molecular weight (g/mol)	698.01
	Melting point (°C)	218-219
	Boiling point(°C)	626.0
	Solubility	Sparingly soluble in water, soluble in ethanol, ether, ethyl acetate
	UV/Visible (λmax)	423, 444, 617nm

③ pH4

지시약	변색 범위	특성
Methyl red	4.4 ~ 6.2 (red ~ yellow)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>below pH 4.4</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>between pH 4.4 & 6.2</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>above pH 6.2</p>  </div> </div> <div style="text-align: center;">  </div>
 Powder image		
 SEM image		
Chemical/Dye Class		Azo
Molecular Formula		C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
Molecular weight (g/mol)		269.30
Melting point (°C)		181-182°C
Boiling point(°C)		479.5±30.0°C
Solubility		Almost insoluble in water; soluble in ethanol, acetic acid
UV/Visible (λmax)		497, 488, 595nm
		<p>- 메틸 레드(Methyl red)는 분자 구조상 아조기(-N=N-)를 갖고 있으며, 염기성용액에서 아조기 형태로 존재하여 노란색을 띄며, 산성용액에서 아조기에 수소가 붙어 붉은색을 띠며. 색변화는 pH4.4 ~ 6.2 범위에서 발생함.</p> <p>- Bambang, et al.,(Packaging Technology and Science, 27, 69-81, 2014)는 가금류(닭고기)의 신선도를 나타내는 인디케이터로서 메틸 레드(Methyl red)를 bacterial cellulose membrane에 함침하여 제조하였으며, 포장재의 headsapce에 부착가능한 라벨 형태로 제조함.</p> <p>- 포장된 가금류(닭고기)의 품질 변화에 따라 발생하는 휘발성 아민(TVBN)에 의하여 인디케이터가 붉은색(red)에서 점차 노란색(yellow)로 변하여 부패 정도를 감지함.</p>

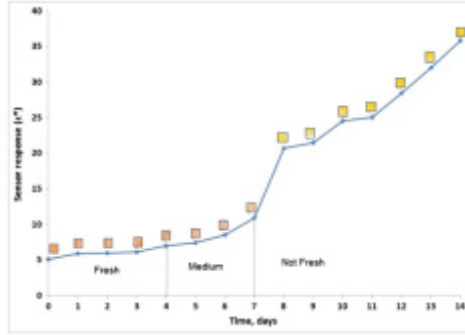


그림. 시간에 따른 인디케이터의 색변화

④ pH5

지시약	변색 범위	특성	
Bromocresol purple	5.2 ~ 6.8 (yellow ~ purple)		
		Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein
		Molecular Formula	C ₂₁ H ₁₆ Br ₂ O ₅ S
		Molecular weight (g/mol)	540.22
		Melting point (°C)	241.5°C
		Boiling point(°C)	590.2±50.0°C
		Solubility	Sparingly soluble in water; soluble in ethanol, ether, ethyl acetate
		UV/Visible (λmax)	419, 433, 591nm
		<p>- 브로모크레졸 퍼플(Bromocresol purple)은 술폰프탈레인계 염료로써 모체화합물인 페놀의 수소가 브롬으로 치환되어 발색되는 구조를 갖고 있으며 pH 5.2 ~ 6.8 범위에서 색변화가 발생함.</p> <p>- 한국식품연구원의 홍석인 박사 연구팀에서는(S-I. Hong et.al., Journal of Food Engineering, 46, 67-72, 2000)은 발효식품(김치)의 신선도 인디케이터로써 브로모크레졸 퍼플(Bromocresol purple)을 사용하였음.</p> <p>- Polypropylene(PP) 레진과 dye를 마스터배치로 제조하여 필름 압출하였으며, 제조한 필름과 흰 종이를 합지하여 PP film bag 내부에 부착할 수 있는 구조로 설계 됨.</p> <p>- 이 때 이산화탄소 흡착제로써 사용된 수산화칼슘과 이산화탄소가 반응하여 탄산칼슘과 물이 생성되며, 생성된 물과 이산화탄소가</p>	

결합하여 탄산수소와 수소를 생성하며 인디케이터와 수소의 프로톤이 반응하여 색변화를 일으킴.

- 제조한 인디케이터는 점차 증가되는 적정산도에 의해 붉은색(red)에서 노란색(yellow)을 강하게 띄어 하여 김치의 숙성을 측정함.

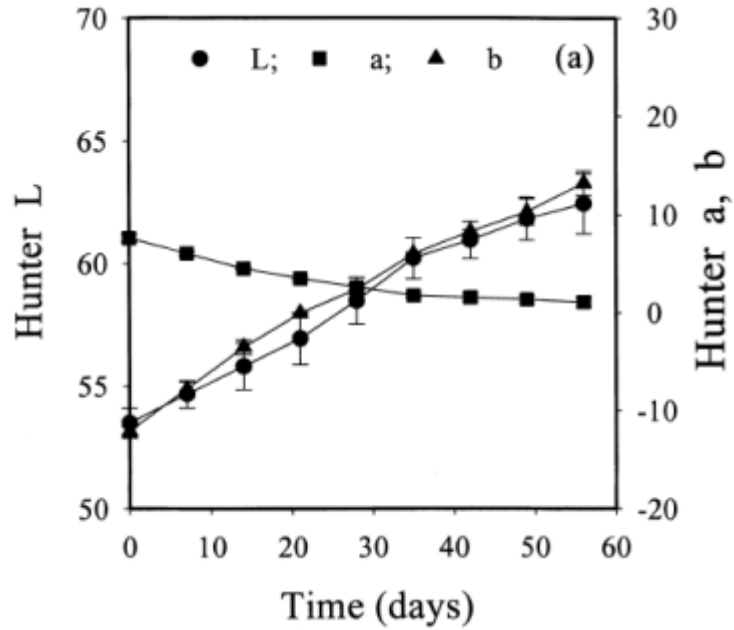
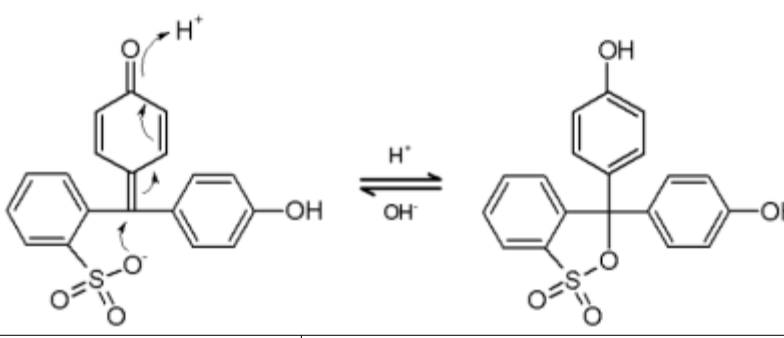
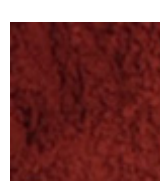
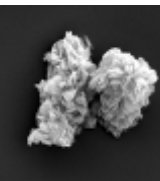


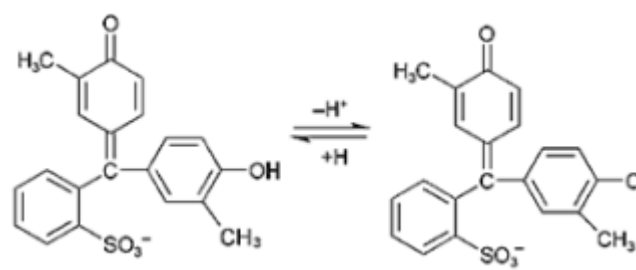
그림. 0°C조건의 저장된 김치 인디케이터 색변화(색차계측정)


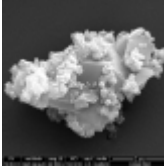
⑤ pH6

지시약	변색 범위	특성
Bromothymol blue	6.0 ~ 7.6 (yellow ~ blue)	<p>$pK_a = 7.1$</p>

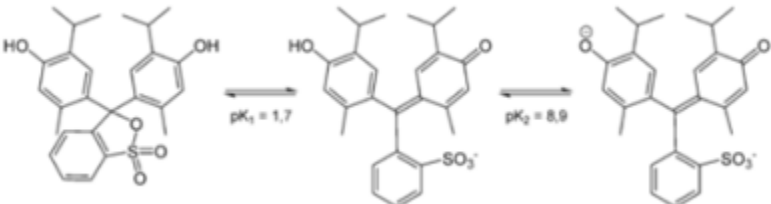
지시약	변색 범위	특성	
		Chemical/Dye Class	Sulfonephtalein
		Molecular Formula	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S
		Molecular weight (g/mol)	624.38
		Melting point (°C)	201°C
		Boiling point(°C)	614.3±55.0°C
		Solubility	Sparingly soluble in water, benzene; soluble in ethanol, ether; insoluble in petroleum ether
		UV/Visible (λmax)	420, 435, 620nm
Phenol red	6.8 ~ 8.4 (yellow ~ red)		
		Chemical/Dye Class	Sulfonephtalein
		Molecular Formula	C ₁₉ H ₁₄ O ₅ S
		Molecular weight (g/mol)	354.38
		Melting point (°C)	>300°C
		Boiling point(°C)	562.8±50.0°C
		Solubility	Sparingly soluble in water; soluble in ethanol; almost insoluble in ether, chloroform
UV/Visible (λmax)	420, 435, 620 nm		
	 Powder Image		
	 SEM image		

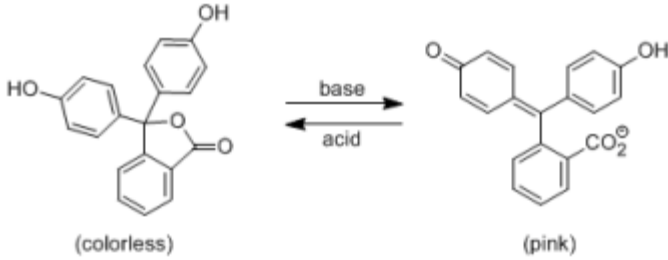
⑥ pH7

지시약	변색 범위	특성	
Cresol red	2~7.2 ~ 8.8 (yellow ~ reddish-purple)		

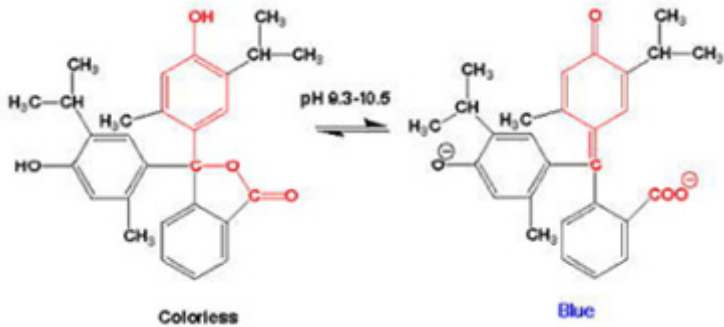
지시약	변색 범위	특성	
 Powder image		Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein
		Molecular Formula	C ₂₁ H ₁₈ OS
Molecular weight (g/mol)		382.43	
Melting point (°C)		300°C	
Boiling point(°C)		561.9°C	
Solubility		Sparingly soluble in water, Soluble in ethanol, acetone	
UV/Visible (λmax)		573, 367, 432nm	
 SEM image			

⑦ pH8

지시약	변색 범위	특성	
Cresolphthalein	8.2 ~ 9.8 (colorless ~ purple)		
		Chemical/Dye Class	Sulfonephthalein
		Molecular Formula	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S
		Molecular weight (g/mol)	466.59
		Melting point (°C)	223°C (Decompose)
		Boiling point(°C)	580.5 ± 50.0°C
		Solubility	Insoluble in water, Soluble in ethanol, methanol
		UV/Visible (λ max)	594, 376, 544, 430 nm

Phenolphthalein	8.3 ~ 10.0 (colorless ~ pink)	 <p style="text-align: center;">(colorless) (pink)</p>	
		Chemical/Dye Class	Phthalein
		Molecular Formula	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
		Molecular weight (g/mol)	318.32
		Melting point (°C)	258-262°C
		Boiling point(°C)	557.8±50°C
		Solubility	Almost insoluble in water; soluble in alcohol, ether
		UV/Visible (λmax)	552, 553, 374, 205, 229, 276nm

⑧ pH9 이상

지시약	변색 범위	특성	
Thymolphthalein	9.3 ~ 10.5 (Colorless ~ blue)	 <p style="text-align: center;">Colorless Blue</p>	
		Chemical/Dye Class	Phthalein
		Molecular Formula	C ₂₈ H ₃₀ O ₄
		Molecular weight (g/mol)	430.54
		Melting point (°C)	253°C
		Boiling point(°C)	571.6±50°C
		Solubility	Almost insoluble in water; soluble in alcohol, ether
		UV/Visible (λmax)	592, 396, 598nm

Indigo carmine	11.5 ~ 14.0 (blue ~ yellow)		
		Chemical/Dye Class	Miscellaneous, Indigoid
		Molecular Formula	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂ Na ₂
		Molecular weight (g/mol)	466.36
		Melting point (°C)	>250°C
		Boiling point(°C)	571.4±50°C
		Solubility	Soluble in water, ethanol
		UV/Visible (λmax)	608nm

■ 천연물 유래 pH-dye

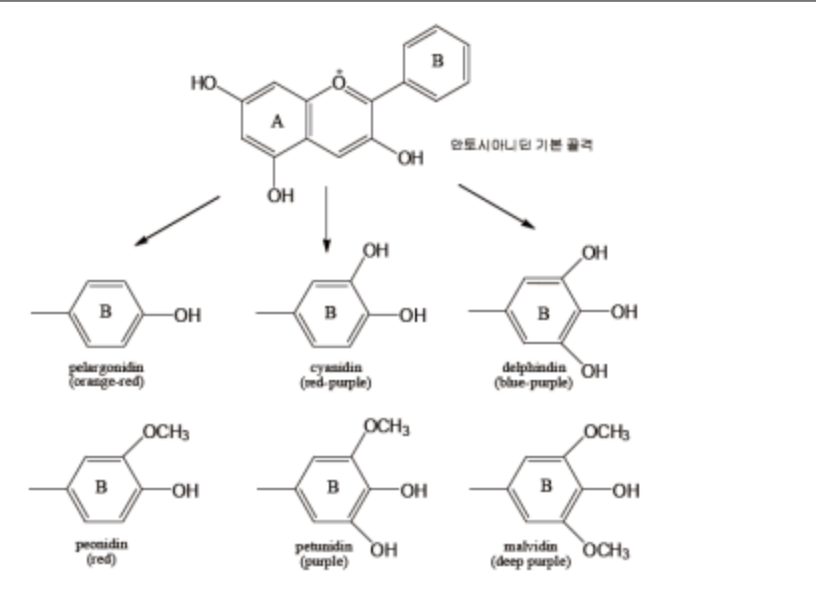
지시약	변색 범위	특성						
Red Cabbage	pH 1(Red) ~ pH7(purple) ~ pH12(green) ~ pH14(yellow)	<ul style="list-style-type: none"> - Red cabbage는 다른 안료들과 함께 안토시아닌을 가지고 있는 천연 인디케이터임. - 인디케이터로 활용하기 위해서는 red cabbage를 끓인 다음, red cabbage는 제거하고 남은 액을 여과하여 사용. 						
Carminic acid (Cochineal)	pH3 (orange) ~ pH4 (orange) ~ pH7 (red) ~ pH9 (violet)	<div style="text-align: center;"> </div> <ul style="list-style-type: none"> - 멕시코와 중앙아메리카에 서식하는 암컷 Cochineal몸에서 생성되는 염료. - FDA(2009)에서는 cochineal 추출물 사용 시 labelling 할 것을 언급 - EU(E120)에서는 식품첨가제로서 사용허가. <table border="1" style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <tr> <td>Chemical formula</td> <td>C₂₂H₂₀O₁₃</td> </tr> <tr> <td>Molar mass</td> <td>492.38 g/mol</td> </tr> <tr> <td>Melting point</td> <td>120 °C</td> </tr> </table>	Chemical formula	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	Molar mass	492.38 g/mol	Melting point	120 °C
Chemical formula	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃							
Molar mass	492.38 g/mol							
Melting point	120 °C							
Alizarin	pH5.5 (yellow) -	<table border="1" style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <tr> <td>Chemical formula</td> <td>C₁₄H₈O₄</td> </tr> </table>	Chemical formula	C ₁₄ H ₈ O ₄				
Chemical formula	C ₁₄ H ₈ O ₄							

pH6.8 (red)	Molar mass	240.21 g/mol
	Appearance	orange-red crystals or powder
	Density	1.540 g/cm ³
	Melting point	279 to 283 °C
	Boiling point	430 °C
	Solubility in water	slightly to sparingly soluble
	Acidity (pKa)	6.94

- 쪽두서니 식물 뿌리에서 만들어지는 오렌지색 dye.
- 고대 이집트, 페르시아에서는 천연 염료로 사용

Anthocyanin
in

pH < 7
(red),
pH = 7
(purple),
pH > 7
(greenish-yellow)



- 안토시아닌(anthocyanin)은 꽃이나 과일 등에 주로 포함되어 있는 색소로 수용성임. 안토시아닌은 네 개 이상의 -OH기를 가지고 있기 때문에 산성에서 적색, 중성에서 자색, 염기에서 청색을 띄며, 농도에 따라서도 색깔이 달라짐.
- Golasz, L. B et. al., (Food Science and Technology, 33, 155-162, 2013)은 카사버 녹말(cassava starch), 글리세롤(glycerol), 안토시아닌(anthocyanin)을 혼합한 용액을 캐스팅(casting)하여 필름으로 제조한 후 돼지고기(pork loin)에 부착하여 돼지고기 신선도 인디케이터 적용 테스트를 실시함.
- 안토시아닌 함유 과일: Blue or Red-grape, red cabbage

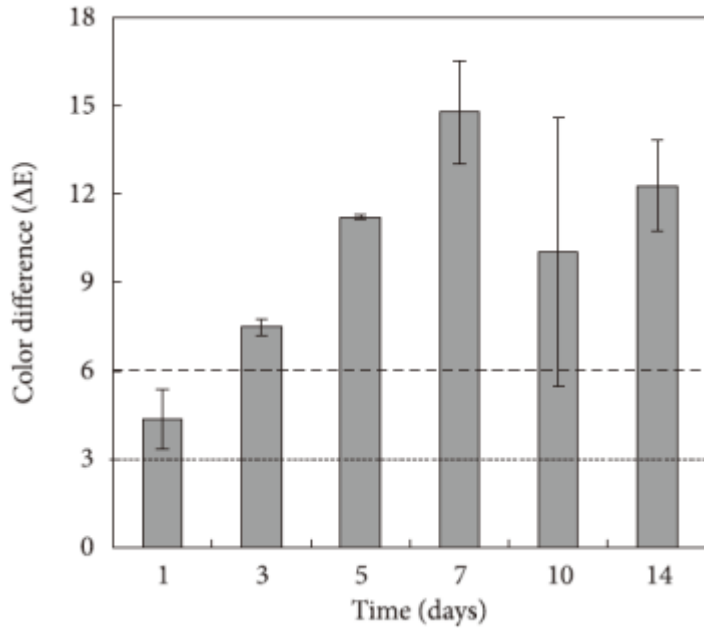


그림. 저장기간에 따른 안토시아닌 인디케이터의 색변화

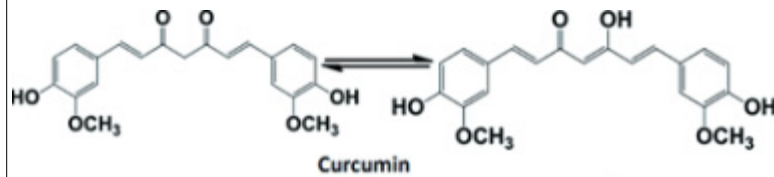


그림. 산화 환원에 의한 Curcumin의 화학구조변화

Curcumin
7.8 ~
9.2
(yellow
~
red-bro
wn)

Chemical/Dye Class	Miscellaneous, Chalcone
Molecular Formula	C ₂₁ H ₂₀ O ₆
Molecular weight (g/mol)	368.38
Melting point (°C)	183°C
Boiling point(°C)	591.4±50°C
Solubility	Insoluble in water, ether; soluble in ethanol, acetic acid, dimethyl sulfoxide
UV/Visible (λ max)	430nm

- 커큐민(curcumin)은 강황에 함유된 천연 색소로써 노란색을 띄며 폴리페놀 구조를 갖고 있으며 pH6.0-10.0범위에서 변색이 일어남.

- B. Kuswandi et.al.,(Food Anal. Methods, 5, 881-889, 2012)은 커큐민을 bacterial cellulose membrane에 함침하여 제조하여 해산물(새우)의 신선도 인디케이터로써 활용함. 제작된 인디케이터는 해산물(새우)이 포장된 용기의 headspace에 라벨 형식으로 부착함.

- 해산물(새우)이 변질됨에 따라 발생하는 휘발성 아민(TVBN)에

의해 pH가 변화되며 인디케이터는 노란색(yellow)에서 점차 주황계열(orange)를 지나 붉은색(red)를 나타내어 부패 정도를 감지함.

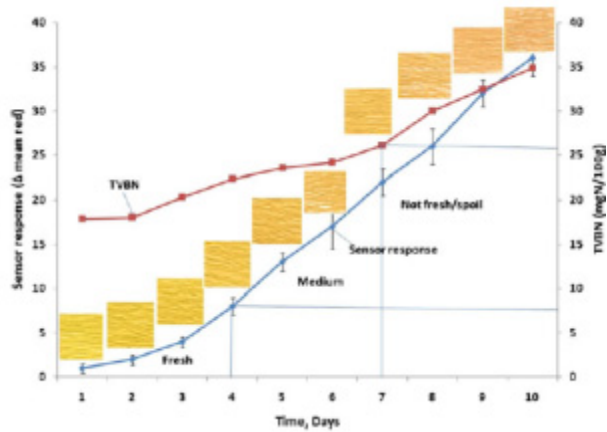


그림. TVBN농도와 커큐민 인디케이터 색 변화의 상관관계

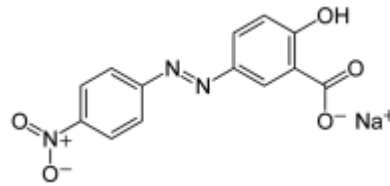
Rose Petal

Basic condition (Blue)

- Rose Petal(꽃잎)은 물에 마쇄한 다음 사용이 가능.
- 꽃잎에는 cyanin의 oxonium salt를 가지고 있어, 염기성 조건하에서는 파란색으로 변화함.

Alizarine YellowR

10.0 ~ 12.1 (yellow ~ orange red)



Chemical/Dye Class	Azo
Molecular Formula	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₅
Molecular weight (g/mol)	287.23
Melting point (°C)	253-254°C
Boiling point(°C)	571.4±50°C
Solubility	Soluble in water, ethanol; slightly soluble in acetone
UV/Visible (λmax)	385nm

[별첨 3]

○ 인디케이터 기술에 대한 특허조사

■ 특허분석 범위

대상국가	국내, 국외(미국, 일본, 유럽)
특허 DB	WIPS ON DB
검색기간	1975.01. ~2015.06. (공개·등록 문헌)
검색범위	발명의 명칭, 초록, 청구항

① O2 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	KR0016033	1980.07.02	산소 지시약	미쓰비시 가스 케미컬	- 최소 1종 이상의 환원제, 환원제에 의하여 환원될 때 색변화를 일으키는 염료, 최소한 일종의 농후화제 및 최소한 일종의 용매로 구성
2	JP2964039	1989.06.15	산소 인디케이터 라벨을 고정한 밀봉 포장체	大日本印刷株式会社	- 산소 인디케이터 라벨의 기재로서 멸균지를 이용해 이 멸균지의 표면에 산소 인디케이터 잉크로 인쇄층을 형성 - 이것을 라벨형으로 해 포장체의 내면에 접촉제 또는 감열 접촉제로 고정 - 포장체가 핀홀 등의 발생에 의해 밀봉성이 파괴되고 있는지를, 포장체의 외측으로부터 산소 인디케이터 라벨의 변색을 관찰해 밀봉성을 식별할 수 있도록 함
3	JP3982274	2002.02.05	산소 인디케이터 및 산소 인디케이터 부착 포장재료	T O P P A N PRINTING	- 기재상에, 적어도 산화 환원 색소를 포함한 층과 적어도 그 색소를 변색시킬 수 있는 환원제를 포함한 층을 접촉하도록 적층
4	JP4831293	2005.06.16	산소 인디케이터 및 그것을 이용한 포장 재료	DAINIPPON PRINTING	- 기재상에, 적어도 산화 환원 색소 및 환원제를 혼합해서 이루어지는 산소 검지제 조성물을 포함한 층을 2층 설치 - 기재 측 보다 제1 산소 인디케이터층, 제2 산소 인디케이터층을 순으로 설치 및 기재 측의 제1 산소 인디케이터층에 스펙타이트족으로부터 선택된 층상 규산염을 포함
5	JP4677370	2006.06.16	산소 인디케이터 조성물 및 상기 조성물을 이용하여 구성되는 포장재	TOYO INK SC HOLDINGS HAKUYO SANKYO POLYETHY	- 적어도 산화 환원 색소인 메틸렌 블루와 환원제인 D-글루코스와 산가가 50~300 mgKOH/g임과 동시에 유리 전이점이 10~70°C인 아크릴계 공중합체로 구성된 산소 인디케이터 조성물을 이용한 포장재

				LENE	
6	JP5011873	2006.07.31	산소 인디케이터	T O P P A N PRINTING	- 기재에 도포된 산소 인디케이터용 잉크의 적어도 한쪽 편에, 내열성 수지를 코팅제로서 도포, 혹은 적층시켜 또, 내열성 수지의 코팅제가, 환상 올레핀 코폴리머 또는, 환상 올레핀 코폴리머와 폴리올레핀 수지와의 블렌드 폴리머를 용해시킨 코팅제
7	KR1196856	2010.10.14	산소 검지제 및 산소 검지제의 제조방법	파우더테크 컴퍼니	- 환원성 당류와, 염기성 물질과, 상기 환원성 당류에 의해 환원되는 산화 환원성 색소를 포함하는 산소 인디케이터 수용액을 담체에 담지시킨 산소 검지제 - 상기 환원성 당류는, 단당류를 포함하는 제1 성분과 환원성 삼당류를 포함하는 제2 성분을 포함하는 산소 검지제
8	KR1451330	2012.02.17	겔 형성 천연 고분자를 이용한 내수성 산소 지시계 및 이의 제조방법	동국대학교 산학협력단	- 겔 형성 천연 고분자를 이용한 내수성 산소 지시계, 이의 제조방법 및 이를 이용한 식품의 신선도 감지방법에 관한 것 - 수분과 접촉 시에도 산화환원 지시약의 누출이 없으며, 빠르고 정확하게 산소 검출이 가능하여 안전한 식품을 제공하는데 유용하게 이용될 수 있음
9	KR1361763	2012.08.02	활성화 조절형 산소 지시계	동국대학교 산학협력단	- 분리된 산소 지시계의 구성 성분을 필요시에 혼합하여 활성화 시기를 조절할 수 있는 활성화 조절형 산소 지시계

② CO2 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP1998-513554	1995.11.16	이산화탄소를 지시하기 위한 비색 장치의 저장 수명을 연장시키는 방법 및 해당 장치를 함유한 패키지	ICOR AB	- 이산화탄소를 지시하기 위한 가역적인 비색 장치의 저장 수명을 늘리는 방법이 개시 - 상기 방법은 기밀성의 래핑 또는 케이싱 안에 적어도 하나의 무독성의 pH강하성의 기체와 함께 상기 장치를 넣는 것을 포함
2	KR0166456	1996.03.23	김치 숙성도 감지재 및 그를 이용한 김치의 숙성도 감지방법	한국식품개발연구원	- 이산화탄소를 흡수하여 물분자를 생성하는 흡수제 및 pH변화에 따라 색깔이 변하는 발색제를 기체투과성이 좋은 고분자 필름으로 싸 다음, 봉합하여 구성된 김치 숙성도 감지재

3	JP4240 888	2000. 12.08	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케 이터, 및 탄산가 스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING OTSUKA PHARMACE UT FACTORY	- 탄산 가스를 포함한 치환 가스를 봉입한 가스 치환 포장의 핀홀, 및 실 불량의 발생 에 의한 가스 분위기의 변화를 간단하게 확 인할 수 있는 탄산 가스 검지용 지시부를 형 성하기 위한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물
4	KR7435 36	2002. 06.11	탄산가스 검지용 잉크조성물, 및 이 것을 사용한 탄산 가스인디케이터, 및 탄산가스 인디 케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING OTSUKA PHARMACE UTICAL FACTORY	- 탄산가스를 포함하는 치환가스를 봉입한 가스치환 포장의 핀홀, 및 실링 불량의 발생 을 간단하게 확인할 수 있는 잉크조성물 - pH 지시약, 결합제 및 용매를 포함하고, 탄산가스 농도에 의한 지시부의 정색변화를 용이하게 육안으로 확인할 수 있는 탄산가스 검지용 잉크조성물을 탄산가스 인디케이터 및 포장체에 적용
5	JP55752 52	2010.1 0.14	폴리머 복합재 료, 그 제조방법 및 사용, 식품포 장물품, 의료기 구, 이산화탄소 센서 또는 표시 기, 암모니아 센 서 또는 표시기, 및 산소센서 또 는 표시기	UNIV OF STRATH- CLYDE	- 지시약이 열가소성 폴리머 재료에 결합되 어 종래대로 처리되는 것을 가능하게 하며, 지시약은 아니모니아, 이산화탄소 및 산소 등의 분석물을 검출 - 간편하고 신뢰성이 있어 또한 비용 효율 의 높은 검출 수단을 제공해, 식품 포장 및 의학적 용도 등의 적용 가능
6	KR134 7282	2011. 06.21	키토산을 이용한 이산화탄소 지시계 및 이를 포함하는 식품 포장재	동국대학교 산 학협력단	- 키토산을 내포하고 있으며(단, pH 지시약 은 함유하지 않음), 이산화탄소가 흡수되면 상기 키토산과 반응하여 투명하게 변하는 것 을 특징으로 함.

③ Water 인디케이터

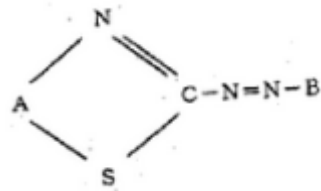
번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	EP184 9708	2006. 02.03	PACKAGING BAG WITH MOISTURE ABSORPTION	KYODO PRINTING	- 제1포장재와 제2포장재로 이루어지고, 제1포장재와 제2포장재는 그 사이에 물품 수납용 공간을 형성하여 접합 - 제1 포장재 및 제2 포장재 중 적어도 제

			INDICATOR FUNCTION AND DRYING AGENT		<p>1 포장재의 가장 외측면에 수증기 배리어성을 가지는 투명성 배리어 필름으로 구성</p> <ul style="list-style-type: none"> - 제2 포장재는, 광반사 또는 광흡수 필름과 이 필름의 봉투 내측에 흡습 인디케이터 패턴을 포함하는 패턴 인쇄층이 있음 - 제1 포장재 및 제2 포장재 중 적어도 한쪽 봉투 내측에, 흡습에 의하여 투명화하는 건조제 함유 수지 필름이 일부 또는 전체 면에 적층되어 있음
2	KR200 6- 011164 5	2006. 06.30	인디케이터 기능을 갖는 흡습재, 습도 인디케이터 및 포장봉투	KYODO PRINTING	<ul style="list-style-type: none"> - 제올라이트를 5~80 중량% 함유하는 수지층의 적어도 일면 측에 문자, 무늬, 그림 등으로 이루어지는 인쇄층을 배열 - 흡습에 의한 이 수지층의 투명화에 의해 이 인쇄층을 발현시키도록 한 인디케이터 기능을 갖는 흡습재
3	KR201 2- 007401 3	2010. 12.27	중금속 무함유 습도지시제 및 이를 이용한 습도지시키투	(주)지피엔이	<ul style="list-style-type: none"> - 습도설정치보다 습도가 낮으면 녹색계통의 색상으로 변색되고, 높으면 보라색계통의 색상으로 변색되는 주지시액에 보조지시액을 첨가하여 조성되는 습도지시용액
4	KR113 7526	2011. 07.05	친환경 습도지시카드	다하텍(주)	<ul style="list-style-type: none"> - 탄소수가 1~4개인 알코올 용매 95 ~ 99.9wt%와 지시약 0.1~5wt%로 이루어진 주지시제 70~98wt%와; 완충용액, 가성소다용액, 수산화칼륨용액 중 어느 하나 이상의 염기성용액 0.1~10wt%와; 보습제 1~20wt%와; 안료 0.1~5wt%와; 분산제 0.1~3wt%를 포함하여 구성되는 습도지시잉크가 일정한 면적을 갖는 카드에 소정 면적 도포되어 형성된 습도지시표시가 하나 이상 구성 - 상기 습도지시표시는 상대습도의 변화에 따라 습도지시잉크의 pH가 변화되어 색 변화되도록 구성되는 친환경 습도지시카드
5	KR127 0475	2012. 12.10	중금속 무함유 습도지시제 및 이를 이용한 습도지시키투	(주)지피엔이	<ul style="list-style-type: none"> - 습도설정치보다 습도가 낮으면 녹색계통의 색상으로 변색되고, 높으면 보라색계통의 색상으로 변색되는 주지시액에 보조지시액 및 첨가액을 첨가하여 조성되는 습도지시용액을 포함하는 중금속 무함유 습도 지시제
6	KR140 4220	2013. 07.03	불흡수성 표면에 인쇄할 수 있는	김영진	<ul style="list-style-type: none"> - 20~40중량%의 비율로 첨가되는 염화코발트용액; 충전제의 역할을 행하고,

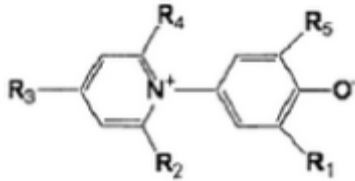
			방습제 포장지의 인디케이터용 잉크 및 그 인쇄방법	<p>20~40중량% 비율로 첨가되는 분말석회용액; 및 상기 염화코발트용액 및 상기 분말석회용액을 상기 방습제 포장지에 접촉시키도록 20~50중량%의 비율로 첨가되는 아크릴수지용액</p> <p>- 내부에 방습제를 수납하는 방습제 포장지의 표면에 도포되거나 인쇄되어 방습제의 수분흡수상태를 시각적으로 확인시킬 수 있도록 수분 흡수상태에 따라 변색.</p>
--	--	--	-----------------------------	---

④ 휘발성 아민류(TVBN) 이용 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP3304985	1998.04.16	케미컬 인디케이터 시트 및 그것을 사용한 멸균용 포장봉투	JOHNSON & JOHNSON MEDICAL FUJIMORI KOGYO	- 인쇄 잉크의 조제에 상용되는 비히클(합성 수지, 용제, 필요에 따라 가소제를 포함한다)과 또한 첨가제(분산제, 안정제, 증점제 등)를 포함할 수 있지만, 특히 지방족 알코올(1종 또는 복수)과 상기 알코올에 가용성의 합성 수지, 예를 들면 폴리아미드 수지를 포함하는 인디케이터 조성물
2	JP4298171	1999.08.25	금속 착체를 사용하는 기체상 물질의 감지	JOHNSON MATTHEY PUBLIC	- 매체 중의 금속 배위 착체(예: 팔라듐-발형광단)를 사용함으로써, 금속이 예를 들면 유황 화합물 또는 아민과 우선적으로 결합해, 검출 가능한 성분이 방출되기 위해서(때문에), 식품 부패 생성물을 검출할 수 있으며, 밀봉한 포장물중에서의 식품 부패를 용이하게 검출할 수 있음
3	JP2002-94113	2001.03.30	에틸렌 산화물 가스 멸균 검지용 잉크	SAKURA COLOR PRODUCTS	- 필수 성분으로서 일반식(1)으로 표시되는 아조 염료 중, 견착스도의 승화 시험(JIS L 0854-1967)에서의 평가가 5 이상의 아조 염료가 포함되어 있음



⑤ 미생물 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	KR2002-0066157	2001.02.09	미생물을 이용한 포장식품의 변질 상태 확인방법 및 지시기	박찬훈	- pH지시약이 포함된 배지에 인체에 무해한 미생물을 접종하여 미생물의 성장 여부에 따라서 변하는 지시기
2	KR979769	2003.03.31	플라즈마 멸균용 인디케이터 및 멸균용 포장 재료	FUJIMORI KOGYO	- 흡착 지시약, 킬레이트 적정·금속 지시약으로 이루어지는 일군에서 선택되는 1종 이상의 화합물, 및 유기 금속 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 멸균용 인디케이터
3	KR2004-0086337	2004.08.04	음식품 등의 품질 판정방법 및 그의 인디케이터	NATIONAL FOOD RESEARCH INSTITUTE YUSHIN GIKE	- 효모, 곰팡이 및 세균 중 어느 한 종류로 된 가스생산균을 포함하는 발효기재와 함께 밀폐된 합성수지제 용기 또는 연질필름 봉지 내에 봉입하고, 그 용기(봉지) 내에 발생한 탄수화물로부터의 산 생성에 수반하는 가스의 발생량에 의해 상기 음식품 등의 품질을 판정하는 것 및 그 판정을 위한 인디케이터
4	KR2009-0047472	2009.02.13	미생물 감지 인디케이터 및 그의 용도	Kimberly-lark Worldwide,	- 양쪽성 이온 크로모겐(라이하르트 염료, 메로시아닌, 또는 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함)을 포함하는 미생물-감지 염료 
5	KR1495555	2012.08.31	미생물형 시간-온도 이력 지시계의 반응속도 제어를 위한 미세고정화된 미생물 비드를 포함하는 미생물형 시간-온도 이력지시계, 및 그의 제조 방법	동국대학교 산학협력단	- 미생물을 비드에 미세고정함으로써, 미생물의 성장을 방지하고, 식품의 유통기간에 따라 비드의 무게를 조절하여 용이하게 미생물형 시간-온도 이력 지시계의 반응속도를 제어할수 있음.
6	KR2014-007248	2012.12.05	플로르퀴놀론 항생제에 대한 민감도 보유 미생물이용 색소환원법의 개발 및 이를 이용한 진단법	아이알랩 주식회사	- 플로르퀴놀론항생제에 대한 민감성미생물을 이용하여, 성장조건 최적화, 배지 개발, 지시약 개발 등을 통해, 우유등의 축산물내의 잔류 플로르퀴놀론항생제를 검사하는 키트 - 기존의 항체 유래 진단키트 보다 플로르퀴

					<p>놀론항생제 계열 내 다수 항생제에 대한 검출 민감도의 편차가 최소화 되어 스크리닝 검사에 최적화되었으며, 이를 이용한 진단 방법을 제시함</p> <p>- 우유 등의 축산물내의 잔류 플로르퀴놀론 항생제를 진단하고 식품내 오염을 예방하는데 유용하게 이용</p>
--	--	--	--	--	--

⑥ pH 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	US5085802	1991.01.31	Time temperature indicator with distinct end point	Oscar Mayer Foods Corporation	<ul style="list-style-type: none"> - 민감성 제품 및 조성물의 저장과 관련된 시간 및 온도에 따른 변화를 나타내는 지시제 - 산을 생성하는 제1특이성 반응 쌍, 염기를 생성하는 제2특이성 반응 쌍 및 1종 이상의 pH 민감성 염료를 제1특이성 반응 쌍 중의 제1기질이 제2특이성 반응 쌍 중에 제공되는 특이성 기질의 양보다 화학양론적 과량으로 존재하도록 혼합하여 수용액을 제조
2	KR289708	1998.03.05	발효식품의 숙성도가 표시되는 포장 용기	티오켄 주식회사	<ul style="list-style-type: none"> - i) 발효식품의 포장용기에 pH에 따라 색상이 변화하는 감지부 - ii) pH에 따라 변화되는 감지부의 색상을 나타낸 색상표와 색상에 따른 내용물의 숙성정도를 나타낸 숙성도표로 구성된 표시부로 구성됨 - 외부에서 발효식품의 포장용기를 개봉하지 않고도 내용물의 숙성정도를 판단할 수 있게되어 원하는 숙성도를 가진 발효식품을 구입하여 알맞게 숙성되었을 때 섭취할 수 있도록 함
3	JP4538106	1998.07.16	식품 품질 지시약 장치	UNITED STATES OF AMERICA	<ul style="list-style-type: none"> - 기관상에 지시약 화합물을 포함한 식품 품질 지시약 장치 - 지시약 화합물은 식품이 냉동되고 있을 때라도, 부패한 식품중에서, 휘발성 염기와 같은 휘발성 화합물의 존재를 위해서 색이 변화함 - 적절한 지시약 화합물은 예를 들면, 할로젠화 아조 염료, 설펜화 크산텐 염료 및 설펜화 하이드록시 관능 트리페닐 메탄 염료 등임

4	KR4315 36	2001. 02.14	pH변화를 이용한 식품 품질 식별표 시계	박상규	- pH지시제를 이용한 민감성 고분자 하이드로젤 매트릭스와 이온 및 용매만 이동이 가능한 반투과막을 이용하여 제조한 식품의 품질 식별표시용 키트
5	KR4999 13	2001. 03.08	PH민감성 고분자 화합물의 제조방법 과 이를 이용한 발 효식품 보존제	박상규	- 키토산을 사용하여 제조한 키토산 치환체 - 일반 조건에서는 불용성상태를 유지하다가 특정 산도 미만에서 용해하는 특성을 가지는 pH 민감성 고분자 화합물
6	JP35819 04	2001. 08.28	식품 품질 표시 기, 식품용 포장 지 및 식품용 포 장 용기	BOKU SOKEI	- pH값에 따라 색변화하는 지시약, 지시약을 고정하기 위한 이중 결합을 가지는 수지 단량체, 및 가교제로 구성되는 고분자 하이드로 게르마늄 트리녹나무와 이온 및 용매만을 선택적으로 투과하는 반투과막으로 구성 - 반투과막의 편면에 매트릭스가 적어도 1개소에 부착된 것을 특징으로 하는 식품 품질 표시기 및 이를 포함하는 식품용 포장지, 식품용 포장 용기
7	KR4894 89	2003. 01.30	피에이치 변화에 따라 변색하는 고 분자 화합물과 그 화합물을 이용한 김치의 피에이치 지시제	(주)나노스 경북과학 대학	- pH 변색성 화합물과 이중결합을 갖는 반응성 아크릴 수지 단량체를 주요 성분으로 하고, 에멀전화하여 입자상의 pH 변색성 고분자 화합물을 제조하는 것과; 상기 pH 변색성 고분자 화합물을 도료화하여 필름형태로 구제화하거나 매트릭스 면에 이온 또는 용매만 투과시키는 반투과막을 부착하여 하나의 단위키트를 구성하여 pH 지시제를 제조
8	US2006 - 009412 6	2004. 11.02	pH indicator for solid food called PHIND	Robert Gagnon	- 고형 음식의 산성도를 나타내는 검출기로 효과적이고 사용하기 쉽고 일회용인 PHIND로 명명되는 pH 인디케이터
9	JP2008- 523391	2005. 12.06	식품 선도 센서	FRESHCER T	- 부패하기 쉬운 식품 중의 세균의 존재를 검출하는 센서가 pH감지 용액을 포함해, pH감지 용액이, 알칼리와 혼합해 일정한 pH값으로 된 메틸 레드와 브로모 티몰 블루로 구성 - 일정한 농도의 이산화탄소에 노출되면 통상의 녹색이 대체로 광갈색으로 변화
10	KR2012 - 009498	2011. 02.18	포장 김치 발효 상태 확인 표시 라벨	유승달	- 식품이 발효되면 될수록 변하게 되는 pH값을 이용하여 색깔의 변화를 주게 하는 방법을 사용한 것

	8				- 각 칸마다 지정된 pH시약을 넣어서 접촉 후 반응하면 현재 발효 상태에 따라 색깔을 달리 표시하게 되는 특징이 있는 라벨
--	---	--	--	--	---

⑦ 신선도 유지 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	KR2001 - 0073867	2000. 01.22	식품의 신선도 인디케이터	한국과학 기술 연구원	- 표면이 코팅 처리된 인디케이터 본체 - 볼록 비닐막으로 이루어진 딱딱한 투명캡으로서 내부에 파라핀이 존재하는 파라핀 저장부, 뾰족한 단부로서 파라핀 저장부에 연결되어 액상의 파라핀이 흘러나올 수 있도록 구멍을 형성하는 팁 부분, 및 액상의 파라핀이 흡수되어 외부로 가시화되는 부분을 포함
2	US6723 285	2001. 04.11	Food freshness indicator	Chen, Natalie Chen, Naaman	- 음식 제품의 부분과 식품 부패의 인디케이터를 섞음으로써 내에 소비자에 가시적인 푸드 용기의 분리된 투명한 격
3	KR2003 - 0096077	2003. 06.13	식품의 신선도 표시기	박상규	- pH 민감성 물질을 이용한 식품의 신선도 표시기 - 제품의 제조연월일과 유통보존기간과 관계없이 유통되거나 보관된 제품의 신선도를 즉시 표시기를 통하여 육안으로 파악이 가능하도록 함으로써 사용(음용)가능여부를 판단가능
4	JP47390 89	2006. 04.05	선도 정보 검출용 인디케이터	SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	- 열가소성 폴리우레탄(TPU) 칩을 압출성형 하여 형성되는 우레탄 볼을 포함하는 친환경 탄성 포장재
5	KR2011 - 0011076	2009. 07.27	무 항생제 축산물 신선포장재	박기수	- 우레탄을 저분자화한 엔프레진 생분해성 수지에 활성탄과 발색 또는 감광 능력이 있는 산화제 및 고형화제를 첨가하여 이를 다공성 흡착제와 일정비율로 혼합되는 합성수지필름으로 제조되는 것을 특징
6	KR2013 - 0067118	2011. 12.13	식품의 신선도를 확인할 수 있는 키트	이동희	- 일정한 용기 내에 배지(Medium), 미생물, 지시약(Indicator)의 혼합 조성물을 투명한 재질로 이루어진 키트(Kit) - 포장용기의 내부 또는 외부에 부착됨

⑧ 감광변색성 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	KR583 829	2004.0 6.16	신선 식품의 선도 감지용 지시계 및 그 제조방법	한국식품 연구 원	- 발색 또는 감광 능력이 있는 산화제 에 고형화제를 첨가하고, 이를 다공성 흡착제와 일정비율로 혼합한 후 통상의 합성수지 필름, 직포, 부직포 또는 종이 에 도포하여 건조한 다음, 미세기공이 형성된 합성수지 필름을 그 위에 부착 또는 합지하여 구성함을 특징으로 함

⑨ 감온변색성 인디케이터

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP1994- 037990	1988.10 .19	감온 표시 첨부 식품 포장체	파일럿 잉크	- 일면에 인쇄가 실시되어 있는 투명 플라 스틱 필름이, 상기 인쇄면을 플라스틱 시트 재의 표면에 접해 래미네이트된 적층체로부 터 성형된 식품 포장체 - 상기 인쇄의 일부는 변색 온도가 약 1 5℃, -5℃ 또는 5℃ 중 어느 하나인 가역성 감 온 변색 잉크에 의한 감온 표시이며, 상기 감온 표시의 적어도 하나는 변색 온도 미만 의 온도에서 「보냉 상태」를 의미하는 문자 를 제시변색 온도 이상의 온도에서 무색인 포장체
2	KR1996 - 0031382	1995.03 .31	온도표시부를 갖 는 포장용기	권기종	- 다종의 식품과 음용수를 포장하는 포장용 기의 일측에 현재의 온도를 표시하는 현재온 도표시부)와 포장된 음식물의 보관시 적정온 도를 나타내는 적정온도표시부)를 부착 - 상기 현재온도표시부와 적정온도표시부는 필름지나 종이위에 온도정도에 따라 색상이 변화하는 염료(카멜레온=상표명)를 피막하 되, 현재온도표시부는 약 2도씨정도의 온도 차를 가지도록하여 다단계로 적정온도표시부 는 단일체로 피막 - 포장된 음식물의 신선도를 한눈에 확인할 수 있도록 한 것을 특징으로 하는 온도표시 부
3	JP1999-	1997.11	조리에 있어서 최	TOYO INK	- 소정 온도에 있어서 소정 시간이 경과한

	153497	.25	적 가열 온도-시간을 관리한 표시 재료 및 식품포장재	SC HOLDINGS	것을 색상의 명확한 변화에 의해서 간편하고 저가로 표시할 수 있는 최적 가열 온도-시간 적산치를 관리하는 표시 재료 및 그것을 이용한 식품 포장재
4	JP38846 29	2001.07. 05	열이력 표시 잉크 조성물 및 상기 조성물에 의한 표시를 가지는 포장체	TOYO SEIKAN FUKUOKA PACKING	- 열이력 표시 잉크 조성물 - 잉크를 도포하는 상품의 색에 좌우되지 않고, 변색 완료 후의 최종색이 간단하게 식별 가능하고, 초기색과 최종색과의 색차가 최대한 크고, 도중의 변색 과정을 용이하게 식별할 수 있는, 상품이 제조 후에 받은 열이력 및 시간의 경과를 누적해, 불가역적으로 표시할 수 있어 또 기간의 길이에 따라 변색 완료 시의 색을 구별할 수 있는 특징을 가짐.
5	KR2001 - 0103799	2001.09. 26	시간-온도 적산 지시계를 이용한 김치 제품의 숙성도 신속 감지방법	한국식품개발연구원	- 온도와 시간의 누적에 따라 색 변화를 일으키는 시간-온도 적산 지시계를 이용하여 김치의 발효, 숙성 과정을 육안으로 인지할 수 있게 하는 감지방법 - 김치제품의 포장을 뜯어 맛을 보거나 분석하지 않고도, 내용물의 숙성 여부를 포장 외부에 부착된 TTI의 색 변화로 손쉽게 정확하게 인지할 수 있게 하는 김치제품의 숙성도 신속 감지방법
6	US7430 982	2004.02. 25	Printed TTI indicators	Avantone Oy	- 피인쇄물층상에 인쇄되어 상기 피인쇄물상의 임의의 보호층과 확산층과 상기 피인쇄물상 또는 상기 보호층상 또는 상기 확산층상에 작용 물질 A 및 작용 물질 B와 임의의 외측 보호층과 임의의 외측 피인쇄물층을 가지는 것을 특징으로 하는 TTI 표시기
7	JP47390 89	2006.04. .05	선도 정보 검출용 인디케이터	SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	- 시간 경과와 주위 온도에 의해 팽창 변화하는 표시기가 협지 가능한 구조 - 식품의 포장에 부가되어서 이용되어 선도 정보를 관리하는 선도 정보관리 서버를 향해서 검출한 선도 정보를 송신하는 기능을 가짐
8	KR2007 - 0046919	2007.03. 09	효소에 의한 시간 온도 인디케이터	CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING	- 효소에 의해 촉매된 기질의 반응은 시간 및 온도 의존 방식으로 반응 생성물을 생성시키고 반응 생성물의 형성은 이의 농도와 관련된 생성물 및/또는 기질의 물리적 특성을 모니터링함으로써 검출될 수 있음
9	US2014 - 0211827	2012.04. 10	TIME-TEMPERATURE INDICATOR SYSTEM I	Keep-It Technologies AS	- 개선된 시간-온도 민감도, 개선된 시간-온도 민감도 제어 및 관측된 제품의 품질 손실을 유발시키는 반응들을 더욱 잘 나타내는 응답(response)을 제공함

⑩ 인디케이터 제조공정

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP2964039	1989.06.15	산소 인디케이터 라벨을 고정한 밀봉 포장체	大日本印刷株式会社	<ul style="list-style-type: none"> - 피포장물품과 탈산소제와 산소 인디케이터 라벨을 내포하는 밀봉 포장체 - 상기 산소 인디케이터 라벨이, 멸균지의 표면에 산소 인디케이터 잉크로 구성되는 인쇄 잉크층이 형성된 것이며, 상기 산소 인디케이터 라벨을 점착제 또는 감열 점착제로 포장체의 내면에 외부로부터 검지할 수 있도록 고정함으로써, 포장체의 밀봉성을 식별 가능으로 한 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터 라벨을 고정한 밀봉 포장체
2	KR2001-0046150	1999.11.10	그라비아 인쇄기법을 이용한 김치의 숙성도 감지 포장재제조방법	한국식품 개발연구원	<ul style="list-style-type: none"> - 김치 숙성과정에서 생성되는 발효부산물의 누적에 따라 색 변화를 일으키는 감지제 성분을 그라비아 인쇄기법으로 인쇄한 (김치 숙성도 감지)포장재의 제조방법
3	JP2001-272913	2000.03.27	신선 식품의 가격 표시 라벨, 그 가격 표시 라벨의 발행 시스템 및 항균 기능을 갖는 가격 표시 라벨을 이용한 신선 식품의 포장방법	TOPPAN FORMS	<ul style="list-style-type: none"> - 신선식품의 포장에 접착되고, 신선식품의 가격을 포함한 정보를 표시하는 가격표시라벨 - 가격을 포함한 정보의 표시면에는, 신선식품의 가공 전의 원형상에 관한 화상 정보)가 표시되어있으며, 원형상에 관한 화상 정보, 신선식품의 부위에 관한 화상 정보나 원산지에 관한 정보가 표시
4	KR0277063	2002.01.18	식료품에 부착되는 신선도 표시 라벨	허영식	<ul style="list-style-type: none"> - 찡그린 얼굴 표정이 인쇄된 불변잉크층과 웃는 얼굴 표정이 인쇄된 변온잉크층을 형성하여 소비자들이 웃는 얼굴 표정이 나타날 때만 먹을 수 있도록 하여 항상 신선도가 높은 식료품을 먹을 수 있도록 하는 신선도 표시 라벨
5	JP4816907	2006.01.06	산소 인디케이터용 잉크 조성물 및 그것을 사용한 산소 인디케이터 및 산소 인디케이터를 함유하는 포장재료	TOPPAN PRINTING	<ul style="list-style-type: none"> - 산화 환원 색소 이외에 환원제에서는 변색하지 않는 열적으로 안정적인 착색제를 포함해 고온 멸균 처리 시에, 색조가 산화색에서 환원색에 변화하는 산소 인디케이터용 잉크 조성물이며, 지지체상에 도포, 혹은 인쇄함으로써 산소 인디케이터를 얻음

6	JP48435 30	2007. 03.12	소수층을 배치한 탄산 가스 인디케 이터, 및 이것을 구비한 포장체	TOPPAN PRINTING OTSUKA PHARMACE UTICAL FACTORY	- pH지시약을 함유하는 잉크를 이용해 인쇄된 탄산 가스 인디케이터이며, 주위 분위기의 상대습도가 상승한 경우에도, 외관 불량이 발생하지 않고, 양호한 탄산 가스 응답성을 나타내는 지시부를 가지는 탄산 가스 인디케이터
7	KR2012- 0061222	2010. 12.03	진공포장 식품 안 전표시 라벨	유승달	- 진공 포장 내의 식품에 관하여 식품이 지니고 있는 pH값의 변화로서 변질 또는 부패 상태를 포장지 밖에서 육안으로 확인할 수 있는 라벨 - 라벨은 식품 접촉부위에서 변화된 pH값을 흡수 하게 되면 지시약이 함유된 부분을 통하여 표시부에 색깔의 변화를 확인 가능하여 유통 과정 중에 생길 수 있는 변질 또는 부패를 미연에 방지함으로써 식품안전사고를 예방할 수 있음

[별첨 4]

○ 고 흡수성 물질에 대한 특허조사

■ 특허분석 범위

대상국가	국내, 국외(미국, 일본, 유럽)
특허 DB	WIPS ON DB
검색기간	1990.01. ~2015.06. (공개·등록 문헌)
검색범위	발명의 명칭, 초록, 청구항

① 고흡수성 고분자(Super absorbent polymer) 분야

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP2002-239379	2001.02.14	고흡수성 수지의 제조 방법	mitsubishi chemicals corp	- 10℃ 이하에서 동결시킨 후, 10Torr 이하의 압력 조건하에서, 동결 진공 건조 처리함으로써 기계적 강도가 개선된 고흡수성 수지를 제조 - 함유량이 흡수성 수지의 중량 대비 300~650%의 함유 고흡수성 수지를 사용하는 것을 특징으로 함
2	KR2004-0002648	2003.06.24	흡수성 구조물 및 그 제조 방법	유니참 가부시키키가이샤	- 열가소성 합성섬유 다공성 집합체, 셀룰로오스계 섬유, 고흡수성 폴리머 및 이들을 피복하는 투수성 시트를 포함하는 흡수성 구조물 - 고흡수성 폴리머가 흡수하여 팽윤하여도 흡수성 구조물은 높은 통기성을 나타냄
3	KR2005-0010290	2003.07.18	고흡수성 수지시트(S.A.P Sheet)의 일회용 흡수 매트	박명수 광천석	- 액체 투과성 상부 시트 및 액체 불투과성 배면 시트 사이에 흡수성 재료로서 별도의 공정으로 제조된 고흡수성 수지 시트를 포함하는 일회용 흡수제품
4	JP4736316	2003.10.21	고흡수성 수지의 제조 방법	DIC CORP	- 비이온계 경계면 활성제와 음이온성 계면활성제의 존재하에, 라디컬 중합 개시제를 이용하고, 소수성 유기용매중에서 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 수용성 단량체를 유중수분방울형 역상 현탁 중합을시키고 중합체를 얻은 후, 또한 중합 반응계 내에 친수성의 마크로모노머-를 첨가해 반응한 고흡수성 수지의 제조 방법
5	KR0600839	2004.11.18	허브 고분자 흡수지(SAP)	(주)메이티	- 국화꽃 50중량%이하, 로즈마리 30중량%내외, 전분 20중량%이하의 성분을 포함하

			s h e e t) 제조방법		는 허브분말(60중량%이하)과 강한 흡수력을 가질 수 있는 고흡수성 수지(40중량%이하)가 혼합된 허브 고분자 흡수지
6	KR0732 218	2005. 10.27	색전이가 없이 착색된 투명한 비드상 고흡수성 수지의제조방법 및 이를 함유한 서방성제제	애경정밀화학 주식회사	- 흡수능 및 겔강도가 우수하고, 입자 크기가 700~3000 μ m 범위이며, 색상부여 시 색전이가 형성되지 않는 완전 비드상 고흡수성 수지를 제조하는 방법 및 고흡수성 수지가 함유된 서방성제제
7	KR0652 903	2005. 12.21	초흡수성 고분자를 함유한 제습제의 제조 방법 및 그 제조장치	한국과학기술 연구원	- 초흡수성 고분자 입자와 무기염 입자를 혼합시키는 혼합 단계, 초흡수성 고분자 입자와 무기염 입자에 고습도 분위기에 노출시켜 고흡수성 고분자가 조해된 무기염을 흡수하는 흡수 단계, 무기염을 흡수한 초흡수성 고분자에 흡수된 수분을 건조시키는 건조 단계를 포함하여 구성된 것을 특징으로 하는 제습제의 제조 방법
8	2007-0 042906	2006. 03.02	흡수체 물품	가부시키가이 샤 니혼규슈다이 기쥬쓰겐꾸쇼	- 시트 모양의 제1 누수방지체, 제1 누수방지체의 상부의 뒷부분에 존재하는 시트 모양의 제2 누수방지체, 제1 누수방지체의 상부의 앞부분으로부터 제2 누수방지체의 아래쪽에 이르기까지 적어도 한층 배치된, 고흡수성 수지를 함유하여 체액을 흡수할 수 있는 흡수체를 구비한 신규 흡수체 물품을 제공함
9	KR1072 919	2008. 10.31	PVA 필름을 이용한 고흡수성 수지 및 이의 제조방법	금오공과대학 교 산학협력단	- 가교제가 고착된 폴리비닐알코올 필름에 있어서 물 또는 0.9% 생리 식염수에 대한 흡수도가 300~1000% 인 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지 및 촉매가 포함된 가교제 수용액에 폴리비닐알코올 필름을 침지하고 가교제를 고착시킴을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조방법
10	US8313 833	2009. 02.13	Superabsorbent water-resistant coatings	Neptco JV, LLC	- 고흡수성 수용성 고분자 전구체의 수용액, 점도 변형제, 및 윤활제를 함유하는 조성물을 물품의 표면 위에 도포하고, 고흡수성 고분자를 함유하는 코팅물을 형성하도록 경화시킴으로써 제조되는 방수 코팅물
11	KR2010 -00402 52	2009. 09.29	흡습력이 우수한 흡수성 수지	주식회사 엘지화학	- 산성불포화 단량체 및 염기성 물질을 산성불포화 단량체:염기성 물질(칼륨염기 포함) = 1:0.45~0.99 범위 이내의 몰비로 중화반응시켜 불포화 단량체를 제조하는 단계 및 불포화 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법

12	KR2011-0139721	2010.03.12	흡수성 물품	유니참가부시키가이샤	<ul style="list-style-type: none"> - 횡누설 방지 기능을 갖는 흡수성 물품에 관한 것 - 흡수체는 2층 이상으로 구성되며 이 중 하나 이상은 친수성 시트와 고흡수성 폴리머를 포함하는 제1 흡수체층이고, 흡수성 물품의 장변 방향 중간부에서, 제1 흡수체층의 폭은 다른 흡수체층의 폭보다 큰 것을 특징으로 함
13	KR1317815	2010.06.16	고흡수성 수지의 제조 방법	주식회사엘지화학	<ul style="list-style-type: none"> - 함수겔 중합체 제조후 또는 절단시에 냉각을 행함으로써, 온도관리에 의한 이슬점을 이용하여 부착성을 크게 낮출 수 있는 고흡수성 수지의 제조에 관한 것 - 이의 수지는 겔 부착성을 낮추어 절단 및 분쇄를 용이하게 하고, 건조효율을 향상시켜 에너지 절감효과를 나타냄
14	JP2012-012462	2010.06.30	생분해성 고흡수성 고분자의 합성 방법	INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF TECHNOLOGY JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> - 셀룰로오스, 키틴, 키토산 및 다당류의 군으로부터 선택되는 1이상의 천연 유래 고분자를, 폴리카르복실산 무수물을 이용해 에스테르 가교 반응시키는 방법으로 제조하는 고흡수성 고분자에 관한 것으로, 이의 고흡수성 고분자는 생분해성이 높음
15	KR1495845	2013.09.30	고흡수성 수지 및 이의 제조 방법	주식회사엘지화학	<ul style="list-style-type: none"> - 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시킨 베이스 수지를 표면 가교시킨 가교 중합체, 및 수가용 성분을 포함하는 고흡수성 수지에 관한 것 - 고흡수성 수지를 1시간 동안 팽윤시킨 후 측정하였을 때, 중량평균 분자량이 100,000~300,000인 수가용 성분의 중량평균 분자량(M)의 로그값에 대한 분자량 분포($dwt/d(\log M)$)가 0.9이하인 것을 특징으로 함
16	KR2015-0067998	2013.12.11	고흡수성 수지 제조 장치 및 이를 이용한 고흡수성 수지 제조 방법	한화케미칼 주식회사	<ul style="list-style-type: none"> - 둘 이상의 회전축 사이에 걸쳐 형성되며, 회전축의 회전에 의해 일정 방향으로 진행 가능한 벨트, 및 벨트에 모노머 조성물을 주입하는 공급부를 포함하고, 벨트는 바닥면에 음각 패턴을 포함하는 고흡수성 수지 제조장치
17	KR2015-00693	2013.12.13	고흡수성 수지 조성물	주식회사엘지화학	<ul style="list-style-type: none"> - 고흡수성 수지의 표면에 수산화알루미늄이 부착된 고흡수성 수지 조성물에 관한 것

	20				- 이의 조성물은 초기 흡수성이 우수하고 시간 경과 후에도 가압시 수분이 베어나오지 않음
18	KR1502-083	2014.08.19	티트리, 명반, 맥반석 및 제올라이트 조성물과 고흡수성수지(SAP)가 함유된 기저귀 제조방법	이호상 이대운	- 티트리, 명반, 맥반석 및 제올라이트의 조성물과 고흡수성수지(SAP)를 쌀, 찹쌀 등의 곡물가루를 이용하여 접착성 액체를 형성, 혼합하여 흡수패드에 함침하여 흡수패드와 방수외피 사이에 삽입 고정시킴으로써 대소변을 빠르게 흡수가능
19	KR2015-0037655	2014.09.30	고흡수성 수지의 제조방법	주식회사 엘지화학	- 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계, 함수겔상 중합체를 건조하는 단계, 건조된 중합체를 분쇄하는 단계, 분쇄된 중합체에 표면 가교제 및 코어-셸 구조의 고분자 입자를 혼합하는 단계 및 표면 가교 반응을 수행하는 단계를 통해 고흡수성 수지를 제조함
20	KR2015-0068322	2014.12.10	고흡수성 수지 및 이의 제조방법	주식회사 엘지화학	- 기존 입자에 미분 재조립체의 투입량을 15% 이상 증대시킴과 동시에 600~850 μ m 및 150~300 μ m 크기의 입자의 함량을 감소시키고 300~600 μ m 크기의 입자의 함량만을 증가시킴으로써 흡수속도 및 투수성 특성을 함께 향상할 수 있는 고흡수성 수지를 제조함

② 수분 흡착제(Moisture absorbent) 분야

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP4619 293	2004. 11.26	표시기 기능이 있는 흡습제, 습도 표시기 및 포장봉투	KYODO PRINTING CO LTD	- 제올라이트를 5~80% 함유하는 수지층의 한 측면에 문자, 그림 등으로 이루어진 인쇄층을 배치하여, 인쇄 농도변화에 따라 습도상태의 기능이 가능한 표시 기능을 나타내는 흡습제, 포장봉투
2	KR0806 586	2006. 12.02	수분의 흡착 및 탈착을 위한 흡착제	한국화학연 구원	- 저온에서도 탈착이 용이하고 저온 흡착량과 고온 흡착량의 차이가 큰 다공성 유기 혼성체를 이용한 흡착제 - 상기 흡착제는 1000m ² /g 보다 큰 표면적, 1.0mL/g 보다 큰 세공부피, 0.5-2nm의 세공크기를 가지며 유기물과 무기물을 모두 골격의 구성 성분으로 함유
3	KR1257 670	2011. 02.01	포장용 수분 흡착 필름	주식회사 보스팩 연세 대학교 원주산학협 력단	- 폴리에틸렌계 수지 및 수분흡착제로 폴리아크릴산 부분 나트륨 염(PAPSS, Polyacrylic acid partial sodium salt) 또는 아크릴 아마이드 합성 아티풀자이트(ATPGAA, Attapulgite synthesized Acrylic amide)를 포함하여 이루어지는 수분흡착력 및 물성이 우수한 수분 흡착 필름용 수지 조성물
4	US2013 -02615 87	2013. 03.28	DISPOSABLE ABSORBENT MOISTURE MANAGEMENT DRESSING	Principle Business Enterprises , Inc.	- 환자의 위 안으로 삽입가능한 일회용 흡수성 습도 관리 드레싱(패드)
5	KR1509 690	2014. 09.25	표면코팅을 위한 제올라이트-금 속염화물하이브리드 수분 흡착 조성물과 이의 제조방법	한국생산기 술연구원	- 제올라이트 입자 내에 0.3-1.5nm의 공극을 가지고, 50-50000nm의 입자크기를 가지며, 흡착식 냉동기의 구동압력범위인 P/P ₀ = 0.1-0.3의 범위에서 0.3-0.9g (water(물))/g(sorbent(흡착제))의 최대 수분 흡착량을 가지는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물

③ 초 다공성 수화젤(Superporous Hydrogel) 분야

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	US627 1278	1997. 05.13	Hydrogelcomposites and superporoushydrogelcomposites having fast swelling, high mechanical strength, and superabsorbent properties	Purdue Research Foundation	- 붕괴제, 발포제 존재하에서 에틸렌 불포화 단량체, 멀티 올레핀 가교제를 중합함으로써 형성되는 초다공성 하이드로젤 복합체 - 이의 초다공성 하이드로젤 복합체는 평균 10 μ m~ 3,000 μ m의 공극 크기를 가짐
2	KR117 8389	2004. 08.17	글라이콜계 키토산 유도체를 기재로 하는 위장 체류형 다공성 하이드로젤	학교법인 성균관대학	- 글라이콜계 키토산 유도체를 포함함을 특징으로 하는 위장 체류형 다공성 하이드로젤 및 이를 포함하는 위장 흡수 약물 또는 약물 제제의 위장 전달을 위한 운반체에 관한 것 - 글라이콜계 키토산 유도체는 친수성이 높은 글라이콜 기로 인하여 발포제의 첨가에 의해 하이드로젤 내부에 공극을 도입시키는 것이 용이함
3	KR117 8389	2009. 11.23	다공성 하이드로젤 및 그 제조방법	서울과학기술대학교 산학협력단	- 측쇄에 (메타)아크릴작용기를 가지는 다당류 화합물 유도체를, 말단에 싸이올작용기를 가지는 폴리에틸렌옥사이드 유도체 또는 측쇄에 싸이올작용기를 가지는 다당류 화합물 유도체를, 발포제의 존재 하에서 인-시츄로 반응시켜서 가교화된 하이드로젤을 형성하는 단계 및 하이드로젤에 포함된 발포제를 발포시키는 단계를 포함하는 다공성 하이드로젤 제조방법
4	US201 2-0071 580	2011. 10.28	Suturable Hybrid SuperporousHydrogelKeratoprostheses for Cornea	The Board of Trustees of the University of Illinois	- 콜라겐과, 초 다공성 폴리(2-하이드록시에탈메타크릴레이트) (PHEMA) 와 폴리(메틸 메타아크릴레이트)(PMMA) 공중합체가 혼합된 혼성 하이드로젤로 구성되는 혼성 초 다공성 하이드로젤 스캐폴드에 관한 것으로 이는 각막 임플란트, 각막 이식에 사용됨
5	KR136 4704	2012. 06.12	골 재생을 위한 다공성 하이드로젤 지지체의 제조방법	순천향대학교 산학 협력단	- 젤라틴-펙틴 다공성 하이드로젤에 이상인 산칼슘(BCP) 입자를 로딩하여 우수한 생체 적합성과 생분해성을 갖는 골 재생을 위한 다공성 하이드로젤 지지체
6	KR201 4-0146 745	2013. 06.18	플라보노이드의 피부 흡수 증진을 위한 셀룰로오스 다공성 하이드로젤	서울과학기술대학교 산학협력단	- 수난용성 활성물질(플라보노이드)를 효과적으로 담지할 수 있는 전달체로 사용가능한 셀룰로오스 다공성 하이드로젤의 제조방법

④ 셀룰로스 섬유(Cellulose pulp) 분야



번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	KR089 4096	2007. 05.29	액체 저항성을 가진 초소수성 셀룰로스 섬유 및 그의 제조방법	한국섬유기 술연구소 이명학	- 파라핀계 화합물, 불소계 화합물 및 소수성 금속염계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나의 0.5 ~ 30%를 소수성 화합물로 흡착처리되고, 흡착처리는 셀룰로스 섬유가 스테이플 섬유, 슬라이버 또는 조사 형태로 처리되는 것을 특징으로 하며, 낮은 흡수성, 액체 저항성 4급 이상 및 방오성 2급 이상의 물성을 갖는 초소수성 셀룰로스 섬유
2	KR134 6506	2007. 08.29	비-영구적인 가교결합 및 일시적인 가교결합을 갖는 카르복시 알킬 셀룰로스 섬유를 포함하는 흡수용품	김벌리-클 라크 월드와이드	- 초흡수성 섬유를 포함하는 흡수코어, 흡수코어를 포함하는 흡수용품에 관한 것 - 이의 초흡수성 섬유는, 수-불용성 및 수팽창성의 비-재생된 카르복시알킬 셀룰로스 섬유를 포함하며, 미처리 셀룰로스 섬유의 표면의 외관을 갖는 표면을 갖고, 복수의 비영구적인 섬유내 (intra-fiber) 금속 가교결합 및 복수의 일시적인 섬유내 가교결합을 포함함
3	KR201 1-0110 134	2009. 11.27	흡수 재료	스페셜리티 화이버스 앤드 머티어리얼 스 리미티드	- 한 종류의 알킬 술포네이트기로 치환된 수 불용성 셀룰로오스 알킬 술포네이트를 포함하는 흡수재료에 관한 것 - 이의 재료는 상처 치유 분야, 드레싱 제조에 유용하게 사용 가능함.
4	EP245 9782	2010. 07.09	Regenerated cellulose fibre	Kelheim Fibres GmbH	- 재생 셀룰로스 섬유에 관한 것 - 상기 섬유는, 건조 상태에서는 무너진 중공 단면 구조, 습윤 상태에서는 구멍이 있는 단면 구조를 갖고, 분할벽에 의해 종방향으로 분리되며, 흡수 폴리머 (카르복시메틸셀룰로오스)가 조합되어 있음
5	KR201 3-0083 460	2011. 12.01	접합이 개선된 흡수용품	더 프록터 앤드 갬블 컴파니	- 저비용의 부드럽고 매끄러운 촉감의 톱시트와 같은 톱시트, 접합 층, 및 흡수 코어를 포함하는 흡수용품에 관한 것 - 상기 접합 층은, 톱시트와 밀착 접촉하고 이에 직접 접합되는, 셀룰로오스 섬유 및 열가소성 섬유를 포함하는 섬유상 매트릭스 (fibrous matrix)를 포함
6	JP5708 835	2014. 01.28	섬유 복합체	MITSUBISI HI CHEMICAL S CORP	- 고투명성, 저흡수율, 저선팽창률을 갖는 셀룰로오스 섬유 복합체에 관한 것 - 평균 섬유 직경이 30 nm 이하인 섬유와 매트릭스 재료를 함유하는 섬유 복합체로서, 두께 100 μm 에서의 그 섬유 복합체의 JIS 규격 K 7136 에 의한 헤이즈가 5 이하인 것을 특징으로 함

⑤ 아크릴 섬유(Acrylic fiber) 분야

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP3728 862	1997. 03.27	흡수성 아크릴섬유	JAPAN EXLAN CO LTD	- 적어도 85중량%의 아크릴로니트릴 단위를 함유한 아크릴로니트릴계 중합체 80~95중량% 및 셀룰로오스 20~5중량%로 이루어지는 폴리머의 혼합물로 이루어지고, 흡수율은 20중량% 이상임을 특징으로 하는 흡수성 아크릴 섬유
2	JP3933 712	1998. 08.25	탄소 섬유용 아크릴로니트릴 계 전구체 섬유, 그 제조 방법, 및 그 전구체 섬유로부터 얻어지는 탄소섬유	미쯔비시 레이온 가부시끼가 이샤	- 아크릴로니트릴계 공중합체를 방사하여 응고사를 형성하고, 응고사를 처리하여 얻어지는 탄소섬유용 아크릴로니트릴계 전구체 섬유에 관한 것 - 아크릴로니트릴계 공중합체는 단량체 성분으로서 90 중량% 이상의 아크릴로니트릴 단위를 함유, $5.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ 당량/g의 카르복실산기 및 0.5×10^{-5} 당량/g 이상의 황산기 및/또는 술폰산기를 함유, 카르복실산기, 황산기 및 술폰산기에 대한 카운터 이온으로서 양성자 및/또는 암모늄 이온을 가지며, 흡착가능한 요오드의 양이 섬유의 중량을 기준으로 하여 0.8 중량% 이하인 것을 특징으로 함
3	KR133 0011	2006. 12.18	흡착제-함유 지혈기구	유오피 엘엘씨	- 아라미드 섬유, 아크릴 섬유, 액정 중합체 섬유 또는 폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸) 섬유의 혼합물 및 흡착제 또는 무기 재료 조성물을 포함하는 지혈 용품
4	KR108 7264	2010. 03.31	고효율 하이브리드 발열섬유의 제조방법 흡착제-함유 지혈기구	한국섬유기 술연구소	- 고효율 하이브리드 발열 섬유 제조방법 - 아크릴계 섬유에 강한 친수성기인 카르복시기를 도입하여 흡습발열 기능을 부여하는 제1처리 공정, 아크릴계 섬유에 황화구리 화합물을 결합시켜 전기전도성을 부여함으로써 전기발열 기능을 발현하게 하는 제2처리 공정으로 이루어 짐

[별첨 5] <한국산업기술시험원의 시험성적서-1>

시험성적서 (TEST REPORT)

 한국산업기술시험원 Korea Testing Laboratory	성적서 번호 : 15-053242-01-1 Report No. 페이지 (1) / (총 5) Page of Pages	
--	---	---

1. 의뢰자 (Client)
 기관명 (Name) : (주)대하벤처
 주소 (Address) : 경기도 안산시 단원구 별망로 516 (원시동, 반원공단8블럭 3호)
 의뢰일자 (Date of Receipt) : 2015. 09. 09.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) : 농림수산식품기술기획평가원 제출용

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)
 제품명 (Description) : UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름:IP-UV LP-1(감광) 외 3종
 제작회사 (Manufacturer) : 의뢰자가 제시한 시험품
 모델명 (Model Name) : 후면참조
 제조번호 (Serial Number) : ***
 기타 (Remark) : ***

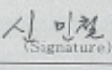
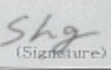
4. 시험기간 (Date of Test) : 2015년 09월 09일 ~ 2015년 09월 30일

5. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 후면 참조

6. 시험환경 (Testing Environment)
 온도 (Temperature) : (25.0 ± 10.0) ℃, 습도 (Humidity) : (45.0 ± 10.0) % R.H.


7. 시험결과 (Test Results) : 후면참조

비고(Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 대한 시험결과이며,
 (The test results contained apply only to the test sample(s) supplied by the client)
 2. 우리 원의 사전 동의 없이 본성적서의 전부 혹은 일부를 복사할 수 없습니다.
 (This test report shall not be reproduced in full or in part without approval of the KTL in advance.)

확인 Affirmation	작성자(Tested by) 성명(Name): 신민철	 (Signature)	기술책임자(Technical Manager) 성명(Name): 신현규	 (Signature)
-------------------	---------------------------------	--	---	--



2015. 10. 01.

한국산업기술시험원장





서울특별시 구로구 디지털로26길 87 (87, Digital-ro 26-gil, Guro-gu, Seoul, KOREA) Tel.02-860-1575 Fax. 02-860-1584

FP204-01-03

*위 마크는 주회 전자확인증 마크 프로그램에서 공인인증서 사용되는 2D코드입니다.

	성적서 번호 : 15-053242-01-1 Report No.	
	페이지 (2) / (총 5) Page of Pages	

시험 결과 (Test Results)

1. 시험품 및 시험항목

1.1 시험품 구분

시험품명	모델명	Lot No.	시험품 수
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-UV LP-1(광광)	-	2 ea
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-UV LP-1(감은)	-	2 ea
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-TD LP-1(광광)	-	2 ea
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-TD LP-1(감은)	-	2 ea

1.2 시험품 사진

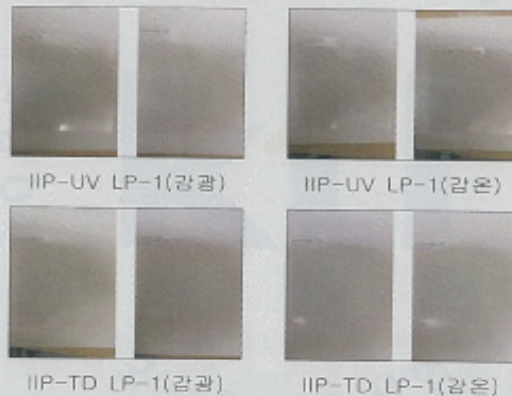
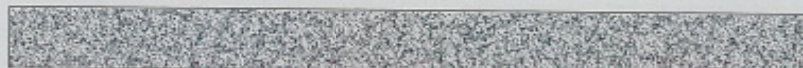


사진 1 - 시험품



1.3 시험 항목 : 광투과율, Haze, 부착성, 내열·내습 test

FP204-02-02



* 위 마크는 주위 환경확인용 대조 프로그램에서 불완전조각 사용되는 2D코드입니다.

<한국산업기술시험원의 시험성적서-3>

	성적서 번호 : 15-053242-01-1 Report No. 페이지 (3) / (총 5) Page of Pages	
---	---	---

2. 시험규격/방법

2.1 시험규격

- 2.1.1 광투과율 : KS M ISO 13468-1 (2007)
- 2.1.2 Haze : KS M ISO 14782 (2008)
- 2.1.3 부착성 : KS M ISO 2409 (2013)
- 2.1.4 내열·내습 test : 의뢰자가 제시한 시험방법.

2.2 시험방법

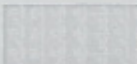
- 2.2.1 광투과율 : 7.1 ~ 7.5 (단, 시험 횟수는 신청자 의뢰에 따라 2회로 함.)
- 2.2.2 Haze : 8.1 ~ 8.5 (단, 시험 횟수는 신청자 의뢰에 따라 2회로 함.)
- 2.2.3 부착성 : 6.1 ~ 6.2 (단, 절단 횟수는 신청자 의뢰에 따라 각 방향에서 11회로 함.)
- 2.2.4 내열·내습 test : 시험편을 황온항습기에 넣고 50℃, R.H. 90%에서 300 h 유지 후 내열·내습 test 전·후 시료의 광투과율, Haze, 부착성을 측정하여 비교한다.

3. 시험결과

3.1 광투과율

시료명	광투과율 (%)		비고
	내열·내습 test 전	내열·내습 test 후	
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 : IIP-UV LP-1(갈광)	90.62	90.56	
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 : IIP-UV LP-1(갈온)	90.37	90.29	
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 : IIP-TD LP-1(갈광)	91.11	91.08	
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 : IIP-TD LP-1(갈온)	90.73	90.19	

FP204-02-02



*위 마크는 주위 전자확인용 마크 프로그램에서 본인다중시 사용되는 2D코드입니다.

시 험 결 과 (Test Results)

1. 시험품 및 시험항목

1.1 시험품 구분

시험품명	모델명	Lot No.	시험품 수
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-UV LP-1(광광)	-	2 ea
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-UV LP-1(감은)	-	2 ea
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-TD LP-1(광광)	-	2 ea
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름	IIP-TD LP-1(감은)	-	2 ea

1.2 시험품 사진

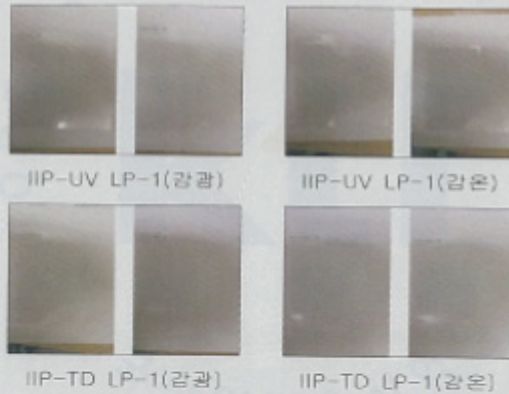
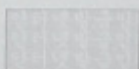


사진 1 - 시험품

1.3 시험 항목 : 광투과율, Haze, 부착성, 내열·내습 test

FP204-02-02



* 위 마크는 주위 환경확인용 대조 프로그램에서 분포도표시 사용되는 20크드입니다.

<한국산업기술시험원의 시험성적서-5>

4. 시험환경(출장시험)

: 경기도 안산시 단원구 원시동 741-9 반월공단 8블럭 3호 ㈜대하앤텍

4.1 온도 : (25 ± 10) ℃

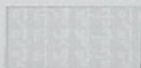
4.2 습도 : (45 ± 10) % R.H.

5. 시험장비

장 비 명	제 조 자	모 델
Haze meter	Nippon Denshoku Ind. co. Ltd	NDH-5000
황온습습기	Weiss Umwelttechnik GmbH	WKL-64/70

이 상 끝.

FP204-02-02



*위 바코드는 주위 전자확인용 대조 프로그램에서 본인대조시 사용되는 2D코드입니다.

나. 2차년도

■ [한국생산기술연구원]

(1) 연구목표

- 나노구조를 활용한 pH indicator 개발
- PDA를 이용한 리포솜 제조 및 pH 변화에 따른 비가역적 색변화 특성 분석
- 1차년도 기개발된 CO₂ indicator 물질의 색변화 기반으로 색이 더욱 뚜렷하게 변하는 물질 개발
- 1차년도 개발된 CO₂ indicator 물질을 바탕으로 PS 대신 PSMA를 사용한 물질 개발
- 상대 습도에 따른 표시물질 개발
- 표시물질 포장적용 공정(고온, 고압 등)을 위한 표시소재의 기초 물성특성 (열 안정성, 휘발성 등)특성 분석을 통한 공정 적용가능성 확보
- 표시물질 (indicator)이 식품에 미치는 영향
- 표시물질 적용 인디케이터 기술 적용 제품의 경제성 분석 보고서

(2) 연구내용

- 나노구조를 활용한 pH indicator 개발
 - Block copolymer (BC)를 spin coating을 이용하여 박막을 제조한 후 solvent annealing 혹은 thermal annealing과 같은 external field를 적용하게 되면 BCP가 작 조립함으로써 나노 구조가 발현되는데, 이 때 BCP 각각의 block의 부피 비가 1:1일 경우 기질과 평행한 형태의 반복성을 가지면서 굴절률이 다른 나노 구조를 제조할 수 있음
 - 본 연구에는 polystyrene-b-poly(2-vinyl pyridine) (S2VP) BCP를 활용하여 상기 나노 구조를 제조하였는데, 2VP의 nitrogen 원소가 H⁺와 결합하여 염형태를 가지는 현상을 이용하여 pH indicator를 제조하려함
 - 산에 노출되어 2VP가 염형태가 되면 주위의 물을 흡수하여 2VP 영역이 팽윤되는데, 이때 팽윤되는 정도에 따라 색을 발현할 수 있는 광결정성을 보이게 되므로, 이러한 색발현성을 이용하여 육안으로 측정할 수 있는 pH indicator를 제조함
 - 최종 발현되는 색상은 상기에서 설명한 팽윤 정도에 따라 조절이 되므로 2VP 영역의 가교화도를 조절하게 되면 동일한 산이라 할지라도 가교화도에 따라 최종 발현되는 색이 조절되는 pH indicator를 제조함
 - 다양한 종류의 산은 각각의 짝염기의 크기가 다르기 때문에 최종적으로 팽윤되는 정도가 각각 다르다는 현상을 이용하여 다양한 종류의 산을 육안으로 식별할 수 있는 pH indicator를 제조함
 - 차년도 연구는 미량의 H⁺에도 팽윤할 수 있는 신규 단량체를 합성 혹은 기존 단

량체를 개질함으로써 sensitivity가 향상된 pH indicator를 개발할 계획임

- 1차년도 기개발된 CO₂ indicator 물질의 색변화 기반으로 색이 더욱 뚜렷하게 변하는 물질 개발
 - BTB/TBA와 CR/TOA를 각각 ion pair 시켜, 색변화를 관찰 할 수 있는 물질 개발

I. 재료

- 본 실험에 사용된 Dye로는 Bromothymol blue sodium salt와 Cresol red sodium salt를 TCI 에서 구입
- Phase transfer agent로는 Tetrabutylammonium bromide (98%)와 Tetra-n-octylammonium bromide (98%)를 Across 에서 구입하여 사용
- Polystyrene ($\overline{M}_w=280,000$)과 Polyethylenimine, branched ($\overline{M}_w=25,000$)은 Sigma Aldrich, Korea 에서 구입
- Chloroform은 Daejung 에서 구입하였고, Dichloromethane은 Samchun 에서 구입
- Methanol (99.8%)과 Toluene (99.5%)는 Samchun에서 구입하여 사용
- 실험에 사용된 모든 D.I. Water는 JEIO-TECH(Dream Plus II)를 이용하여 이온을 제거하여 사용
- 표 에 사용한 시약의 구조를 나타냄

Name	Chemical Structure
BTBNa Bromothymol blue Sodium salt	
CRNa Cresol red sodium salt	
TBABr Tetrabutylammonium bromide	
TOABr Tetraoctylammonium bromide	
PS Polystyrene	
PEI Polyethylenimine	

표. 실험에 사용된 시약의 이름 및 구조

II. 실험 방법

가. BTB⁻/TBA⁺ Ion-pair 물질 제조

- BTB⁻/TBA⁺ ion-pair 물질의 제조는 그림과 같은 방법으로 제조
- Bromothymol blue sodium salt (BTBNa) 500 mg 을 D. I. Water 100 ml 에 첨가 하여 10분 동안 교반하여 완전히 용해

- 또 다른 비커에 Tetrabutylammonium bromide (TBABr) 1440 mg을 D. I. Water 50 ml에 첨가하여 10분 동안 교반하여 완전히 용해시킴
- 이 후 완전히 용해된 TBABr 용액을 BTBNa 용액에 Drop wise 시켜 ion-pair를 형성시킴
- Ion-pair가 형성된 BTB^-/TBA^+ 용액에 Dichloromethane 150 ml를 첨가하여 BTB^-/TBA^+ ion-pair 물질을 추출
- 이 후 추출된 Dichloromethane을 D. I. Water 150 ml로 3회 세척하고, Evaporator를 이용하여 농축 시킨 다음 Vacuum oven에서 건조

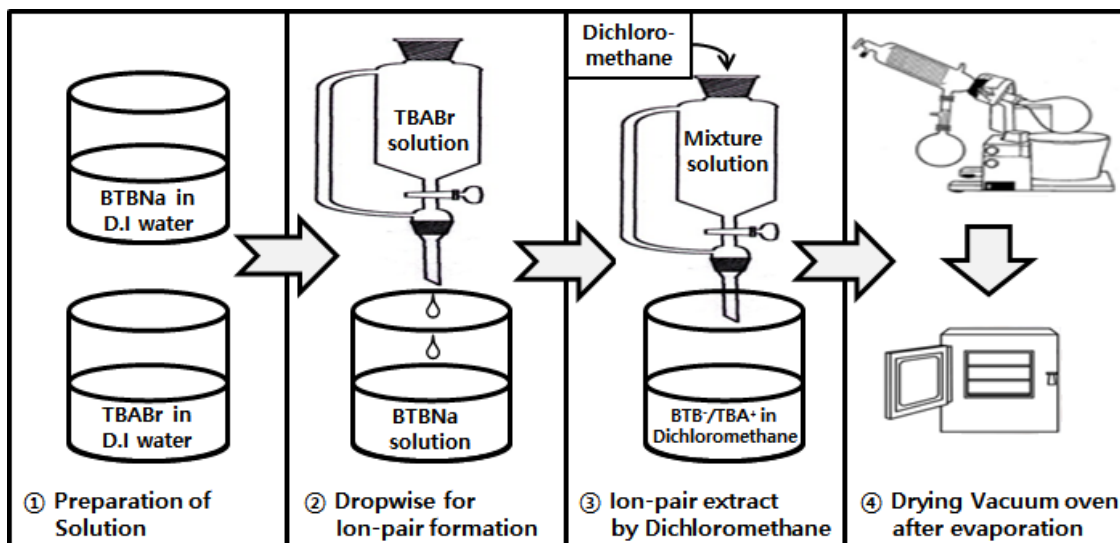


그림. BTB^-/TBA^+ ion-pair 제조 모식도

나. CR^-/TOA^+ Ion-pair 물질 제조

- CR^-/TOA^+ ion-pair 물질의 제조는 그림과 같은 방법으로 제조하였고, 사용된 용매는 Methanol과 Toluene 4:6의 비율로 혼합하여 사용
- Cresol red sodium salt (CRNa) 500 mg을 혼합용매 100 ml에 첨가하여 10분 동안 교반 후 완전히 용해시킴
- 또 다른 비커에 Tetra-n-octylammonium bromide (TOABr) 675 mg을 혼합용매 50 ml에 첨가하여 10분 동안 교반 후 완전히 용해시킨 후, CRNa용액에 Dropwise 시켜 ion-pair를 형성시킴
- 이 후 CR/TBA 용액에 D. I. Water 150 ml를 첨가하여 Toluene과 Methanol을 분리시켜 Methanol과 D. I. Water의 혼합 용액을 제거하고, Toluene을 D. I. Water로 2회 세척한 다음 Vacuum oven에서 건조시킴

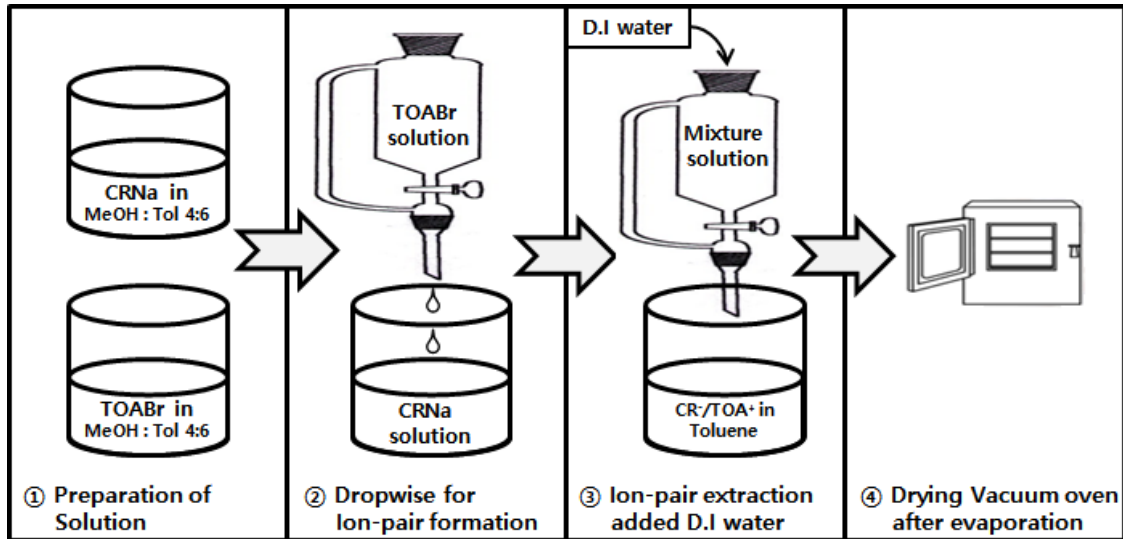


그림. CR⁻/TOA⁺ ion-pair 제조 모식도

다. 필름 제조

- CO₂ 감응형 인디케이터 필름은 Chloroform을 용매로 사용하여 10 wt%의 PS (Polystyrene) 용액을 제조하였고, Chloroform에 10 wt%의 PEI (Polyethylenimine) 용액을 제조
- PS용액 6.67 mL 에 표와 같은 비율로 Dye를 3mg, 6mg, 9mg을 넣고 충분히 교반시킨 후 PEI를 0 μ l, 20 μ l, 40 μ l, 60 μ l, 80 μ l, 100 μ l를 첨가하여 총 18개의 필름 용액을 제조
- 그리고 필름 용액 1 mL를 PTFE (Polytetrafluoroethylene)판 위에 떨어뜨린 후 Doctor blade를 이용하여 30 μ m로 코팅하여 필름을 제조

	BTB ⁻ /TBA ⁺ 3 mg	BTB ⁻ /TBA ⁺ 6 mg	BTB ⁻ /TBA ⁺ 9 mg
PEI 0 μ l	B3 / P0	B6 / P0	B9 / P0
PEI 20 μ l	B3 / P2	B6 / P2	B9 / P2
PEI 40 μ l	B3 / P4	B6 / P4	B9 / P4
PEI 60 μ l	B3 / P6	B6 / P6	B9 / P6
PEI 80 μ l	B3 / P8	B6 / P8	B9 / P8
PEI 100 μ l	B3 / P10	B6 / P10	B9 / P10

표. BTB⁻/TBA⁺ 와 PEI함량에 따른 샘플명

	CR ⁻ /TOA ⁺ 3 mg	CR ⁻ /TOA ⁺ 6 mg	CR ⁻ /TOA ⁺ 9 mg
PEI 0 μ l	C3 / P0	C6 / P0	C9 / P0
PEI 20 μ l	C3 / P2	C6 / P2	C9 / P2
PEI 40 μ l	C3 / P4	C6 / P4	C9 / P4
PEI 60 μ l	C3 / P6	C6 / P6	C9 / P6
PEI 80 μ l	C3 / P8	C6 / P8	C9 / P8
PEI 100 μ l	C3 / P10	C6 / P10	C9 / P10

표. CR⁻/TOA⁺ 와 PEI함량에 따른 샘플명

3. 분석 방법

가. 화학 구조

- CO₂ 인디케이터 염료와 Phase transfer catalyst의 화학적 구조와 ion-pair 형성을 확인하기 위해 Varian 사의 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (660-IR)를 이용하여 4000 ~ 400 cm⁻¹의 범위에서 측정

나. 광학 특성

- CO₂ 인디케이터 필름의 CO₂ 투입 시간에 따른 가시광선에 대한 흡광도를 확인하기 위하여 UVIKON 사의 UV-VIS Spectrophotometer (UVIKON XS)를 이용하여 350 ~ 800 nm 범위에서 측정
- CO₂ 는 99.999% 의 초순도 이산화탄소를 사용하였고, Gas를 50 ml/min씩 일정하게 흘려주기 위하여 Shimadzu 사의 Flow controller (FC-60A)를 이용

다. 색 좌표 분석

- CO₂ 인디케이터 필름의 CO₂ 투입시간에 따른 색의 변화 민감도를 측정하기 위해 X-Rite 사의 분광광도계-Spectrophotometer (SpectroEye)를 이용하여 색 좌표(Color coordination) - CIE L*, a*, b* 를 측정

라. 모폴로지 분석

- pH 인디케이터 염료와 상변이 촉매의 ion-pair물질이 함유된 PS/PEI 필름의 단면의 모폴로지를 확인하기 위해 JEOL 사의 Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM (JSM-6701F)를 이용
- 샘플의 전 처리로 백금 (Platinum)으로 코팅한 후, 오퍼레이터 조건으로 (accelerating voltage : 0.5~30 kV, Probe current 10-13 to 2x10⁻⁹A)에서 분석

마. 열안정성 분석

- CO₂ 인디케이터 필름의 PEI 함량에 따른 열적 특성을 분석하기 위해 TA Instrument 사의 Thermogravimetric analyzer (Q500)을 이용하여 질소분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 30°C ~ 600°C의 범위에서 측정

III 결과 및 고찰

i. Dye와 PTC의 Ion-pair 형성 확인

가. BTB-/TBA+ ion-pair 형성 확인

- 본 연구에서 사용된 pH 인디케이터 염료인 브로모티몰 블루 소듐염과 테트라 부틸암모늄 브로마이드의 분자식은 $C_{27}H_{27}Br_2NaO_5S$ 와 $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(Br)$ 이며, 인디케이터 염료의 술폰기에 존재하는 Na에 사급암모늄을 치환시켜 Ion-pair 를 형성시킨 것을 그림과 같이 FT-IR 분석을 통해 확인
- BTBNa의 스펙트럼에서 브롬 (-Br)의 피크를 617 cm^{-1} 에서 확인하였으며 그 밖에 하이드록시기 (-OH) 피크를 3477 cm^{-1} , 카르보닐기 (C=O) 피크는 1608 cm^{-1} , 삼산화황 (-SO₃-) 피크는 1195 cm^{-1} , 나트륨 (-Na) 피크는 752 cm^{-1} 에서 확인
- TBABr의 스펙트럼에서는 메틸기 (-CH₃) 피크는 2958 cm^{-1} , 메틸렌기 (CH₂) 피크를 1473 cm^{-1} 에서 확인
- BTB-/TBA+ 스펙트럼을 보면 BTB에서 볼 수 있는 하이드록시기, 브롬, 카르보닐기, 삼산화황 피크와 함께 TBA에서 볼 수 있는 메틸렌기와 메틸기 피크를 모두 나타내고 있어 Ion-pair의 형성이 잘 일어났음을 간접적으로 확인

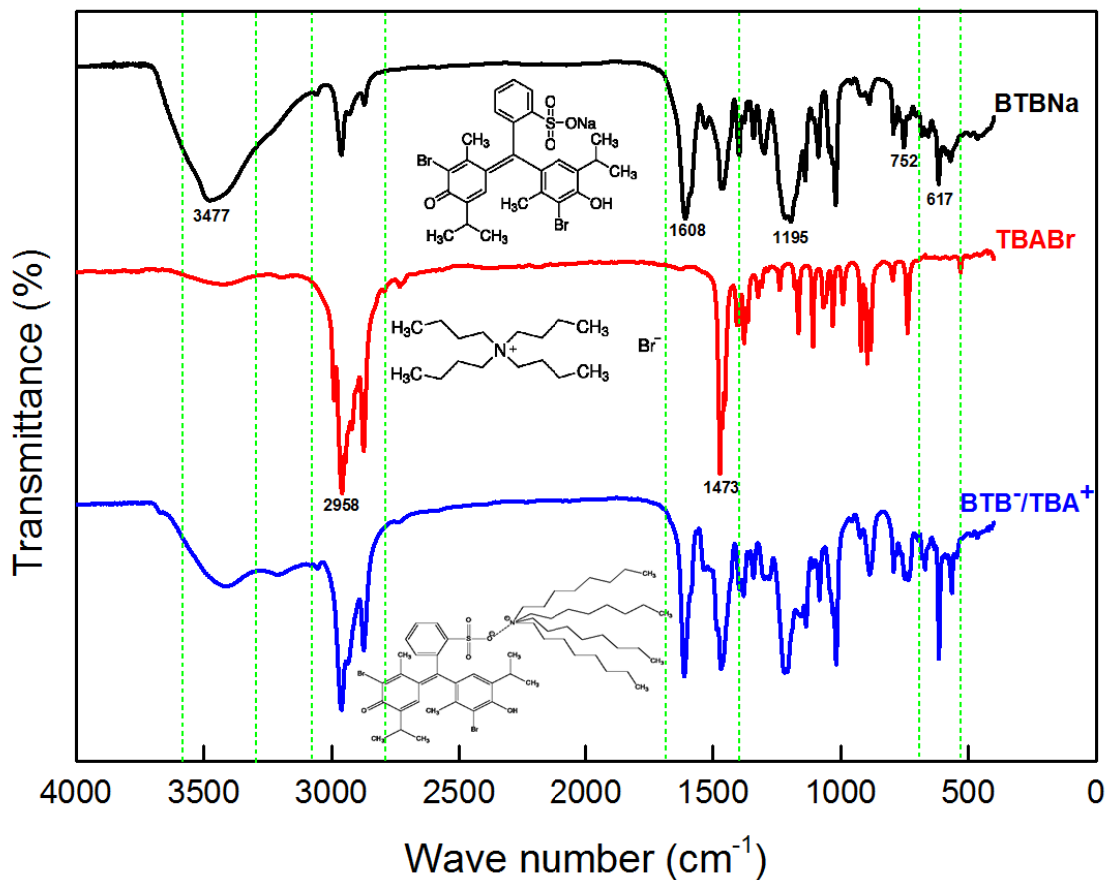


그림 4-1. FT-IR spectra of BTBNa, TBABr, BTB⁻/TBA⁺

나. CR-/TOA+ ion-pair 형성 확인

- 본 연구에 사용된 또 다른 pH 인디케이터 염료인 크레졸 레드 소듐염의 분자식은 $C_{21}H_{17}NaO_5S$ 이고 테트라 옥틸암모늄 브로마이드의 분자식은 $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(Br)$ 임
- 이 염료에 존재하는 술폰기의 Na에 사급암모늄을 치환시켜 Ion-pair를 형성시킨 것을 그림에서 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인
- CRNa의 스펙트럼에서 하이드록시기 (-OH) 피크를 3463 cm^{-1} , 카르보닐기 (C=O) 피크는 1594 cm^{-1} , 삼산화황 (-SO₃-) 피크는 1118 cm^{-1} , 나트륨 (-Na) 피크는 827 cm^{-1} 에서 확인 하였고, TOABr의 스펙트럼에서는 메틸기 (-CH₃) 피크는 2958 cm^{-1} , 메틸렌기 (-CH₂) 피크를 1473 cm^{-1} 에서 확인
- CR-/TOA+ 스펙트럼을 보면 CR에서 볼 수 있는 하이드록시기, 카르보닐기, 삼산화황 피크와 함께 TBA에서 볼 수 있는 메틸렌기와 메틸기 피크를 모두 나타내고 있어 Ion-pair의 형성이 잘 일어났음을 확인

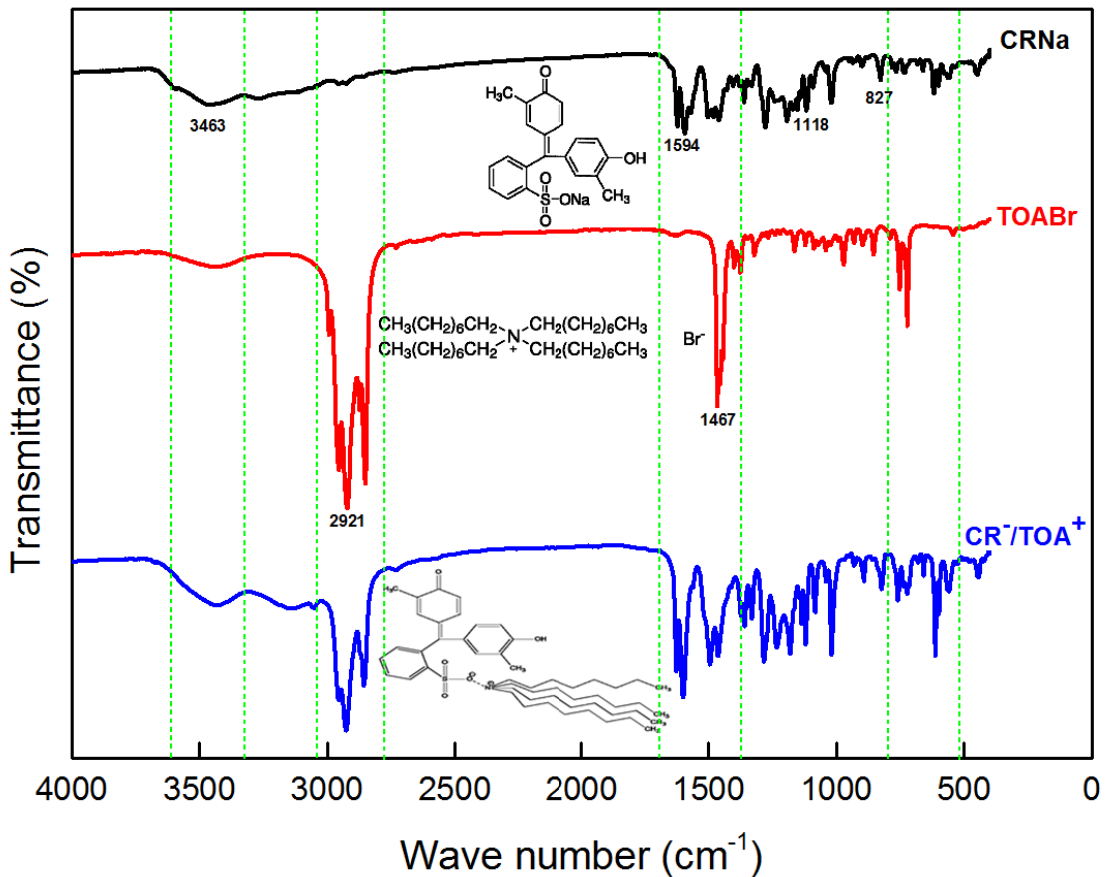


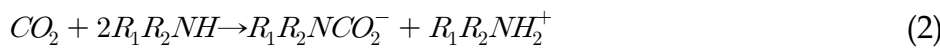
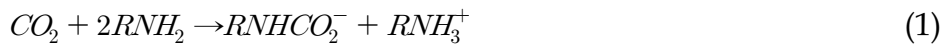
그림. FT-IR spectra of CRNa, TOABr, CR-/TOA⁺

ii. CO₂ 인디케이터 필름의 광학적 특성

가. BTB-/TBA⁺ 의 광학적 특성

- CO₂ 인디케이터 염료로 사용 된 브로모티몰 블루는 pH 6.0에서 7.6의 지시범위를 가지는데 산성에서는 노란색을 띄며 염기성에서는 파란색, 중성에서는 노란색과 파란색이 섞인 초록색의 색을 띈
- ion-pair가 형성된 BTB-/TBA⁺와 PEI가 첨가된 PS 필름에 CO₂ 가스를 흘려준 시간에 따라 염기성 분위기에서 산성 분위기로 색변화가 일어나는데 이를 UV-vis spectrophotometer를 통해서 흡광도 변화를 그림에 나타냄
- BTB-/TBA⁺ ion-pair 염료만을 포함한 PS 필름의 흡광도 변화는 그림의 (a)와 같이 큰 변화를 나타내지 않는데 이미 브로모티몰 블루의 지시범위 중, 산성 분위기에서의 색을 나타내고 있어 400 nm에서 피크가 관찰
- PEI가 첨가된 필름 (b), (c), (d), (e), (f)의 흡광도 피크는 420 nm 와 630 nm 2곳에서 피크가 발견되며 PEI 양이 증가 할수록 두 피크에서의 흡광도 값이 변화하는 경향을 나타냄
- 또한 BTB-/TBA⁺ ion-pair 염료가 3 mg 함유된 그림 4-3의 흡광도 스펙트럼과 그림의 6 mg 함유된 필름의 흡광도, 그림의 9 mg 함유된 필름의 흡광도 값을 비교해보면 BTB-/TBA⁺ ion-pair 염료의 증가에 따라서 흡광도 값도 같이 증가하는 경향
- 이것은 램버트베르의 법칙 (Lambert-beer's law)에 근거하여 필름 내의 염료의 농도가 증가하기 때문에 흡광도 값도 증가하였다고 판단
- PEI가 함유된 모든 필름에서는 CO₂ 투입시간에 따라 420 nm 피크에서는 흡광도가 증가하는 반면 630 nm 피크는 감소하는 경향
- 이러한 흡광도 스펙트럼 변화는 PEI를 첨가시켜 푸른색을 띄는 CO₂ 인디케이터 필름이 CO₂ 에 의해 산성이 되면서 푸른색이 점점 옅어지기 때문에 이러한 흡광도 변화가 일어난다고 판단
- 그림의 그래프는 CO₂ 인디케이터 필름의 CO₂ 투입 시간에 따른 630 nm의 흡광도 변화량을 백분율로 변환한 후 필름의 두께로 나누어 기준 값을 100으로 맞춰 흡광도 스펙트럼의 변화율을 비교한 그래프임
- 두께는 FE-SEM을 이용하여 측정하였고 이를 표에 정리
- 흡광도 변화량 스펙트럼에서 보듯이 BTB-/TBA⁺ 양의 증가에 따라 흡광도 변화 값이 증가하는 것을 확연하게 볼 수 있음
- PEI 0 μ l가 함유된 필름의 흡광도 감소는 거의 일어나지 않음
- BTB-/TBA⁺ 양이 3 mg가 함유된 필름에서는 PEI 60 μ l 함량의 필름이 가장 큰 변화를 보이며 6 mg이 함유된 필름에서는 20 μ l가 함유된 필름의 흡광도 변화율이 가장 크고, 9 mg이 함유된 필름은 40 μ l가 함유된 필름이 가장 흡광도 변화율이 크게 나타남

- BTB-/TBA+ 양이 증가하더라도 PEI 가 100 μl 가 함유된 필름의 흡광도 변화율은 PEI가 첨가된 모든 필름 중 가장 적게 나타났는데 이는 PEI함량이 많아 CO_2 의해 pH 변화가 일어나도 과량의 PEI 농도로 인하여 pH 9 인 PEI가 브로모티몰 블루의 지시범위로 낮아지지 않기 때문으로 판단
- 이에 따라, 특정 파장의 흡광도 변화는 Dye ion과 H^+ 이온의 반응, PEI에 존재하는 1차 또는 2차 아민과 CO_2 의 반응에 따라 차이가 나는 것으로 보임
- PEI의 1,2차 아민은 CO_2 와 반응하여 (1), (2)의 반응으로 인해 발생하는 H^+ 이온이 Dye의 카르보닐기의 산소와 반응하여 필름의 변색이 일어남
- 따라서 BTB-/TBA+ 염료의 양과 PEI양에 따른 CO_2 투입시간별 흡광도 변화율의 경향성을 파악하기 위해 아래의 (3)과 같은 실험식을 세움
- 본 연구에서 사용된 CO_2 는 99.999%의 초순도 이산화탄소를 사용하였고 필름과 이산화탄소의 상이 다르기 때문에 C_{CO_2} 를 1이라 가정하였고 Dye와 H^+ 이온이 반응하여 Dye- H^+ 이므로 Dye2 으로 가정하여 (4)와 같은 반응속도 식으로 정리 할 수 있음



$$\text{Constant} = \frac{C_{\text{Amine of PEI}}}{(C_{\text{Dye}^-} \times C_{\text{H}^+}) + (C_{\text{Amine of PEI}} \times C_{\text{CO}_2})} \quad (3)$$

$$\text{Constant} = \frac{bC_P}{a(C_D)^2 + bC_P} \quad (4)$$

- BTB-/TBA+ 염료의 양과 PEI양을 식 (4)에 대입하여 계산한 상수 값을 표에 나타냄
- BTB-/TBA+ 염료의 경우 염료의 양이 6 mg 과 9 mg에서와 같이 상수 값이 0.36에 근접할수록 흡광도 변화율을 많이 나타내며, 멀어질수록 흡광도 변화율이 감소하는 경향
- 하지만 그림의 BTB-/TBA+ 3 mg의 흡광도 스펙트럼에서는 흡광도 변화율이 가장 큰 PEI 60 μl 와 가장 낮은 PEI 100 μl 의 변화율 차이가 0.3%도 되지 않기 때문에 실험식에 따른 경향이 나타나지 않는 것으로 판단

	Dye ⁻ /PTC ⁺ 3 mg	Dye ⁻ /PTC ⁺ 6 mg	Dye ⁻ /PTC ⁺ 9 mg
PEI 20 μl	0.69	0.36	0.20
PEI 40 μl	0.82	0.53	0.33
PEI 60 μl	0.87	0.63	0.43
PEI 80 μl	0.90	0.69	0.50
PEI 100 μl	0.92	0.74	0.55

표. Dye 와 PEI의 양에 따른 실험식의 상수 값

Sample name	Thickness	Sample name	Thickness	Sample name	Thickness
B3 / P0	28.5 μm	B6 / P0	24.67 μm	B9 / P0	21.04 μm
B3 / P2	27.75 μm	B6 / P2	22.84 μm	B9 / P2	28.76 μm
B3 / P4	22.05 μm	B6 / P4	25.16 μm	B9 / P4	15.9 μm
B3 / P6	23.85 μm	B6 / P6	21.67 μm	B9 / P6	22.13 μm
B3 / P8	22.65 μm	B6 / P8	22.35 μm	B9 / P8	15.94 μm
B3 / P10	23.51 μm	B6 / P10	21.67 μm	B9 / P10	25.05 μm

표. FE-SEM로 측정된 BTB⁻/TBA⁺ 샘플의 두께

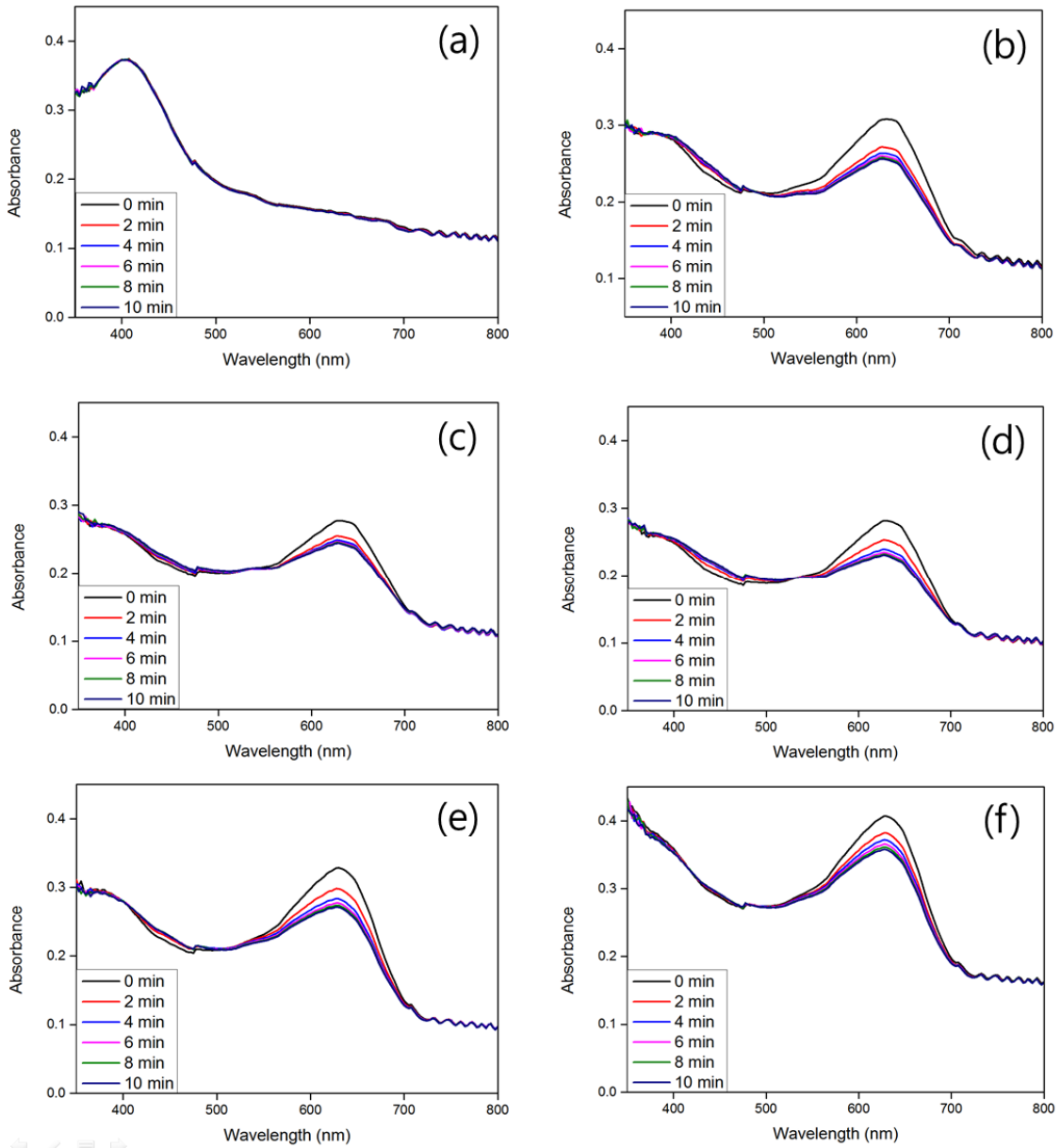


그림. (a) B3/P0, (b) B3/P2, (c) B3/P4, (d) B3/P6, (e) B3/P8, (f) B3/P10
 샘플의 CO₂ 와 시간에 따른 흡광도 스펙트럼

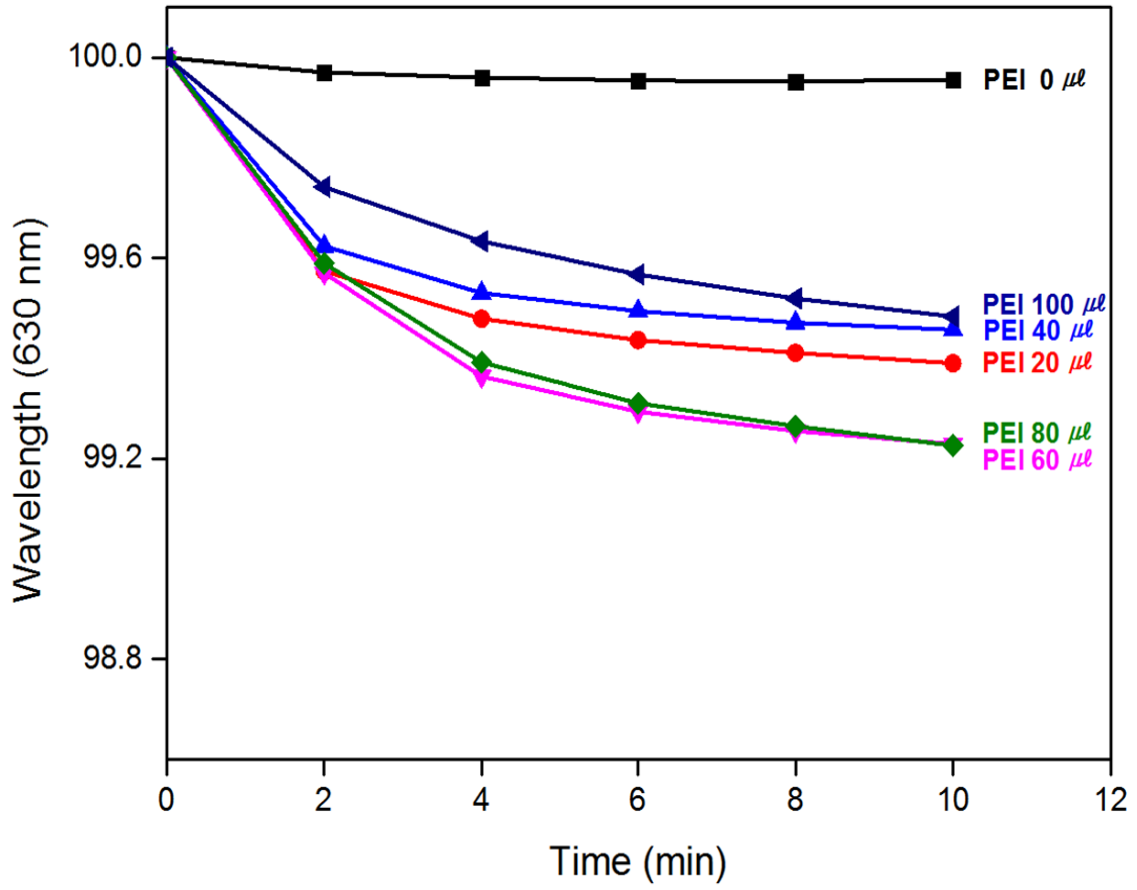


그림. $\text{BTB}^-/\text{TBA}^+$ 3 mg 과 PEI 함량별 CO_2 투입 시간에 따른 wavelength 630 nm 에서의 흡광도 변화

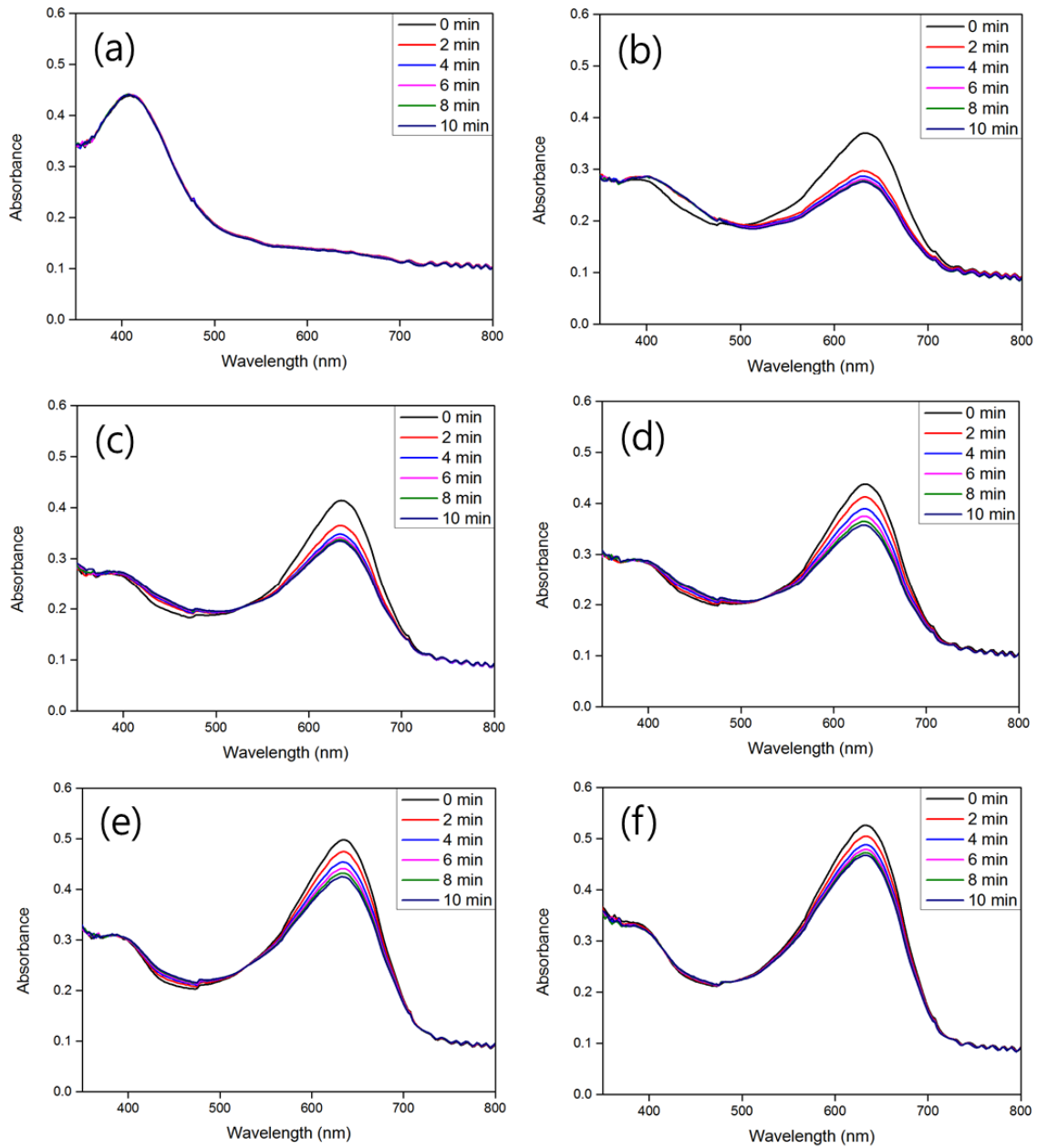


그림. (a) B6/P0, (b) B6/P2, (c) B6/P4, (d) B6/P6, (e) B6/P8, (f) B6/P10
 샘플의 CO₂ 와 시간에 따른 흡광도 스펙트럼

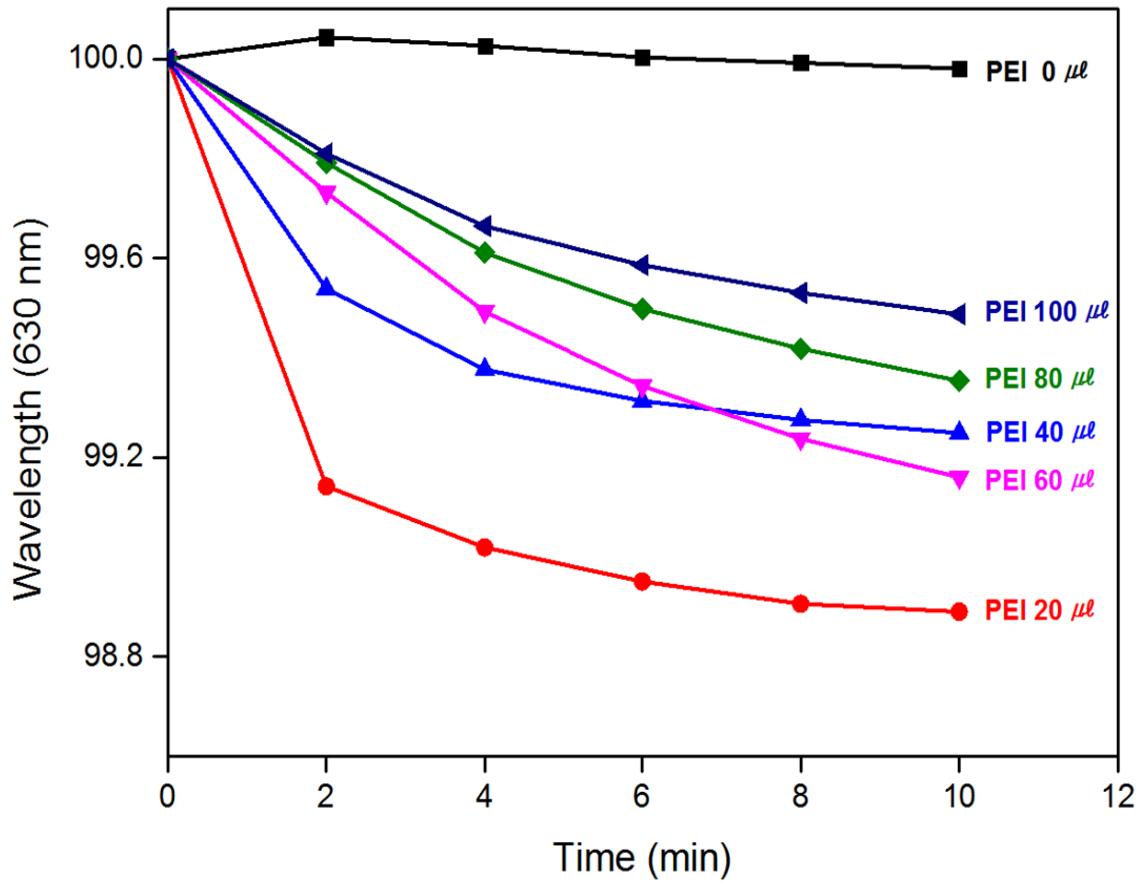


그림. BTB⁻/TBA⁺ 6 mg 과 PEI 함량별 CO₂ 투입 시간에 따른 wavelength 630 nm 에서의 흡광도 변화

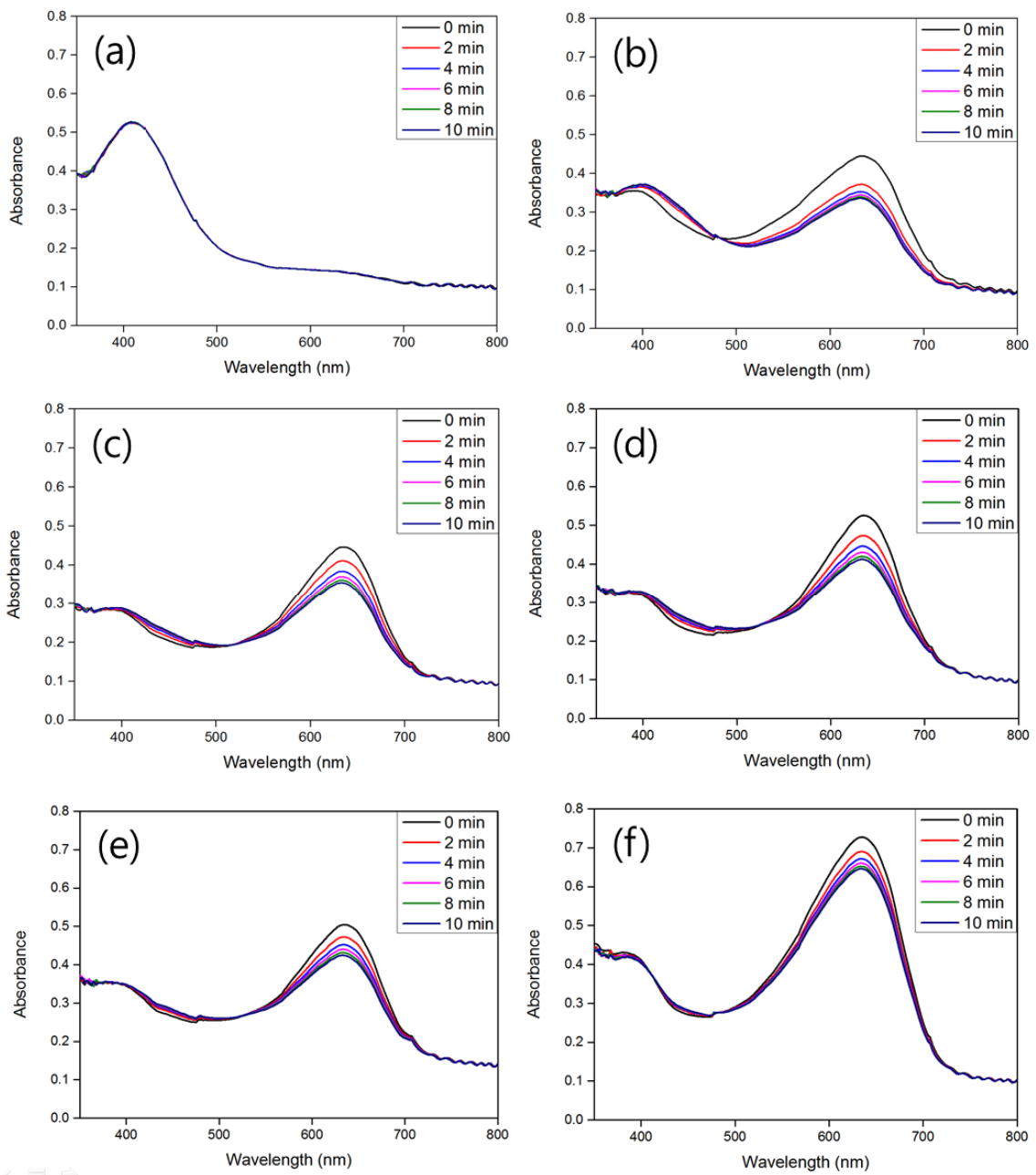


그림. (a) B9/P0, (b) B9/P2, (c) B9/P4, (d) B9/P6, (e) B9/P8, (f) B9/P10
 샘플의 CO₂ 와 시간에 따른 흡광도 스펙트럼

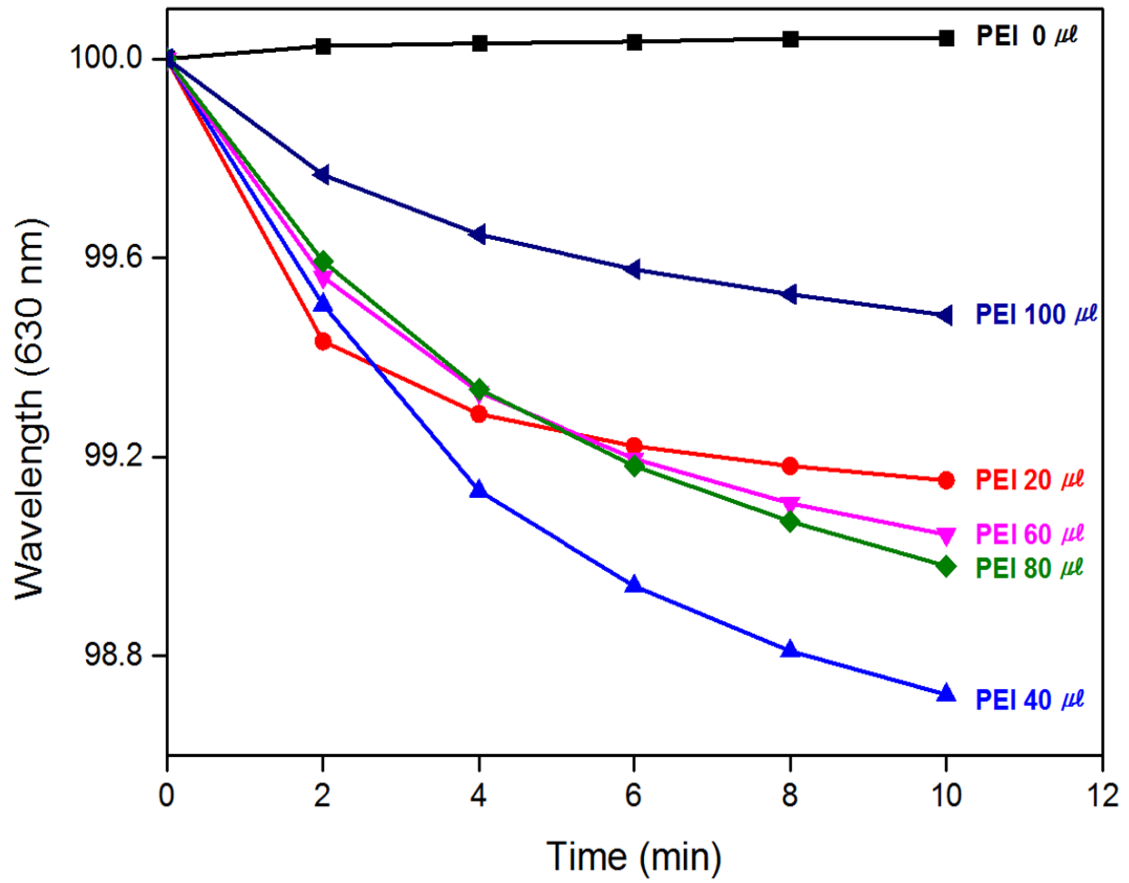
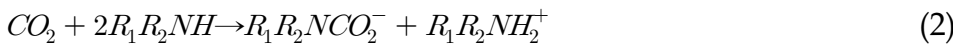
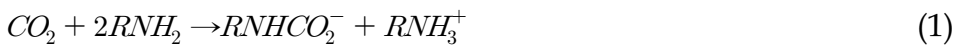


그림. BTB⁻/TBA⁺ 9 mg 과 PEI 함량별 CO₂ 투입 시간에 따른 wavelength 630 nm 에서의 흡광도 변화

나. CR-/TOA+ 의 광학적 특성

- 본 연구에 사용된 또 다른 하나의 CO₂ 인디케이터 염료인 크레졸 레드 는 지시범 위 pH 0.4에서 2.2와 pH 7.2에서 8.8의 2개의 변색역을 가지는데 후자의 지시범 위는 산성에서는 노란색을 띠며 염기성에서는 적자색을 띠며
- ion-pair가 형성된 CR-/TOA+와 PEI가 첨가된 PS 필름에 CO₂ 가스를 흘려준 시 간에 따라 염기성 분위기에서 산성 분위기로 색변화가 일어나는데 이를 UV-vis spectrophotometer를 통해서 흡광도 변화를 그림에 나타냄
- CR-/TOA+ ion-pair 염료만을 포함한 PS 필름의 흡광도 변화는 그림의 (a)와 같이 큰 변화를 나타내지 않는데 필름을 제조하기 위한 용매로 클로로포름을 사용하였 고, 클로로포름에 녹인 술폰프탈레인계의 염료들은 술폰기를 가지고 있어 크레졸 레드의 산성 분위기에서의 색을 나타내고 있어 420 nm에서 피크가 관찰됨
- PEI가 첨가된 필름 (b), (c), (d), (e), (f)의 흡광도 피크는 420 nm 와 590 nm 2곳 에서 피크가 발견되며 PEI 양이 증가 할수록 두 피크에서의 흡광도 값이 변화하는 경향을 나타냄
- 또한 CR-/TOA+ ion-pair 염료가 3 mg 함유된 그림 4-9의 흡광도 스펙트럼과 그림 의 6 mg함유된 필름의 흡광도, 그림의 9 mg 함유된 필름의 흡광도 값을 비교해보면 CR-/TOA+ ion-pair 염료의 증가에 따라서 흡광도 값도 같이 증가하는 경향
- 이것은 램버트베르의 법칙 (Lambert-beer's law)에 근거하여 필름 내의 염료의 농 도가 증가하기 때문에 흡광도 값도 증가하였다고 판단
- PEI가 함유된 모든 필름에서는 CO₂ 투입시간에 따라 420 nm 피크에서는 흡광도 가 증가하는 반면 590 nm 피크는 감소하는 경향
- 이러한 흡광도 스펙트럼 변화는 PEI를 첨가시켜 적자색을 띠는 CO₂ 인디케이터 필름이 CO₂ 에 의해 산성이 되면서 적자색이 점점 얼어지기 때문에 이러한 흡광 도 변화가 일어난다고 판단
- 그림의 그래프는 CO₂ 인디케이터 필름의 CO₂ 투입 시간에 따른 590 nm의 흡광 도 변화량을 백분율로 변환한 후 필름의 두께로 나누어 기준 값을 100으로 맞춰 흡광도 스펙트럼의 변화율을 비교한 그래프임
- 두께는 FE-SEM을 이용하여 측정하였고 이를 표에 정리하였음
- 흡광도 변화량 스펙트럼에서 보듯이 CR-/TOA+ 양의 증가에 따라 흡광도 변화 값 이 증가하는 것을 확연하게 볼 수 있음
- PEI 0 μ l가 함유된 필름의 흡광도 감소는 거의 일어나지 않았음
- CR-/TOA+ 양이 3 mg가 함유된 필름에서는 PEI 60 μ l 함량의 필름이 가장 큰 변 화를 보이며 20 μ l, 80 μ l, 100 μ l, 40 μ l 함량 순으로 변화율이 증가함
- 6 mg이 함유된 필름에서는 40 μ l가 함유된 필름의 흡광도 변화율이 가장 크고 20 μ l, 60 μ l, 80 μ l, 100 μ l 순으로 흡광도 변화가 증가하고, 9 mg이 함유된 필름은 100 μ l가 함유된 필름이 가장 흡광도 변화율이 크게 나타났음

- PEI 함량이 20 μl 함유된 필름은 3개의 그래프에서 모두 가장 좋지 않은 흡광도 변화를 나타내는데 PEI의 함량이 pH 9 인 PEI가[22] 크레졸 레드의 지시범위에서의 낮은 농도로 인해 변화폭이 적기 때문으로 판단됨
- 이에 따라, 특정 파장의 흡광도 변화는 Dye ion과 H⁺ 이온의 반응, PEI에 존재하는 1차 또는 2차 아민과 CO₂ 의 반응에 따라 차이가 나는 것으로 보임
- PEI의 1,2차 아민은 CO₂ 와 반응하여 (1), (2)의 반응으로 인해 발생하는 H⁺ 이온이 Dye의 카르보닐기의 산소와 반응하여 필름의 변색이 일어남
- 따라서 CR-/TOA+ 염료의 양과 PEI양에 따른 CO₂ 투입시간별 흡광도 변화율의 경향성을 파악하기 위해 아래의 (3)과 같은 실험식을 세움
- 본 연구에서 사용된 CO₂ 는 99.999%의 초순도 이산화탄소를 사용하였고 필름과 이산화탄소의 상이 다르기 때문에 C_{CO_2} 를 1이라 가정하였고 Dye와 H⁺ 이온이 반응하여 Dye-H⁺ 이므로 Dye₂ 으로 가정하여 (4)와 같은 반응속도 식으로 정리 할 수 있음



$$Constant = \frac{C_{Amine\ of\ PEI}}{(C_{BTB^-} \times C_{H^+}) + (C_{Amine\ of\ PEI} \times C_{CO_2})} \quad (3)$$

$$Constant = \frac{bC_P}{a(C_D)^2 + bC_P} \quad (4)$$

- CR-/TOA+ 염료의 양과 PEI양을 식 (4)에 대입하여 계산한 상수 값을 표에 나타냄
- CR-/TOA+ 염료의 경우 염료의 양이 6 mg 과 9 mg에서와 같이 상수 값이 0.55에 근접할수록 흡광도 변화율을 많이 나타내며, 멀어질수록 흡광도 변화율이 감소하는 경향을 나타냄
- 하지만 그림의 CR-/TOA+ 3 mg의 흡광도 스펙트럼에서는 흡광도 변화율이 가장 큰 PEI 60 μl 와 가장 낮은 PEI 20 μl 의 변화율 차이가 0.2%도 되지 않기 때문에 실험식에 따른 경향이 나타나지 않는 것으로 판단

Sample name	Thickness	Sample name	Thickness	Sample name	Thickness
C3 / P0	23.32 μm	C6 / P0	18.26 μm	C9 / P0	21.38 μm
C3 / P2	22.5 μm	C6 / P2	21.86 μm	C9 / P2	15.3 μm
C3 / P4	23.94 μm	C6 / P4	17.14 μm	C9 / P4	23.4 μm
C3 / P6	21.83 μm	C6 / P6	22.65 μm	C9 / P6	21.19 μm
C3 / P8	22.24 μm	C6 / P8	20.06 μm	C9 / P8	18.45 μm
C3 / P10	24.6 μm	C6 / P10	17.44 μm	C9 / P10	16.24 μm

표. FE-SEM로 측정된 CR⁻/TOA⁺ 샘플의 두께

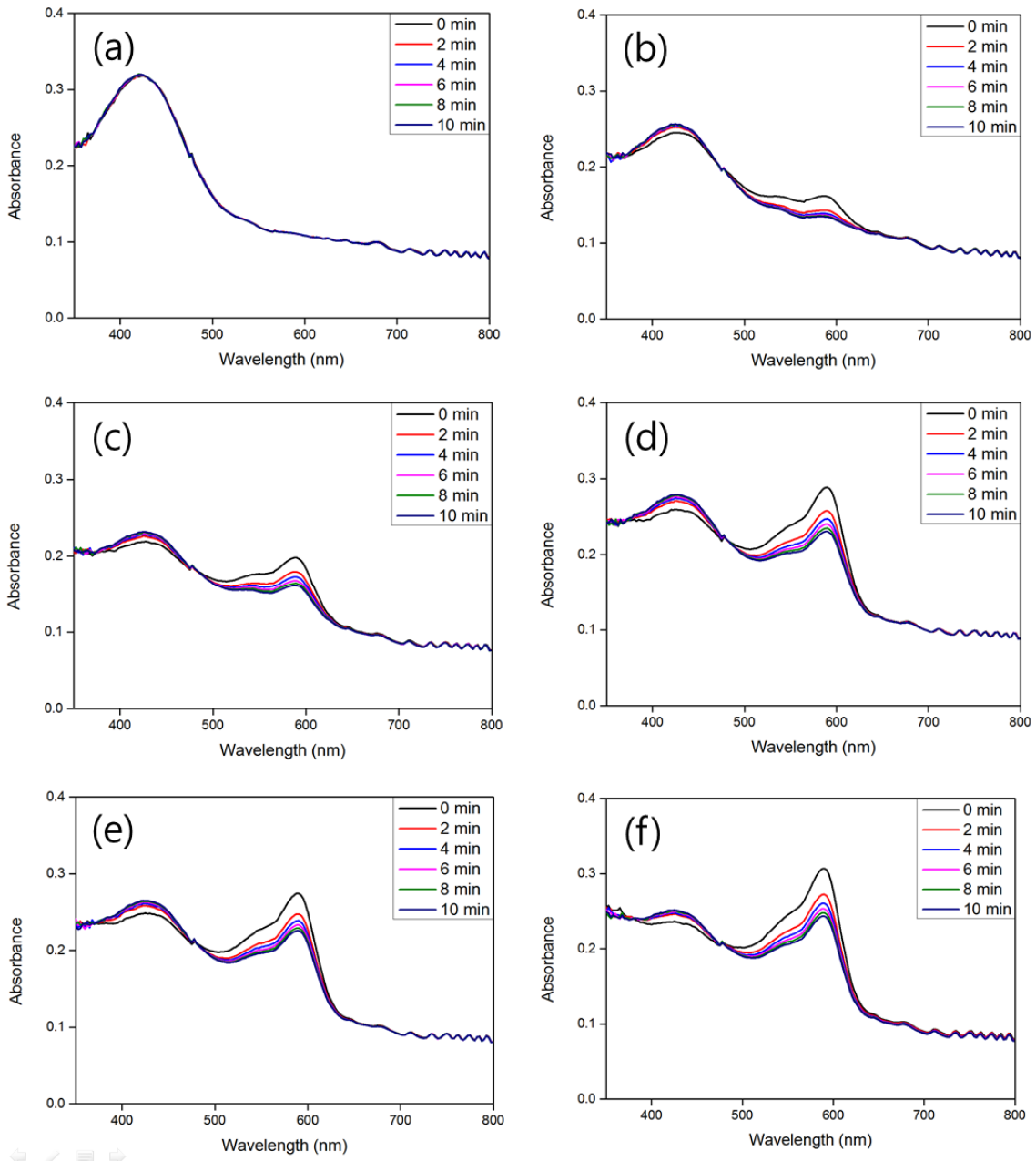


그림. (a) C3/P0, (b) C3/P2, (c) C3/P4, (d) C3/P6, (e) C3/P8, (f) C3/P10
 샘플의 CO₂ 와 시간에 따른 흡광도 스펙트럼

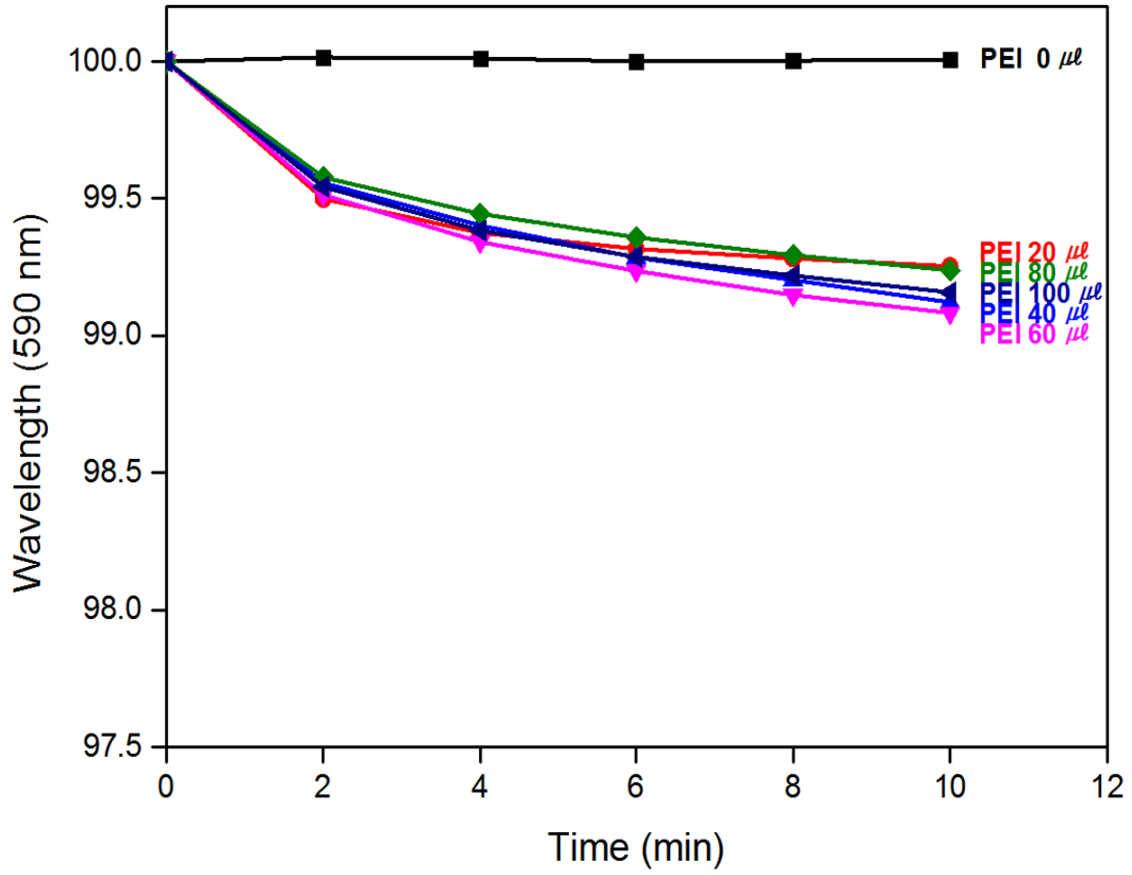


그림. CR⁻/TOA⁺ 3 mg 과 PEI 함량별 CO₂ 투입 시간에 따른 wavelength 590 nm 에서의 흡광도 변화

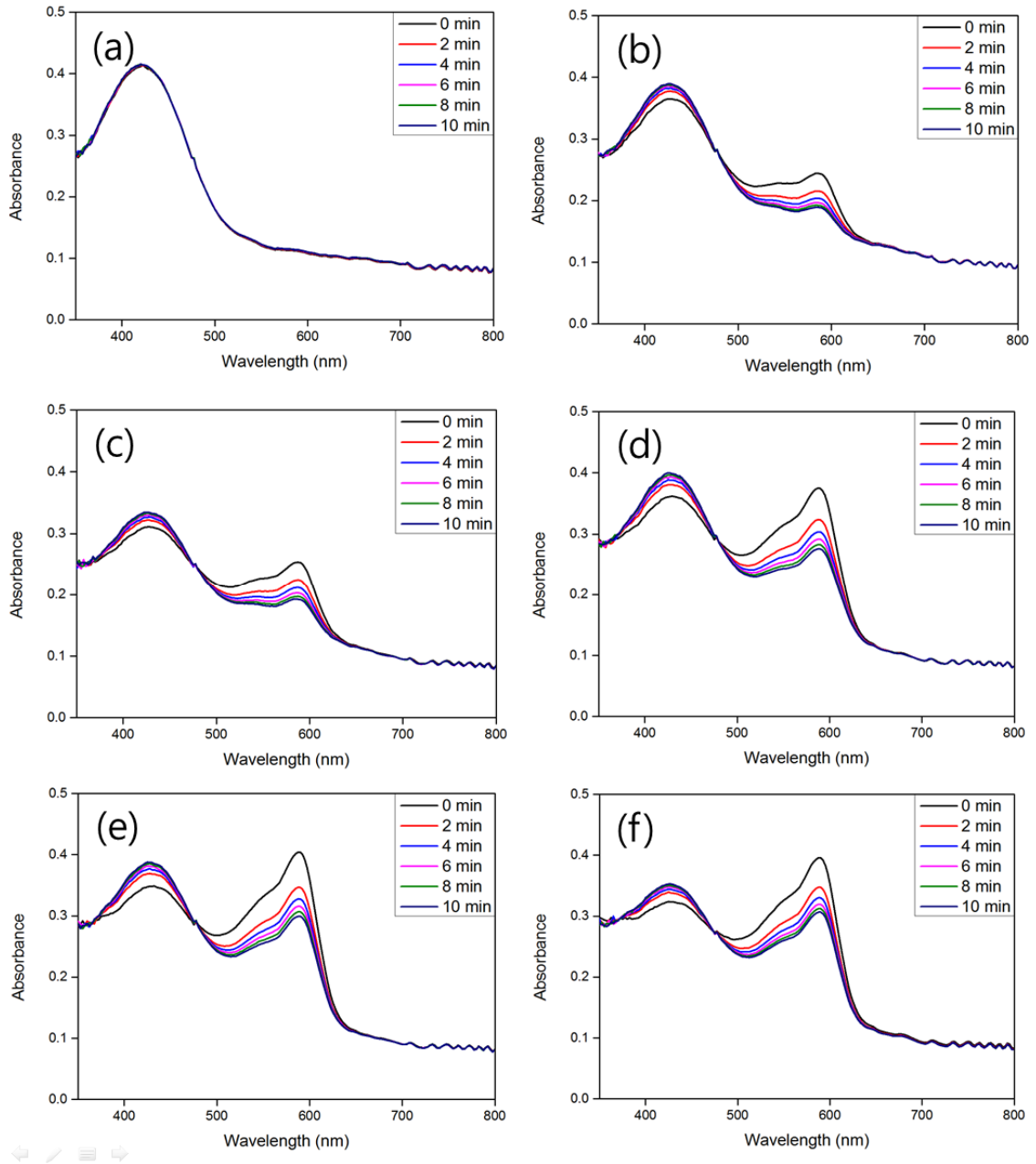


그림. (a) C6/P0, (b) C6/P2, (c) C6/P4, (d) C6/P6, (e) C6/P8, (f) C6/P10
 샘플의 CO₂ 와 시간에 따른 흡광도 스펙트럼

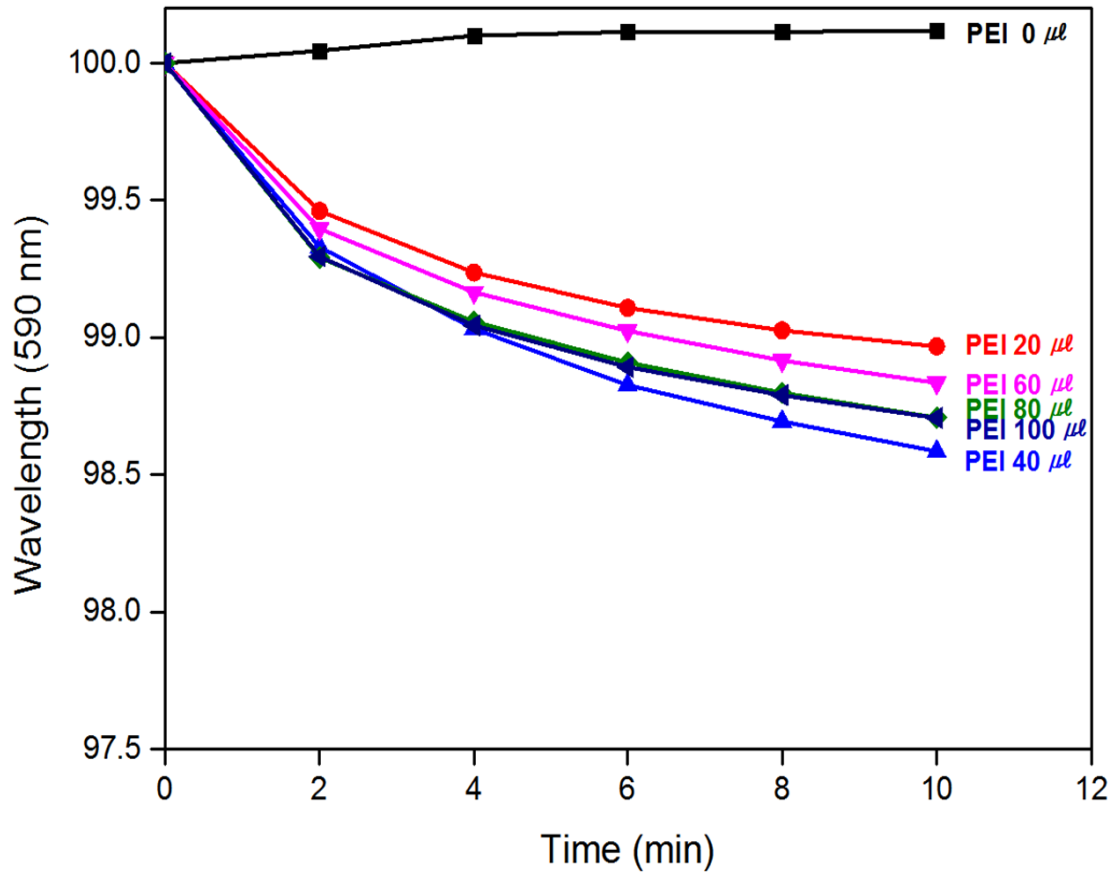


그림. CR⁻/TOA⁺ 6 mg 과 PEI 함량별 CO₂ 투입 시간에 따른 wavelength 590 nm 에서의 흡광도 변화

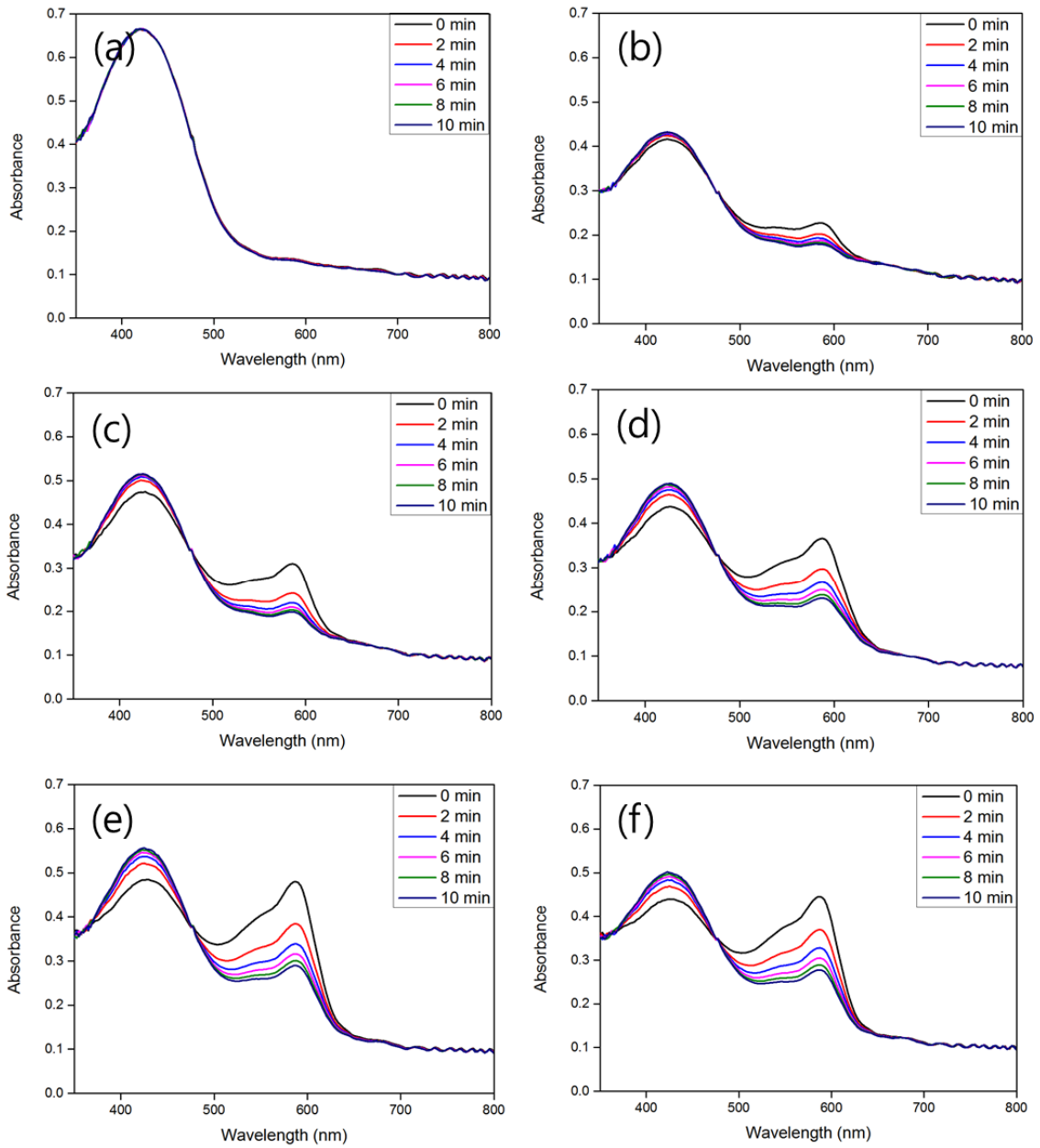


그림. (a) C9/P0, (b) C9/P2, (c) C9/P4, (d) C9/P6, (e) C9/P8, (f) C9/P10
 샘플의 CO₂ 와 시간에 따른 흡광도 스펙트럼

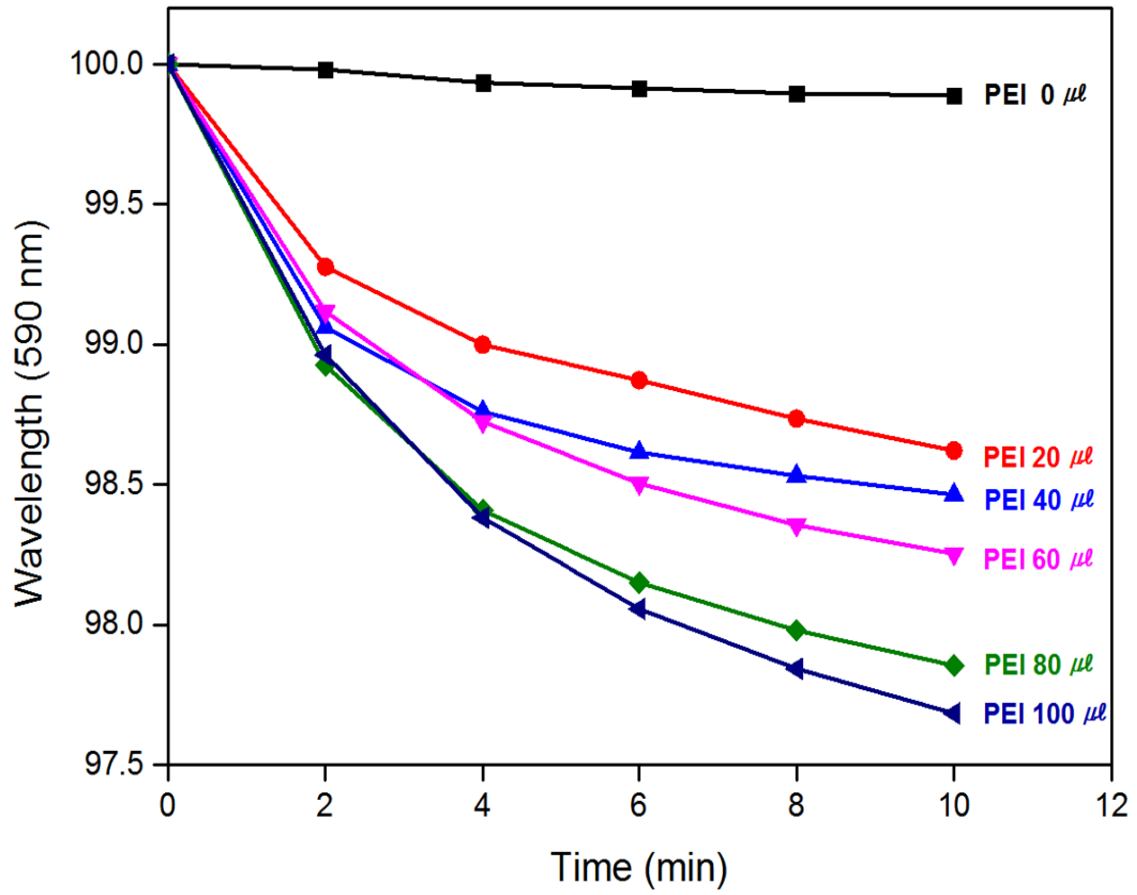


그림. CR^-/TOA^+ 9 mg 과 PEI 함량별 CO_2 투입 시간에 따른 wavelength 590 nm 에서의 흡광도 변화

iii. 색 좌표 분석

- CO₂ 인디케이터 필름의 PEI 함유량과 CO₂ 투입시간에 따른 색 변화의 민감성 및 상관관계를 분석하기 위해서 분광색차계 (Spectrophotometer)를 이용하여 CIE L*, a*, b* 색 좌표를 측정하고 이를 통해 CO₂에 의한 색변화 특성을 분석

가. BTB-/TBA+ 인디케이터 필름의 색변화 특성

- BTB-/TBA+ ion-piar 만 함유된 폴리스티렌 필름의 색은 육안으로 관찰하였을 경우 노란색 계열을 나타냄
- 이러한 이유는 염료에 존재하는 술폰기가 강한 산성을 띄고 있기 때문이며, BTB-/TBA+와 더불어 PEI가 함유 될수록 파란색 계열의 색을 가지게 되는데 이는 PEI에 존재하는 많은 아민기의 영향으로 필름이 염기성 상태의 색인 파란색을 나타내는 것으로 판단
- 표에 CO₂ 투입 시간에 따라 분광광도계를 이용하여 측정한 L*, a*, b* 값과 이 값을 이용하여 CO₂ 투입 전의 색과 2분, 4분, 6분, 8분, 10분 후의 ΔE* (색차)를 계산하여 나타냄
- 계산식은 아래와 같이 명도 차이 ΔL*과 Red - Green을 나타내는 Δa*, Yellow - Blue를 나타내는 Δb* 를 계산하여 색차 ΔE* 을 계산

$$\Delta L^* = L2^* - L1^*$$

$$\Delta a^* = a2^* - a1^*$$

$$\Delta b^* = b2^* - b1^*$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{\frac{1}{2}}$$

- 그림은 BTB-/TBA+ 함량을 3mg, 6mg, 9mg 에 따라 PEI양을 달리하여 CO₂ 투입 시간에 따라 ΔE* 의 변화 값을 나타낸 그래프임
- 산성 분위기에서 나타나는 노란색의 PEI가 첨가되지 않은 PS 필름의 색차는 거의 변화가 없이 일정하게 나타났음
- 인디케이터 염료가 3mg 함유된 필름의 경우 PEI 80 μl 가 함유된 필름의 색차가 가장 크게 나타났으며, 색차의 변화는 40 μl, 100 μl, 60 μl, 20 μl 함유된 필름 순으로 나타났음
- PEI 40 μl 함량이 포함된 인디케이터 필름이 초기 2분 동안 색 변화가 가장 많이 일어났지만, 80 μl 함량의 필름이 시간에 따라 지속적인 색차를 나타내어 10분에서는 더 큰 색변화를 나타냈음
- 인디케이터 염료가 6mg 함유된 필름은 PEI 100 μl가 함유된 필름이 2분에서의 색 변화와 색변화 증가율이 가장 크게 나타났고 40 μl, 60 μl, 80 μl, 20 μl 순으로 색

차의 변화를 보였음

- 9mg 함유된 필름에서는 60 μ l 가 함유된 필름이 가장 색차가 크게 나타났다. 하지만 PEI 100 μ l 함유된 필름이 초기 2분에는 가장 큰 변화를 보이지만 이후 4분에서 10분까지 변화는 거의 나타나지 않았음
- BTB-/TBA+가 함유된 CO₂ 인디케이터 필름은 BTB-/TBA+ 양이 3 mg에서 9 mg으로 증가 할수록 전체적인 색차가 감소하는 경향을 나타냄
- 이는 인디케이터 염료로 사용된 브로모티몰 블루의 pH 지시 범위가 pH 6.0에서 pH 7.0이지만 PEI는 높은 pH를 가지고 있어 CO₂ 에 의해 브로모티몰 블루의 pH 지시 범위에서 지시가 어렵기 때문으로 판단
- BTB-/TBA+가 함유된 CO₂ 인디케이터 필름은 CO₂에 의해 푸른색필름이 노란색으로 변색함
- 이를 나타내는 Yellow-blue 의 값 Δb^* 라 하고, PEI양에 따라 CO₂ 접촉 전의 색과 10분간의 접촉 뒤의 색 변화 값과 ΔE^* 값을 비교하여 표에 나타내었음
- 표에서 볼 수 있듯이 ΔE^* 값이 클수록 Δb^* 의 값도 큰 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 BTB-/TBA+의 색 변화는 파란색에서 노란색으로 변하는 것을 알 수 있음

(a)		0	2	4	6	8	10	(b)		0	2	4	6	8	10	(c)		0	2	4	6	8	10
		(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)			(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)			(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)
L*	B3/P0	90.37	90.37	90.37	90.37	90.31	90.42	L*	B6/P0	89.71	89.61	89.72	89.72	89.72	89.73	L*	B9/P0	88.94	88.84	88.94	88.94	88.94	88.94
a*		-8.46	-8.45	-8.45	-8.46	-8.46	-8.45	a*		-10.49	-10.46	-10.49	-10.49	-10.49	-10.49	a*		-12.1	-12.05	-12.09	-12.09	-12.1	-12.1
b*		19.96	19.93	19.89	19.86	19.97	19.93	b*		30.13	30.13	30.09	30.08	30.1	30.08	b*		41.83	41.82	41.82	41.81	41.82	41.79
ΔE*		0	0.10440	0.07071	0.1	0.07280	0.05916	ΔE*		0	0.10440	0.04123	0.05099	0.03162	0.05385	ΔE*		0	0.01414	0.02236	0.02236	0.01	0.04
L*	B3/P1	88.71	88.75	88.63	88.75	88.75	88.75	L*	B6/P1	89.23	89.34	89.35	89.36	89.36	89.25	L*	B9/P1	87.04	87.1	87.13	87.15	87.17	87.07
a*		-2.14	-2.13	-2.11	-2.12	-2.13	-2.13	a*		-3.08	-3.09	-3.09	-3.09	-3.09	-3.08	a*		-7.66	-7.63	-7.62	-7.6	-7.59	-7.54
b*		-0.7	-0.54	-0.33	-0.38	-0.34	-0.31	b*		3.75	3.72	3.74	3.76	3.76	3.85	b*		14.95	15.13	15.22	15.28	15.33	15.42
ΔE*		0	0.16822	0.37973	0.32311	0.36235	0.39217	ΔE*		0	0.11445	0.12083	0.13076	0.13076	0.10198	ΔE*		0	0.19209	0.28740	0.35298	0.40767	0.48600
L*	B3/P2	87.41	87.43	87.56	87.58	87.6	87.6	L*	B6/P2	87.27	87.31	87.34	87.24	87.36	87.37	L*	B9/P2	88.35	88.38	88.39	88.29	88.4	88.41
a*		-1.93	-1.83	-1.91	-1.94	-1.95	-1.96	a*		-2.04	-2.05	-2.06	-2.05	-2.07	-2.07	a*		-1.87	-1.88	-1.89	-1.88	-1.9	-1.9
b*		-4.16	-3.66	-3.56	-3.44	-3.37	-3.31	b*		-1.71	-1.57	-1.48	-1.35	-1.35	-1.31	b*		1.09	1.21	1.25	1.34	1.32	1.33
ΔE*		0	0.51029	0.61878	0.73986	0.81277	0.87149	ΔE*		0	0.14594	0.24124	0.36138	0.37229	0.41340	ΔE*		0	0.12409	0.16613	0.25729	0.23727	0.24919
L*	B3/P3	88.67	88.72	88.75	88.76	88.69	88.8	L*	B6/P3	88.87	88.78	89.9	89.2	89.22	89.12	L*	B9/P3	84.8	84.75	84.89	84.92	84.93	84.95
a*		-1.51	-1.5	-1.51	-1.53	-1.55	-1.57	a*		-1.21	-1.2	-1.2	-1.22	-1.21	-1.21	a*		-2.59	-2.59	-2.63	-2.64	-2.67	-2.68
b*		-3.11	-3.01	-2.89	-2.8	-2.62	-2.65	b*		-1.46	-1.37	-1.42	-1.39	-1.37	-1.37	b*		-1.62	-1.39	-1.28	-1.17	-1.06	-0.96
ΔE*		0	0.11225	0.23409	0.32341	0.49203	0.48176	ΔE*		0	0.12767	1.03082	0.33749	0.36138	0.26570	ΔE*		0	0.23537	0.35397	0.46840	0.58043	0.68278
L*	B3/P4	88.52	88.71	88.8	88.86	88.9	88.79	L*	B6/P4	89.04	89.17	89.19	89.2	89.22	89.12	L*	B9/P4	87.44	87.57	87.58	87.59	87.61	87.49
a*		-2.36	-2.31	-2.25	-2.23	-2.22	-2.21	a*		-1.54	-1.53	-1.53	-1.52	-1.51	-1.51	a*		-1.62	-1.63	-1.63	-1.64	-1.64	-1.65
b*		-3.5	-3.26	-3.07	-2.9	-2.78	-2.61	b*		-0.46	-0.49	-0.44	-0.4	-0.36	-0.28	b*		-1.18	-1.12	-1.08	-1.03	-0.99	-0.85
ΔE*		0	0.31016	0.52478	0.70178	0.82607	0.94207	ΔE*		0	0.13379	0.15165	0.17204	0.20808	0.19924	ΔE*		0	0.14352	0.17233	0.21307	0.25573	0.33511
L*	B3/P5	88.95	89.05	89.12	89.07	89.22	89.24	L*	B6/P5	87.51	87.63	87.7	87.64	87.78	87.81	L*	B9/P5	89.6	89.27	89.26	89.28	89.19	89.3
a*		-2.16	-2.1	-2.05	-1.97	-1.96	-1.94	a*		-3.1	-3.05	-3	-2.99	-2.97	-2.96	a*		-1.22	-1.48	-1.49	-1.48	-1.47	-1.47
b*		-2.59	-2.57	-2.5	-2.23	-2.21	-2.16	b*		-2.3	-2.08	-1.92	-1.69	-1.68	-1.6	b*		2.09	1.91	1.92	1.95	2.03	2
ΔE*		0	0.1832	0.22158	0.42438	0.50724	0.56338	ΔE*		0	0.25553	0.43846	0.63332	0.68682	0.77433	ΔE*		0	0.45705	0.46826	0.43543	0.48394	0.40074

표. (a)BTB⁻/TBA⁺ 3 mg, (b)BTB⁻/TBA⁺ 6 mg, (c)BTB⁻/TBA⁺ 9 mg 샘플의 PEI 양과 CO₂ 투입 시간에 따른 L*, a*, b*, ΔE* 값

변화량	BTB ⁻ /TBA ⁺ 3 mg		BTB ⁻ /TBA ⁺ 6 mg		BTB ⁻ /TBA ⁺ 9 mg	
	Δb^* (10 min)	ΔE^*	Δb^* (10 min)	ΔE^*	Δb^* (10 min)	ΔE^*
↑	80 μl (0.89)	80 μl	100 μl (0.7)	100 μl	60 μl (0.66)	60 μl
	40 μl (0.85)	40 μl	40 μl (0.4)	40 μl	20 μl (0.47)	20 μl
	60 μl (0.46)	100 μl	80 μl (0.18)	80 μl	80 μl (0.33)	100 μl
	100 μl (0.43)	60 μl	20 μl (0.1)	20 μl	40 μl (0.24)	80 μl
	20 μl (0.39)	20 μl	60 μl (0.09)	60 μl	100 μl (0.09)	40 μl

표. BTB⁻/TBA⁺ 인디케이터 필름의 Δb^* 변화 값과 ΔE^* 값의 변화량 비교

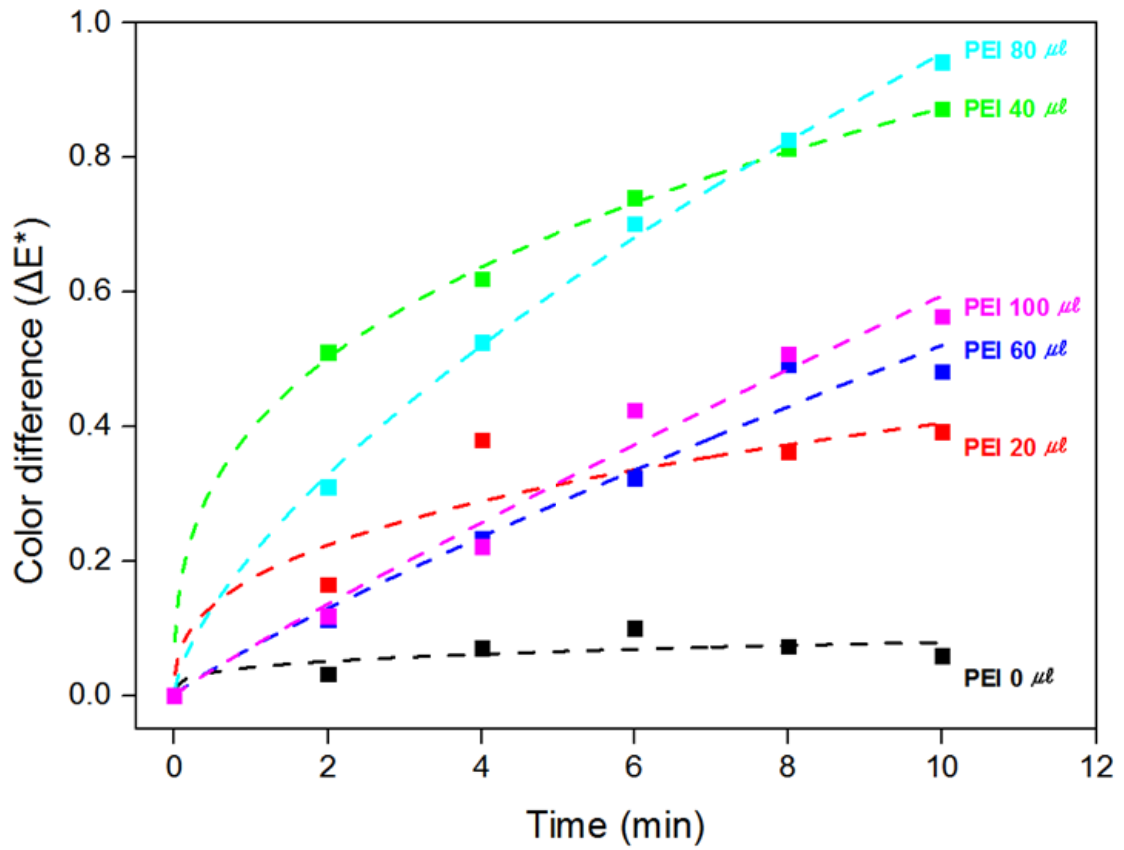


그림. $\text{BTB}^-/\text{TBA}^+$ 3 mg 샘플의 PEI 양과 CO_2 투입 시간에 따른 ΔE^* (색차) 값 변화 그래프

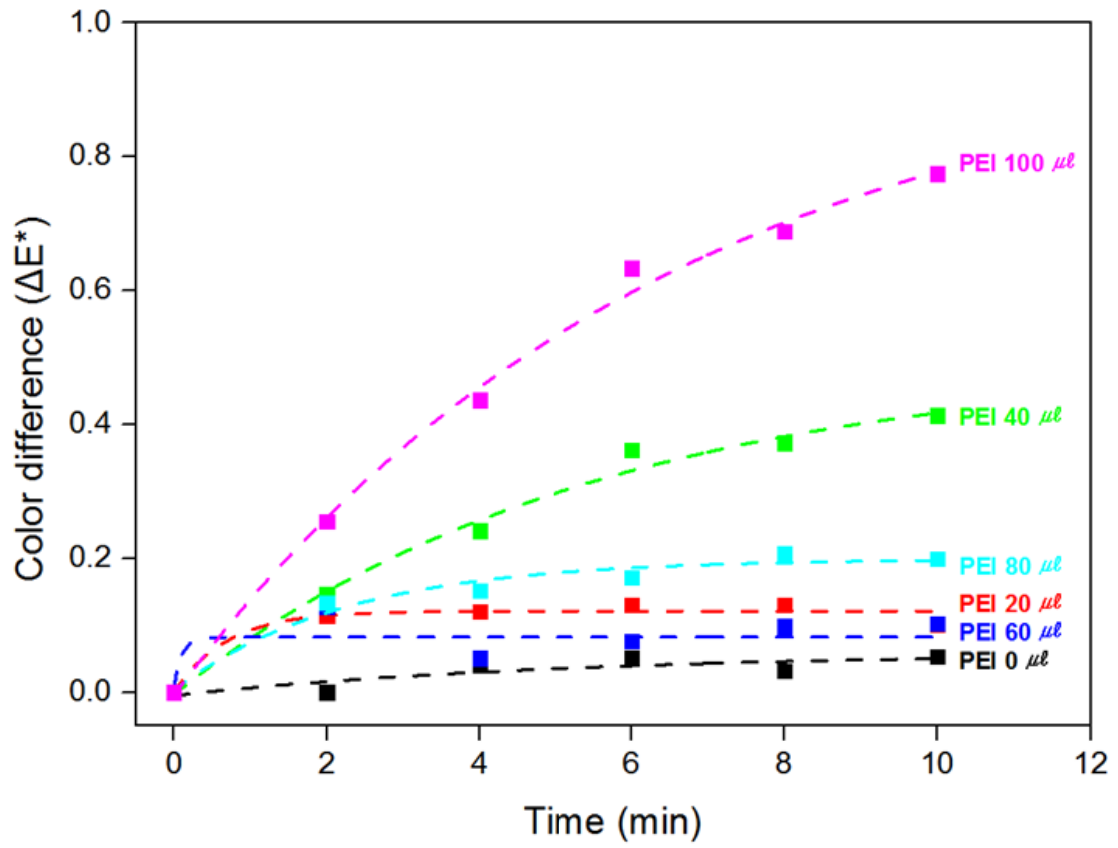


그림. BTB⁻/TBA⁺ 6 mg 샘플의 PEI 양과 CO₂ 투입 시간에 따른 ΔE^* (색차) 값 변화 그래프

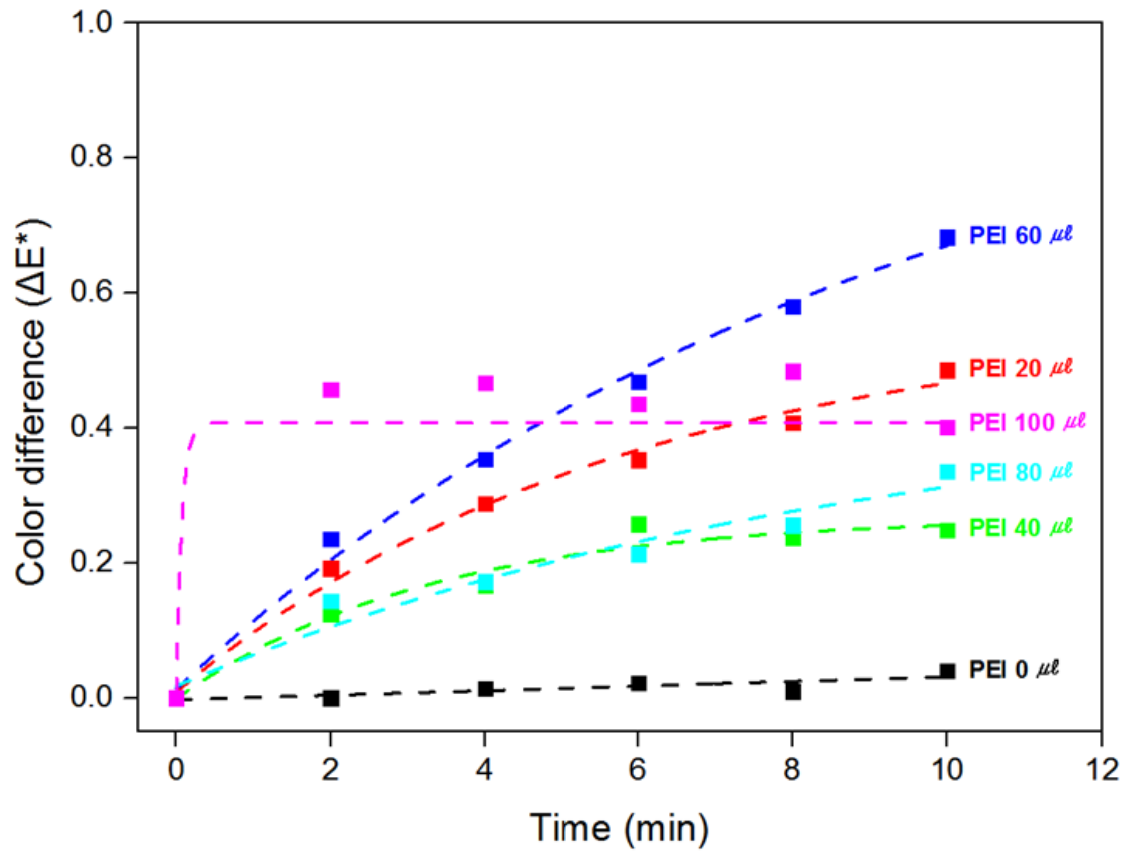


그림. $\text{BTB}^-/\text{TBA}^+$ 9 mg 샘플의 PEI 양과 CO_2 투입 시간에 따른 ΔE^* (색차) 값 변화 그래프

나. CR-/TOA+ 인디케이터 필름의 색변화 특성

- CR-/TOA+ ion-piar 만 함유된 폴리스티렌 필름의 색은 브로모티몰 블루와 같은 술폰프탈레인계 염료이므로 크레졸 레드 분자 내의 술폰기에 의해 육안 상 노란색 계열을 나타냄
- CR-/TOA+와 더불어 PEI를 함유하고 있는 필름의 색은 PEI분자에 존재하는 많은 아민기의 영향으로 염기성 상태의 색인 적자색 계열의 색을 가지며 적자색을 띠는 이유는 크레졸레드가 2색성을 가지기 때문에 적색과 보라색의 2가지 색이 함께 존재하여 적자색을 나타냄
- 표에는 CR-/TOA+와 PEI가 함유된 필름의 CO₂ 투입 시간에 따라 분광광도계를 이용하여 측정한 L*, a*, b* 값과 이 값들을 이용하여 CO₂ 투입 전의 색과 2분, 4분, 6분, 8분, 10분 후의 ΔE* (색차)를 계산하여 나타냄
- 계산식은 본 문의 4장 3절의 계산식과 동일하게 계산
- 그림은 CR-/TOA+ 함량을 3 mg, 6 mg, 9 mg 에 따라 PEI양을 달리하여 CO₂ 투입 시간에 따라 ΔE* 의 변화 값을 나타낸 그래프임
- 산성 분위기에서 나타나는 노란색의 PEI가 첨가되지 않은 PS 필름의 색차는 거의 변화가 없이 일정하게 나타났음
- 인디케이터 염료가 3mg 함유된 필름의 경우 PEI 100 μl 가 함유된 필름의 색차가 가장 크게 나타났으며, 색차의 변화는 60 μl, 80 μl, 40 μl, 20 μl 함유된 필름 순으로 나타났음
- 인디케이터 염료가 6mg 함유된 필름은 PEI 100 μl가 함유된 필름이 색변화 증가율이 가장 크게 나타났고 80 μl, 60 μl, 40 μl, 20 μl 순으로 색차의 변화를 보였음
- 9mg 함유된 필름에서는 80 μl 가 함유된 필름이 가장 색차가 크게 나타났으며, 100 μl, 60 μl, 40 μl, 20 μl 순으로 색차가 나타났음
- CR-/TOA+의 함량이 6 mg일 때 CO₂ 투입시간에 비례하여 PEI양에 따른 색차 변화의 경향성이 뛰어나게 나타난 것으로 미루어 볼 때 CO₂ 인디케이터 필름으로서 가장 적합한 염료의 양이라고 판단됨
- 또한 CR-/TOA+ 의 양이 3 mg에서 9 mg으로 증가 할수록 전체적인 색차가 증가하는데, 이는 BTB-/TBA+ 함유된 CO₂ 인디케이터 필름과 반대의 경향을 가짐
- 이러한 이유로는 크레졸 레드의 pH 지시 범위가 pH 7.2에서 pH 8.8이기 때문에 PEI를 첨가하여 pH를 증가시켰을 때 충분히 CO₂ 에 의한 필름 내의 pH 변화에 감응할 수 있기 때문으로 판단됨
- CR-/TOA+가 함유된 CO₂ 인디케이터 필름은 CO₂에 의해 적색필름이 노란색으로 변색함
- 이를 나타내는 Red-Green 의 값 Δa*라 하고, PEI양에 따라 CO₂ 접촉 전의 색과 10분간의 접촉 뒤의 색 변화 값과 ΔE* 값을 비교하여 표에 나타내었음

- 표에서 볼 수 있듯이 Δa^* 값이 클수록 ΔE^* 값도 큰 것을 확인할 수 있음
- 이를 통해 CR-/TOA+ 필름의 색변화는 빨간색에서 CO2 접촉시간에 따라 빨간색이 사라진다는 것을 알 수 있음

(a)		0	2	4	6	8	10	(b)		0	2	4	6	8	10	(c)		0	2	4	6	8	10
		(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)			(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)			(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)
C3/P0		L* 89	89.12	89.12	89.12	89.12	89.02	L*		87.85	87.86	87.86	87.86	87.83	87.84	L*		85.93	85.92	85.92	85.92	85.89	85.98
		a* -8.45	-8.49	-8.48	-8.5	-8.49	-8.46	a*		-9.06	-9.06	-9.06	-9.07	-9.03	-9.07	a*		-9.55	-9.56	-9.56	-9.56	-9.56	-9.59
		b* 26.35	23.31	26.39	26.31	26.29	26.35	b*		35.09	35.08	35.07	35.07	35.08	35.05	b*		58.64	58.6	58.55	58.56	58.53	58.56
		ΔE*	0	0	0.13	0.14	0.02236	ΔE*		0	0	0.02236	0.01414	0.03741	0.04242	ΔE*		0	0	0.09110	0.08124	0.11747	0.10247
C3/P1		L* 86.81	87.09	87.16	87.2	87.13	87.26	L*		83.37	83.85	83.99	83.98	84.09	84.16	L*		83.48	84.22	84.46	84.56	84.65	84.73
		a* -4.34	-4.54	-4.57	-4.58	-4.57	-4.6	a*		-6.51	-6.84	-6.9	-6.93	-6.97	-7.01	a*		-5.46	-6.03	-6.1	-6.13	-6.17	-6.2
		b* 13.75	14.28	14.4	14.47	14.56	14.57	b*		29.37	30.27	30.54	30.73	30.92	31.03	b*		24.35	26.76	27	27.19	27.36	27.53
		ΔE*	0	0.63190	0.77324	0.85328	0.97082	ΔE*		0	1.07205	1.38036	1.54858	1.76968	1.90517	ΔE*		0	2.58468	2.89698	3.11141	3.30652	3.48606
C3/P2		L* 87.47	87.8	87.94	87.91	88.08	88.13	L*		83.97	84.55	84.81	84.92	85.01	85.08	L*		78.82	80.29	80.66	80.86	81.02	81.06
		a* -3.44	-3.63	-3.7	-3.71	-3.76	-3.78	a*		-5.7	-6.11	-6.22	-6.27	-6.32	-6.36	a*		-4.73	-5.6	-5.77	-5.86	-5.92	-5.99
		b* 10.36	11.1	11.4	11.61	11.71	11.8	b*		24.19	25.55	25.85	26.05	26.21	26.38	b*		31.72	34.42	35.1	35.47	35.77	35.99
		ΔE*	0	0.83222	1.17051	1.35240	1.62012	ΔE*		0	1.53430	1.93173	2.16494	2.35508	2.5424	ΔE*		0	3.19496	3.98642	4.41599	4.76010	4.98378
C3/P3		L* 85.26	86.39	86.64	86.88	86.97	87.04	L*		79.69	81.54	82.27	82.64	82.9	82.96	L*		78.7	80.97	81.42	81.54	81.81	81.97
		a* -3.52	-4.11	-4.27	-4.36	-4.39	-4.43	a*		-5.19	-6.17	-6.45	-6.59	-6.68	-6.73	a*		-3.69	-4.99	-5.24	-5.37	-5.5	-5.59
		b* 11.69	14.27	15.11	15.38	15.55	15.7	b*		27.77	31.4	32.88	33.6	34.08	34.43	b*		27.87	32.42	33.27	33.7	34.04	34.36
		ΔE*	0	2.87774	3.76341	4.11656	4.48069	ΔE*		0	4.19044	5.86140	6.68217	7.23466	7.57760	ΔE*		0	5.24637	6.24186	6.68902	7.14262	7.51152
C3/P4		L* 85.84	86.75	87.18	87.29	87.37	87.43	L*		80.63	82.68	83.35	83.58	83.64	83.86	L*		72.58	76.69	77.49	77.93	78.21	78.44
		a* -3.44	-3.99	-4.18	-4.23	-4.27	-4.31	a*		-4.86	-5.77	-6.05	-6.16	-6.22	-6.32	a*		-1.13	-3.62	-4.08	-4.32	-4.49	-4.62
		b* 11.09	13.47	14.14	14.36	14.54	14.67	b*		23.77	28.09	29.47	29.93	30.24	30.47	b*		28.51	36.84	38.55	39.24	39.79	40.23
		ΔE*	0	2.60672	3.41258	3.86423	4.01265	ΔE*		0	4.90887	6.46687	6.99271	7.30442	7.62092	ΔE*		0	9.61670	11.5590	12.4069	13.0470	13.5601
C3/P5		L* 85.19	86.68	87.22	87.42	87.53	87.5	L*		79.53	81.66	82.71	83.1	83.47	83.65	L*		77.65	80.27	80.77	80.96	81.16	81.23
		a* -2.08	-2.9	-3.18	-3.3	-3.34	-3.35	a*		-3.73	-5	-5.48	-5.66	-5.81	-5.91	a*		-2.94	-4.66	-4.95	-5.08	-5.19	-5.28
		b* 5.33	8.56	9.79	10.25	10.47	10.65	b*		19.52	24.2	26.43	27.49	28.02	28.39	b*		24.45	29.67	30.65	31.05	31.41	31.74
		ΔE*	0	3.65039	5.02220	5.53784	5.93728	ΔE*		0	5.29643	7.80631	8.94375	9.59687	10.0201	ΔE*		0	6.08861	7.22596	7.66737	8.11321	8.45198

표. (a)CR⁻/TOA⁺ 3 mg, (b)CR⁻/TOA⁺ 6 mg, (c)CR⁻/TOA⁺ 9 mg 샘플의 PEI 양과 CO₂ 투입 시간에 따른 L*, a*, b*, ΔE* 값

변화량	CR ⁻ /TOA ⁺ 3 mg		CR ⁻ /TOA ⁺ 6 mg		CR ⁻ /TOA ⁺ 9 mg	
	Δa^* (10 min)	ΔE^*	Δa^* (10 min)	ΔE^*	Δa^* (10 min)	ΔE^*
↑	100 μ l (1.27)	100 μ l	100 μ l (2.18)	100 μ l	80 μ l (3.49)	80 μ l
	60 μ l (0.91)	60 μ l	80 μ l (1.66)	80 μ l	100 μ l (2.34)	100 μ l
	80 μ l (0.87)	80 μ l	60 μ l (1.54)	60 μ l	60 μ l (1.9)	60 μ l
	40 μ l (0.34)	40 μ l	40 μ l (0.66)	40 μ l	40 μ l (1.26)	40 μ l
	20 μ l (0.26)	20 μ l	20 μ l (0.5)	20 μ l	20 μ l (0.74)	20 μ l

표. CR⁻/TOA⁺ 인디케이터 필름의 Δb^* 변화 값과 UV-Vis 흡광도 변화량 비교

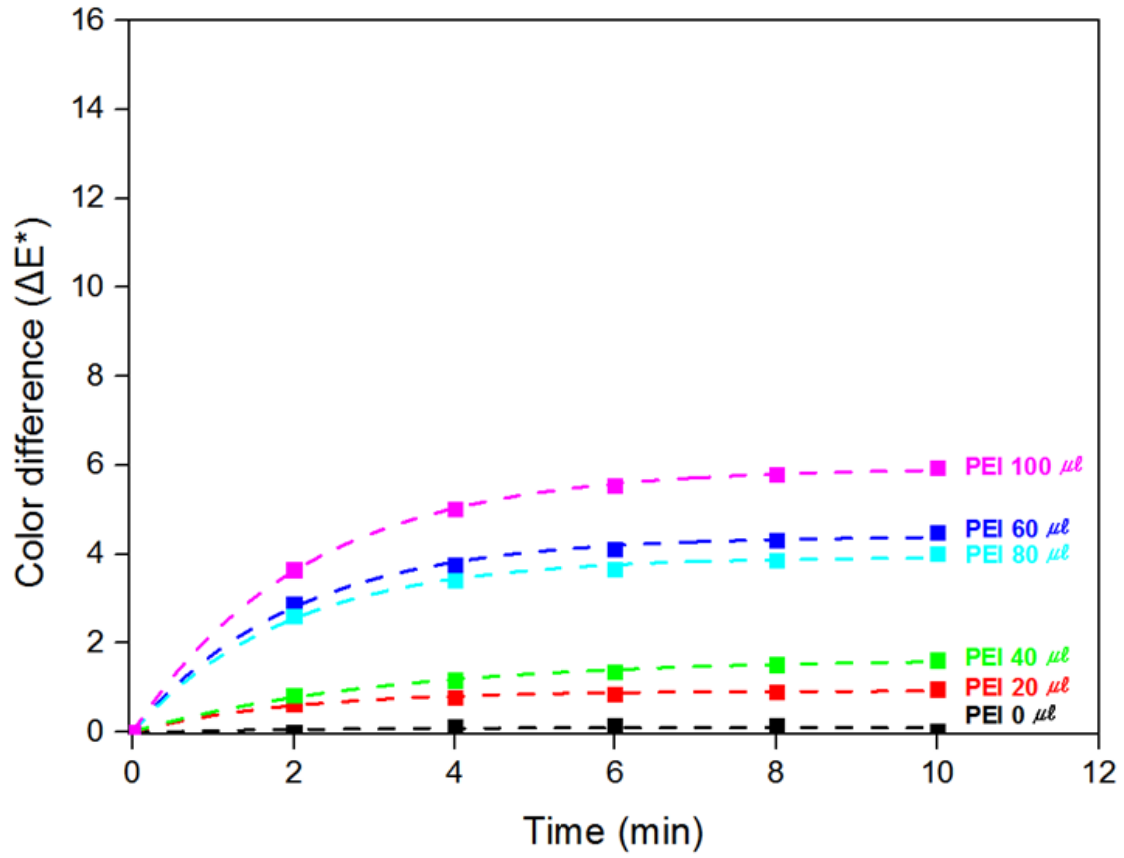


그림. CR⁻/TOA⁺ 3 mg 샘플의 PEI 양과 CO₂ 투입 시간에 따른 ΔE^* (색차) 값 변화 그래프

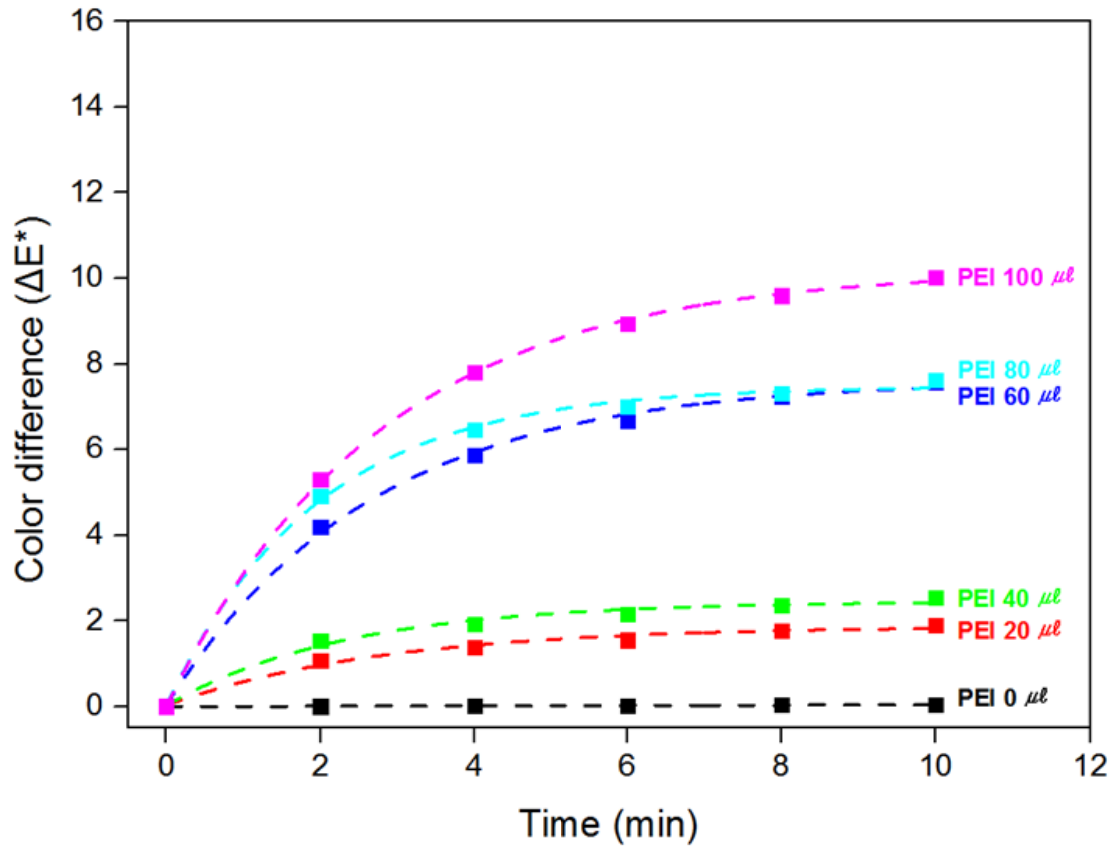


그림. CR⁻/TOA⁺ 6 mg 샘플의 PEI 양과 CO₂ 투입 시간에 따른 ΔE^* (색차) 값 변화 그래프

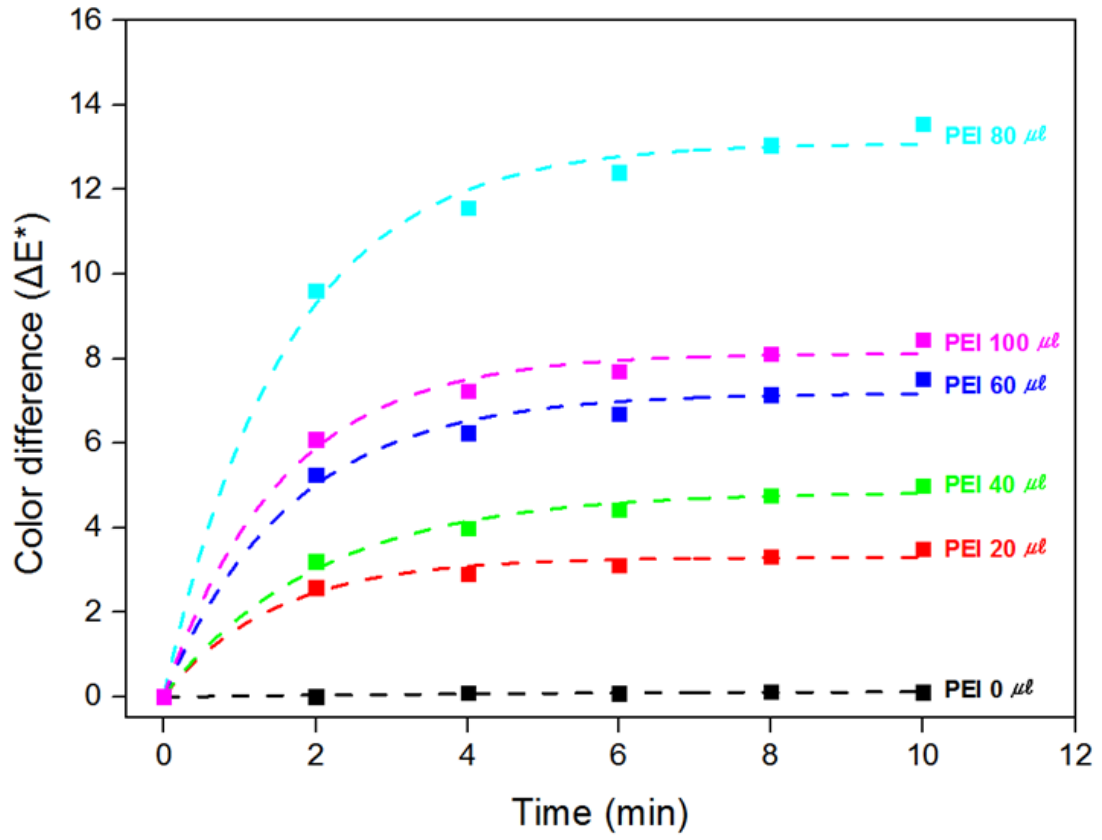


그림. CR⁻/TOA⁺ 9 mg 샘플의 PEI 양과 CO₂ 투입 시간에 따른 ΔE^* (색차) 값 변화 그래프

iv. 모폴로지 분석

- 본 연구에서 사용된 폴리에틸렌이민 (Hydrophilic polymer)과 폴리스티렌 (lipophilic polymer)은 상 분리 (Phase separation)가 필연적으로 발생하게 되는데 이를 확인하기 위해 염료와 상 변이촉매를 이용하여 ion-pair를 형성시킨 물질을 함유한 PS/PEI CO₂ 인디케이터 필름을 액체질소로 깨뜨려 단면의 morphology를 분석하였음
- SEM 사진을 위한 필름은 Dye의 양을 일정하게 하고 PEI양에 따라 상 분리의 형태를 확인하기 위하여 표에 명시된 샘플명에 따라 B9/P0, B9/P2, B9/P4, B9/P6, B9/P8, B9/P10의 BTB-/TBA+ ion-pair 염료가 함유된 샘플 6개와 C9/P0, C9/P2, C9/P4, C9/P6, C9/P8, C9/P10의 CR-/TOA+ ion-pair 염료가 함유된 6개의 샘플의 형태를 확인하였음
- BTB-/TBA+, CR-/TOA+ ion-pair 염료만 함유된 PS 필름 그림의 단면은 PEI가 첨가된 필름의 단면에 비해 깨끗한 형태를 보이는데 이를 통해 상 분리가 전혀 일어나지 않았다는 것으로 판단됨
- 하지만 PEI가 첨가된 PS/PEI 필름의 경우 기공의 생성과 더불어 세포 구조 (Cellular structure)가 형성되어 표면이 거칠어진 것을 확인 할 수 있음
- 이는 PS와 PEI가 혼합된 용액이 얇은 박막으로 필름을 형성하면서 휘발성이 강한 유기용매인 클로로포름을 사용하였기 때문에 클로로포름이 휘발하면서 각각의 폴리머가 필름을 형성하는 시간의 차이에 의해 생성되었다고 판단됨
- PEI 함량이 증가할수록 그림의 (b), (c), (d), (e), (f) 와 그림의 (b), (c), (d), (e), (f) 와 같이 기공의 수가 증가하며 세포 구조 (Cellular structure)가 더 많이 확인되어 짐
- 이를 통해 PEI의 증가에 따라 상 분리의 영향이 증가하여 PS 필름이 더 거칠어지고 기공과 같은 형태를 많이 나타내는 것으로 판단됨
- CO₂ 인디케이터 필름에서 PS 대비 PEI의 함량의 증가로 인해 발생하는 필름 내부의 기공의 증가와 구조의 변화에 의해 CO₂ 가 필름 내부를 통과하거나 존재할 가능성이 더욱 쉬워져 CO₂ 에 대한 인디케이터 필름의 민감도에 영향을 줄 것으로 판단

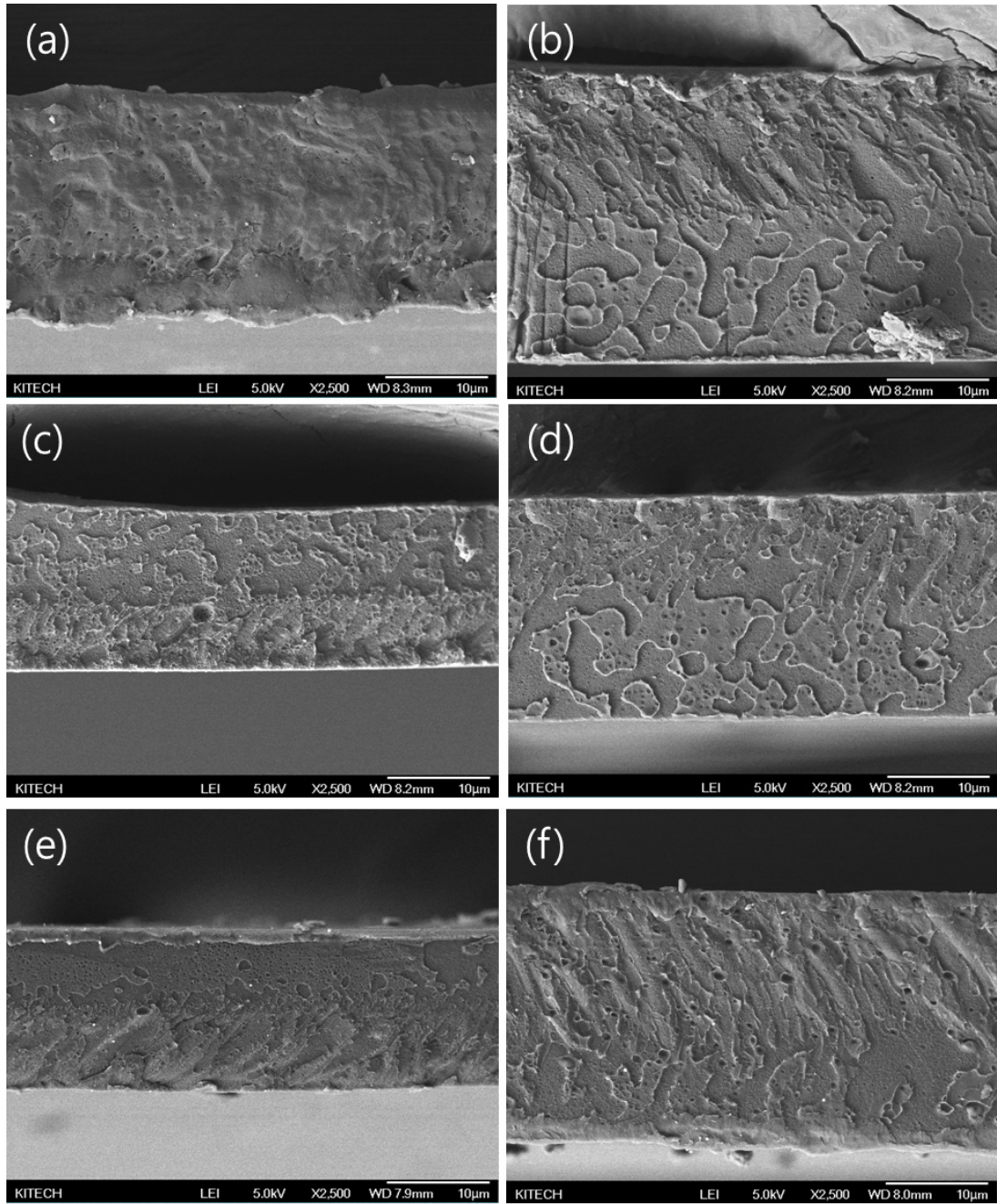


그림. (a) B9/P0, (b) B9/P2, (c) B9/P4, (d) B/P6,
 (e) B9/P8, (f) B9/P10의 FE-SEM 사진

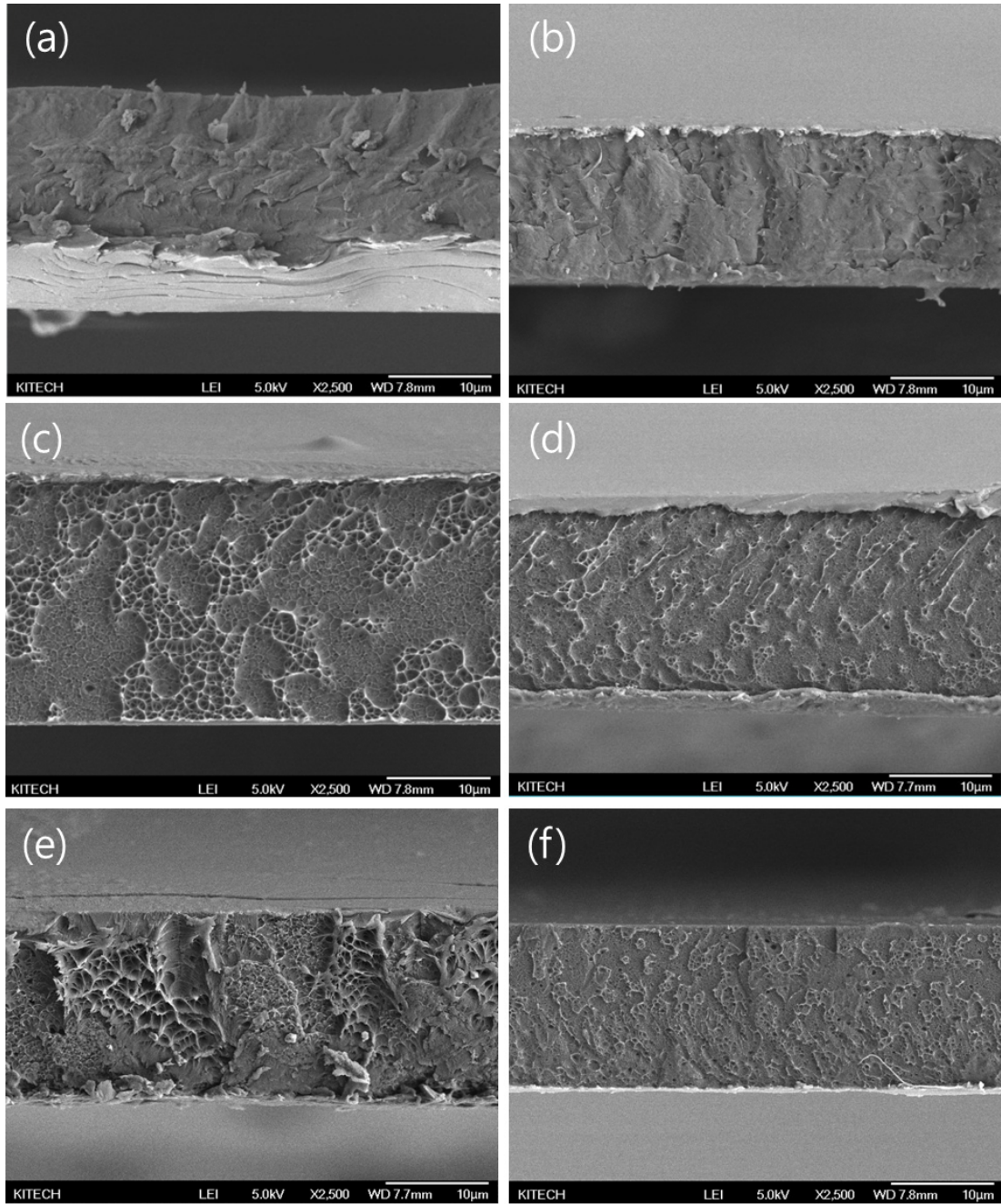


그림. (a) C9/P0, (b) C9/P2, (c) C9/P4, (d) C9/P6,
 (e) C9/P8, (f) C9/P10의 FE-SEM 사진

v. 열안정성 분석

- CO₂ 인디케이터 필름의 PEI양에 따른 열분해 특성을 알아보기 위해 열 중량 분석 (TGA)을 통하여 UV-vis 분석을 통해 가장 CO₂ 에 따라 가장 흡광도 변화를 보인 Cresol red와 Tetraoctylammonium의 ion-pair 물질이 함유된 CO₂ 인디케이터 필름의 PEI함량 별 온도에 따른 질량 감소 변화를 알아보았으며 그림에 TGA 그래프를 나타내었음
- 그림의 그래프에서 PEI가 첨가되지 않은 C9/P0 그래프를 보면 100℃ 부근에서 약간의 질량감소가 있는데 이는 수분에 의한 것으로 판단되며 140℃부터 질량감소가 천천히 일어나다가 250℃에서 PS의 열분해가 시작되어 500℃ 부근에서 PS필름의 열분해가 끝나는 것을 알 수 있음
- 그림의 그래프가 대체적으로 완만한 곡선을 나타내는 이유는 PEI 함량이 적고, 보통 분자량 25K PEI의 질량 감소가 120℃ 근처에서 시작하여 300℃면 열분해가 완료되며, PS의 열분해 온도는 250℃ 부근에서 일어나 500℃에서 완료되기 때문에 PEI와 PS의 열분해 온도가 겹쳐 완만한 곡선을 나타낸 것으로 판단됨
- 그래프의 질량감소를 좀 더 자세히 살펴보기 위해 아래쪽 그래프에서 보듯이 PEI와 PS의 열분해 온도인 100℃ ~ 400℃ 온도 범위를 확대하여 그림의 아래쪽 그래프에 나타냄
- 확대한 그래프에서 확인할 수 있듯이 100℃ 근처에서 약간의 질량 감소가 시작되는데 이는 수분에 의한 것이라고 여겨짐
- 120℃ 부근에서 PEI가 함유된 필름의 질량 감소가 증가하는 것을 그래프에서 확인할 수 있으며, 이는 PEI 함량이 100 μl로 가장 많은 C9/P10부터 80 μl(C9/P8), 60 μl(C9/P6), 40 μl(C9/P4), 20 μl(C9/P2)의 샘플 순으로 질량의 감소량이 증가하는 것으로 판단됨
- 이 후 300℃ 까지 PEI의 질량감소가 일어나면서 250℃ 부근에서는 PS의 질량감소가 일어나기 시작하기 때문에 PEI의 열분해 질량 감소를 그래프를 통해서 확인이 불가능
- PEI의 열분해가 완전하게 완료된 온도를 확인할 수 없지만 Phase transfer catalyst와 염료의 ion-pair가 포함된 CO₂ 인디케이터 필름의 열적 안정성을 고려할 때 PEI의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 감소하는 것으로 판단

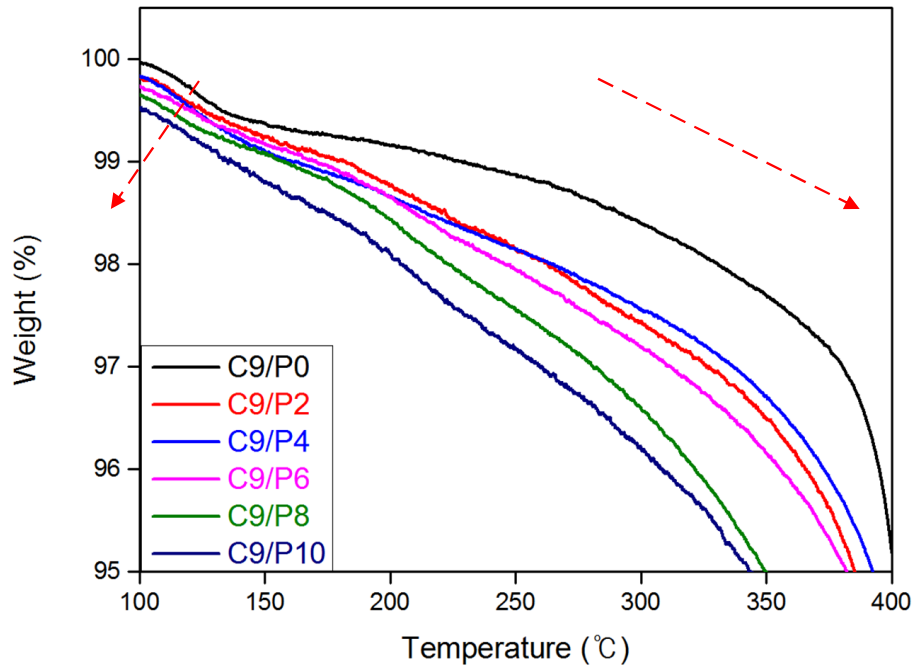
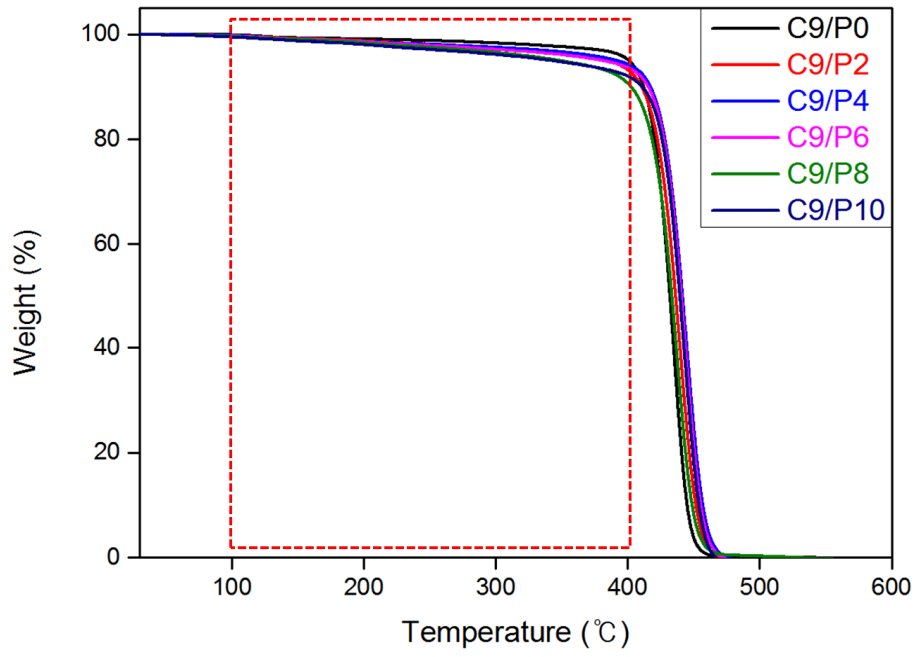


그림. C9/P0, C9/P2, C9/P4, C9/P6, C9/P8, C9/P10의 TGA 그래프

- 1차년도 개발된 CO₂ indicator 물질을 바탕으로 PS 대신 PSMA를 사용한 물질 개발
 - PSMA를 이용하여 PEI와 화학적 반응을 통해 무용출 물질 개발

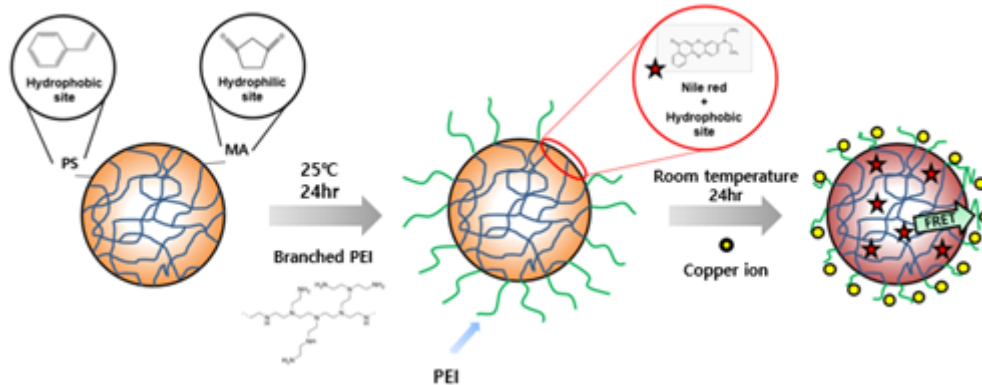


그림. PSMA/PEI core-shell particle의 형성을 위한 모식도

○ Step 1 : PSMA particle

- 실험 전 monomer인 styrene내의 산소를 제거해 주기 위해 30분간 N₂가스를 이용하여 deoxygenation을 진행
- 이 후, N₂로 purging된 250ml three-neck reaction flask 에 D.I water 투입 후 maleica anhydride (MA)를 70°C에서 용해시킴
- Monomer인 styrene를 추가 후 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 넣고 70°C에서 24시간 300rpm으로 교반하면 hydrophobic site인 PS와 hydrophilic site인 MA를 가지는 PSMA particle를 제조 가능

○ Step 2 : PEI-PSMA core shell

- 제조된 PSMA particle의 hydrophilic site에 esterfication reaction을 통해 Mw가 10,000인 branched type의 polyethyleneimine (PEI)를 반응
- core shell형태로 particle을 제조하기 위한 실험을 진행
- 방법으로는 round - bottomed flask에 40ml의 D.I water를 투입하고 일정량의 PEI를 녹인 후, D.I water 10ml에 분산된 PSMA particle을 dropwise
- 이 후, 상온에서 12시간 동안 300rpm으로 교반 실시
- PEI-PSMA core shell particle 제조

○ Step 3 : Doping of fluorescence dye

- PEI-PSMA core shell article의 hydrophobic site에 fluorescence dye인 nile red를 침착시켜 Cu²⁺ ion을 detecting할 수 있는 fluorescence sensor를 제조
- 25 ml flask를 은박지로 감싸 빛이 새지 않는 조건으로 만들어 주고, D.I water 5

- ml 에 PEI-PSMA core shell particle을 분산시켜 주입
- 그 후, dichloromethane에 Nile Red가 5×10^{-3} M로 녹아있는 solution을 0.4 ml 투입하여 상온에서 24시간동안 300rpm으로 교반
 - 이 후 dichloromethane을 제거하면 분말형태로 fluorescence dye가 침착된 PEI-PSMA core shell particle을 얻음

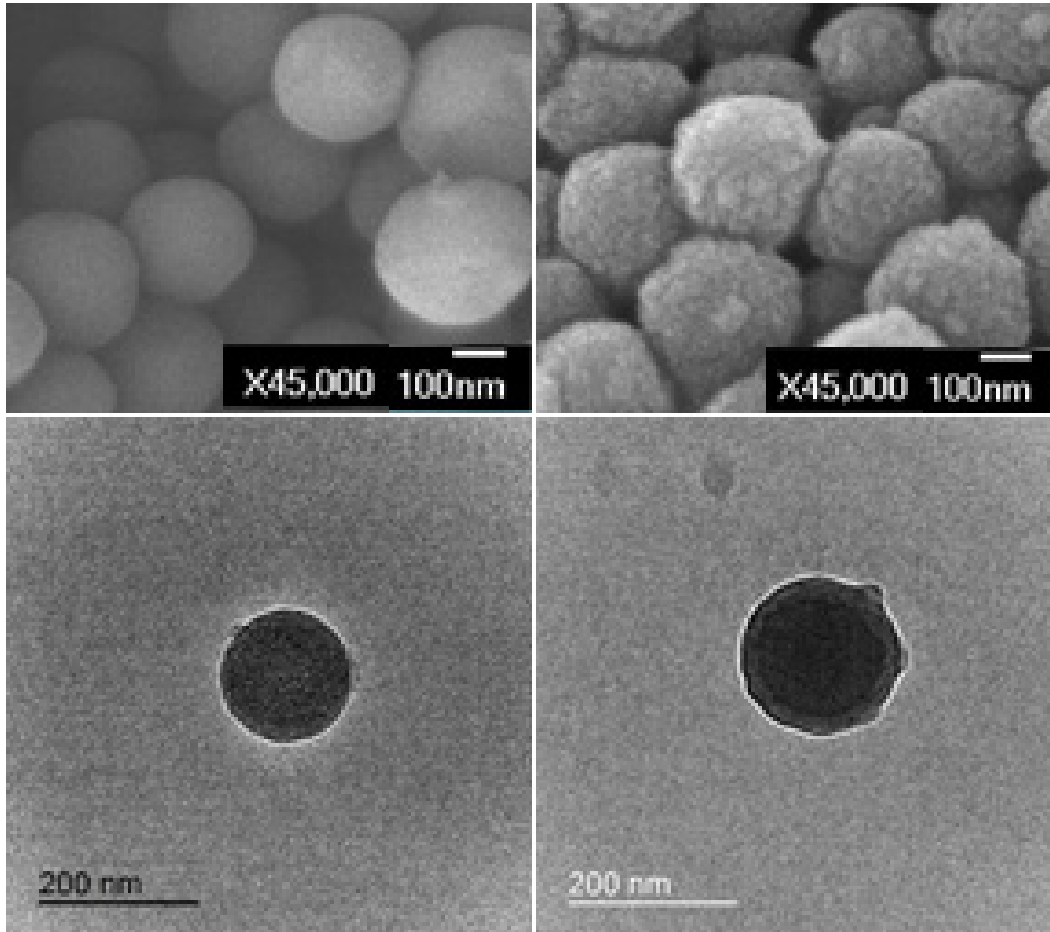


그림. PSMA 및 PSMA-PEI의 FE-SEM 사진

- 그림은 제조된 PSMA와 PEI-PSMA core shell particle의 morphology의 변화를 확인하기 위해 FE-SEM 및 TEM 분석한 자료임
- 그림 (좌)는 PSMA의 SEM 및 TEM의 image로 PEI가 부가되기 전에 particle surface가 smooth한 것을 확인
- 그림 (우)는 PEI-PSMA core shell의 SEM 및 TEM의 image로 PSMA에 PEI가 hydrophilic site에 esterification reaction을 통해 core shell형태로 제조된 particle로 (좌)의 PSMA image와 달리 surface가 rough하게 바뀐 것을 확인
- 또한, TEM분석 결과 shell과 core의 구분이 명확히 구분되어 지는 것을 확인할 수 있으며, SEM의 분석과 마찬가지로 rough한 부분이 TEM의 image에서도 shell 부분이 rough함을 확인

- 이는 PSMA에 hydrophilic site에 PEI가 esterification reaction을 통해 core shell형태로 제조될 때, morphology가 달라진다고 판단되며 surface가 거칠게 바뀔에 따라 PEI-PSMA core shell particle이 잘 생성되어 졌다고 판단

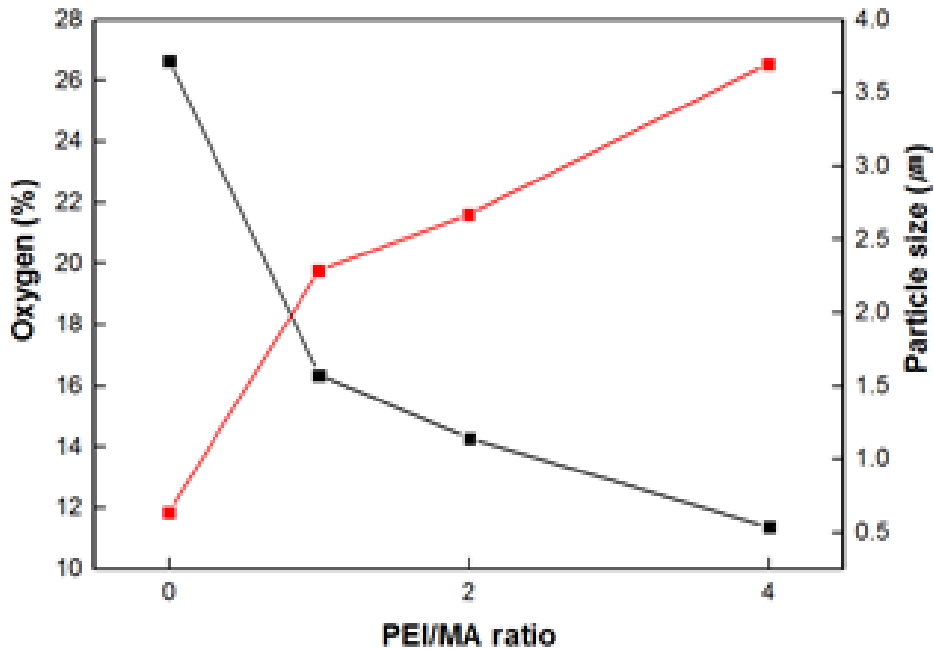


그림. MA 대비 PEI 조성 변화에 따른 MA의 산소 조성 및 입경 변화

- 그림은 PEI-PSMA core shell particle에 대해 추가된 PEI의 양이 증가함에 따라 oxygen의 ratio와 particle size가 변화 관찰
- 그림 중 black line은 PEI/MA ratio와 oxygen (%)의 상관관계를 나타내며 PEI의 양이 증가할수록 oxygen ratio가 감소하는 것을 확인
- 각각의 PSMA, PEI-PSMA-1, PEI-PSMA-2, 및 PEI-PSMA-3sample별로 oxygen ratio는 PSMA (26.65%), PEI-PSMA-1 (16.37%), PEI-PSMA-2 (14.29%), PEI-PSMA-3 (11.38%)로 확인되었으며 PEI의 양이 증가할수록 oxygen ratio가 감소하는 것을 확인
- 그림 중 red line은 PEI/MA ratio와 particle size(μm)의 상관관계를 나타내며 PEI의 양이 증가할수록 particle size가 증가하는 것을 확인
- 위의 결과로 미루어 볼 때, PEI의 양이 증가할수록 oxygen ratio가 감소하고 PEI-PSMA core shell particle의 shell 부분이 점진적으로 두꺼워져 particle size가 증가하는 것으로 판단

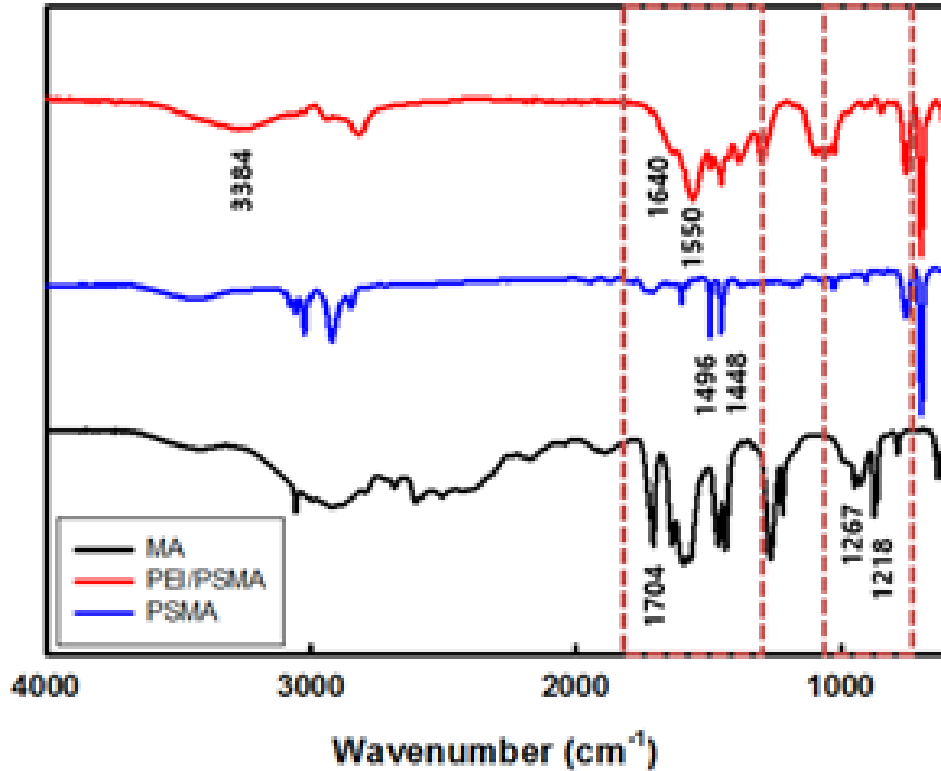


그림. MA, PSMA 및 PSMA-PEI의 FT-IR spectra

- MA와 PSMA 및 PEI-PSMA core shell에 대해 chemical reaction 여부를 판단하기 위해 Fourier transform infrared spectra (FT-IR)을 이용 분석 실시
- 그림 중 black line은 MA에 대한 FT-IR absorption peaks를 나타내며 carbonyl group의 1267과 1704 cm-1 peak를 확인
- 그림 중 blue line은 PSMA에 대한 FT-IR absorption peaks를 나타내며 carbonyl group의 1267과 1704 cm-1 peak가 감소되었음을 확인
- 그림 중 red line은 PEI-PSMA core shell에 대한 FT-IR absorption peaks를 나타내며 amide groups의 1640 cm-1 (amide I)과 1550 cm-1 (amide II)를 확인할 수 있으며, 이를 통해 aminolysis reaction이 진행되었음을 확인
- 새로 생긴 3384 cm-1의 peak는 PEI의 N-H stretch vibration임을 확인
- 위의 결과로 미루어 보아 PSMA의 중합은 성공적으로 이루어 졌으며, PEI-PSMA core shell particle에 대한 grafting 역시 성공적으로 이루어졌음을 판단

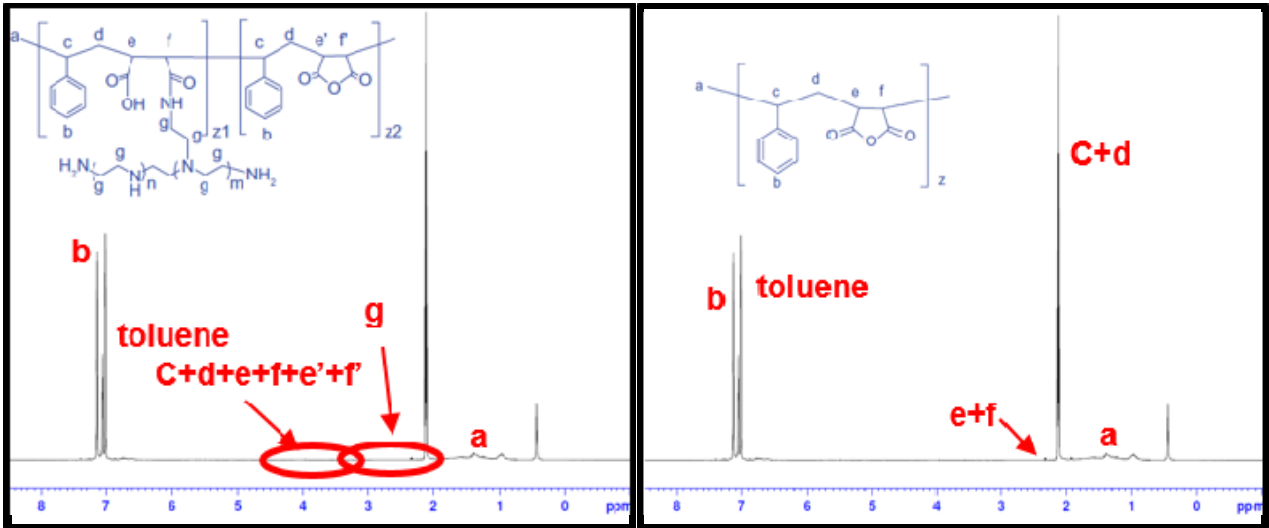


그림. PSMA-PEI 및 PSMA의 1H-NMR

- PSMA 및 PEI-PSMA core shell에 대해 chemical reaction 여부를 판단하기 위해 1H nuclear magnetic resonance (1H-NMR)을 이용하여 분석 실시
- 그림 (좌)는 toluene에 PSMA를 녹인 PSMA solution의 1H-NMR peak를 나타낸 자료로 1.8 - 3.6 ppm의 broad한 bimodal peak는 각각 methylene과 main chain의 tertiary carbon을 나타냄
- 또한 1.25 ppm에서 PSMA의 methyl group을 나타냄
- 그림 (우)는 toluene에 PEI-PSMA core shell을 녹인 solution의 1H-NMR peak를 나타낸 자료로 PSMA의 peak와 유사하나, PEI block에 의한 2.4 - 3.1 ppm이 methylene과 tertiary carbon에 부분적으로 overlap된 것을 확인
- 위의 결과로 미루어 보아 PSMA의 중합은 성공적으로 이루어 졌으며, PEI-PSMA core shell particle에 대한 grafting 역시 성공적으로 이루어졌음을 판단

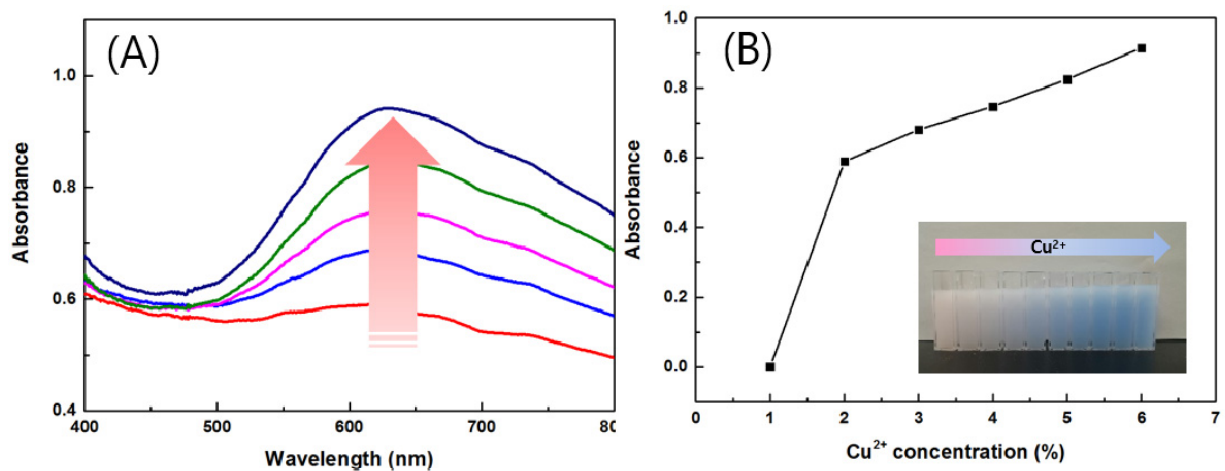


그림. Cu²⁺ 이온 농도에 따른 UV-vis 흡광 곡선 및 650 nm의 흡광 변화

- Nile red가 침착된 PEI-PSMA core shell particle에 대한 흡광특성의 변화를 Cu^{2+} concentration이 1 mmol 인 용액을 이용하여 분석 실시
- PEI-PSMA core shell particle은 solid content는 0.3 wt%로 분석을 진행하였으며, 650nm의 absorption spectra 변화를 나타냄
- 그림 (좌) 에서는 wavelength (nm) 가 650nm에서 변화함을 확인
- 그림 (우) 에서는 Cu^{2+} 의 concentration이 증가할수록 absorbance가 증가함을 확인할 수 있으나, 초반의 급격한 증가와는 다르게 일정하게 증가함을 확인
- 또한, Cu^{2+} 의 농도가 증가할수록 가시적인 변화도 분홍색에서 푸른색으로 변함을 확인
- 이로 인해, PEI-PSMA core shell particle은 Cu^{2+} ion을 detecting할 수 있는 sensor 로 이용 가능함을 확인

▪ 상대 습도에 따른 표시물질 개발

1-1) 물질

- Aldrich로부터 tetrahydrofuran (THF), chloroform, acetone, sodium hydroxide 8M solution, DCC, dichloromethane, acrylamide, copperbromide(I), 2-hydroxyl-2-ethyl-2-bromopropionate (HMB) 구입. T.C.I로부터 10,12-pentacosadienoic acid, Me6TREN 구입

1-2) 실험방법

1-2-1) PCDA 무수물 합성 방법

- PCDA (1.060g)과 dichloromethane (14.40mL)를 magnetic stirrer bar와 함께 100mL 삼구 플라스크 투입
- Rubber septum으로 sealing을 후, vacuum과 nitrogen purging을 번갈아 3회 반복 하여 플라스크 내에 산소를 제거
- Oil bath에 35℃에서 48시간동안 반응

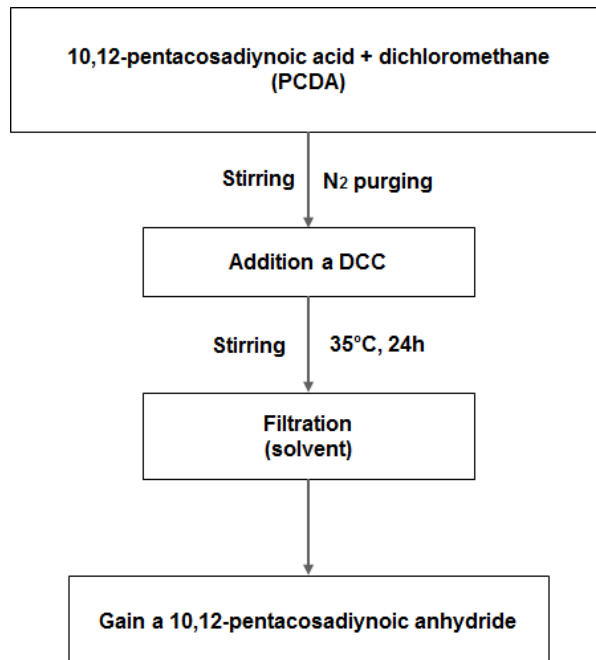


그림. PCDA 무수물 standard operating procedure (S.O.P)

1-2-2) ATRP를 통한 polyacrylamide 합성 방법

- D.I water (62.74mL)와 Me6TREN (0.0795g)를 magnetic stirrer bar와 함께 100mL 삼구 플라스크에 넣고, rubber septum으로 sealing
- 2분간 Nitrogen bubbling을 통해, 용액 속 oxygen을 제거
- CuBr (0.0495g)을 넣고, ice bath에 15분간 방치
- 이어서 2-hydroxyl-2-ethyl-2-bromopropionate (0.0728g)과 acrylamide (6.90g)을 넣고, vacuum과 nitrogen purging을 3회 번갈아 반복하여 플라스크 내에 산소를 제거
- 플라스크를 35°C으로 유지, 24시간동안 반응 시킨 후, 용액의 온도를 낮추어 반응을 정지

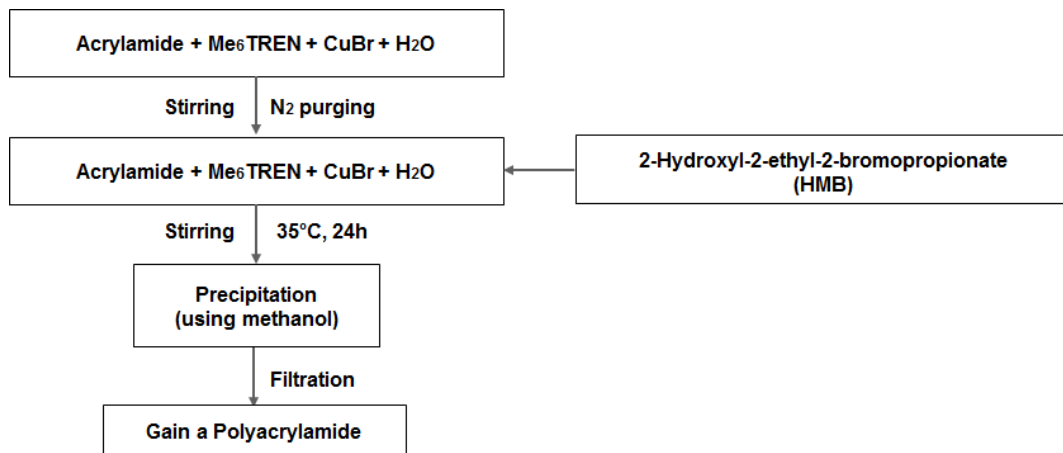


그림. Polyacrylamide standard operating procedure (S.O.P)

표. polyacrylamide 합성조건

	MW (g/mol)	d (g/mL)	Mol ratio	mol	Wt (g)	Vol (mL)
Acrylamide	71.08		281.4	0.0971	6.8988	
HMB	211.05	1.456	1	0.0003	0.0728	0.050
CuBr	143.45	0.941	1	0.0003	0.0495	0.053
Me6TREN	230.39	0.862	1	0.0003	0.0795	0.092
D.I water	18		1		62.7448	

표. polyacrylamide 반응조건

MW _{p,theo} (g/mol)	DP _{theo}	Solid Content (%)	Wt _{p,theo}	T (°C)	t (h)	rpm	aT (°C)	RH (%)
20000	281	10	6.9716	35	24	300	19	67

1-3) 실험결과

1-3-1) PCDA 무수물 합성 결과

- PCDA 무수물 확인을 위해 TLC (thin layer chromatography)를 이용, TLC의 그림과 결과는 아래 그림과 같음

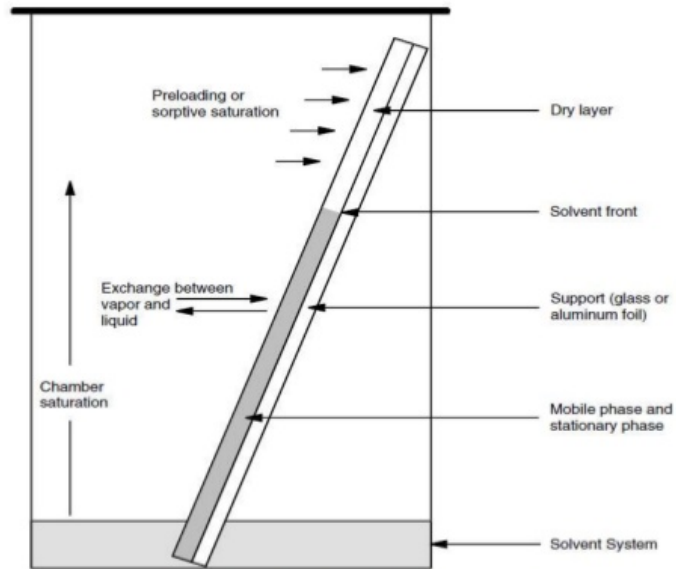


그림. TLC chromatography



그림. DCC, PCDA, PCDA 무수물에 대한 TLC spot

1-2-2) ATRP를 통한 polyacrylamide 합성 결과

- 합성된 polyacrylamide의 분석을 위해 H-NMR를 측정
- H-NMR (2)는 H-NMR (1)의 두 peak 사이를 확대한 것임

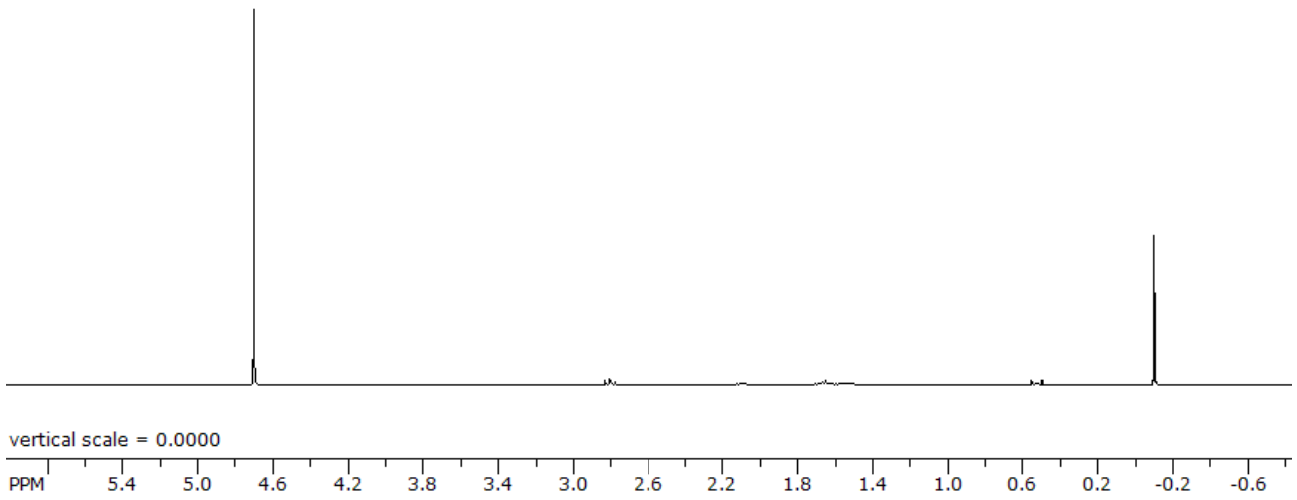


그림. polyacrylamide H-NMR (1)

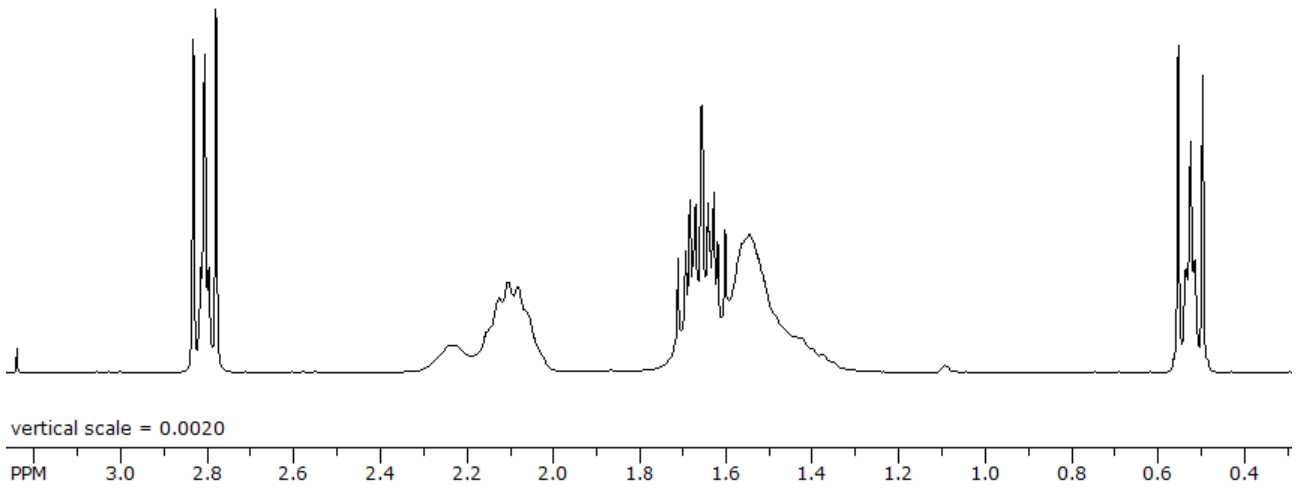


그림. polyacrylamide H-NMR (2)

2) PCDA salt form 도입을 통한 습도 감응성 물질 제조

2-1) 물질

- Aldrich로부터 tetrahydrofuran (THF), sodium hydroxide 8M solution 구입
- T.C.I로부터 10,12-pentacosadienoic acid 구입

2-2) 실험방법

- PCDA (1.0104g)를 tetrahydrofuran (5.18mL)에 용해
- 용액에 8M sodium hydroxide (0.337mL)를 뷰렛을 통해 dropwise 실시
- 혼합물을 상온에서 1시간동안 stirring
- 생성된 gel을 vacuum oven에서 35°C, 48시간동안 건조시켜 모든 용매와 수분을 증발시킴
- 건조된 powder를 UV (254nm)를 60초간 조사

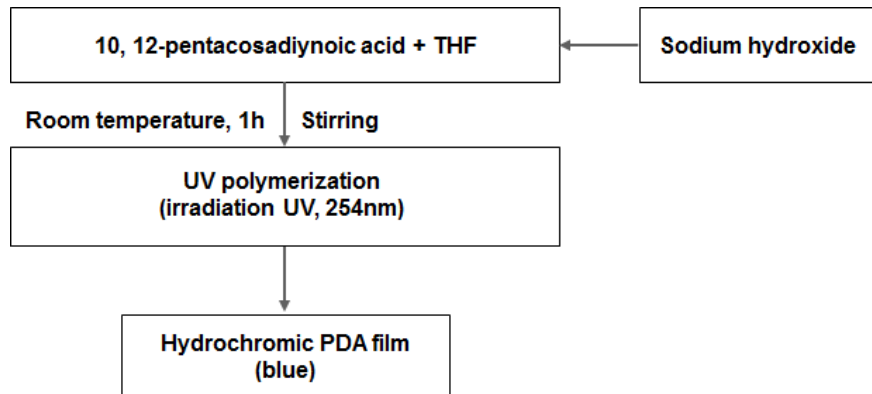


그림. PCDA salt form에 대한 standard operating procedure (S.O.P)

2-3) 실험결과

- 항온항습기를 통해 습도에 따른 색변화를 관찰하였으며, 그 결과는 아래와 같음.

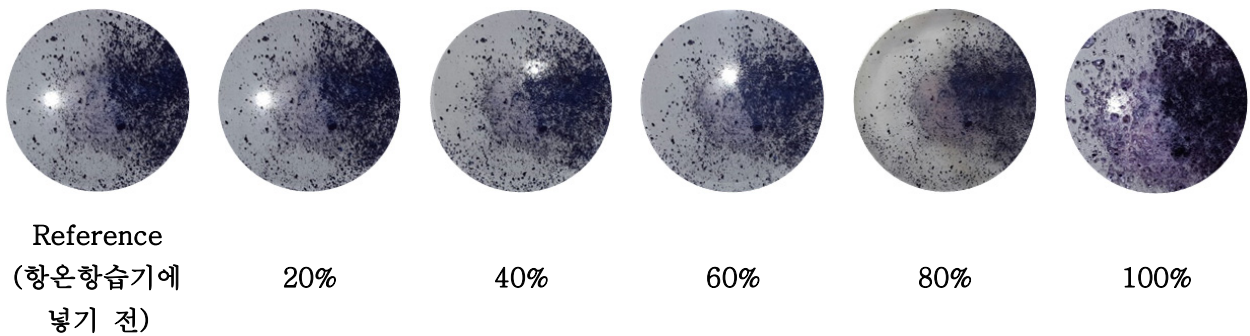


그림. 상대습도(%)에 따른 PCDA-Na의 색변화 추이 (25°C)

- 표시물질 포장적용 공정(고온, 고압 등)을 위한 표시소재의 기초 물성특성 (열 안정성, 휘발성 등)특성 분석을 통한 공정 적용가능성 확보
 - 주관기관에서 제조한 이산화탄소 감지 염료를 이용하여 제2협동기관인 대하맨텍에서 잉크 조성물을 제공하여 혼합
 - 제3협동기관인 (주)대룡포장산업에서 제조된 BTB/TBA ion pair와 CR/TOA ion pair 잉크 조성물을 인쇄공정에 적용



그림. (주)대룡포장산업의 그라비아 인쇄 공정

- BTB/TBA ion pair 이용 잉크 조성물의 열적 안전성 및 인쇄 공정 최적화 확인

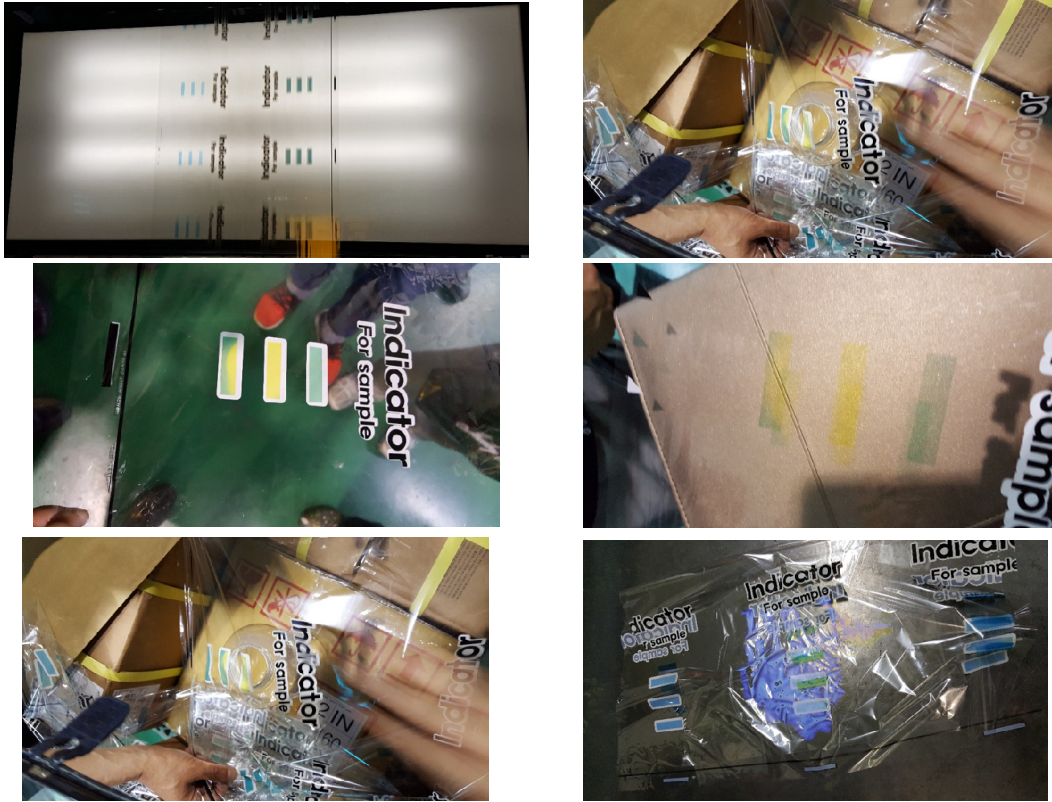


그림. BTB/TBA 잉크 조성물의 인쇄

- CR/TOA ion pair 이용 인쇄공정 최적화 확립 및 열적 안전성 확보

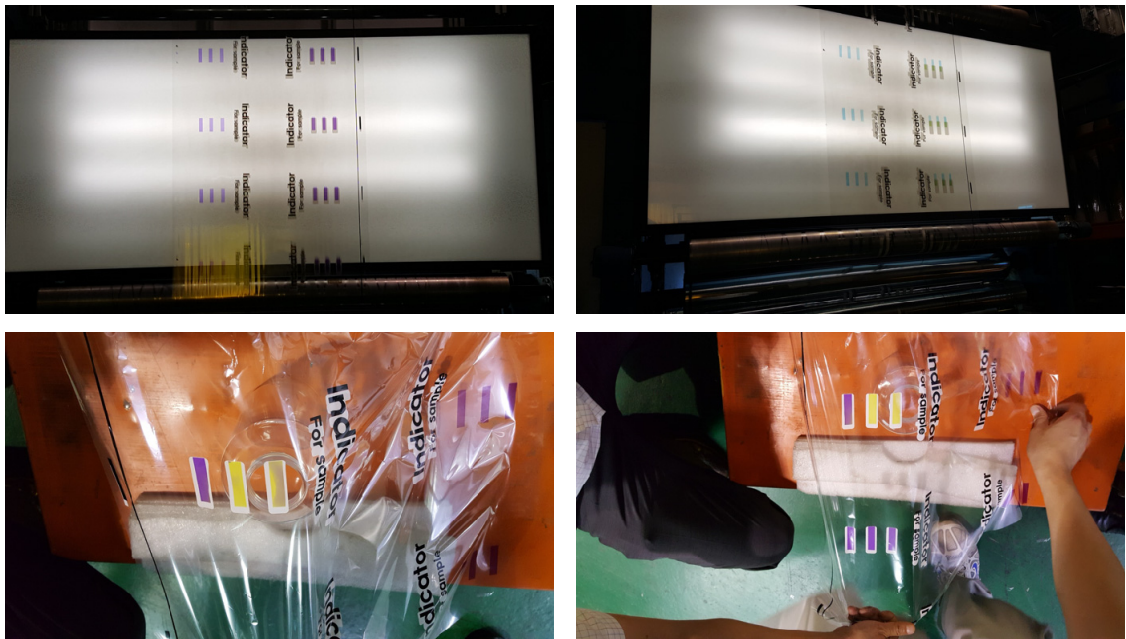


그림. CR/TOA 잉크 조성물 인쇄

- 열적 안정성, 내 휘발성 등의 물성 확보를 위한 방안 확보

▪ 표시물질 (indicator)이 식품에 미치는 영향

- 개발된 CO2 indicator에 함유된 표시물질의 안전성 검증을 위한 식품 공전 또는 식품용 기구 및 용기·포장 공전 조사

① 기구 및 용기·포장 용출시험에 대한 식품유형별 가이드를 통한 용출량 조사

- 식품으로의 표시물질 용출 조사는 식품 모사 용매를 이용하여 용출량 조사 분석을 진행함. 식품의 종류에 따라 사용되는 모사용매는 다음과 같음.

식품		추출 용매 (모사 용매)
유지 및 지방성 식품		n-헵탄
주 류	알코올 함량이 20% 이하인 주류	20%에탄올
	알코올 함량을 20% 초과하는 주류	50%에탄올
유지 및 지방성식품과 주류 이외의 식품	pH 5 이하인 식품	4%초산
	pH 5를 초과하는 식품	물

② 시험 방법은 재질별 용출시험용액의 조제 방법에 따라 진행.

- 액체를 넣을 수 없으며 표리가 동일하지 않은 시료의 경우 식품과 접촉하는 면에 대하여 표면적 1cm² 당 2 mL 비율의 70 °C를 유지하며 30분간 방치 후 침출용액을 처음과 같은 용량까지 추가한 액을 시험용액으로 함. 다만 통상적인 사용온도가 70 °C 이상인 시료의 경우 물 또는 4% 초산을 침출용액으로 하는 경우에는 100 °C를 유지하며 30분간 방치한 후 처음의 액량으로 맞춘 액을 시험용액으로 함. 또한, n-헵탄을 침출용액으로 하는 경우 25 °C를 유지하며 1시간 방치한 액을 시험용액으로 함.

- 표시물질의 자발적 물리·화학 반응에 의한 indicator film의 특성 변화 조사

(1) 표시물질을 포함하는 단층 필름의 pH 변화에 따른 색 변화 조사

- ① pH 2-10 사이의 버퍼수용액에 표시물질(BTB/TBA ion pair, CR/TOA ion pair)를 함유한 단일 필름(PS)을 30분간 침지시킨 후 표면의 물기를 제거하여 색차계를 통해 색 변화를 측정함.

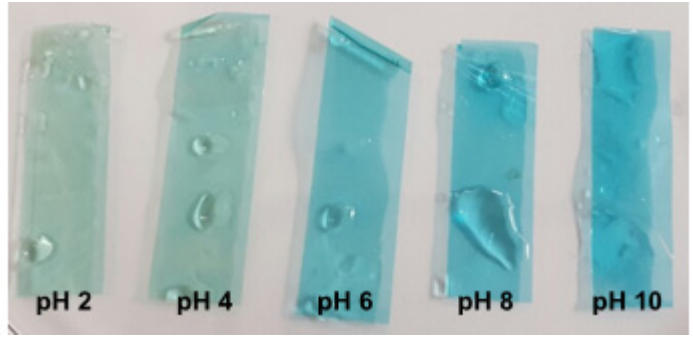


그림. BTB/TBA ion pair를 함유한 PS 필름의 색 측정

BTB/TBA_PEI	Color parameters		
	L*	a*	b*
pH 2	79.26±0.60 ^A	-15.69±0.20 ^A	-3.78±0.34 ^A
pH 4	75.33±0.33 ^B	-17.65±0.15 ^B	-6.98±0.25 ^B
pH 6	73.26±0.46 ^C	-20.03±0.16 ^C	-14.91±0.18 ^C
pH 8	73.17±1.56 ^C	-20.80±0.83 ^C	-17.88±1.41 ^D
pH 10	72.59±2.03 ^C	-20.44±0.84 ^C	-18.36±1.09 ^D

표. BTB/TBA ion pair를 함유한 PS 필름의 색 변화

- TBA/TBA ion pair를 함유한 PS 필름의 pH에 대한 색 변화는 pH가 증가할수록 푸른색이 진해지는 것을 확인할 수 있음.
- 이는 색차계를 통해 분석한 결과로도 확인할 수 있으며 b*은 yellow to blue로 정의되며 값이 낮아질수록 푸른색이 진해지는 것을 뜻함.
- SAS 통계분석 결과 pH 2-8 까지 유의적인 차이가 있음을 확인할 수 있음.

② 표시물질 중 하나로 CR/TOA ion pair를 포함한 PS 필름 역시 앞선 실험방법과 마찬가지로 pH 2-10 사이의 버퍼수용액에 30분간 침지시킨 후 표면의 물기를 제거하여 색차계를 통해 색 변화를 측정함

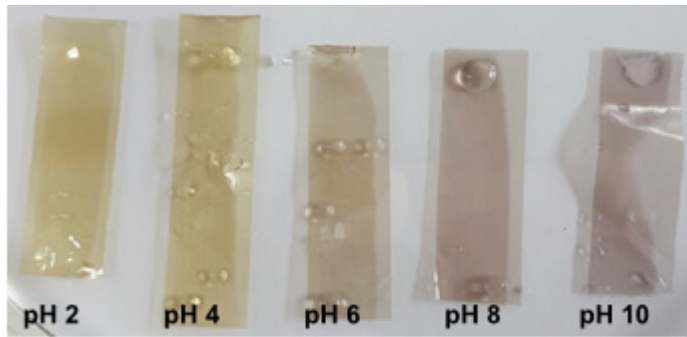


그림. CR/TOA ion pair를 함유한 PS 필름의 색 측정

CR/TOA_PEI	Color parameters		
	L*	a*	b*
pH 2	75.34±0.48 ^B	1.09±0.48 ^C	15.79±1.06 ^A
pH 4	77.62±0.41 ^A	0.46±0.28 ^D	16.07±0.42 ^A
pH 6	73.61±2.84 ^{BC}	4.04±0.68 ^B	10.31±0.54 ^B
pH 8	72.94±0.55 ^C	5.40±0.17 ^A	9.23±0.31 ^C
pH 10	72.40±0.47 ^C	5.46±0.28 ^A	8.82±0.54 ^C

표. CR/TOA ion pair를 함유한 PS 필름의 색 측정

- CR/TOA ion pair를 함유한 PS 필름 역시 pH가 증가할수록 노랑색에서 보라색으로 진행되는 것을 볼 수 있음.
- 색차계로 측정한 결과 a*(red to green)은 pH 2-8에서 유의적 차이를 보이고 있으나 경향성은 pH 4-8에서 확인할 수 있으며 b* 값 또한 pH 4-8에서 푸른색이 진행되고 있음을 확인할 수 있음.
- 따라서, 개발된 CO₂ indicator의 단층필름의 색 변화 경향성을 통해 pH 4-8사이의 품질 변화를 나타내는 식품에 인디케이터로서의 적용가능성을 보여줌.

(2) 다양한 온도 범위 노출 시 CO₂ indicator 의 열적 특성 (DSC) 및 열 중량 분석 (TGA)

① Indicator film의 열적 특성 분석 (DSC)

- 25-300 °C 온도 범위에서 15 °C/min의 온도 증가 조건으로 열 분해 및 유리전이온도 (Tg) 등의 열적 특성 변화 측정 (N₂ 이용)
- BTB/TBA ion pair를 함유한 CO₂ indicator의 열적 특성 분석

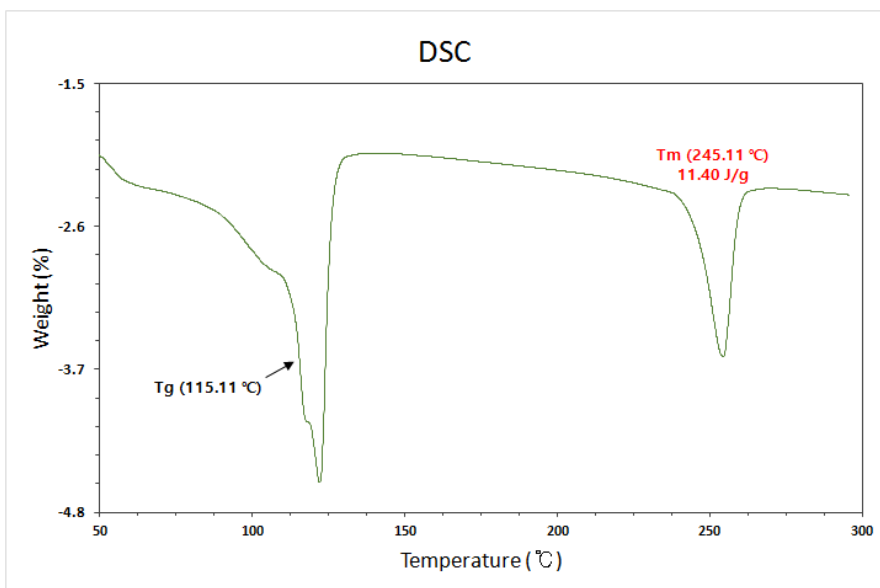


그림. BTB/TBA ion pair 함유 CO₂ indicator 필름의 DSC

- BTB/TBA ion pair를 함유한 CO₂ indicator의 유리전이온도(Tg)는 115.11 °C, 녹는점 (Tm)은 245.11 °C으로 측정됨.

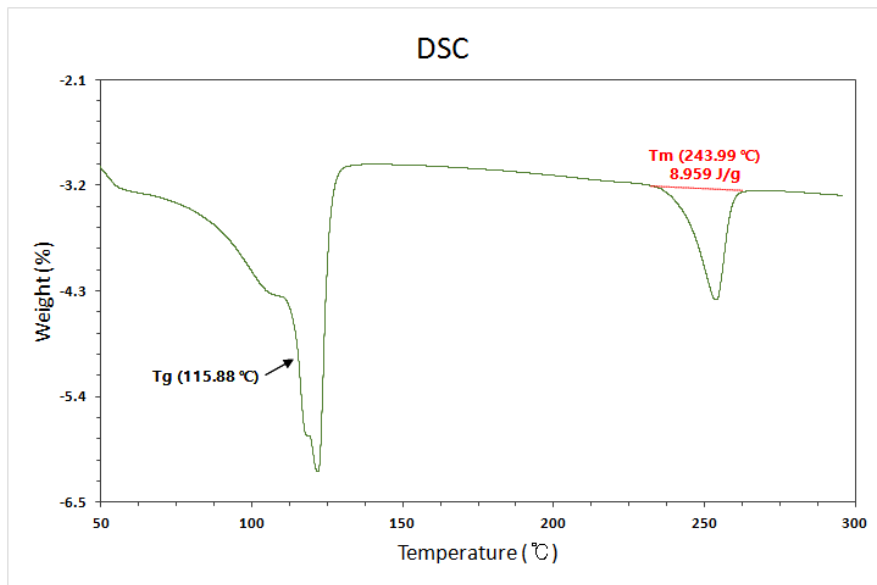


그림. CR/TOA ion pair 함유 CO₂ indicator 필름의 DSC

- CR/TOA ion pair를 함유한 CO₂ indicator의 유리전이온도(Tg)는 115.88 °C, 녹는점 (Tm)은 243.99 °C으로 측정됨.
- Indicator를 형성하는 주요 단층 필름인 PET 필름의 녹는점은 254-458 °C로 알려져 있으며 indicator 필름 역시 PET 필름의 녹는점 특성을 보이고 있음.

② Indicator film의 열 중량 분석 (TGA)

- 25-900 °C 온도 범위에서 10 °C/min의 온도 증가 조건으로 열 중량 변화 측정 (N₂ 이용)

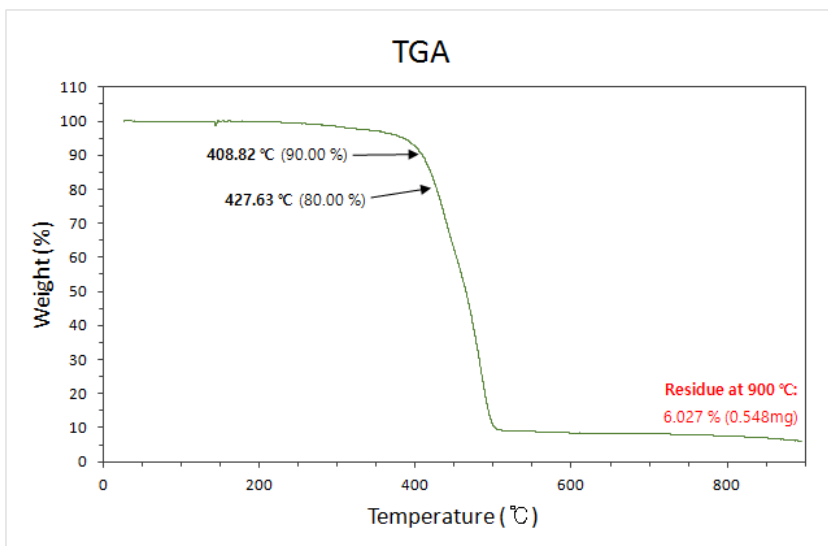
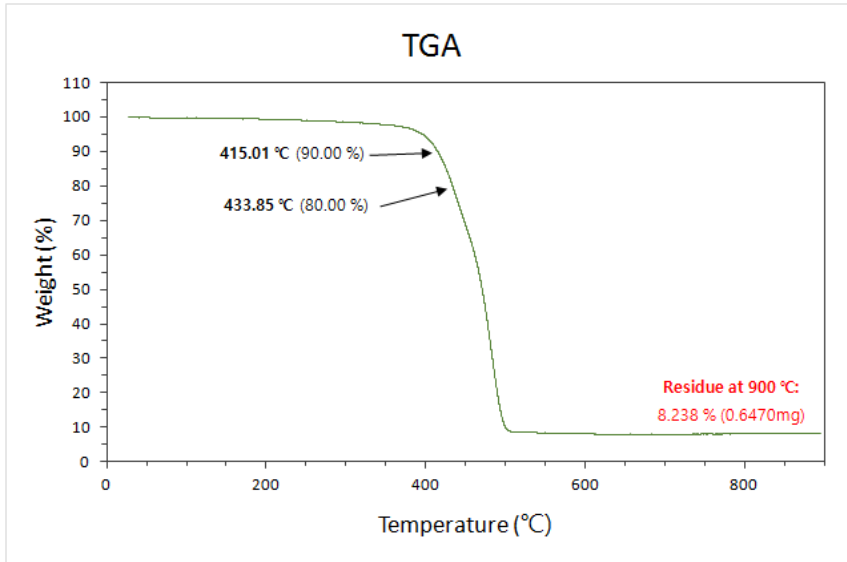


그림. BTB/TBA ion pair 함유 CO₂ indicator 필름의 TGA

- BTB/TBA ion pair를 함유한 CO₂ indicator는 400 °C 이후 급격한 중량 감소를 보이며 900 °C에서는 94%의 중량감소율을 보임.
- 따라서, 위 CO₂ indicator는 DSC, TGA 결과를 바탕으로 200-250 °C 미만의 온도에서 진행되는 공정과정에서의 열적 안정성을 보여줌.



10% 분해온도	415.01 °C
20% 분해온도	433.85 °C
Weight loss at 900 °C	91.8%

그림. CR/TOA ion pair 함유 CO₂ indicator 필름의 TGA

- CR/TOA ion pair를 함유한 CO₂ indicator는 400 °C 이후 급격한 중량 감소를 보이며 900 °C에서는 91.8%의 중량 감소율을 보임.
- BTB/TBA ion pair를 함유한 CO₂ indicator와 마찬가지로 위 필름 역시 녹는점 이전의 200-250 °C 미만의 온도에서 진행되는 공정과정에서의 열적 안정성을 보여줌.

- 표시물질의 주변 환경에 따른 식품에 끼치는 영향 조사

- 선행 조사한 기구 및 용기·포장 용출시험에 대한 식품유형별 가이드의 기본 시험 방법을 기준으로 제조된 시험용액을 HPLC로 분석하여 표시물질의 용출량 검사를 진행.
- 개발된 CO₂ indicator에 함유된 표시물질 (BTB/TBA ion pair, CR/TOA ion pair)에 대한 용출량 검사를 기반으로 indicator의 식품 적용 안전성을 평가함.

(1) CO₂ indicator (표시물질=BTB/TBA ion pair) 의 용출량 검사

- (검량 곡선 시료 전처리)

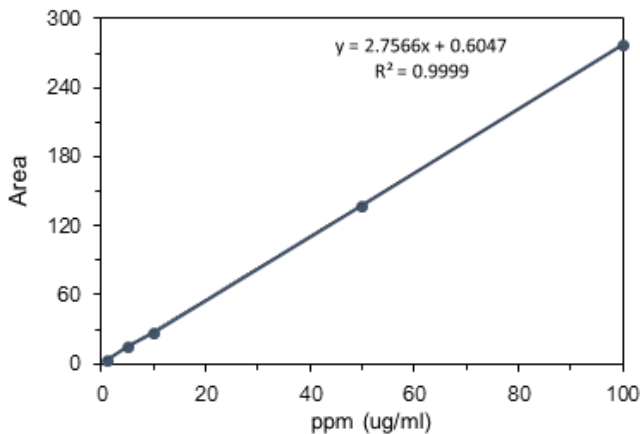
BTB/TBA ion pair가 함유된 CO₂ indicator의 경우 acetonitrile (0.5% TFA)에 녹여 stock solution 제조 후 1, 5, 10, 50, 100 ppm의 농도로 희석 후 검량곡선 작성

• (HPLC 분석 조건)

Column	C18 column (150 x 4.6 mm)																						
Flow rate	1 ml/min																						
Injection vol.	10 μ l																						
Column temp.	35 $^{\circ}$ C																						
Mobile phase	D.W. (0.5 % TFA, mobile phase A) /ACN (0.5% TFA, mobile phase B)																						
detector	UV detector, 420 nm																						
gradient	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Time (min.)</th> <th>A%</th> <th>B%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>6</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>10</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>16</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>				Time (min.)	A%	B%	1	0	70	30	2	6	30	70	3	10	30	70	4	16	70	30
	Time (min.)	A%	B%																				
1	0	70	30																				
2	6	30	70																				
3	10	30	70																				
4	16	70	30																				

• (검량곡선 및 용출량 분석 결과)

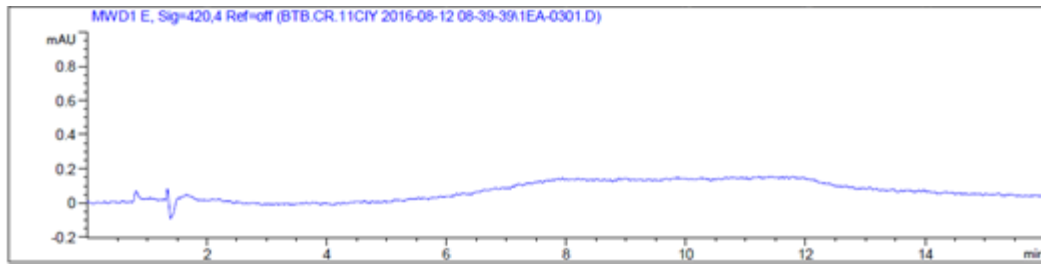
Standard curve



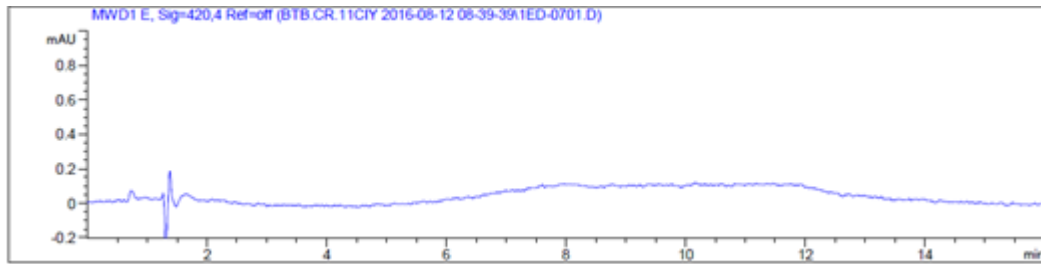
Concn (ppm)	Area _ 1	_ 2	_ 3	Mean	STDEV
1	2.9	2.8527	2.8733	2.88	0.02
5	15.96	15.461	15.715	15.71	0.25
10	27.56	27.985	28.05	27.86	0.27
50	137.18	136.64	138.52	137.45	0.97
100	278.02	275.63	276.56	276.73	1.21

- BTB/TBA ion pair의 특징적 peak은 6.7분(retention time)에서 확인할 수 있었으며 검량곡선을 통하여 검출한계(limit of detection, LOD)는 1.25 ppm, 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 3.79 ppm이 확인됨.
- 따라서, 각 식품에 대한 모사용매인, 증류수, 4% 아세트산, n-헵탄을 이용하여 CO2 indicator를 70 $^{\circ}$ C, 30분 또는 25 $^{\circ}$ C, 1시간 동안 침지시킨 후 표시물질이 용출되었을 모사용매를 시험액으로 한 후, HPLC를 이용하여 용출량 검사를 시행함.

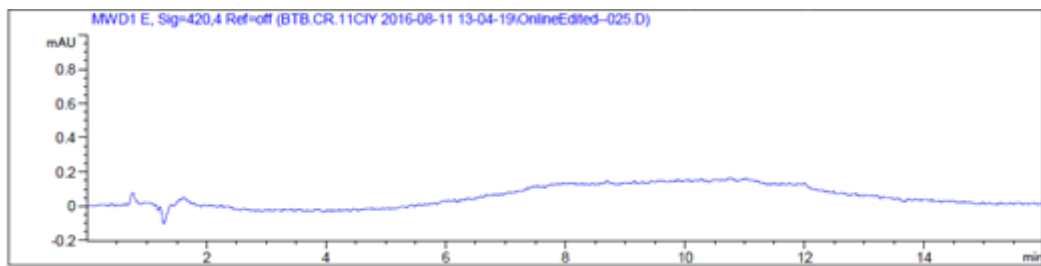
① 식품모사용매=증류수



② 4% 아세트산



③ n-헵탄



- 각 모사용매에서 6.7분에서의 특정 peak을 확인할 수 없었기에 not detectable로 사료됨.
- BTB는 low hazard로 분류되는 물질이며 LD50은 not available이나 harmful or irritant로 분류되는 물질인 methylene blue의 LD50 (rat)이 1180 ppm으로 알려져 있음.
- 이를 통해, 식품모사용매에 대해 검출되지 않은 CO2 indicator의 식품포장재로서의 적용 가능성을 확인할 수 있음.

(2) CO2 indicator (표시물질=CR/TOA ion pair)

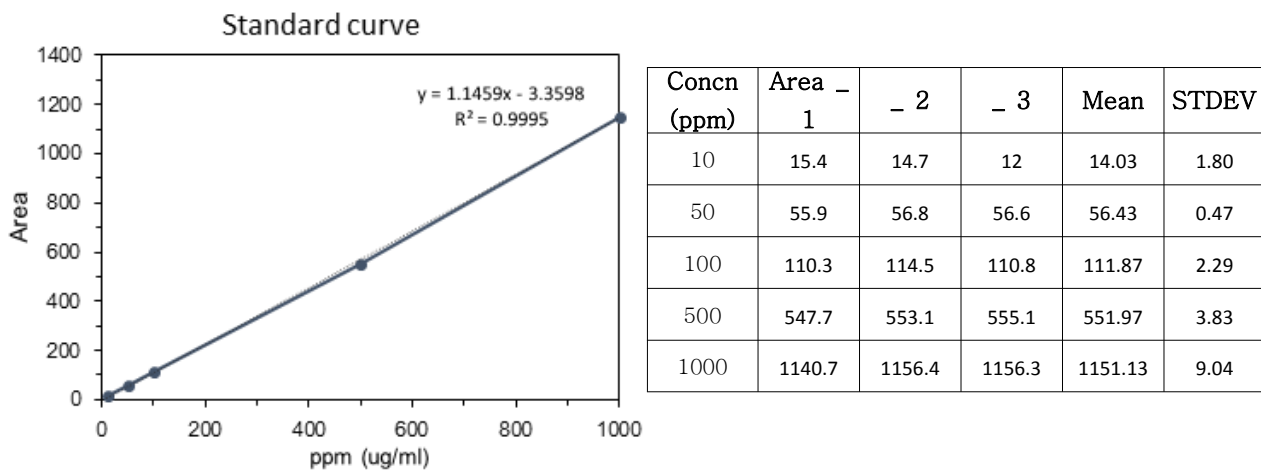
- (검량 곡선 시료 전처리)

CR/TOA ion pair가 함유된 CO2 indicator의 경우 acetonitrile (0.1% TFA)에 녹여 stock solution 제조 후 10, 50, 100, 500, 1000 ppm의 농도로 희석 후 검량곡선 작성

• (HPLC 분석 조건)

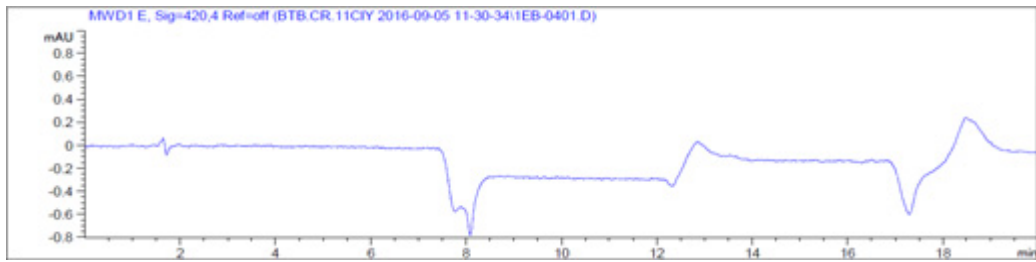
Column	C18 column (150 x 4.6 mm)																																						
Flow rate	1 ml/min																																						
Injection vol.	10 μ l																																						
Column temp.	35 $^{\circ}$ C																																						
Mobile phase	D.W. (0.1 % TFA, mobile phase A) /ACN (0.1% TFA, mobile phase B)																																						
detector	UV detector, 420 nm																																						
gradient	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>time(min.)</th> <th>A%</th> <th>B%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>5</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>6</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>10</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>11</td> <td>25</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>15</td> <td>25</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>16</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>20</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>				time(min.)	A%	B%	1	0	95	5	2	5	95	5	3	6	70	30	4	10	70	30	5	11	25	75	6	15	25	75	7	16	95	5	8	20	95	5
	time(min.)	A%	B%																																				
1	0	95	5																																				
2	5	95	5																																				
3	6	70	30																																				
4	10	70	30																																				
5	11	25	75																																				
6	15	25	75																																				
7	16	95	5																																				
8	20	95	5																																				

• (검량곡선 및 용출량 분석 결과)

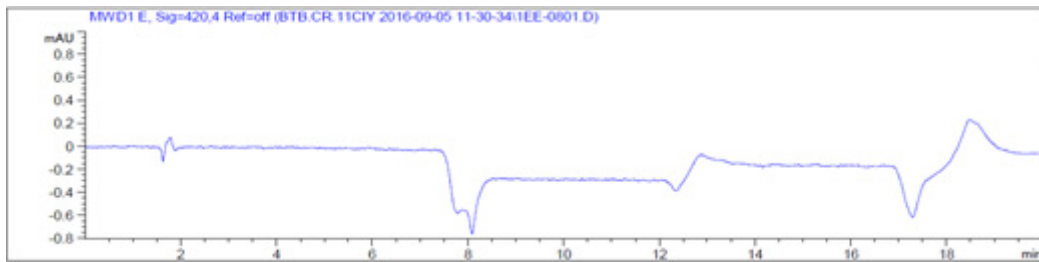


- CR/TOA ion pair의 특징적 peak은 9.2분(retention time)에서 확인할 수 있었으며 검량곡선을 통하여 검출한계(limit of detection, LOD)는 2.53 ppm, 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 7.69 ppm이 확인됨.
- 따라서, 각 식품에 대한 모사용매인, 증류수, 4% 아세트산, n-헵탄을 이용하여 CO2 indicator를 70 $^{\circ}$ C, 30분 또는 25 $^{\circ}$ C, 1시간 동안 침지시킨 후 표시물질이 용출되었을 모사용매를 시험액으로 한 후, HPLC를 이용하여 용출량 검사를 시행함.

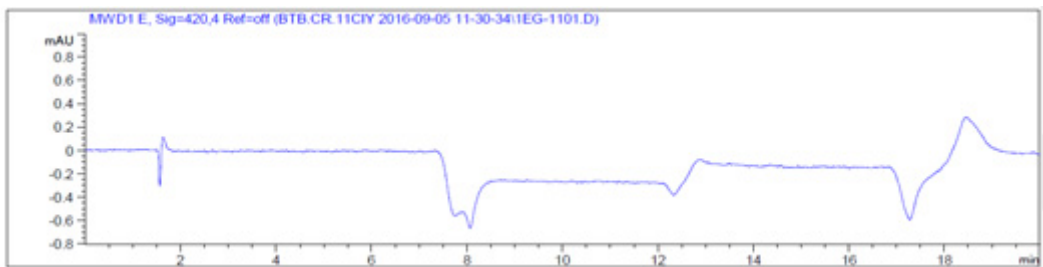
① 식품모사용매=증류수



② 4% 아세트산



③ n-헵탄



- 각 모사용매에서 대한 표시물질의 peak retention time인 9.2분에서는 어떤 peak도 확인할 수 없었기에 not detectable로 사료됨.
- CR는 harmful or irritant로 분류되는 물질이며 LD50은 not available이나 harmful or irritant로 분류되는 물질의 한 예로 methylene blue의 LD50 (rat)이 1180 ppm으로 보아 식품모사용매에 대해 검출되지 않은 CO2 indicator의 식품포장재로서의 적용 가능성을 확인할 수 있음.
- HPLC를 이용한 표시물질의 용출량 검사를 통해 식품포장을 위한 용출안정성을 확인할 수 있었으며 식품포장재로서의 적용 가능성 또한 확인할 수 있었음.
- 표시물질 적용 인디케이터 기술 적용 제품의 경제성 분석 보고서
 - 표시물질 인디케이터 기술 적용을 위한 포장재 경제성, 물성, 친환경성 분석 연구 용역 보고서 작성 (2016년 7월) [별첨 1]

■ [연세대]

(1) 연구목표

- 본 연구개발과제의 목표는 가공식품 및 육류, 수산물 등 시중 유통 식품의 변질/부패를 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 포장재 개발 및 이를 포장재에 직접 적용하는 공정 기술을 개발하는 것임.
- 본 연구에서 제1협동기관 연세대학교 원주산학협력단의 연구목표는 식품의 유형별 변질/부패 시 직접적(육안)으로 감지할 수 있는 인디케이터 개발을 위한 기초조사, 포장디자인 및 제품적용 기초평가임.
- 1차년도에는 식품의 품질변화 시 발생하는 지표물질 및 인디케이터 표시물질 DB화, 지표물질의 농도와 표시소재의 반응 민감도의 상관관계 조사, 표시소재의 기초물성 분석을 진행하였음.
- 2차년도에서는 주관기관에서 개발중인 인디케이터 잉크조성물을 이용하여 적용 가능한 식품군 선정 및 인디케이터 포장 적용 방안과 디자인 검토를 목표로 하였으며, 연구 세부 항목은 다음과 같음.
 - Polyvinyl alcohol (PVA) 코팅 조성물을 이용한 인디케이터 개발
 - 인디케이터 조성물 검토
 - 적용가능성 검토 (닭고기 저장실험)
 - 닭고기 품질변화와 PVA기반 인디케이터와의 상관관계 검토
 - 인디케이터 적용 고려사항 검토 (제조공정, 인디케이터 구조확인)
 - 적용 제품후보군 검토 및 포장 적용 방안 검토
 - 인디케이터 적용을 위한 제품 군 (소고기, 우유, 어묵, 김치) 검토 (제품 품질 특성 조사, 포장현황 조사, 인디케이터 적용 아이디어 검토)
 - 선정된 적용 대상 제품(김치, 소고기)의 저장 중 품질 변화 조사
 - 인디케이터 디자인 검토 (주관기관 연계 및 전문가 활용)→김치, 소고기
 - 개발된 인디케이터 시제품 기초물성 분석 (주관기관 연계)
 - 인디케이터 시제작품의 기초 물성분석(수분, 산소 투과도, CO₂ 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색변화)
 - 시제작품의 안정성 검토 (톨루엔 시험 및 총 용출량 분석(식품 공전 기준), 식품 모사용매를 통한 포장재 안정성 검토)

- 제품후보군과 시제품의 색변화/품질변화 상관관계 확인
 - 김치 품질변화에 따른 인디케이터 시제품(BTB/TBA type, CR/TOA type)의 색변화
 - 인디케이터 시제품의 안전성 검증
 - 국내 식품 공전 규격 적합성 여부 확인(톨루엔 시험법, 총용출량 시험)
 - 식품 모사용매를 통한 포장재 안정성 분석
 - 표시물질 적용제품의 경제성 분석 (주관기관 연계)
 - 2종의 CO₂인디케이터 (BTB/TBA type, CR/TOA type)
- 연구목표를 달성하기 위하여 아래 그림의 과정으로 2차년도 연구를 진행하였음.

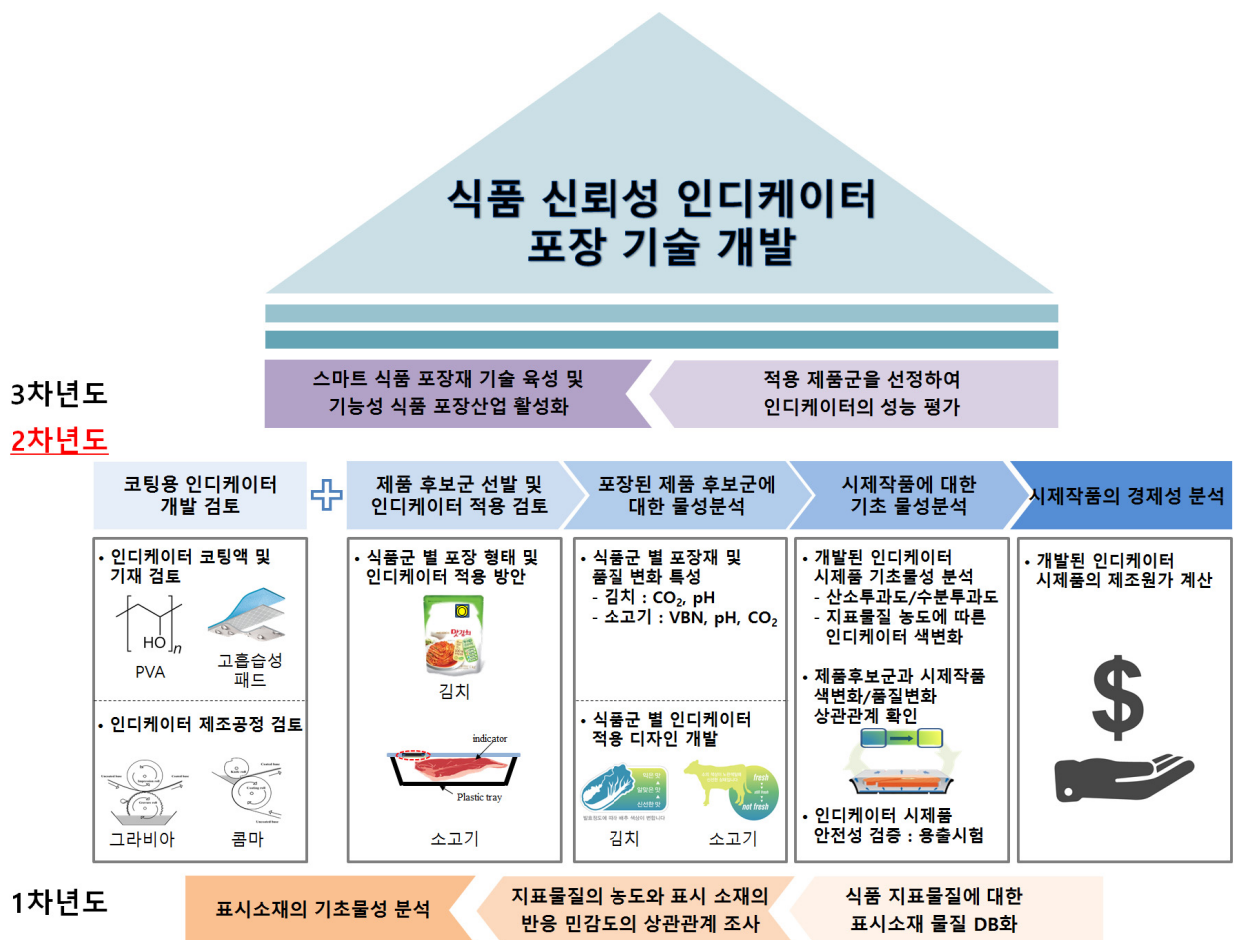


그림 2차년도 연구개발 내용 및 목표

(2) 연구내용

1) Polyvinyl alcohol (PVA) 코팅 조성물을 이용한 인디케이터 개발

- 1차년도에는 pH dye와 cellulose acetate를 이용한 인디케이터 코팅 조성물을 검토 하였음.
- 제조한 인디케이터의 기초 물성 분석과 닭가슴살, 돼지고기 저장실험 결과, 제조한 pH인디케이터는 다음과 같은 고려사항 및 추가 연구가 필요한 것을 확인하였음.
 - ① 표시물질과 지표물질은 지속적으로 반응할 수 있어야 함. (통기성 구조를 가진 기재, 수분 민감성 소재)
 - ② pH dye의 식품 전이현상을 방지하기 위한 설계가 필요함. (적정 바인더 검토 및 함량, pH dye의 표면 처리)
 - ③ 적은 양의 지표물질에도 민감한 반응이 필요함.
- 2차년도에는 제품품질 변화시 발생하는 지표물질의 하나인 수분에 대한 민감성을 높이기 위하여 PVA 기반 pH인디케이터 개발을 검토하였음.

■ 인디케이터 코팅액 및 코팅 기재 검토 (PVA, 고흡수성 수지)

① PVA를 이용한 인디케이터 코팅 검토

- PVA는 하이드록시기를 갖고 있어 다른 폴리올레핀에 비하여 친수성이 매우 높으며, 물을 용매로 사용하여 친환경적인 가공이 가능하기 때문에 섬유, 접착제, 표면처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에서 사용되고 있음.³⁰⁾³¹⁾³²⁾³³⁾³⁴⁾
- PVA 수용액은 투명하고, 적절한 점도 조절이 가능하고, 접착력이 우수하여 수분을 유지 및 보유해주는 점도 증강제 역할을 함.
- 따라서, pH dye의 전이현상 방지와 지표물질인 수분과 지속적 상호작용을 위하여 PVA를 도입하였음.

② PVA기반 인디케이터 구조 검토

- pH dye함유 PVA코팅조성물을 다공성 구조를 가진 필터페이퍼에 코팅하였음.
- PVA가 pH dye의 전이현상을 완벽히 해결할 수 없기 때문에 polyacryl amide계열의

30) 한국과학기술정보연구원. 2008. “생분해성소재”.

31) T. Nakashima, C. Cu, Y. Bin, M. Matsuo. 2001. “Morphology and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) and starch blends prepared by gelatin/crystallization from solutions” . Colloid Polymer Science. 279: 646-654.

32) N. A. Azahari, N. Othman, H. Isumail. 2011. “Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media” .Journal of Physical Science. 22: 15-31.

33) dY. Kim. 2011. “Treatment of polyviynl alcohol in wastewaters by fenton’s oxidation” . 한양대학교 학위논문.

34) S. E. Sherbiny, H. Xiao. 2004. “Effect of polymeric thickeners on pigment coatings: adsorption, rheological behaviour and surface structures” . Journal of Materials Science. 39: 4487-4493.

고 흡수성 패드를 pH 인디케이터 기재 아랫면에 부착하였음.

- 고흡수성 패드는 pH dye가 식품으로 직접적으로 전이하는 현상을 방지하며, 동시에 pH인디케이터 기재로 충분한 지표물질 공급을 가능하게 하여 지표물질이 건조되면서 발생하는 색 변색 방지 역할을 위해 사용됨.
- 또한 포장재 내부의 수분을 비롯한 내부 환경으로부터 변색의 위험을 방지하기 위하여 인디케이터 기재의 윗면은 PET 필름을 부착하여 PET, pH 인디케이터 기재, 고흡수성 패드로 구성된 3층 적층구조의 pH 인디케이터를 제조하였고 PVA기반 인디케이터의 설계도 및 역할을 그림에 나타내었음.

㉠ 인디케이터 제조

- pH 지시약으로 BCP sodium salt가 선정되었고 용매로 증류수가 사용되었으며, 바인딩 물질로 PVA를 사용하였음.
- 선행 실험 결과를 토대로 PVA는 증류수의 10%의 함량을, BCG sodium salt는 PVA (g)함량의 0.3 %를 넣어 함침 용액을 제조 하였음.
- 완성된 함침 용액을 지지체인 필터 페이퍼에 함침한 뒤 70 °C에서 건조 시킨 후 고흡수성 고분자를 붙임.
- pH 인디케이터 기재의 가장 윗부분에는 PET 필름을 붙여 필터 페이퍼가 공기와 수분과 같은 포장 내부의 환경에 영향을 받아 변색되는 현상을 방지함.

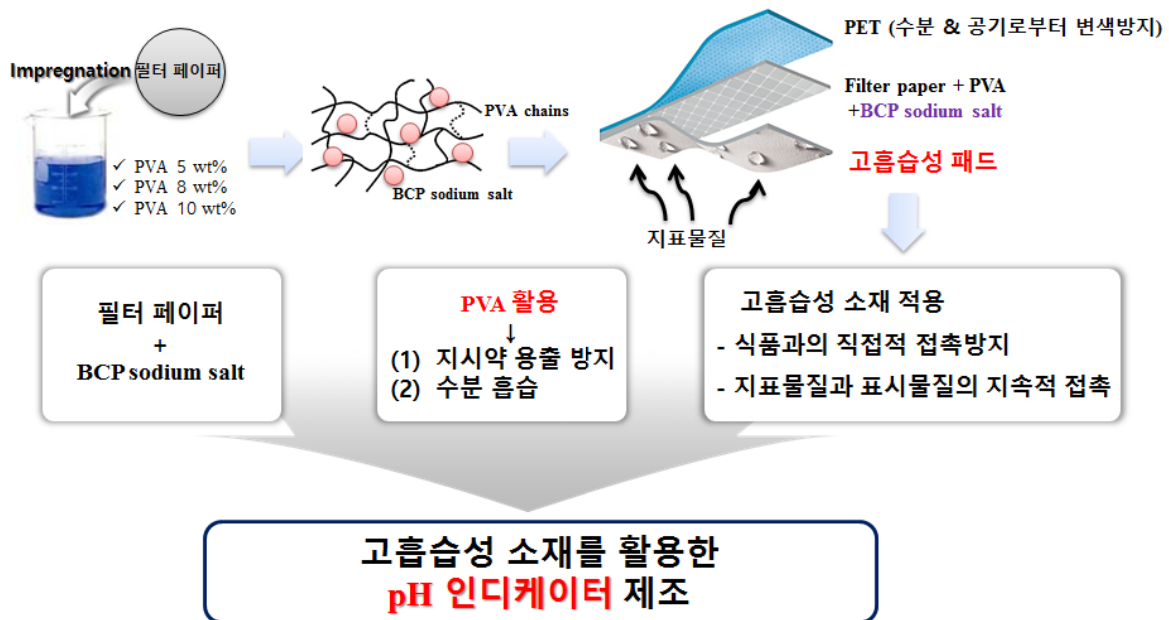


그림. 고흡수성 소재를 활용한 인디케이터 구조체 설계

③ PVA기반 pH인디케이터의 코팅액 조성에 따른 색변화 민감도

- 제조한 PVA기반 pH인디케이터의 아랫면(지표물질과 접촉면)에 pH 2.0-10.0 의 완충 용액을 일정한 양을 떨어뜨린 후 인디케이터의 색변화와 UV-Vis 측정 (Shimadzu사의 UV/VIS spectrophotometer (UV - 2600))을 진행함.
- BCP sodium salt의 색변화는 pH 2.0 ~ 5.0 영역에서 노란색 계열, pH 6.0 에서 붉은 색 계열, pH 6.0 이상에서는 보라색 계열을 강하게 나타냄 (표).

표. pH 완충용액의 pH별 BCP sodium salt의 색변화

Dye:buffer solution	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4.3	pH 4.6	pH 5	pH 5.3	pH 5.6	pH 6	pH 6.3	pH 6.6	pH 7	pH 7.3	pH 7.6	pH 8	pH 9	pH 10
1:15000																	
1:20000																	
1:40000																	

- 제조한 PVA기반 pH인디케이터의 경우 pH 2.0 ~ 5.0 영역에서는 BCP sodium salt와 유사한 노란색의 경향을 나타냄. 하지만, pH 6.0 부근에서 푸른색 계열로 변화하는 경향을 보임.

표. PVA 함량에 따른 인디케이터의 pH별 색변화

	pH 2.0	pH 3.0	pH 4.0	pH 4.3	pH 4.6	pH 5.0	pH 5.3	pH 5.6	pH 6.0	pH 6.3	pH 6.6	pH 7.0	pH 7.3	pH 7.6	pH 8.0	pH 9.0	pH 10
PVA 5%																	
PVA 8%																	
PVA 10%																	

• UV-VIS

- BCP sodium salt는 UV-VIS의 430 nm와 591 nm영역에서 고유의 흡광 피크를 나타냄. 본 연구에서는 pH변화에 따른 PVA기반 인디케이터들의 색변화를 430 nm와 591 nm 영역에서 측정하였음.
- 아래 표와 그림은 591 nm에서 pH변화에 따른 PVA기반 인디케이터들의 흡광도와 변

화폭을 나타내었음.

- 모든 조성의 PVA기반 인디케이터의 경우 pH 5.0-7.3 구간에서 변곡구간을 나타냄. 5 wt% PVA기반 인디케이터의 경우 pH 5.0에서 0.13 의 흡광도를 내며, pH 7.3 에서 0.8 의 흡광도를 내어 흡광도의 변화폭은 0.67 임. 8 wt% PVA기반 인디케이터는 1.26의 흡광도 변화폭, 10 wt% PVA기반 인디케이터는 1.56의 흡광도 변화폭을 나타내었음.
- 430 nm영역에서도, 10 wt% PVA기반 인디케이터가 가장 큰 흡광도 변화폭을 보임.
- PVA의 도입으로 초기 인디케이터의 색차이가 있음. 이는, PVA함량에 따른 코팅 조성물의 pH와 관련이 있음. 하지만, pH변화에 따른 변곡점의 시작점과 변곡구간이 유사함.
- 또한, PVA의 함량이 증가함에 따라 흡광도의 변화폭이 증가하는 현상을 확인하였음. 하이드록시기를 가진 PVA의 함량이 증가하는 지표물질의 유입을 용이하게 하였고, 이는 PVA기반 인디케이터의 pH변화에 따른 색변화 민감성 상승에 영향을 미침.

표. 색변화에 따른 흡광도 변곡구간 및 변화폭

591 nm			430 nm		
PVA (wt%)	변곡구간 (흡광도)	흡광도 변화폭	PVA (wt%)	변곡구간 (흡광도)	흡광도 변화폭
5	pH 5 (0.13) ~ pH 7.3 (0.8)	0.67	5	pH 5 (1.3) ~ pH 7.3 (0.5)	0.8
8	pH 5 (0.24) ~ pH 7.3 (1.5)	1.26	8	pH 5 (0.8) ~ pH 7.3 (0.3)	0.5
10	pH 5 (0.34) ~ pH 7.3 (1.9)	1.56	10	pH 5 (0.4) ~ pH 7.3 (0.2)	0.2

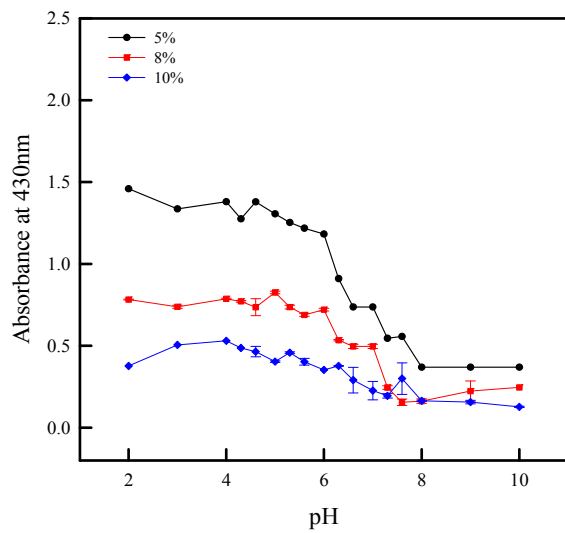
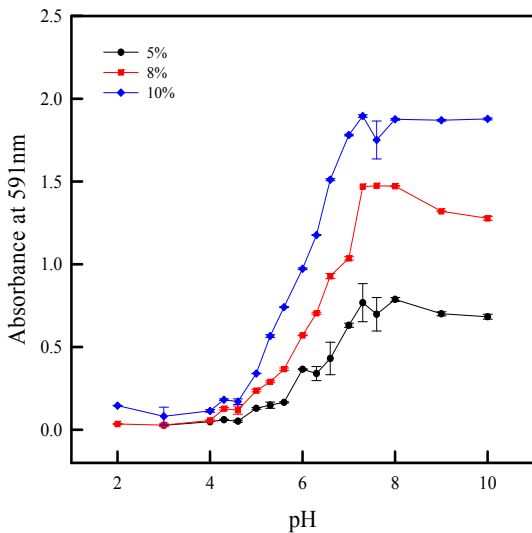
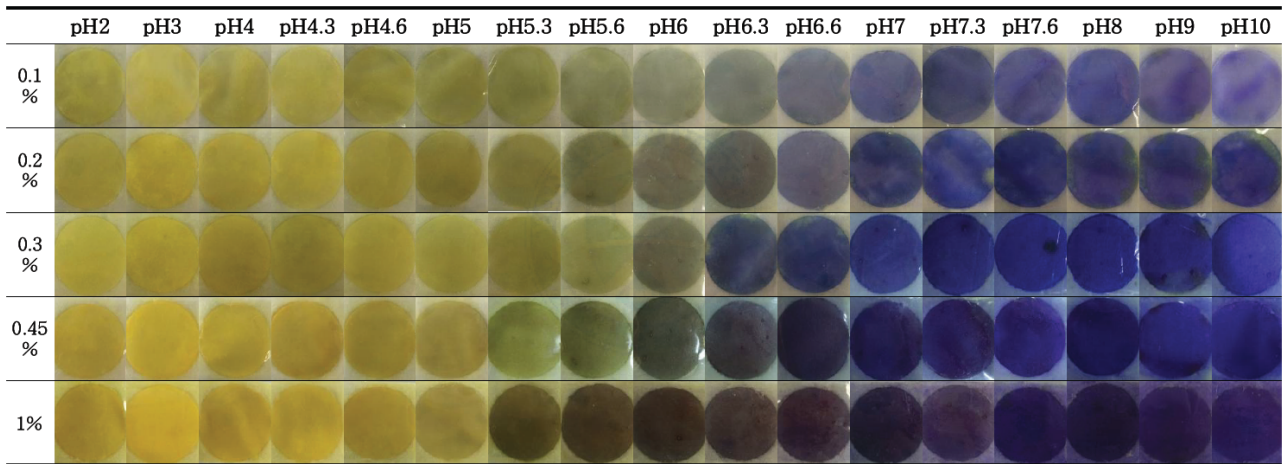


그림. UV/VIS분석을 이용한 pH변화에 따른 PVA기반 인디케이터들의 흡광도

④ BCP 함량변화에 따른 10wt% PVA기반 인디케이터의 색변화

- PVA 10 wt% 내 PVA 함량의 0.1 %, 0.2 %, 0.3 %, 0.45 %, 1 % BCP를 도입하여 인디케이터를 제조한 다음 pH변화에 따른 색변화를 확인하였음.

표 dye 함량에 따른 인디케이터의 pH별 색변화



• UV-Vis

- BCP함량에 따른 인디케이터의 pH변화에 따른 색변화를 430 nm와 591 nm 영역에서 확인하였고 이에 대한 결과를 그림과 표에 나타내었음.
- 591 nm 영역에서 BCP sodium salt 0.1 %와 1 %의 조성을 제외한 나머지 조성은 색변화의 변곡구간이 pH 5.0 에서 시작하며, 흡광도 변화폭은 0.2, 0.3, 0.45 %에서 각각 1.6, 1.8, 2.3 의 정량적 수치를 나타내었음.
- 0.1 %와 1% 같이 표시물질의 일정량 이하 혹은 이상의 함량이 사용될 경우 pH변화에 따른 인디케이터의 색변화의 구간의 이동현상을 확인하였음.
- 이는 소량의 표시물질을 사용할 경우 민감성이 감소되어 전반적인 변색구간이 희미하게 구별되기 때문이라 판단됨. 혹은 일정량 이상의 표시물질이 사용되는 경우 민감성이 상승되어 빠르게 변색이 진행되기 때문이라 사료됨.
- 430 nm 영역의 흡광도 변화폭은 591 nm 영역의 변화폭과 같이 BCP의 함량이 증가함에 따라 흡광도 변화폭도 증가하는 경향을 얻으며, 색변화의 변곡점의 이동현상은 591 nm 영역과 동일한 이유라고 판단됨.

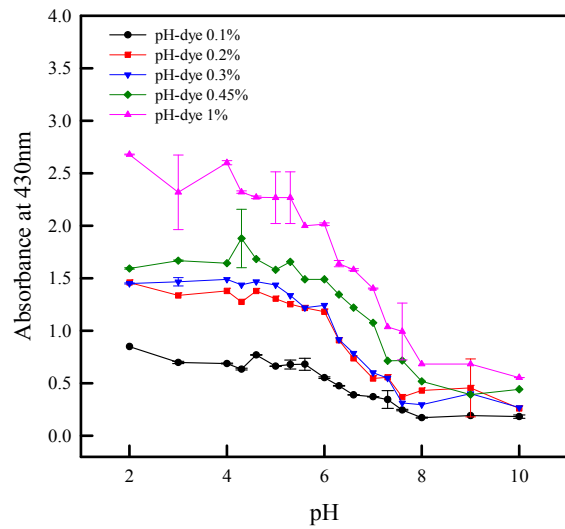
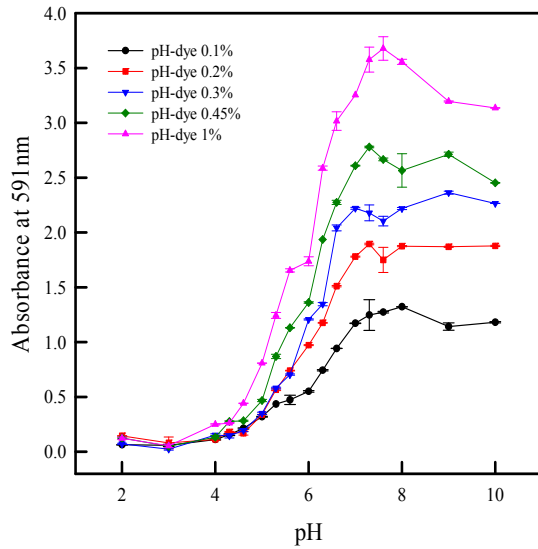


그림. UV/VIS분석을 이용한 pH변화와 BCP함량 변화에 따른 PVA기반 인디케이터들의 흡광도

표. pH변화와 BCP함량 변화에 따른 PVA기반 인디케이터들의 변곡구간 및 흡광도 변화폭

BCP sodium salt (wt%)	591 nm		BCP sodium salt (wt%)	430 nm	
	변곡구간 (흡광도)	흡광도 변화폭		변곡구간 (흡광도)	흡광도 변화폭
0.1	pH 4.6 (0.2) ~ pH 8 (0.4)	0.4	0.1	pH 4.6 (0.8) ~ pH 8 (0.2)	0.6
0.2	pH 5 (0.3) ~ pH 7.3 (1.9)	1.6	0.2	pH 5 (1.3) ~ pH 7.3 (0.6)	0.7
0.3	pH 5 (0.4) ~ pH 7 (2.2)	1.8	0.3	pH 5 (1.4) ~ pH 7 (0.6)	0.8
0.45	pH 5 (0.5) ~ pH 7.3 (2.8)	2.3	0.45	pH 5 (1.6) ~ pH 7.3 (0.7)	0.9
1	pH 4.6 (0.4) ~ pH 7.6 (3.7)	3.3	1	pH 4.6 (2.3) ~ pH 7.6 (1.0)	1.3

■ 닭가슴살 적용 실험

① 실험 개요 및 방법

- 제조한 PVA기반 pH 인디케이터의 적용가능성을 확인하기 위하여 닭가슴살을 적용 식품으로 선택한 다음, 신선도 모니터링을 통해 인디케이터로의 사용가능성을 확인하였음.

㉠ 인디케이터 제조

- pH 지시약으로 BCP sodium salt가 선정되었고 용매로 증류수가 사용되었으며, 바인딩 물질로 PVA를 사용하였음.
- 선행 실험 결과를 토대로 PVA는 증류수의 10%의 함량을, BCP sodium salt는 PVA (g)함량의 0.3 %를 넣어 함침 용액을 제조하였음.
- 완성된 함침 용액을 지지체인 필터 페이퍼에 함침한 뒤 70 °C에서 건조 시킨 후 고흡습성 고분자를 붙임.
- pH 인디케이터 기재의 가장 윗부분에는 PET 필름을 붙여 필터 페이퍼가 공기와 수분과 같은 포장 내부의 환경에 영향을 받아 변색되는 현상을 방지함.

㉡ 닭가슴살 품질변화특성

- 닭가슴살은 도축 후 하루 지난 것을 사용하였으며, PP 트레이에 평균 100 g을 담은 뒤 선상저밀도 랩 (LDPE)으로 포장하였음.
- 저장온도는 냉장조건 4 °C 와 10 °C 두 가지 조건하에 호기포장을 하였음.
- 제조한 인디케이터는 닭가슴살 위에 직접 부착함.

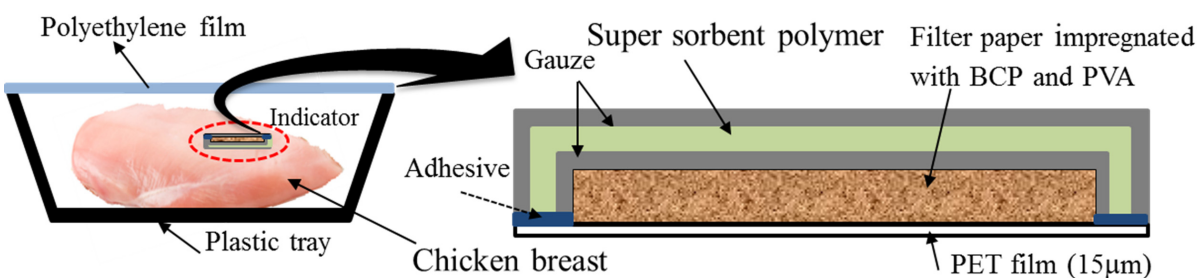


그림. 인디케이터의 구조와 닭가슴살 포장 도식도

㉢ 특성분석

- pH 분석
 - pH meter (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)를 이용하여 닭가슴살의 표면 pH를 측정.

- Volatile basic nitrogen (VBN)분석

- 시료 10 g에 증류수 90 mL를 가하여 homogenizer으로 약 20초 균질화
- 균질액을 Whatman No. 1 filter paper를 사용하여 여과
- 여과된 1 ml를 Conway unit의 외실에 넣고 내실에는 0.01 N boric acid 1 ml와 20 % ethyl alcohol을 용매로 하여 0.1 %의 Bromocresol green 용액을 만든 뒤, 60 % ethyl alcohol을 용매로 하여 0.2 %의 Methyl red 용액을 제조.
- 만들어진 용액은 1 : 3의 비율로 섞은 후 0.01 N NaOH을 한 두 방울 가하여 청색으로 만든 용액 1 mL를 가한 다음 100 mL 플라스크로 옮기고, 증류수를 이용하여 100 mL로 맞춘 용액을 봉산흡수제로 사용함.
- Conway unit의 외실과 내실에 시험액과 봉산흡수제를 각각 1 mL씩 넣은 다음 Conway unit 뚜껑에 글리세린을 바르고 뚜껑을 닫은 후 50 % potassium carbonate 1 ml를 외실에 주입한 뒤 밀폐하여 수평으로 교반시킨 후 37 °C에서 120 분 방치하고 0.02 N 황산으로 적정하여 무색이 되는 시점까지 양을 측정하여 다음 식을 이용하여 계산함.

$$\text{VBN (mg \%)} = (a-b) \times f \times 28.014 \times 100/s$$

- a는 시료를 적정한 황산의 부피 (ml), b는 공시료를 적정한 황산의 부피 (ml), f는 0.02 N 황산의 표준화 지수, s는 시료 무게 (g)임.

- 총균수 (Total plate Counts)

- 시료 10g을 채취하여 0.1% 멸균 펌프수 90ml을 멸균 bag에 넣고 stomacher 이용하여 균질화하고 거즈를 이용하여 추출물을 거름.
- 추출물은 0.1% 멸균 펌프수로 희석하여 Petrifilm (Aerobic count plate, Coliform Count Plate Petrifilm, 3M)에 1ml 접종함.
- 37°C에서 48시간 배양하여 균수를 측정함.

- 슈도모나스균 (Pseudomonas spp.)

- 시료 10g을 채취하여 0.1% 멸균 펌프수 90ml을 멸균 bag에 넣고 stomacher 이용하여 균질화하고 거즈를 이용하여 추출물을 거름.
- 추출물은 0.1% 멸균 펌프수로 희석하여 Ceftrimidefusidin-Cefaloridine agar (CFC)에 1ml 접종함.
- 20°C에서 96시간 배양하여 균수를 측정함.

- 표면 색차

- TES Electrical Electronic사의 Color meter (TES-135)를 이용하여 부패과정 중 육색의 변화를 적색도 (a*), 황색도 (b*)값을 측정하여 분석.

② 실험 결과

• pH

- 사후 24 시간 경과된 신선 닭고기의 가슴살의 pH는 5.8-6.0 정도이며, 초기 부패육은 pH 6.3~6.5 로 규정하고 있음.³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾
- 아래 그림을 보면 4°C 저장 닭가슴살의 경우 저장 초기 pH 값이 6.1로 증가한 뒤 저장 6일차까지 일정하게 유지되다 이후 저장일 경과에 따라 급격하게 증가하였음.
- 반면에 10°C 저장 닭가슴살의 경우 저장기간 동안 일정하게 증가하는 경향을 보이며, 저장 3일차의 pH값이 4°C 저장 닭가슴살의 저장 6일차 pH값과 유사하였음.

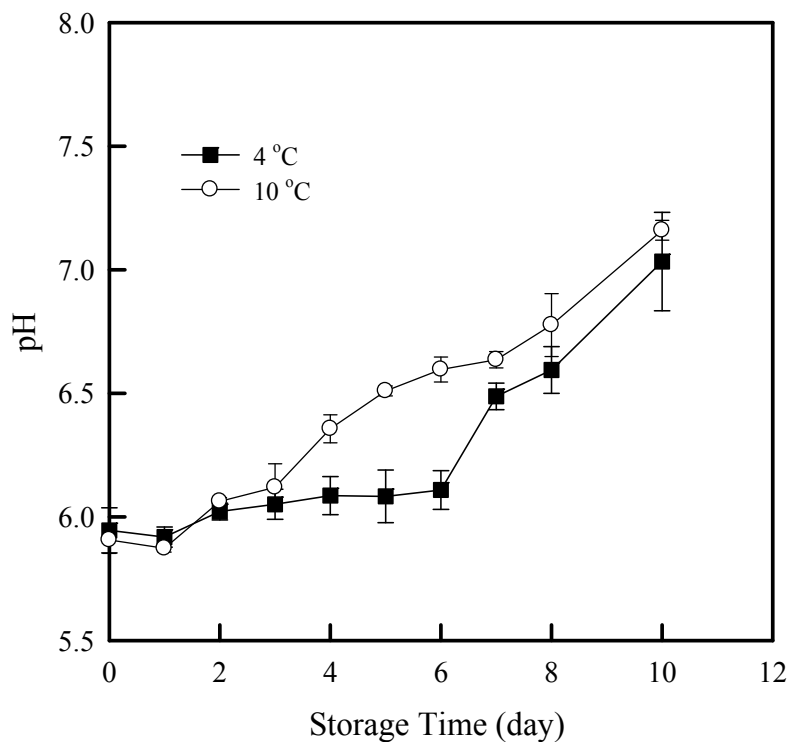


그림. 저장 온도와 저장기간에 따른 닭가슴살의 pH 변화

• VBN

- VBN은 미생물 활동에 의해 닭가슴살의 단백질 성분이 분해되어 발생하는 물질로 pH와 육색을 포함하여 대표적인 이화학적 분석법에 속함.
- 축산물의 가공기준 및 성분규격 (2016)에 명시되어 있는 부패육 판정기준에 의하면 VBN는 시료 100 g 중 20 mg%이하에 해당하는 경우 신선육으로 규정하고 있음.

35) A. Donnison, G. Brightwell. 2014. "Factors affecting microbial spoilage and shelf-life of chilled vacuum-packed lamb transported to distant markets: a review". Meat Science. 98: 71-80.

36) Y. Kim, S. Yang, M. Lee. 1987. "The effect of freezing rates on the physico chemical changes of chicken meat during frozen storage at 20°C". Korean Journal of Poultry Science. 11: 145-151.

37) 이지은. 1994. "계육의 신선도 판정지표로서의 이화학적 성질". 경성대학교 학위논문.

- 저장기간 중 4 °C와 10 °C 두 냉장 조건의 닭가슴살의 VBN의 경우 두 온도의 초기 값은 2.8 mg% 정도의 수치를 나타내었음.
- 4 °C 온도 조건에서의 닭가슴살의 VBN의 수치는 저장 6 일까지 큰 변동이 없었으며, 저장 6-7 일차에 급격하게 증가하여 25 mg% 수치를 나타내었음.
- 반면 10 °C 온도 조건에서의 경우 VBN 수치는 저장기간 동안 지속적으로 증가하는 경향을 보이며, 저장 3-4 일차에 VBN의 함량이 28 mg%의 수치를 얻음,

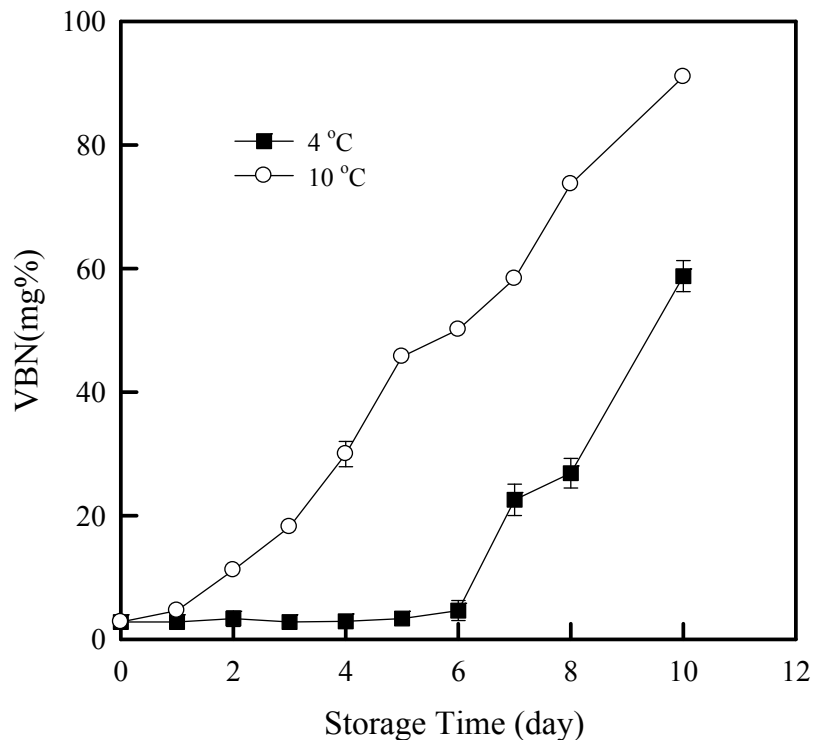


그림. 저장 온도별 저장기간에 따른 닭가슴살의 VBN 발생량 변화

● 미생물학적 분석

- 신선 식품에 미량으로 존재하는 부패 물질은 저장일이 경과할수록 빠르게 증가하며, 악취, 이취, 색변화, 질감 변화 등을 야기하고 최종적으로 sensory rejection을 일으킴.
- Rejection 상태에서 특정 부패 물질의 농도를 “minimal spoilage level,” 이라고도 하며, 부패와 관련된 지표물질의 농도는 화학적 부패 지표로써 사용될 수 있음³⁸⁾.
- 선행 연구에서 가금류의 부패 초기 단계의 슈도모나스균 수는 6.0-7.0log CFU/g로 규명하였음.³⁹⁾

38) Rukchon, C., Nopwinyuwong, A., Trevanich, S., Jinkarn, T. & Suppakul, P. (2014) Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. *Talanta*. 130, 547-554

39) Senter, S. D., Arnold, J. W. & Chew, V. (2000). APC values and volatile compounds formed in commercially processed, raw chicken parts during storage at 4 and 13° C and under simulated temperature abuse conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 80, 1559-1564.

- 실험 결과 저장일이 경과함에 따라 총균수와 슈도모나스균이 지속적으로 증가하였으며, 저장 온도가 높을수록 더 빠르게 증가함.
- 또한 부패 판정기준인 6.0-7.0log CFU/g에 4°C 저장 닭가슴살은 저장 6일차에, 10°C 저장 닭가슴살은 저장 3일차에 도달하였으며, 이는 VBN 발생량으로 판정한 부패 일자와 일치함.

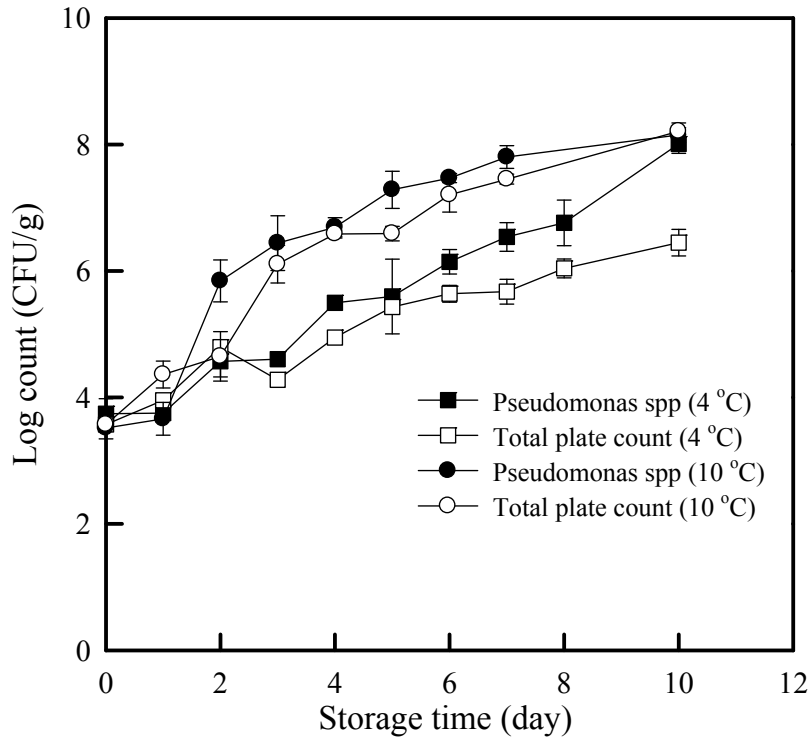


그림. 저장 온도별 저장기간에 따른 닭가슴살의 총균 및 슈도모나스균 발생량 변화

● 표면 색차

- 육색은 Myoglobin내의 산소의 유무와 조직 내 효소 활동, 저장온도, 미생물 오염도 및 pH 등 에 따라 크게 영향을 받기 때문에 중요한 닭가슴살의 신선도 지표임.⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾
- 4°C 저장한 닭가슴살의 L^* (명도)는 5 일차 이후에 꾸준히 감소하는 경향이 나타나며, 10°C 저장한 닭가슴살 또한 비슷한 경향을 나타냄.
- 이러한 L^* (명도)의 변화는 점차 증가하는 pH가 닭가슴살 내의 Myoglobin의 산화를 억제시켜 Oxymyoglobin을 형성하기 때문임.⁴³⁾⁴⁴⁾

40) 이연정, 김천재, 박범영, 성필남, 김진형, 강근호, 김동훈, 김수현. 2010. “한우육의 육질등급에 따른 부위별 일반성분, pH, 육색, 보수력, 가열감량, 콜레스테롤 및 트랜스지방산 함량”. Korean Journal Food Science.30: 997-1006.

41) R. E. Klont, L. Brocks, G. Eikelenboom. 1998. “Muscle fibre type and meat quality”. Meat Science. 49: 219-229.

42) D. Lomiwes. 2008. “Rapid on-line glycogen measurement and prediction of ultimate pH in slaughter beef”. Auckland University 학위 논문.

43) J. E. Swan, J. A. Boles. 2002. “Processing characteristics of beef roasts made from high and normal pH bull inside rounds”. Meat Science. 62: 399-401.

44) H. Yang, J. Jeong, Y. Choi, S. T. Joo, G. B. Park. 2009. “Effect of different packaging methods on the quality and

- a^* (적색도)는 저장기간동안 증가하는 추세를 보이는데, 1-2 일차에 급격한 상승을 보였으며, 저장 6-7 일에 다시 변곡점을 나타내었음.
- 이는 닭고기 표면에 증식하는 미생물의 생육이 활발해지면서 닭고기 표면의 산소분압이 낮아져 Metmyoglobin의 형성이 높아지는데 이는 검붉은색을 띄며, 이러한 이유에서 닭가슴살의 적색도가 증가한다고 판단되어짐.⁴⁵⁾
- 반면에 b^* 값은 저장기간동안 감소하는 추세를 보이는데, 4°C에 저장한 닭가슴살은 저장 6일차까지 큰 감소폭이 없다가 이후 급격한 감소를 보였으나, 10°C에 저장한 닭가슴살은 4일차까지 급격히 감소하다 6일차 이후에 다시 한번 급감하는 추세를 보임.
- 이는 슈도모나스균과 같은 호기성균의 발육에 의한 영향으로 판단되며, 호기성 조건에서의 육고기가 초기에 오염되기 쉬운 대표적인 세균으로 식육의 색을 청색으로 변색 시키는 주 원인균에 속하기 때문이라 판단됨.⁴⁶⁾

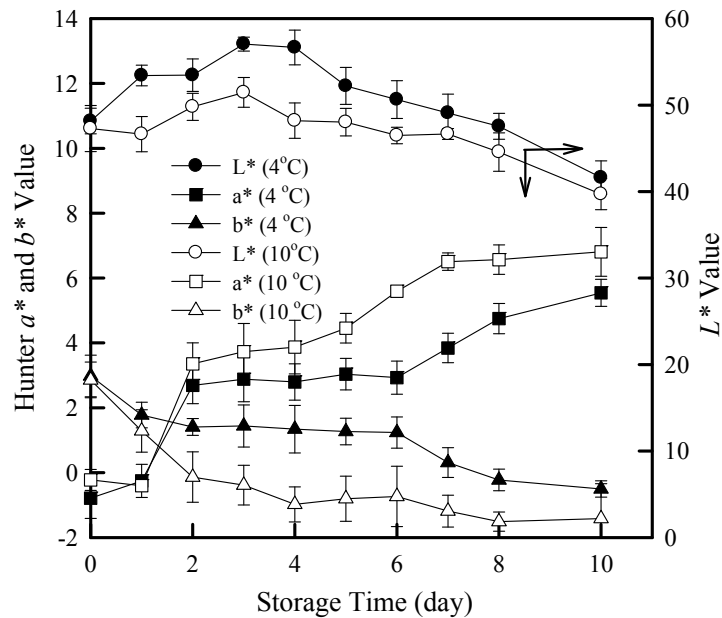


그림. 저장 온도별 저장기간에 따른 닭가슴살표면의 색변화

● 인디케이터 색변화

- 닭가슴살 표면에 부착한 인디케이터의 온도별 저장 기간에 따른 색변화를 a^* (적색도)와 b^* (황색도)로 나타내었음.
- 4°C, 10°C 모두 저장일이 경과할수록 a^* 값(적색도)은 증가하였고 b^* 값(황색도)은 감소하였음. 이는 인디케이터색이 노란색에서 파란색을 거쳐 보라색이 되었음을 의미함.

storage characteristics of domestic broiler breast meat during cold storage”. Korean Journal of Poultry Science. 36: 69-75.

45) 안종남, 채현석, 유영모, 조수현, 박범영, 김진형, 이종문, 최양일. 2004. “닭고기 부분육의 포장형태가 저장기간 중 육질과 미생물에 미치는 영향”. 한국식품과학회지.

46) ㈜ 솔리브. 2002. “포장육의 신선도유지제 개발에 관한 연구”. 농림부 보고서.

- 인디케이터의 색 변화율은 10°C가 4°C보다 크며, 이는 인디케이터의 색변화가 식품 저장 온도의 영향을 받음을 나타냄.

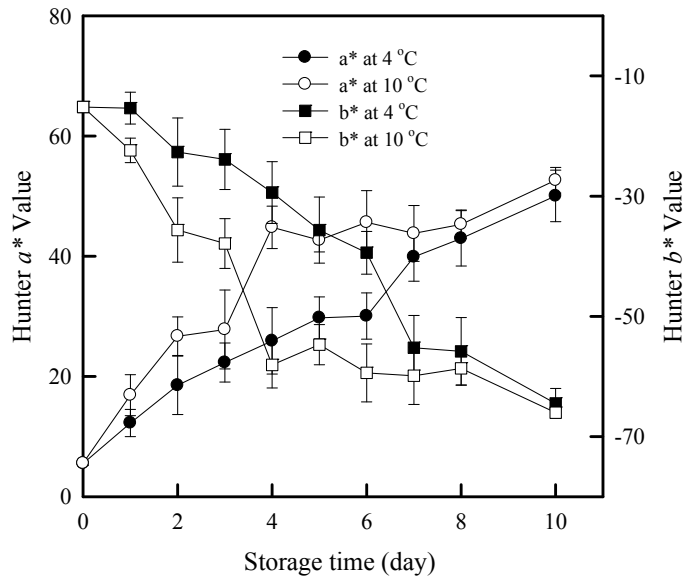


그림. 저장 온도별 저장기간에 따른 닭가슴살 부착 인디케이터의 색변화

- 닭가슴살 부패에 따른 pH변화에 반응하여 인디케이터의 색이 변한 것을 확인하였음.
- pH 인디케이터의 색은 pH 6.0일 때 노란색에서 pH 6.2 일 때 파란색을 거쳐 pH 6.6 일 때 보라색으로 변하였음.
- 또한 시각적으로 보았을 때 4°C와 10°C에 저장한 닭가슴살에 부착한 인디케이터의 색변화에 유의적 차이가 발생하지 않았음. 이를 통해 pH 인디케이터의 색이 오직 닭가슴살 표면의 pH 변화에만 반응한다는 것을 확인하였음.
- 저장 10일 이후에도 닭가슴살 표면에 인디케이터로부터 BCP dye의 용출이 발생하지 않았음. 이를 통해 BCP dye가 고흡수성물질과 필터 페이퍼에 완전히 고정되었다 판단됨.
- 제조한 인디케이터가 닭가슴살 부패에 대한 높은 반응성을 보인 것을 확인하였으며, pH 반응성 신선도 인디케이터로써 실현가능해 보임.
- 또한 식품 신선도 인디케이터가 닭가슴살의 신선도를 감지하고 즉각적인 색변화를 보인다는 점에서 제품의 유통기한을 예측하는데 적합할 것으로 판단됨.

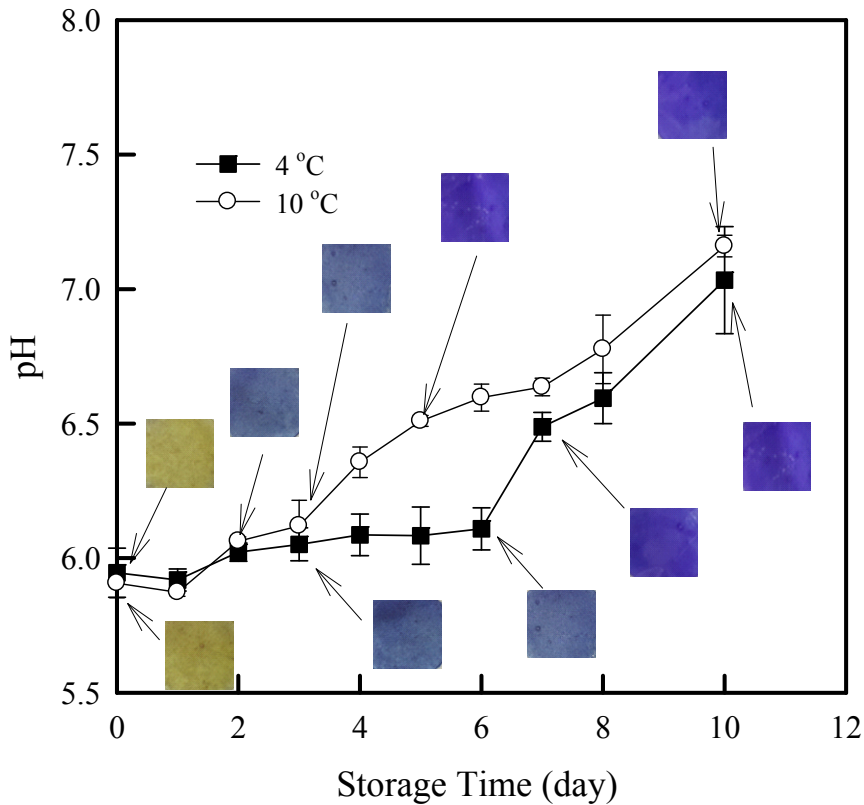


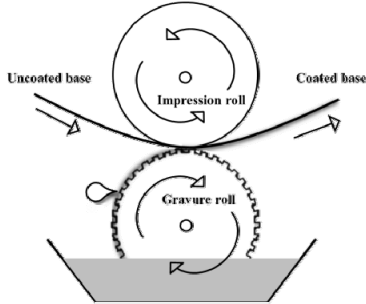
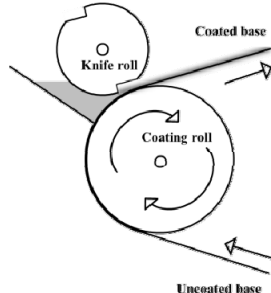
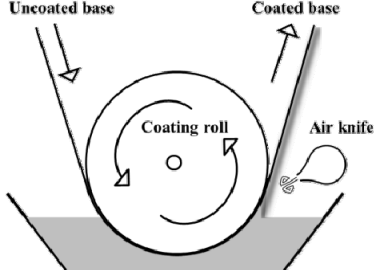
그림. 저장 온도별 닭가슴살 pH 변화에 따른 인디케이터의 색변화

■ 인디케이터 제조공정 검토

- Lab scale로 진행한 인디케이터 제조는 필터페이퍼를 인디케이터 코팅액에 ‘함침’ 하는 방법을 사용하였으나, 이는 일정한 양의 코팅에 한계가 있음. 따라서 균일한 코팅을 위한 코팅 방법의 모색이 필요함.
- 또한 이후 pilot scale의 제조 공정을 위하여 개발한 인디케이터 코팅액/잉크액의 특징에 맞는 코팅방법의 선택이 필요함. 따라서 인디케이터 코팅액의 코팅 방법에 대한 검토 중에 있으며 현재 검토중인 3종의 코팅방법을 표에 제시하였음.
- 코팅 방법으로는 그라비아 코팅, 콤마 코팅, 에어나이프 코팅이 있으며 구조는 아래와 같음. 현재, 다공성 기재의 표면특성 (균일한 표면, 불균일 표면, 화학적 특성), 코팅액의 점도를 고려하여 코팅 방법에 대한 연구를 진행 중에 있음.⁴⁷⁾

47) Tracton, A. A. 2005. Coating technology handbook, Third edition. CRC Press.

표 water-base 코팅 방법

코팅방법	유형	구조
그라비아 (Gravure)	Cell	
콤마 (Comma)	Blade	
에어나이프 (Air knife)	Air	

① 그라비아 코팅(Gravure coating)

- 그라비아 코팅은 그라비아를 표면의 凹 부위에 코팅액을 담아 지지체에 전이시키는 방법으로, 도포량이 적고 점도가 낮은 액체의 코팅에 적합함.⁴⁸⁾
- 또한, 코팅액을 기재에 직접적으로 코팅할 수 있는 장점이 있으며, 닥터 블레이드(doctor blade)로 과액을 제거하여 균일한 코팅두께를 유지할 수 있는 장점이 있음.⁴⁹⁾
- 그라비아 셀의 형상에는 피라미드형, 격자형, 사선형 등이 있음.⁵⁰⁾

② 콤마 코팅(Comma coating)

- 콤마 코팅은 나이프 코팅의 일종으로, 닥터 나이프 대신 돌출된 형태의 롤러(knife roll)를 사용함.⁵¹⁾

48) 김청 (2003). 플라스틱패키징의 기초와 응용. ㈜포장산업

49) Iwasaki, T. 1990. Gravure coating device and method. Yasui Seiki Co., Ltd, U.S. Patent 4948635.

50) Chuang, H. K., C. C. Lee and T. J. Liu. 2008. "An experimental study on the pickout of scaled-up gravure cells". International Polymer Processing, 23(2):216-222.

51) Giessmann, A. 2012. Coating substrates and textiles: A practical guide to coating and laminating

- 이 코팅방법은 매우 높은 가공 정밀도를 갖고 있으며, 다양한 농도 범위의 코팅액을 처리할 수 있는 장점을 갖고 있음.⁵²⁾
- 콤마코팅은 불균일한 표면을 가진 기재에 주로 이용되며 코팅액의 깊은 침투와 기재를 매끄럽게 해줌.
- 또한 높은 생산성을 갖고 있으며, 재료 낭비량이 적고, 균일한 코팅 두께를 얻을 수 있다는 장점이 있음.⁵³⁾

③ 에어나이프 코팅(Air knife coating)

- 에어나이프 코팅은 많은 제품에 적용 가능한 다용도 코팅방법으로, air jet을 통해 코팅을 균일화하는 특징을 갖고 있음.
- 일정한 압력의 공기흐름에 의하여 코팅액 표면을 평탄하게 하고, 또는 과잉의 코팅액을 불어 깎음으로서 코팅량을 결정함.⁵⁴⁾
- 코팅 두께는 에어나이프의 위치와 챔버 압력에 의해 균일하게 조절되며 코팅액의 점도와 라인 속도에 따라 조절됨.⁵⁵⁾⁵⁶⁾

technologies. Springer. ISBN 3-642-29159-7.

52) Spies, M., P. Wehrmann, B. Baqi and U. Sutter. 2010. Method of coating web-form carrier materials with high coatweight. TESA SE, HAMBURG, U.S. Patent 20100032089(A1).

53) Cho, S. D., J. Y. Lee, J. G. Hyun and K. W. Paik. 2004. "Study on epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications". Materials Science and Engineering: B, 110(3):233-239.

54) 김청 (2003). 플라스틱패키징의 기초와 응용. (주)포장산업

55) Zhang, Y., Q. P. Cui, F. Q. Shao, J. S. Wang and H. Y. Zhao. 2012. "Influence of airknife wiping on coating thickness in hot-dip galvanizing". Journal of Iron and Steel Research, International, 19(6):70-78.

56) Wagner, J. R. J. 2009. Multilayer flexible packaging. Elsevier/William Andrew. ISBN 0-8155-2021-2.




2) 적용 제품후보군 검토 및 포장 적용 방안 검토

- CO₂ 및 pH 인디케이터 적용 가능 제품 후보군으로는 발효식품인 김치, 유제품인 우유, 육류의 소고기, 어묵를 선정하였음.

■ 김치의 포장 형태 및 인디케이터 적용방안

- 시중 유통되는 김치 제품의 포장 형태는 필름 백(film bag), 플라스틱 용기, 알루미늄 / 필름파우치(Al/film pouch) 등이 있음.

표. 김치 포장 형태별 특징

	필름백	용기	알루미늄/필름 파우치
외관			
포장 재질	LLDPE / PE / Nylon	용기-PET / 뚜껑-PP / 라벨-PET	PET/Al/LLDPE 또는 PET/PE/VMPET/PE/LLDPE
유통 기한	제조일로부터 30일	제조일로부터 30일	제조일로부터 30일
보관 방법	냉장 보관(0~10℃)	냉장 보관(0~10℃)	냉장 보관(0~10℃)
기타 특징	-	-	내부에 가스흡수제 부착

① 필름백(film bag)

㉠ 포장 형태 특성

- 필름백은 가장 보편적인 김치 포장 형태로, 포장 재질은 주로 LLDPE/PE/Nylon 필름이 사용됨.⁵⁷⁾

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 다층 필름 형태인 필름백 포장재(LLDPE/PE/Nylon) 제조 과정에서 인디케이터 지표물질을 내층에 인쇄한 뒤 합지하여 레이저 가공한 구조 형성이 가능할 것으로 보임.
- 또는 지표물질이 내층에 인쇄되어 레이저 가공된 다층필름 형태의 라벨을 제조하여 필름백 내부에 부착하는 구조도 가능할 것으로 보임.
- 김치는 젖산발효과정으로 인해 젖산, 아세트산, 구연산 등의 유기산과 CO₂가 발생하므로, pH 또는 CO₂ 인디케이터의 적용이 가능함.
- 발생된 유기산 또는 CO₂의 포장 내 축적량과 적용 포장재의 기체 및 수분투과성 간의 상관관계 분석이 필요함.
- 필름백의 경우 포장 구조상 제품의 스탠딩 유지가 어려우므로 유통 과정에서 포장

57) ㈜대상 증가집김치, 아워홈 김치

내 김치와 인디케이터의 접촉 가능성이 존재함. 따라서 유통 및 저장환경 하에서 식품에 접촉 시 전이현상이 발생하지 않는 포장설계 및 비 접촉시 인디케이터가 발생한 유기산 또는 CO₂와 충분히 접촉할 수 있는 포장 설계가 필요함.

- 이때, 인디케이터의 인쇄 잉크 또는 접착제 성분 등이 저장한 김치로의 용출과 안정성에 대한 검토가 필수적임.

② 플라스틱 용기

㉠ 포장 형태 특성

- 플라스틱 용기의 포장형태는 캡, 용기, 라벨로 구성되어있으며, 뚜껑은 PP, 용기와 라벨은PET가 포장재질로 사용되고 있음. 뚜껑이 있어 제품의 재밀봉이 가능하다는 특징을 갖고 있음.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 지표물질이 내층에 인쇄되어 레이저 가공된 다층필름 형태의 라벨을 제조하여 용기 내부 벽면에 부착하는 구조 형성이 가능할 것으로 보임.
- 필름백과 마찬가지로, 소비자는 김치용기를 개봉하기 전까지, 유기산과 CO₂로 인해 변색되는 인디케이터의 색을 통하여 김치의 상태를 확인할 수 있음.
- 하지만, 용기의 재 밀봉성 특징 때문에, 사용 환경 내에서는 포장 내부에 발생한 유기산 또는 CO₂ 농도와 인디케이터 색변화와의 상관관계를 확인하는데 어려움이 있음.

③ 알루미늄/필름 파우치(Al/film pouch)

㉠ 포장 형태 특성

- 알루미늄/필름 파우치의 경우 기체 및 수분차단성을 위하여 포장재 내층에 Al 또는 Al 증착 필름을 사용하며, 포장구조는 PET/PE/VMPET/PE/LLDPE 또는 PET/Al/LLDPE 임.⁵⁸⁾
- 높은 기체 및 수분차단성을 가진 알루미늄/필름 파우치는 김치 발효 과정 중 발생하는 유기산과 기체가 외부로 투과하는 것을 방지하고, 포장 내에 유기산과 CO₂의 축적을 야기시킴. 그 결과, 포장재가 팽창하게 됨.
- 이를 방지하기 위하여, 포장재 내부에 가스흡수제(CO₂)가 함께 부착되어 포장됨.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 지표물질이 내층에 인쇄되어 레이저 가공된 다층필름 구조의 라벨 형태적용이 가능함. 이 후 알루미늄/필름 파우치 윗면에 창을 뚫어 그 면에 제조된 라벨을 부착하는 구조 형성이 가능할 것으로 보임.
- 포장재의 높은 기체 차단성으로 인하여 내부 축적된 유기산과 CO₂ 등의 지표물질의

58) ㈜대상 증가집김치, 아워홈 김치

농도가 높을 것으로 예상되며, 가스흡수제를 고려한 인디케이터 잉크설계가 필요함.

- 알루미늄/필름 파우치 형태는 SI층으로 인해 불투명하고 기체 및 수분차단성이 높기 때문에, 지표물질의 농도에 따른 인디케이터 색변화를 확인하는데 적합하나, 인디케이터 적용부위는 투명성이 요구됨. 따라서, 기체 및 수분 차단성을 해치지 않으면서 포장 외부에서 포장 내면의 인디케이터를 확인할 수 있는 포장설계가 고려되어야 함.

■ 우유의 포장 형태 및 인디케이터 적용방안

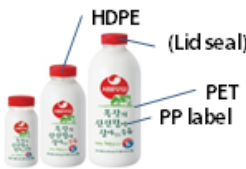



㉠ 포장 형태 특성

- 시중 유통되는 우유 제품의 포장 형태는 플라스틱 bottle과 카톤팩, 기타 bottle 등이 있음.
- 플라스틱 bottle의 포장재는 주로 PET bottle /HDPE Cap, HDPE bottle/HDPE Cap이 있음. 또한, cap과 bottle 사이에 lid, PE form liner가 존재함.
- 카톤팩의 경우 LDPE/종이/LDPE, cap이 HDPE로 이루어짐. 또한, 캡이 있는 경우, cap과 bottle 사이에 lid, PE form liner가 존재함.
- 용기 내 뚜껑과 bottle 사이가 플라스틱 구조체로 격리된 구조를 갖고 있는 bottle의 예도 있음.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 접촉식 인디케이터로 적용할 경우 우유와 인디케이터의 지속적인 접촉이 필요함.
- 우유 용기 내 인디케이터 부착은 공정상 어려움이 있으며, 뚜껑 또는 lid, PE form liner에 적용할 경우 우유와 인디케이터의 지속적인 접촉이 가능한 구조 구현이 필요함.
- 비접촉식 인디케이터로 적용할 경우 유통과정 중에도 접촉하지 않도록 격막의 구조체 도입이 필요함.

표. 우유 포장 형태 현황 및 특징

	플라스틱 bottle	플라스틱 bottle	카톤팩	기타 bottle
외관				
포장 재질	PET bottle /HDPE Cap	HDPE bottle /HDPE Cap	카톤팩/HDPE Cap	기타 bottle

■ 소고기의 포장 형태 및 인디케이터 적용방안

- 시중 유통되는 소고기 제품의 포장 형태는 랩 포장, 진공포장, 가스 치환포장(MAP) 등이 있음.

표 . 소고기 포장 형태 현황 및 특징

	랩포장	진공포장	가스치환포장(MAP)
외관			
포장 재질	Tray: PS form, PET/PE Film: LDPE, LLDPE 등	EVA, PVDC, Nylon, PE 등의 복합필름	Tray : Nylon / EVOH / PE Film : PET / PE

① 랩포장

㉠ 포장 형태 특성

- 냉장육을 Tray에 담고 15~20 μ m 정도의 얇고 산소투과가 높은 필름으로 제품을 용기와 함께 싼 형태임.
- 랩포장은 식육건조 예방에는 도움이 되지만 박테리아 성장을 늦추지는 못하기 때문에 다른 포장 방법에 비해 유통기간이 짧음.
- 육즙이 포장 밖으로 새어나가거나, 박테리아 성장환경을 최소화하기 위해서 부직포 재질과 고흡수성 수지(SAP)로 구성된 흡수패드가 사용되기도 함.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 투과도가 높은 필름을 사용하기 때문에 headspace내 부패 결과 발생하는 지표물질이 축적되지 않는 등 기체 조성 조절이 어렵기 때문에 인디케이터 적용이 어려움.

② 진공 포장

㉠ 포장 형태 특성

- 진공포장은 산소와의 접촉을 차단하여 산소에 의한 박테리아 증식 억제를 목적으로 산소 투과도가 낮은 필름을 사용하여 용기내의 공기를 모두 제거한 후 수축필름으로 밀봉하는 포장방법임.
- 주로 도축 후 부분육으로 나누어져서 도매로 유통되는 과정에서 많이 쓰이며, 0~5 $^{\circ}$ C 저장온도에서 육류의 종류에 따라 6~14주 정도 보관이 가능함.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 라벨, kit, 포장재의 형태로 적용 가능함.
- 포장 특성상 제품과 포장재가 밀착되어있으므로 구조 사이에 인디케이터를 적용한 접촉식 인디케이터로 적용 가능함.
- 부패에 따라 발생된 산성/염기성 물질로 인한 최종 고기 표면의 pH를 변화와 발생한 산성/염기성 물질을 인디케이터가 감지하여 색변화를 일으킬 수 있어야 함.
- 제품과 직접 접촉하고 있기 때문에 인디케이터의 제품으로의 용출 등의 안정성이 필수적으로 검토 되어야 함.

③ 가스치환포장(MAP)

㉠ 포장 형태 특성

- 냉장육을 Tray에 담고 상단부는 필름으로 밀봉되어 있는 구조임.
- 포장재 내의 공기를 모두 제거하고 그 대신 O₂, CO₂, N₂ 등을 인위적으로 조성한 혼합가스를 채움으로써 식육의 호흡속도와 미생물의 성장을 감소시키며, 효소에 의한 오염을 지연시키는 포장방법임.⁵⁹⁾
- 주로 도축 후 진공포장 된 상태의 고기를 소매 판매를 위해 소포장할 때 사용되며, 진공포장에서 뜯은 후 재포장된 고기는 알맞은 온도와 조건하에서 냉장보관 되어도 일주일 이내로 소비 또는 폐기되어짐.
- 육즙이 포장 밖으로 새어나가거나, 박테리아 성장환경을 최소화하기 위해서 부직포 재질과 고흡수성 수지(SAP)로 구성된 흡수패드가 사용되기도 함.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 라벨, kit, 포장재의 형태로 적용 가능함.
- 인디케이터는 고기 표면에 부착시키는 접촉식 인디케이터와 포장재 상단에 놓이게 하여 headspace의 기체와 반응하는 비접촉식 인디케이터 두 가지 방법이 모두 가능함.
- 치환된 가스가 인디케이터 색 변화에 영향을 줄 수 있으므로 치환 가스의 조성비를 고려해야함.
- 접촉식 인디케이터일 때는 부패에 따른 산성/염기성 물질의 발생량이 최종 고기 표면 pH에 미치는 영향 고려되어야 함.
- 또한, 인디케이터의 부착/미부착면의 품질변화 차이가 발생할 수 있으며 유통과정 중 기울어짐 등으로 인해 부착된 인디케이터의 고정이 어려울 수 있음.
- 제품과 직접 접촉하고 있기 때문에 인디케이터의 인쇄 잉크 또는 접착제 성분 등의 용출과 안정성 여부를 필수적으로 검토해야 함.
- 비접촉식 인디케이터일 때는 고기의 품질 변화 결과 발생한 TVBN농도, CO₂량, Aw



59) McMillin, K. W. Where is MAP going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat. Meat science, 80 (2008) 43-65.

변화와 포장재 Headspace부피, 포장재의 기체 및 수분 투과도에 대한 고려가 필요함.

■ 어묵의 포장 형태 및 인디케이터 적용방안

- 시중 유통되는 어묵 제품의 포장 형태는 필로우포장과 진공포장이 있음.

표. 어묵 포장 형태 현황 및 특징

	필로우 포장	진공 포장
외관		
포장 재질	LLDPE / PE / Nylon or PET	LLDPE / PE / Nylon or PET

① 필로우포장

㉠ 포장 형태 특성

- 포장재는 LLDPE / PE / Nylon or PET로, 핀홀방지를 위하여 Nylon을 사용함.
- 필로우포장형태에 포장된 어묵제품은 주로 비살균제품으로 유통기한이 제조일로부터 10일정도임.
- 필로우포장형태의 어묵제품의 경우 어묵의 산패를 저지하기 위해 산소흡수제가 투입되어있음.

㉡ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 라벨, kit, 포장재의 형태로 적용 가능함.
- 어묵 형태가 판, 원기둥, 구형 등 다양하며, 크기도 다양하여 접촉식 인디케이터에는 한계가 있으며, 비접촉식 인디케이터의 적용이 가능할 것으로 보임.
- 그러나 유통 과정중 제품의 접촉가능성을 고려해야하며, 라벨이나 키트형태의 인디케이터를 적용할 경우 포장재 내 접착성을 유지하는 것이 중요함.
- 산소흡수제가 들어 있으므로 산소흡수제의 영향을 고려한 설계가 필요함.
- 어육가공품에 대한 포장 규격은 없으나, 어묵은 산소에 가장 취약하므로 완전 밀봉을 해치지 않는 방법으로서의 인디케이터 적용이 필요함.

② 진공 포장

㉠ 포장 형태 특성

- 포장재는 LLDPE / PE / Nylon or PET로, 핀홀방지를 위하여 Nylon을 사용함.

- 진공 포장형태에 포장된 어묵제품은 주로 살균제품으로 유통기한이 제조일로부터 20일정도임.

㉞ 인디케이터 적용 검토

- 인디케이터는 라벨, kit, 포장재의 형태로 적용 가능함.
- 진공 포장 형태의 경우 포장재와 제품이 밀착하므로 비접촉식은 불가능하나, 접촉식 인디케이터는 가능할 것으로 보임.
- 제품이 살균되기 때문에 고온에서도 견딜 수 있는 물성이 필요함.

■ 제품 후보군에 대한 물성분석

- 본 과제의 연구팀에서 개발한 인디케이터 (BTB/TBA type, CR/TOA type)의 적용가능성을 검토하기 위하여 선정된 네 가지 식품군 중 김치와 소고기를 1차 선택하여 물성분석을 실시하였음.

① 김치

㉠ 실험 개요 및 방법

- 시중 김치제품은 김치 제조 당일에 포장되어 도·소매 업체를 거쳐 소비자에게로 전달되는 유통구조를 갖고 있음.
- 대부분 김치 제품의 유통기한은 제조일로부터 30일이며, 권장 보관 온도는 냉장 온도(0~10℃)임.

㉡ 김치 포장재 분석

- 시중에 유통되고 있는 Al/film pouch형태의 포장재를 김치업체 D사(200g)와 O사(300g)로부터 제공받아 산소 및 수분투과특성을 확인 함.
- 산소투과도 (Oxygen Transmission Rate, OTR)(Oxygen Permeation Analyzer 8001, Systech Illinois, UK)와 수분투과도(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)(Water Vapor Permeation Analyzer 7001, Systech Illinois, UK) 장비를 이용하여 분석을 진행함.

㉢ 김치 품질변화특성

- 인디케이터 설계를 위하여, 김치의 품질변화특성과 지표물질의 농도변화를 확인하였음.
- 김치제조 및 유통업체 D사(200g)와 O사(300g)로부터 시중에 유통되고 있는 Al/film pouch형태의 포장재를 제공받아 맛김치(원주, 한길 F&B)를 충전하여 포장하였고 10℃저장온도에서 30일간 김치의 품질 변화를 관찰하였음.
- 이때, headspace 차이가 발생함.
- Headspace는 포장 공간 용적이라고도 말하며, 포장용적(포장된 상태에서 포장 용기

의 안치수로 실측한 용적)에서 제품체적(제품이 차지하는 체적 또는 제품이 부득이하게 차지하는 가상 체적을 포함한 것) 및 필요 공간 용적(제품 개개의 보호, 고정 등을 위해 필요한 공간 용적)을 제외한 공간의 용적을 말함.⁶⁰⁾

- 본 연구에서는, 포장재의 김치 충전 후 내부 headspace 용적을 측정하기 위하여 빈 포장재의 내부 용적과 포장된 김치의 부피를 구한 뒤 headspace 용적을 산출함.
- 기존의 시중 유통되고 있는 Al/film pouch 형태의 김치 제품은 포장 내부에 가스흡수제가 부착되어 있으나, 이번 실험에서는 김치와 포장재만의 영향을 알아보기 위하여 가스흡수제는 투입하지 않음.

- CO₂

- 김치 발효 과정에서 발생한 CO₂ 농도를 Headspace gas analyzer (PBI-Dansensor Inc., Ringsted, Denmark)를 이용하여 측정.

- pH

- 김치의 발효 단계 판정을 위하여 김치의 pH를 측정.
- 포장 개봉 후 꺼낸 김치 100g을 1분 동안 homogenizer로 균질화한 뒤 거르고 여과액을 pH meter기(Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)로 측정.

- TA(Titratable acidity, 총 산량)

- 김치의 발효 단계 판정을 위하여 김치의 TA값 측정.
- 김치 100g을 1분 동안 homogenizer로 균질화한 뒤 거르고 여과액 10ml에 0.1N NaOH를 넣어 pH가 8.3이 될 때까지 적정한 뒤, 다음 식을 이용하여 TA값을 계산함.

$$\text{Titratable acidity}(\%) = \frac{0.1N\text{NaOH}(ml) \times 0.1N\text{NaOH factor} \times 0.009}{\text{Sample}(g)} \times 100$$



㉔ 실험결과

- 김치 포장재 분석

- 두 업체의 포장재 모두 산소투과도와 수분투과도가 거의 0에 가까움. 따라서 김치의 발효과정 중 발생하는 지표 물질 대부분이 포장 내에 축적될 것으로 보임.
- 포장재의 윗면 쉐어링 후 내부 용적은 D사가 450ml, O사가 900ml인 것으로 나타났으며, 각각 200g과 300g의 김치를 담은 후 발생한 headspace의 용적은 D사가 265ml, O사가 630ml로 약 2배에 가까운 headspace 차이를 보임.

60) 한국표준규격: 상업 포장 (소비자 포장)의 포장 공간비율 측정방법 (KS T 1303)

표. 업체별 시중 유통 형태의 김치 포장재(Al/film pouch) 분석

	D사(400g/450ml)	O사(500g/900ml)
포장재		
포장 재질	PET/PE/VMPET/PE/LLDPE	PET/Al/LLDPE
포장재 두께	103 μ m	134 μ m
OTR (cc/m ² /day)	0.62	0
WVTR (g/m ² /day)	0.52	0.56
포장재 부피	450ml	900ml
포장된 김치 부피	185 \pm 5 ml	270 \pm 5 ml
Headspace 부피	265 \pm 5 ml	630 \pm 5 ml

• pH

- 김치는 대표적인 젖산 발효 식품으로 배추와 무의 세포 속 효소 작용을 통해 당분과 아미노산이 생산되며 그 결과 젖산균이 증식하고 발효가 시작됨.
- 젖산균의 활동으로 인한 산출물로는 젖산, 유기산, CO₂ 등이 있으며 이는 김치의 pH를 감소시키는 원인이 됨.⁶¹⁾
- 김치의 적숙기는 pH 4.2~4.4 이며⁶²⁾⁶³⁾⁶⁴⁾ 최적숙기는 pH 4.2로 보고되고 있음.⁶⁵⁾⁶⁶⁾
- D사와 O사 파우치에 저장한 김치의 초기 pH는 5.65이며 이 후 김치 pH 감소 추이는 두 업체내 포장된 김치에서 비슷한 경향을 나타냄.

• CO₂

61) 윤진아 (2006). 음식 이야기 : 살림지식총서 254, (주)살림출판사

62) Jung, J., Lee, K., Puligundla, P., & Ko, S. Chitosan-based carbon dioxide indicator to communicate the onset of kimchi ripening. LWT-Food Science and Technology, 54 (2013) 101-106.

63) 홍석인, 박진숙, & 박노현. 저장온도에 따른 포장김치의 기체압력변화와 품질과의 관계. 한국식품과학회지, 26 (1994) 770-775.

64) 구경형, 강근옥, & 김우정. 김치의 발효 과정중 품질변화. 한국식품과학회지, 20 (1988) 476-482

65) 조재선. 김치의 이화학적 특성. 식품과학. 21 (1988) 25-32

66) 홍석인, 박진숙, & 박노현. 소포장 김치의 포장방법별 품질특성 변화. 한국식품과학회지, 27 (1995) 112-118.

- 발효 초기 이상발효 젖산균의 급격한 증식과 활동으로 CO₂ 가스가 발생하여 누적되며, 발효 말기에는 정상발효 젖산균 군으로 전환되면서 가스발생이 줄어들고 압력이 일정해지는 과정을 거침.⁶⁷⁾ 발효단계가 완료되어가면서 CO₂ 농도의 증가 추이는 완만해짐.
- D사와 O사 파우치에 저장한 김치의 초기 CO₂ 발생 농도 증가 추이에서 차이가 발생함 (O사 파우치의 김치 CO₂ 증가 속도가 더 느림). 이는 headspace의 부피 차이(D사 pouch: 260ml, O사 pouch: 640ml) 때문인 것으로 보임.

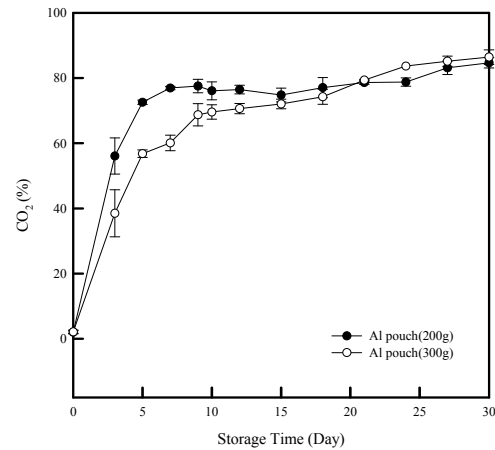
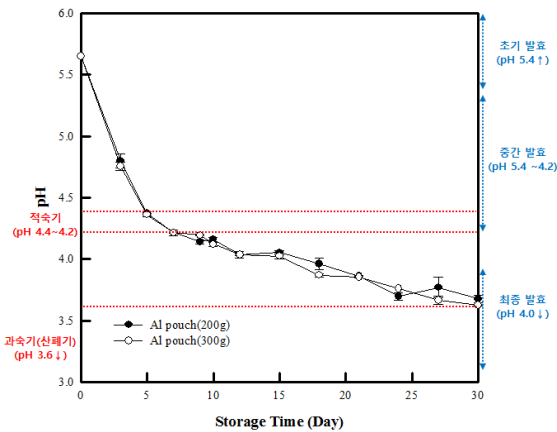


그림. D사(Al pouch(200g))과 O사(Al pouch(300g)) 포장재에 저장한 김치의 저장기간에 따른 pH 변화

그림. D사(Al pouch(200g))과 O사(Al pouch(300g)) 포장재에 저장한 김치의 저장기간에 따른 CO₂ 변화

● pH와 CO₂의 상관관계 비교(D사와 O사)

- 그림 3 (a)는 D사 파우치로 포장된 김치의 품질변화를, 그림 3 (b)는 O사 파우치로 포장된 김치의 품질변화를 나타내었음.
- 적숙기(pH4.2~4.4)의 CO₂ 발생농도는 D사 파우치는 72~77%, O사 파우치는 56~68%로 나타남.
- 인디케이터 적용 시 headspace부피를 고려한 CO₂ 발생 농도를 예측하고 이를 detecting 할 수 있어야 함. 특히 최적숙기(pH 4.2)의 CO₂ 발생농도는 D사 파우치는 77%, O사 파우치는 68%이므로 70±5% 구간에서 인디케이터의 색변화가 요구됨.
- 최종 발효단계(pH 4.0이하)에서는 두 제품 모두 CO₂의 농도가 75% 이상의 값을 가지며, 과숙기(pH3.6 이하)에서는 80%이상의 값이 나타남.
- 따라서 인디케이터 변색구간이 초기 발효 단계일 때, 최적숙기일 때, 과숙기일 때를 구분 할 수 있는 형태로의 설정이 필요할 것으로 보임.

67) 홍석인, 박진숙, & 박노현. 저장온도에 따른 포장김치의 기체압력변화와 품질과의 관계. 한국식품과학회지, 26 (1994) 770-775.

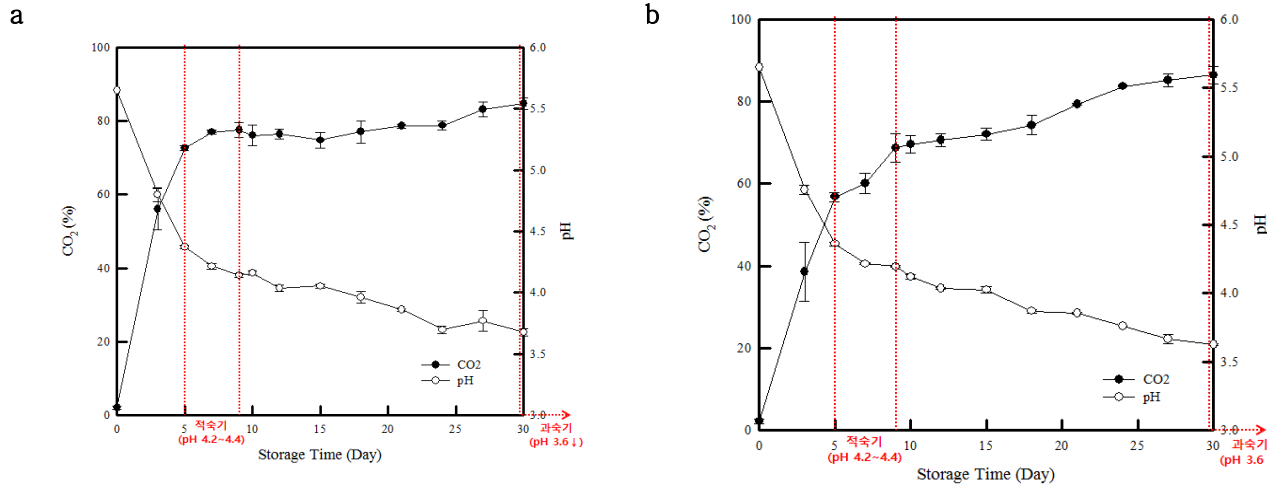


그림. D사(Al pouch(200g))(a)와 O사(Al pouch(300g))(b) 포장재에 저장한 김치의 저장기간 별 CO₂ 와 pH 변화

- TA(Titratable acidity, 총 산량)
 - 선행연구에서는 적숙기의 김치의 TA 값은 0.6~0.8로 보고하고 있음.(68)69)
 - 저장 기간이 길어질수록 TA값은 증가하며, 적숙기로 판단되는 구간은 약 4일차~9일 차로 앞의 pH로 판단한 적숙기 구간과 일치하는 결과가 나타남.

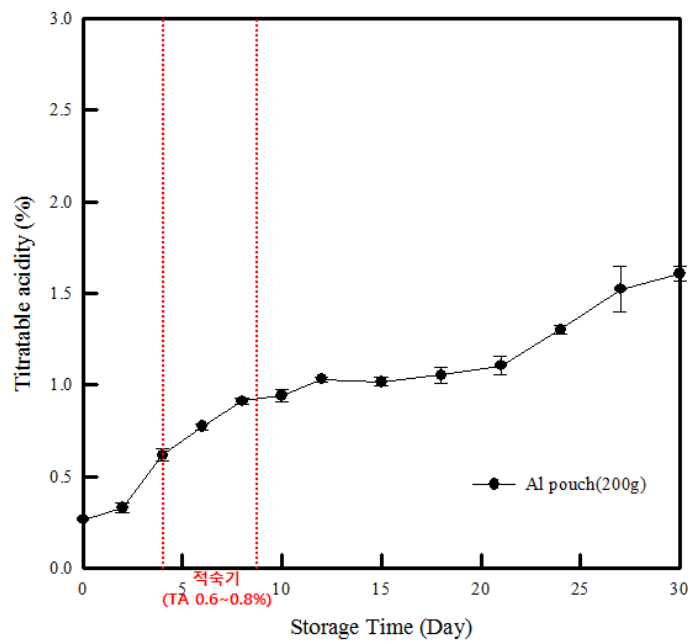


그림. 김치의 저장기간 별 TA 변화

68) Jung, J., Lee, K., Puligundla, P., & Ko, S. Chitosan-based carbon dioxide indicator to communicate the onset of kimchi ripening. LWT-Food Science and Technology, 54 (2013) 101-106.

69) 조재선. 김치의 이화학적 특성. 식품과학. 21 (1988) 25-32

② 소고기

㉠ 실험 개요 및 방법

- 소고기는 도축한지 수 시간이 지나면 근육이 강하게 굳어지는 이른바 사후경직을 거친 다음 점차 연화되고 풍미가 향상되기 때문에 숙성 과정이 필요함.
- 일반적으로 도축된 고기는 부분육으로 작업되어 진공포장 한 뒤 박스 포장육으로 유통이 되며, 숙성기간을 고려하여 도축일을 기준으로 냉장온도(0-4℃)에서 10~14일정도 저장된 후 소포장 되어 판매됨.
- 인디케이터는 소비자가 구매 시점에 신선도와 안전성을 평가하는데 사용되므로 소포장되어 유통 되는 10일을 기준으로 품질 변화 평가를 실시하였으며, 저장온도는 4℃로 정하였음.

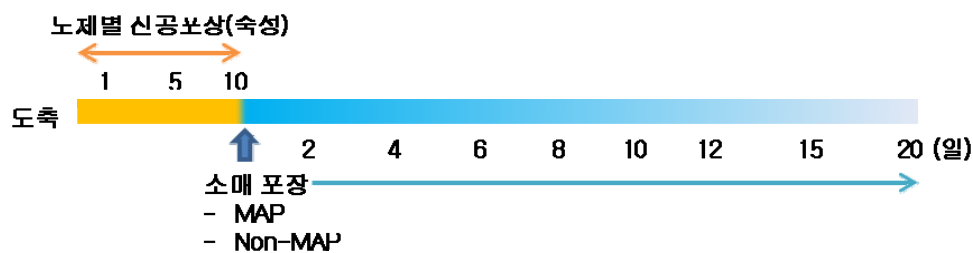


그림. 소고기 포장 시점

㉡ 소고기 포장재 분석

- 포장재의 차단성 분석을 위하여 산소투과도(Oxygen Transmission Rate, OTR)(Oxygen Permeation Analyzer 8001, Systech Illinois, UK), 수분투과도(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)(Water Vapor Permeation Analyzer 7001, Systech Illinois, UK)을 측정함.
- Headspace 용적은 빈 tray용기의 용기의 용적에서 고기의 부피를 제외한 나머지 부피로 산출함.

㉢ 소고기 품질변화특성

- 도축 후 10일간 진공 포장되어 숙성된 소고기 등심을 원주 축협에서 공급받아 시중 유통중인 형태(원주 축협 기준)인 MAP포장과 Non-MAP포장을 이용하여 실시하였음.
- MAP포장은 headspace 기체 조성을 O₂ 80%, CO₂ 20%으로 치환하였으며, 흡습패드를 함께 사용함.
- 소고기 등심(한우/거세/1등급, 도축장명: (주)강원 LPC, 가공장: (주)산골에프에스, 개체번호 : 002306509646, 002306510314)

• pH

- 시료 5g을 취해 증류수 20ml를 첨가하여 균질화 시킨 후 pH meter(Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)를 이용하여 측정.

- VBN

- 시료 10 g에 증류수 90 mL를 가하여 homogenizer으로 약 20초 균질화
- 균질액을 Whatman No. 1 filter paper를 사용하여 여과
- 여과액 1mL을 conway unit외실에 넣고 내실에는 0.01 N boric acid 1 mL와 conway reagent 50 uL (0.066% methyl red/60% EtOH : bromocresolgreen/20% EtOH=1:1)를 넣어줌.
- 뚜껑과의 접촉부위에 glycerine을 바르고 뚜껑을 닫은 후 50% K₂CO₃ 1 mL을 외실에 주입을 하고, 즉시 밀폐시킨 다음 용기를 수평으로 교반한 후 37°C에서 120분간 방치한 후 0.02 N H₂SO₄로 내실을 적정하여 무색이 되는 양을 측정하고 식을 이용하여 계산 (a는 시료를 적정한 황산의 부피(mL), b는 공시료를 적정한 황산의 부피(mL), f는 0.02N 황산의 표준화지수 S는 시료무게(g).

$$\text{VBN (mg\%)}=(a-b)\times f\times 28.014\times 100/S$$

- 색차

- TES Electrical Electronic사의 Color meter (TES-135)를 이용하여 부패과정 중 육색의 변화를적색도 (a*), 황색도 (b*)값을 측정하여 분석.

- Headspace O₂/CO₂

- 소고기 부패과정 중 headspace내 기체 조성 변화확인 하기 위하여 Headspace gas analyzer (PBI-Dansensor Inc., Ringsted, Denmark)를 이용하여 측정

- 총균수 (Total plate Counts)

- 소고기의 부패판정기준을 확인하기 위하여 Petrifilm (Aerobic count plate, Coliform count Plate, 3M, USA)을 사용하여 실시.
- 신선육10g을 멸균된 메스를 이용하여 채취한 다음0.1% 멸균 펩톤수 90 ml을 멸균 bag에 넣고 stomacher (Bag Mixer400;Interscience,France)를 이용하여 4분 동안 균질화.
- 균질액을 거즈를 이용하여 거르고 추출한 추출물을 0.1% 멸균 펩톤수로 희석하여 Petrifilm에 1mL를 접종하여35°C에서 48시간 배양한 후 균락수를 계수

- Thiobarbituric acid reacted substance (TBARS)

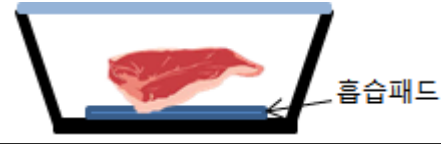

- 시료 10 g에 BHA 50 μl와 20%의 trichloroacetic acid (in 2M phosphoric acid)를 25ml 첨가 하고 균질화 한 다음 균질액이 50ml가 되도록 증류수를 첨가한 후, 원심분리 (3,000rpm,4°C, 10min)한 후, Whatman No.1여과지를 이용하여 여과.
- 여과액과 5mM 2-thiobarbituric acid를 1:1로 혼합 한 뒤 실온 암실에서 15시간 방치 후 530nm에서 흡광도를 측정하고 식을 이용하여 계산

$$\text{TBARS} = (\text{시료흡광도} - \text{공시료흡광도}) \times 5.2$$

㉔ 실험 결과

• 소고기 포장재 분석

표. 소고기 저장 실험 조건 및 포장재 분석

	MAP 포장	Non-MAP
포장 방법		
	기체 치환 (O ₂ 80%, CO ₂ 20%)	기체 비 치환
포장 재질	Tray	PET / PE (285mm×215mm×40mm)
	Film	Nylon / EVOH / PE 두께 : 30±3 μm OTR (cc/m ² /day) : 16.8 WVTR(g/m ² /day) : 5.6±0.2
포장 내 부피	1250 ml	
고기의 부피	144±5 ml	
Headspace 부피	1106±5 ml	

• pH, VBN

- 식품의약품안전처 축산물의 가공기준 및 성분규격(2016)에서는 pH 6.2-6.3일 때 부패 초기로 의심으로 규정하고 있으며, 휘발성염기질소(TVBN)는 시료 100g 중 20mg 이하이면 신선한 것으로 규정하고 있음.
- 저장 실험 결과, 소고기 등심의 pH는 초기 5.5~5.6정도이며, 저장기간에 따라 증가하는 경향을 보임. Non-MAP포장의 경우 6일차에 초기 부패로 판정되는 pH 6.2 이상이었으며, MAP의 경우 8~10일차에 pH6.2 이상의 값을 보임. 이후에는 Non-MAP/MAP 모두 pH 6.3에서 크게 증가하지 않고 일정한 값을 보임.
- 저장 실험 결과, 초기 VBN값은 4.10 mg% 정도이며, 저장기간이 증가함에 따라 증가하였음. Non-MAP포장의 경우 6일차에서 축산물 가공기준 및 성분규격에서 규정하는 20mg%가 넘는 38mg%로 큰 폭으로 증가하였으며, MAP포장의 경우 10일차에 20mg%이상으로 부패수준에 도달하였음을 판단할 수 있었음.
- Kim et al.(1999)의 연구에서 VBN 함량은 미생물의 증식 정도와 밀접한 관련이 있어 미생물 수가 증가하여 관능적으로 초기 부패가 느껴질 때까지 증가 폭이 적고, 그 이후에 급속하게 변화한다는 보고가 있음.⁷⁰⁾

70) I. Kim, S. Lee, S. Kang, J. Byun, M. Lee, Korean J. Food Sci. An, 19 (1999) 331-338.

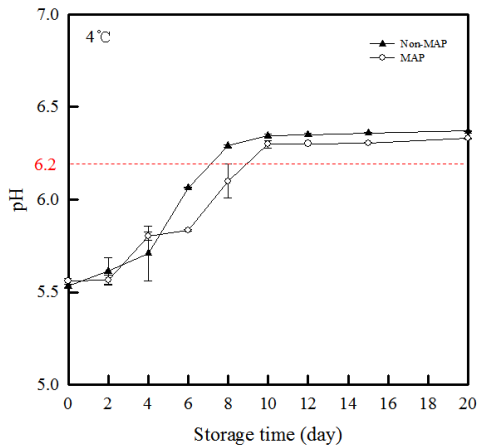


그림. 소고기의 저장기간에 따른 pH 변화

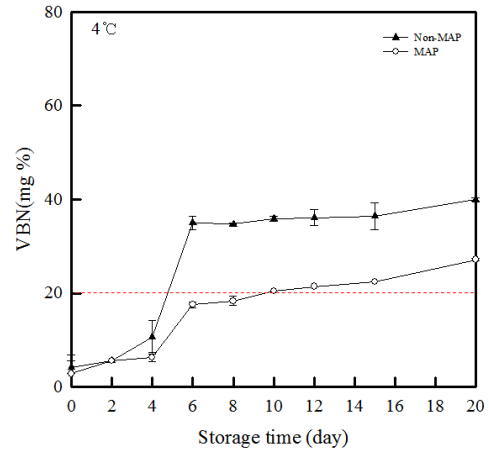


그림. 소고기의 저장기간에 따른 TVBN 변화

● 색차

- 고기의 색은 heme 색소인 Myoglobin이 구조 내에 함유되어 있는 Fe의 상태와 O₂의 결합 유무에 따라 다른 색깔을 띤다.

표. Fe의 상태와 O₂의 결합에 따른 고기색

고기색	Fe의 상태와 O ₂ 의 결합 상태
선홍색	Myoglobin 내의 2가 철원자(ferrous)가 공기중의 산소와 결합하여 Oxymyoglobin (OxyMb) 상태일 때
적자색	산소가 존재하지 않을 때에는 철원자가 2가인 Met-myoglobin을 형성할 때
갈색	철원자가 3가(ferric)인 산화상태

- 저장 기간에 따른 L*(Lightness)의 변화는 육색이 선홍색에서 어두운 갈색으로 변화하는 과정에서 약간 감소하는 경향을 보임.
- a*(Redness)와 b*(Yellowness)값도 저장기간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, MAP포장보다 non-MAP포장일 때 더 큰 감소폭을 보였음.
- 이는 호기성 미생물이 성장단계에서 더욱 더 많은 산소를 필요로 하여 육표면의 산소분압이 떨어져 Met-myoglobin이 형성되기 때문임.⁷¹⁾

71) uman, S. P., & Joseph, P. Myoglobin chemistry and meat color. Annual review of food science and technology, 4 (2013) 79-99.

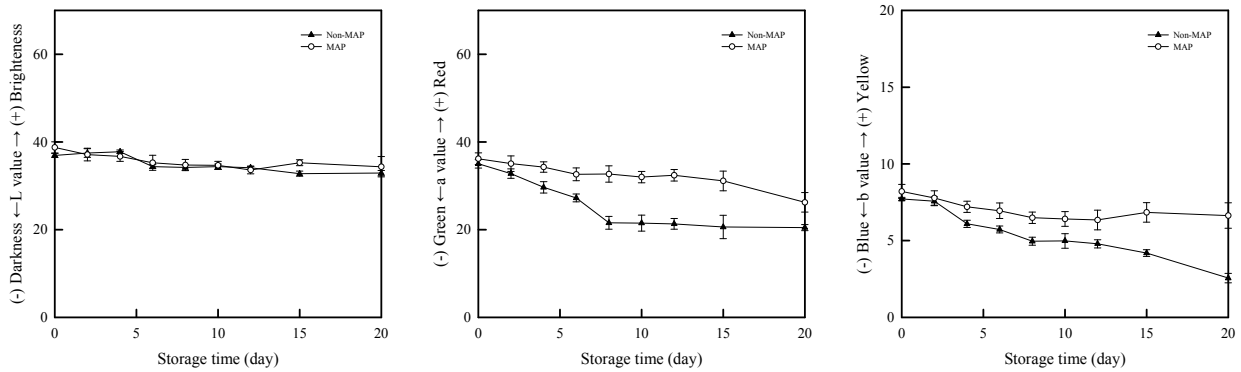


그림. 소고기의 저장기간에 따른 색변화(L*a*b*)

• Headspace O₂/CO₂, 총균수 (Total plate Counts)

- 저장 기간에 따른 O₂의 감소 및 CO₂의 증가는 미생물 증식과 관련이 있음.
- Non-MAP의 경우 부패가 시작되는 6일부터 CO₂의 감소 및 CO₂의 증가가 급격하게 일어났으며, 부패초기인 6일차에 약 8%의 CO₂가 발생하였음. MAP의 경우 O₂가 약간 감소하였으나, CO₂의 경우 변화의 양상이 뚜렷하지 않았음.
- 저장온도에 따른 쇠고기의 총균수를 측정된 결과, 두 포장군 모두 초기에는 2 CFU/g 정도로 비슷한 증가를 보였지만 pH, TVBN측정결과로 보이는 부패 초기 단계인 6일차(Non-MAP), 10일차(MAP)일 때 빠른 속도로 증가함을 확인할 수 있었음.
- Shin et al.,(2006)에 따르면, 미생물이 6-7 Log CFU/g에서 부패가 시작되며, 8-9 Log CFU/g일 때는 관능적으로 받아들일 수 없는 부패취를 나타내는 것으로 보고하고 있음.⁷²⁾
- 본 연구에서 실시한 두 포장군 모두 부패 초기 단계로 판정되는 저장일차부터 6 Log CFU/g 이상의 값을 보여 선행연구와 비슷한 경향을 보였음. 또한 MAP포장군이 Non-MAP포장군에 비해 부패 이후 총균수가 적게 나타난 것을 확인할 수 있는데, 이는 CO₂가 미생물 성장을 저해하는 효과를 나타내었기 때문이라 판단됨.⁷³⁾

• Thiobarbituric acid reacted substance (TBARS)

- TBARS는 식육이나 육제품의 유지 산패 정도를 나타낼 수 있어 품질 평가 항목 중 하나로써 제안되었으며⁷⁴⁾ 지방의 산화에 의해 발생하는 malondialdehyde (MDA)와 thiobarbituric acid(TBA)가 반응하여 생성된 붉은색의 강도를 측정된 것으로 TBARS 값이 크면 지방의 산패가 많이 진행되었음을 나타냄.⁷⁵⁾

72) H.-Y. Shin, K.-J. Ku, S.-K. Park, K.-B. Song, Korean Journal of Food Science and Technology, 38 (2006) 325-330.

73) J.A. Daniels, R. Krishnamurthi, S.S. Rizvi, Journal of Food Protection®, 48 (1985) 532-537.

74) R.O. Sinnhuber, T. Yu, Journal of Japan Oil Chemists' Society, 26 (1977) 259-267.

75) B.G. Tarladgis, B.M. Watts, M.T. Younathan, L. Dugan Jr, Journal of the American Oil Chemists Society, 37 (1960) 44-48.

- Witte et al.,(1970)은 저장기간 중 지방이 산화되면 1차 생성물인 hydroperoxide가 분해되어 2차 생성물인 알데하이드, 케톤, 알코올과 같은 카보닐화합물이 생성되고, 지방 분해 효소에 의해 가수분해되어 저장기간이 길어짐에 따라 TBARS값이 증가하고 맛과 냄새에 영향을 미친다고 보고하고 있음.⁷⁶⁾
- Brewer et al.,(1992)은 신선육의 경우 malonaldehyde의 양이 0.2mg/kg 이하 범위는 신선, Kohasaka et al.,(1975)은 TBARS값이 0.5 mg MA/kg 이상에서 산패취를 느낄 수 있다고 보고하였음.⁷⁷⁾⁷⁸⁾
- Kim et al.,(2000)은 산패도와 관능검사는 밀접한 관계가 있으며 TBARS 0.46 mg MA/kg 이하까지 가식권으로 인정하고, 1.2 mgMA/kg 이상은 완전히 부패된 것으로 인정한다고 보고함.⁷⁹⁾⁸⁰⁾
- 저장 기간 중 TBARS값을 측정하여 한우의 유지 산패 정도를 측정한 결과, 초기 TBARS값은 0.03 mg MA/kg 정도이었으며, 저장기간이 길어질수록 값이 증가하여 쇠고기의 산패가 진행되었음을 확인할 수 있었음.

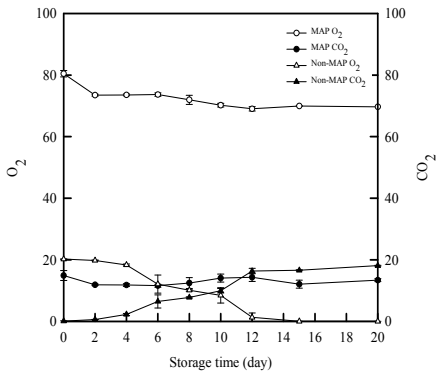


그림. 소고기의 저장기간에 따른 Headspace의 O₂/CO₂ 농도

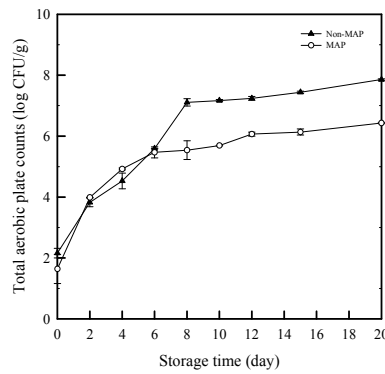


그림. 소고기의 저장기간에 따른 Total aerobic microbial count (CFU/g)

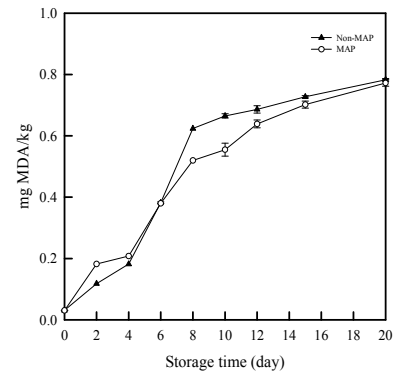


그림. 소고기의 저장기간에 따른 TBARS 함량 변화

76) V.C. WITTE, G.F. KRAUSE, M.E. BAILEY, Journal of food Science, 35 (1970) 582-585.

77) M.S. BREWER, W. Ikins, C. Harbers, Journal of Food Science, 57 (1992) 558-563.

78) K. Kohsaka, Food Ind, 18 (1975) 105-111

79) I. Kim, S. Lee, S. Kang, J. Byun, M. Lee, Korean J. Food Sci. An, 19 (1999) 331-338.

80) I. Kim, S. Lee, J. Byun, S. Kang, J. Min, M. Lee, KOREAN JOURNAL OF ANIMAL SCIENCES, 42 (2000) 117-124

㊤ 소고기 인디케이터 설계 시 고려 사항

- 소고기의 신선도 판별을 인디케이터 적용을 위한 본 실험에서 판정한 부패 초기 판별 기준은 다음과 같음.

표. 소고기 신선도 인디케이터에 적용 가능한 지표물질의 초기부패 판별 기준

평가 지표	식약처 고시 <축산물의 가공기준 및 성분규격>	본 실험 결과		
pH	6.2 - 6.3	6.2 - 6.3		
TVBN	20mg이하일 때 신선	20mg이상		
Headspace	-	Non-MAP (6일 차)	O ₂ : 21% →12%(부패초기)	CO ₂ : 0% →8% (부패초기)
O ₂ /CO ₂	-	MAP (10일 차)	O ₂ : 80% →70%(부패초기)	-

- MAP포장의 경우 CO₂농도의 변화가 크지 않기 때문에 CO₂인디케이터 적용에 어려움이 있을 것으로 판단되었으며, 20mg의 VBN 발생량에 반응하는 인디케이터가 적용 가능할 것으로 보임.
- Non-MAP의 경우 VBN과 CO₂가 지표물질로 적용될 수 있음을 확인하였음. 개발한 인디케이터가 부패 초기를 식별하고 부패를 판정할 수 있으려면 Non-MAP 일 때 Headspace내의 8%의 CO₂와 20mg의 VBN을 감지하는 민감성이 필요함.
- pH, TVBN의 증가는 혐기성 물질의 발생과 관련이 있으므로 인디케이터는 낮은 pH에서 높은 pH로 변화하는 것을 감지하는 인디케이터를 설계해야 함.
- CO₂ 인디케이터는 높은 pH에서 낮은 pH로 감소하는 방향으로 dye의 색변화가 일어나도록 설계해야 함.
- 현재 개발된 BTB/TBA, CR/TOA 인디케이터 모두 초기 설정 색에서 pH가 감소하는 방향(각각 파란색→녹색→노란색, 보라색→황적색→노란색)으로 변화하기 때문에 CO₂ 인디케이터 적용은 검토할 수 있지만, TVBN에 의한 인디케이터의 색 변화를 확인하기 위해서는 변색 설정을 pH가 증가하는 방향(노란색에서 각각 파란색, 보라색)으로의 개발이 필요함.
- 또한 개발 인디케이터의 색 변화가 CO₂와 TVBN에 모두 반응 하는지 확인이 필요함. 두 가지 모두 반응 한다면 저장 중 최종 인디케이터의 색 변화는 두 가지 기체의 농도 변화를 모두 고려해야 함.

■ 식품군별 적용 인디케이터 디자인 개발 (주관기관과 연계)

① 김치

㉠ 인디케이터의 위치

- 김치에 적용하는 인디케이터는 CO₂ 인디케이터로, 김치 발효로 인한 포장재 내부

headspace에 축적되는 CO₂를 감지하는 것임. 따라서 인디케이터는 포장의 윗면에 위치해야 함.



그림. 인디케이터의 포장 위치 예시

㉠ 인디케이터 디자인 요소

- 김치의 경우 부패구간이 설정되어있는 다른 식품과는 다르게 발효 정도에 따라 소비자의 기호에 초점을 맞춰 인디케이터를 설계하여 소비자 기호에 맞게 김치 숙성정도를 선택할 수 있도록 설계.
- 발효 초기, 적숙기, 과숙기 세 단계에 대한 표기가 필요함.
 - 따라서 인디케이터는 발효 초기엔 인디케이터의 초기색, 적숙기에는 중간색을 띄다가 과숙기에는 최종적으로 변색되어야 함.
- 현재 개발된 인디케이터는 BTB/TBA 인디케이터, CR/TOA 인디케이터 두 가지임.
 - BTB/TBA 인디케이터: 초기엔 파란색이며 CO₂ 발생량이 증가할수록 녹색을 거쳐 노란색이 됨.
 - CR/TOA 인디케이터: 초기엔 보라색이며 CO₂ 발생량이 증가할수록 황적색을 거쳐 노란색이 됨.

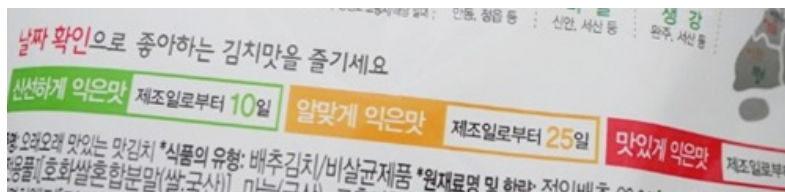


그림. 현재 유통되고 있는 김치포장에 표기된 제품 제조 후 경과에 따른 김치 숙성 및 맛 정도⁸¹⁾

81) (주)대상 증가집김치, 아워홈 김치

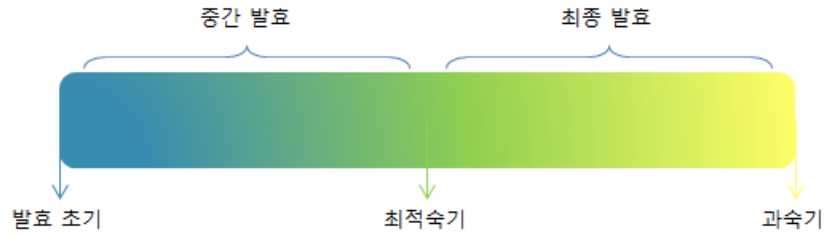


그림. 인디케이터 변색 구간 설정 예시

㉔ 인디케이터 디자인 시안



그림. 김치 숙성 감지 인디케이터 디자인 시안

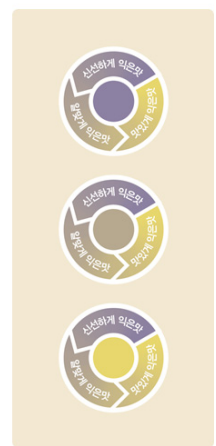
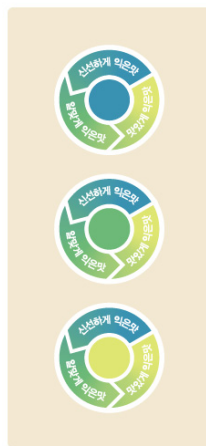


그림. 김치 숙성 감지 인디케이터 제품 적용 예시

② 소고기

㉠ 인디케이터 위치

- 소고기 포장에 적용되는 인디케이터는 진열대에서 식별이 가능할 수 있어야 하므로 투명한 포장재를 통해 소고기 위에 얹어진 인디케이터의 색을 관찰 할 수 있게 하거나(접촉식), 포장재 headspace 기체조성 변화를 감지 가능하도록 포장 상단에 위치해야 함(비접촉식).
- 하지만, 접촉식 인디케이터의 경우 용출에 대한 안정성 문제와 유통상의 인디케이터 고정화 등의 문제로 실제 적용상에 해결해야할 문제가 많기 때문에 비접촉식 인디케이터가 좀 더 우선적으로 고려 가능할 것으로 생각됨.

㉡ 인디케이터 디자인 요소

- 소고기의 경우 신선, 부패 초기, 완전 부패를 인지할 수 있도록 단계의 구별이 필요함.
- pH, TVBN의 증가는 혐기성 물질의 발생과 관련이 있으므로 인디케이터는 낮은 pH에서 높은 pH로 변화하는 것을 감지하도록 인디케이터를 설계해야함.
- CO₂ 인디케이터는 높은 pH에서 낮은 pH로 감소하는 방향으로 dye의 색변화가 일어나도록 설계해야 함.

㉢ 인디케이터 디자인 시안



그림. 소고기 신선도 감지 인디케이터 디자인 시안



그림. 소고기 신선도 감지 인디케이터 제품 적용 예시



3) 개발된 인디케이터 시제품 기초물성 분석

① 산소 및 수분투과성

- 인디케이터 시제품의 기체투과성 확인을 위해 산소투과도 (Oxygen Permeation Analyzer 8001, Systech Illinois, UK)와 수분투과도 Water Vapor Permeation Analyzer 7001, Systech Illinois, UK)를 측정함.
- BTB/TBA type과 CR/TOA type 두 가지의 인디케이터를 측정하였음.
- 산소투과도는 PET/LDPE 합지 필름의 경우 120 cc/m²/day 이나, BTB/TBA type은 659 cc/m²/day, CR/TOA type은 478 cc/m²/day로 레이저가공에 의한 산소투과도의 변화를 보였음.
- 수분투과도의 경우 PET/LDPE 합지 필름의 값(13.8 ±0.1)과 인디케이터 인쇄가 되어

있는 필름의 값이 비슷하게 나타남. 따라서 인디케이터 제작 과정이 필름의 수분투과도에는 영향을 주지 않음을 확인하였음.

표. 백색잉크 사용 유무에 따른 인디케이터 물리적 물성

항목	BTB/TBA type	CR/TOA type
시제품 외관		
OTR (cc/m ² /day)	659	478
WVTR (g/m ² /day)	12.8	12.8

② CO₂ 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색변화

㉠ 실험방법

- 유리병 내부에 인디케이터를 부착한 후 실리콘 셉타 및 파라필름으로 밀봉함. 실린지로 CO₂ 가스(SUPELCO사의 Carbon Dioxide, UN1013)를 추출한 뒤 유리병 내부로 주입하여 내부 CO₂ 농도를 조절 하였으며, CO₂ 농도는 Headspace gas analyzer (PBI-Dansensor Inc., Ringsted, Denmark)로 측정함.
- 각 CO₂ 농도에서 60분 동안 노출 한 후 인디케이터의 인쇄 목별(175,150,130목) 색변화 확인하였으며 headspace gas analyzer로 60분 후 유리병 내부 CO₂ 농도를 측정하여 농도의 유지를 확인하였음.

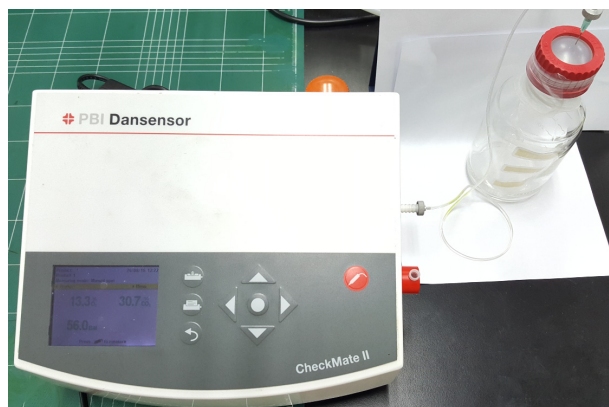


그림. CO₂ 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색변화 측정 방법

㉠ 실험결과

- 제공받은 인디케이터 시제품은 BTB/TBA 인디케이터의 경우 초기엔 파란색이며 CO₂ 발생량이 증가할수록 녹색을 거쳐 노란색이 되며, CR/TOA 인디케이터의 경우 초기엔 보라색이며 CO₂ 발생량이 증가할수록 황적색을 거쳐 노란색이 된다고 보고되었음.
- 알루미늄/필름 파우치 포장 형태에 저장한 김치의 경우 적숙기에서의 CO₂ 농도가 70±5% 이며, 이때 인디케이터의 식별 가능한 변색이 요구됨.
- 본 연구결과에서는 BTB/TBA 인디케이터는 CO₂ 5~10%에서 인디케이터의 색이 초기의 파란색에서 녹색으로 변화하는 것을 확인하였음. 그러나, CO₂ 80% 까지 농도를 증가시켰을 때 식별 가능할 정도의 색변화는 발생하지 않았음 (표).
- 반면 CR/TOA 인디케이터는 CO₂ 1%에서 인디케이터의 색이 보라색과 황적색을 거쳐 CO₂ 40%에서 최종색인 노란색으로 변함. 이후 CO₂ 80% 까지 농도를 증가시켰을 때 식별 가능할 정도의 색변화는 발생하지 않음 (표).
- 실험 결과를 바탕으로 BTB/TBA 인디케이터 보다는 CR/TOA 인디케이터가 CO₂에 대한 민감성이 매우 높은 것으로 판단 됨.
- 두 인디케이터 모두 목별 CO₂ 농도에 따른 변색 구간의 차이는 없으나, 목이 낮을수록 더 짙은 색을 띠음.

표. CO₂ 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색변화 (BTB/TBA type)


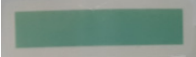
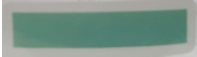






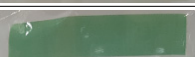

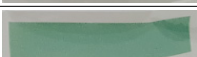
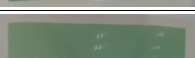
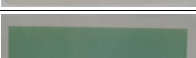
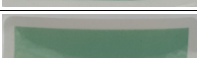
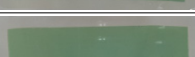
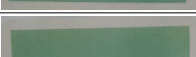
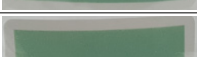

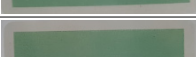

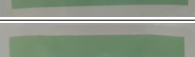
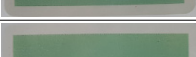
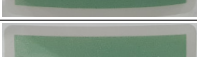
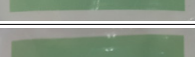














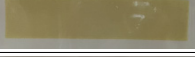


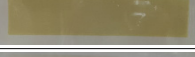
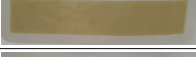

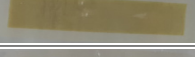
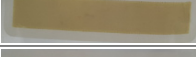

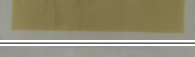
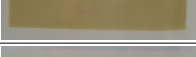
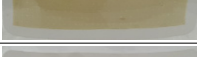
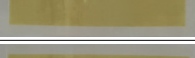

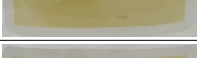
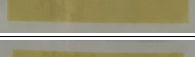
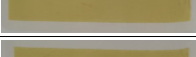
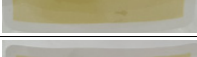
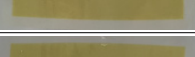

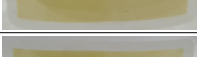
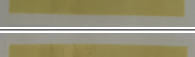

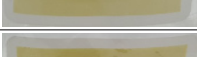
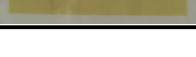
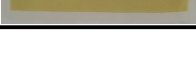
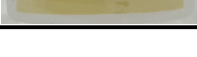
CO ₂ 농도	175목	150목	130목
0%(초기색)			
1%			
5%			
10%			
20%			
30%			
40%			
50%			
60%			
70%			
80%			

표. CO₂ 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색변화 (CR/TOA type)

CO ₂ 농도	175목	150목	130목
0%(초기색)			
1%			
5%			
10%			
20%			
30%			
40%			
50%			
60%			
70%			
80%			

4) 제품후보군과 시제품의 색변화/품질변화 상관관계 확인

① 실험방법

- 인디케이터 시제품의 김치 적용 실험을 통해 표시물질의 색변화를 확인함.
- 김치에 적용한 인디케이터의 변색을 확인하기 위하여 가속 실험 조건으로 저장 온도는 23℃로 설정하였으며 저장기간은 3일로 설정함.
- 인디케이터는 제공 받은 BTB/TBA type과 CR/TOA type 인디케이터 시제품을 적용하였음.
- 포장재는 인디케이터 시제품 파우치와 시중 유통되고 있는 Al pouch형태의 김치 포장재 두 가지를 사용하였음.
- Al pouch의 경우 김치 300g 단위 포장용 포장재이며, 김치 포장 후 내부 headspace 용적은 630±5ml임. 따라서 인디케이터 시제품 파우치를 일부 절단하여 내부 용적을 630±5ml로 일치시킴.
- 김치는 포장 전날 제조된 맛김치를 구매하여 사용하였음.
- 포장 시 Al pouch의 경우 인디케이터의 변색을 포장 외부에서 확인하기 어렵기 때문에 인디케이터 시제품을 잘라 파우치 내부에 부착 후 포장을 하였음. 따라서 색변화 관찰은 포장 개봉 후 부착된 인디케이터를 꺼내 확인하였음.

표. 포장 형태 및 포장재 특성 비교

		인디케이터 시제품 파우치	시중 알루미늄/필름 파우치
포장 형태	BTB/TBA type		
	CR/TOA type		
포장 재질		PET/LLDPE	PET/Al/LLDPE
OTR (cc/m ² /day)		PET/LLDPE: 120 인디케이터: 659	0
WVTR (g/m ² /day)		12.8	0.56

- 인디케이터 색변화
 - 육안으로 색변화를 관찰함.
- CO₂
 - 김치 발효 과정 중 발생하여 포장 내에 축적된 CO₂ 농도를 측정하기 위하여 포장 내 headspace의 CO₂ 농도를 Headspace gas analyzer (PBI-Dansensor Inc., Ringsted, Denmark)로 측정.
- pH
 - 김치의 발효 단계 판정을 위하여 김치의 pH를 측정함. 포장 개봉 후 꺼낸 김치 100g을 1분 동안 homogenizer로 균질화한 뒤 거즈로 거르고 여과액을 pH meter기(Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)로 측정.

② 실험 결과

- BTB/TBA type과 CR/TOA type 인디케이터를 적용한 김치 포장의 저장 기간 별 CO₂ 발생 농도와 김치의 pH 값(평균값)을 표 0,0에 각각 나타내었고 저장 기간별

BTB/TBA type과 CR/TOA type 인디케이터의 색변화를 표에 나타내었음.

- 인쇄 목에 따른 인디케이터의 색변화는 육안으로 관찰하였을 때 큰 차이가 없는 것으로 보임.
- 상온저장으로 인하여 CO₂ 농도와 pH변화 폭이 컸으며, 실험 결과 저장 1일차까지는 초기 발효단계이며, 저장 2일차에 적숙기에 도달하였음.

표. BTB/TBA type 인디케이터 시제품 파우치와 Al pouch 포장재에 저장한 김치의 저장기간에 따른 CO₂ 농도 및 pH 변화

저장 온도: 23°C		Day 0	Day 1	Day 2	Day 3
CO ₂ 농도 (%)	인디케이터 시제품 파우치	2.7	51.3	66.8	69.9
	알루미늄/필름 파우치	2.7	30.1	57.5	67.9
pH	인디케이터 시제품 파우치	5.65	4.48	4.21	3.90
	알루미늄/필름 파우치	5.65	4.51	4.22	3.94

표. CR/TOA type 인디케이터 시제품 파우치와 Al pouch 포장재에 저장한 김치의 저장기간에 따른 CO₂ 농도 및 pH 변화




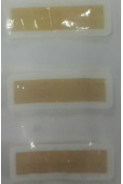
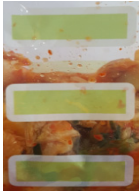



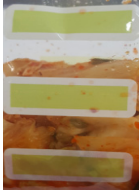




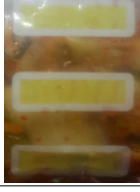


저장 온도: 23°C		Day 0	Day 1	Day 2	Day 3
CO ₂ 농도 (%)	인디케이터 시제품 파우치	1.8	24.0	66.5	70.3
	알루미늄/필름 파우치	1.8	23.5	57.8	70.1
pH	인디케이터 시제품 파우치	2.3	4.83	4.14	3.83
	알루미늄/필름 파우치	2.3	4.91	4.18	3.89

- 실험 결과 BTB/TBA type의 경우 두 포장재 모두 발효 초기 단계(저장 1일차)에서 인디케이터의 색이 초록색으로 변하였고, 이후 적숙기까지 색이 밝은 연두색~노란색이 유지되다가 이후 점점 노란빛을 띠며.
- CO₂ 농도에 따른 인디케이터의 변색결과에 비해 김치에 적용한 인디케이터의 변색이 빨리 확인됨. 이는, CO₂ 외에 인디케이터의 pH를 저하시키는 물질(젖산, 유기산 등)의 영향을 받는 것으로 보임.
- CR/TOA type 인디케이터의 경우 모든 포장 조건 하에서 발효 초기 단계(저장 1일차)

에 황적색에서 노란색으로 완전히 변화하였음.

- 현재 개발한 BTB/TBA type, CR/TOA type의 경우 지표물질에 대하여 빠른 인디케이션 능력을 보유하는 것으로 보임.
- 하지만, 초기의 빠른 변색으로 인해 적숙기 전/후 단계에서 색 구분의 어려운 문제가 발생함.
- 따라서, 김치 숙성도를 지시하는 인디케이터에 적용하기 위해서는 BTB/TBA type과 CA/TOA type 샘플 모두, 초기 색을 좀 더 오래 유지할 수 있는 인디케이터 조성비 조절에 관한 추가적인 연구가 필요함.

표. 인디케이터 시제품 파우치와 알루미늄/필름 파우치 포장재에 적용된 인디케이터의 김치의 저장기간 별 CO₂ 농도에 따른 색변화

저장 온도: 23°C		인디케이터 시제품 파우치		시중 알루미늄/필름 파우치	
		BTB/TBA	CR/TOA	BTB/TBA	CR/TOA
Day 0	외관				
	CO ₂ (%)	2.7	1.8	2.7	1.8
Day 1	외관				
	CO ₂ (%)	51.3	24	30.1	23.5
Day 2 (적숙기)	외관				
	CO ₂ (%)	66.8	66.5	57.5	57.8
Day 3	외관				
	CO ₂ (%)	69.9	70.3	67.9	70.1

5) 인디케이터 시제품의 안전성 검증

■ 국내 식품 공전 규격 적합성 여부확인

- 식품포장재에 사용된 첨가제, 인쇄잉크 등의 성분들이 식품으로 이행됨으로써 야기할 수 있는 식품 안전성 문제와 관련하여 명확한 국제적 규정이나 평가기준이 미비한 상태이지만, 국내에서는 식품의약품안전처의 「기구 및 용기포장의 기준 및 규격」에 고시된 규격이 운용됨으로써 식품 포장재의 안정성에 대한 적부여부가 검사되고 있음.

- 따라서, 개발중인 두 가지 인디케이터 (BTB/TBA, CA/TOA)의 안정성을 검토하기 위해 고시된 규정 중 개발 인디케이터가 적용 대상이 될 수 있는 1)톨루엔 시험법과 2)총 용출량 시험을 국가공인시험검사기관인 한국건설생활환경시험연구원(KCL)에 의뢰하여 규정 적합성 여부를 확인하였음.

① 톨루엔 시험법

- 국내 식품 공전 고시의 공통기준규격 사⁸²⁾에 따르면 기구 및 용기·포장 제조 시 식품과 직접 접촉하는 면에는 인쇄를 하여서는 아니되며, 개발중인 인쇄 조성물 중 성분이 해당될 수 있는 규정으로 '식품과 직접 접촉하지 않는 면이 인쇄된 합성수지 포장재 중 내용물 투입 시 형태가 달라지는 포장재의 경우, 잉크성분인 톨루엔의 잔류량은 2 mg/m² 이하이어야 한다'는 규정이 있으며, 이를 바탕으로 제조한 인디케이터의 적합성을 확인하였음.

㉠ 시험방법

- 식품공전 IV. 2. 2-14 톨루엔 시험법을 따라 시험

㉡ 시험결과

- 톨루엔은 인디케이터 인쇄 시 사용되는 흑색잉크, 백색잉크에 함유되어있는 성분이나, 시험 결과 BTB/TBA, CA/TOA 모두 '불검출'되었으므로 인쇄 후 건조 및 최종 가공 공정에서 충분히 휘발되어 잔류하지 않은 것으로 판단됨.

② 총용출량 시험

- 기구 및 용기·포장의 규격 중 III. 재질별 규격에 규정에서 두 가지 이상의 재질로 구성된 기구 및 용기·포장 중 재질별로 분리하여 해당 재질의 규격을 각각 적용하기 어려운 경우에는 구성 재질의 규격을 모두 적용하며, 규격이 중복되는 경우에는 강화된 규격을 적용한다는 규정에 따라 인디케이터 포장재 재질 PET(12μm)/PE(30μm)에 해당하는 규정 적합성 유무를 확인함.

포장 재질	용출 규격 (mg/L)
1-2 폴리에틸렌(polyethylene : PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene : PP)	총용출량 : 30 이하(다만, 사용온도가 100℃ 이하로 침출용액이 n-헵탄인 경우 150 이하)
1-5 폴리에틸렌테레프탈레이트 (poly(ethyleneterephthalate) : PET)	총용출량 : 30 이하

82) 식품공전 (제2016-51호, 160629)

㉠ 시험방법

- 식품공전 IV. 2. 2-8 총용출량 시험법을 따라 시험

㉡ 시험결과

- 물, 4% 초산, 20% 에탄올, n-헵탄은 각각 중성, 산성, 알칼성, 지방성 식품을 대표하는 식품 모사용매로써, BTB/TBA, CA/TOA 두 종류의 인디케이터 모두 기준치 이하로 검출되어 규정에 적합함을 확인함.

표. BTB/TBA, CR/TOA의 총용출량 시험결과

모사용매	단위	기준치	시험결과	
			BTB/TBA	CA/TOA
4% 초산	mg/L	30이하	8	4
물			3	2
20% 에탄올		6	8	
n-헵탄		150이하	16	10

BTB/TBA	CA/TOA

그림. 개발 중인 인디케이터의 식품 공전 규정 적합성 검사 결과

㉢ 식품 모사용매를 통한 포장재 안정성 분석

- 개발 중인 인디케이터의 높은 안정성 확보를 위해서는 포장공정과 사용환경을 고려한 인디케이터 잉크의 용출 및 포장재 안전성을 확인하는 것이 필요함.
- 특히, 인디케이터가 유통 중 고온에 노출되거나 최종 적용 형태가 살균 또는 레토르

트 멸균처리가 요구될 경우 고온 조건에 의해 포장재로부터 물질 이행이 높아지며, 내구성에도 영향을 미침.

- 따라서, 실제 식품 저장온도 (4 °C)와 식품가공온도 (70 °C)에서 식품모사용매를 넣어 인디케이터 함유 포장재 내 물성의 변화유무를 확인하였음.

㉠ 식품모사용매 선정

- ‘식품공전 2-6, 재질별 용출시험용액의 조제’ 에서의 방법에 따라 4% 초산, n-헥탄, 물, 20% 에탄올을 모사용매로 선정함.

㉡ 저장 조건

- 식품 공전에 따라 시료 1cm³ 당 2ml, 사용온도 70°C 미만인 식품일 때 70°C 30분 기준을 따라 용출시험을 실시함.
- 70°C 모사용매가 40ml씩 담긴 vial에 인디케이터 (20mm × 50mm) 2개씩 넣음.
- 온도는 70°C 조건과 4°C 두 가지 온도 조건으로 0일차 30분을 측정하고, 이후에도 7일간 지속적으로 측정함.

㉢ 포장재 안정성 확인

- 모사용매에 의한 인디케이터 포장재의 변화 관찰
- 인디케이터 인쇄 목 (#175, #150, #130) 별, 백색잉크 사용/ 미사용을 구분하여 측정

㉣ 측정 결과

- 아래 표에 각 온도별 모사용매에 따른 인디케이터 포장재의 변화 관찰 결과를 정리 하였음.
- 4°C 저장 조건에서는 물, 4%초산, 20%에탄올, n-헥탄 용액 모두 포장재의 변화가 관찰되지 않았음.
- 하지만, 70°C 저장조건에서는 물, n-헥탄 용매에서 인디케이터의 포장재의 변화가 관찰되지 않았지만, 4% Acete acid에서는 5-6일 경과 후, Ethanol에서는 3-4일 경과 후 인디케이터 합지 된 부분이 박리되는 현상이 관찰되었음.
- 따라서, 냉장 유통되는 제품의 경우에는 식품과 접촉으로 인한 포장재의 변화 가능성이 매우 낮을 것으로 생각되어지지만, 고온에 노출 가능성이 있는 제품군에 적용을 위해서는 포장재 안정성 측면에서 박리현상을 개선할 수 있는 방안에 대한 검토가 필요할 것으로 판단되었음.

표. 모사용매에 의한 인디케이터 포장재의 변화 - 4℃

인디케이터 안정성		모사용매에 의한 인디케이터 포장재의 변화 - 4℃					
		175목		150목		130목	
		백색잉크	백색잉크	백색잉크	백색잉크	백색잉크	백색잉크
		有	無	有	無	有	無
Water	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	×	×	×	×	×	×
	7일차	×	×	×	×	×	×
4% 초산	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	×	×	×	×	×	×
	7일차	×	×	×	×	×	×
20%에탄올	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	×	×	×	×	×	×
	7일차	×	×	×	×	×	×
n-헵탄	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	×	×	×	×	×	×
	7일차	×	×	×	×	×	×

(×: 없음, ○:발생)

표. 모사용매에 의한 인디케이터 포장재의 변화 - 70℃

인디케이터 안정성		모사용매에 의한 인디케이터 포장재의 변화 - 70℃					
		175목		150목		130목	
		백색잉크	백색잉크	백색잉크	백색잉크	백색잉크	백색잉크
		有	無	有	無	有	無
Water	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	×	×	×	×	×	×
	7일차	×	×	×	×	×	×
4% 초산	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	○	○	○	○	○	○
	7일차	○	○	○	○	○	○
20%에탄올	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	○	○	○	○	○	○
	4일차	○	○	○	○	○	○
	5일차	○	○	○	○	○	○
	7일차	○	○	○	○	○	○
n-헵탄	30분	×	×	×	×	×	×
	1일차	×	×	×	×	×	×
	2일차	×	×	×	×	×	×
	3일차	×	×	×	×	×	×
	4일차	×	×	×	×	×	×
	5일차	×	×	×	×	×	×
	7일차	×	×	×	×	×	×

(×: 없음, ○:발생)

6) 시제품의 경제성 분석

■ 개발된 인디케이터 시제품의 제조원가계산

- 개발된 인디케이터 시제품 BTB/TBA type, CR/TOA type 두 가지의 인디케이터의 경제성 분석을 위해 제조원가 계산을 진행함.
- 인디케이터 잉크를 사용하지 않은 레이저 가공된 필름의 제조원가는 55원/장 임.
- 제조원가는 인디케이터 dye 제조공정, 인디케이터 잉크 제조공정, 인디케이터 제조(인쇄, 합지, 레이저)를 고려하여, 각 참여기관에서 받은 자료를 바탕으로 사단법인 한국물가협회에 의뢰하였고, 기획재정부 계약예규 제281호(2016.01.01.) 예정가격 작

성기준을 바탕으로 경제성 분석을 실시하였고, 상세한 내용은 별첨에 첨부하였음.
[별첨]

- 최종 인디케이터(20 x 30 cm)의 장당 제조원가는 다음과 같음.

- BTB/TBA type은 104원/장
- CR/TOA type은 85원/장

- 레이저 가공된 필름에 인디케이터 잉크를 도입한 결과, BTB/TBA type인디케이터는 189%, CR/TOA type인디케이터는 155% 증가하였음.
- 본 과제에서 상업화를 위한 원가목표는 120원/장임. 이는, 참여기관인 대륜포장산업에서 인디케이터의 기능성, 차별성, 고부가가치성 등을 고려하여 계산한 금액임.
- 따라서, 현재 개발된 인디케이터 시제품의 경우 상업화가 가능한 원가 금액 범위에 들어오는 것으로 판단됨.

7) 교육 지도

■ 산업체 교육 지도((주)이일화학)

- 유제품 (우유, 요거트, 분유, 치즈 등) 포장재 및 용기 업체인 (주)이일화학에서 인쇄가공 및 유제품 관련 업체 사람들을 대상으로 ‘식품 포장 및 식품 신선도 판정 인디케이터’를 주제로 산업체 교육을 진행함.
- 식품의 품질요인, 기능성 포장 기술, 인디케이터 기술에 대한 내용과 우유기반 제품에 대한 인디케이터의 적용가능성에 대한 논의를 실시하였음.
- 유제품 중 분유와 치즈에 인디케이터가 적용가능성이 매우 높다고 의견이 나옴. 그 이유는 유아식에 대한 안전성에 대한 소비자 요구가 높으며, 단가 면에서도 상대적으로 고가의 인디케이터를 적용 가능할 수 있을 것으로 판단됨.

2016 세미나 식품 신뢰성 인디케이터 포장 기술

2016. 09. 20

주최: 연세대학교 패키징학과

인디케이터 [Indicator]

[Real time on-package freshness indicator]

소비자 위해 감시시스템
GSSI(Consumer Injury Surveillance System)
잠수위 위해 사례 매년 증가

기본 기술의 연계

- Time Temperature Indicator (TTI)
- 온도, 습도 등의 유통환경 감지, 표시 O
- 식품의 변질, 부패 상태 감지, 표시 X

연구 내용

- 각 식품군별 변질/부패 시 발생하는 물질과 변형하는 표시 물질의 개발
- 육안으로 식별 가능한 색상과 지표 물질간의 상관관계 조사 및 물질 분석

위해 다발 품목 중 '식재료'가 1위품 (12,816건, 18.4%)로 시 이력, 부패, 변질, 식중독, 등 가장 많은 사례를 차지

포장(패키징)의 정의

□ 제품 (Product) + 포장 (Packaging) = 상품 (Merchandise)

포장의 주요기능

- 품질 보호/보전 (Guardman)
- 취급/사용 편리성 (Helper)
- 마케팅 판매촉진 (Salesman)
- 정보/상품성 전달 (Communicator)
- 공익성/환경보호 (Environmental Friend)
- 유통합리성 경제성 (Economizer)

제품 (Product) + 포장 (Packaging) = 상품 (Merchandise)

인디케이터 연구 방향 - 우유 신선도 인디케이터

- 우유 포장재에 직접 적용
 - 우유의 신선도 변화에 따라 포장재에 적용된 인디케이터의 색의 변화하여 개봉하지 않아도 품질확인 가능
 - 포장재 제조 공정상 적용이 쉽지 않음.
- 우유 포장 cap에 적용
 - 특별한 장으로 되어있어 인디케이터 색으로 관찰 가능
 - Smart cap (Spiral Indicator)

- 우유 용기 뚜껑 밑구에 Lid seal 또는 Kir seal로 제작된 인디케이터를 부착 후 색 변화를 관찰할 수 있도록 투명인 투명을 설계

그림. 교육지도 자료



그림. 교육지도 ((주)이일화학)

(3) 결과요약 및 결론

1) Polyvinyl alcohol (PVA) 코팅 조성물을 이용한 인디케이터 개발

- 고흡수성 소재와 PET필름 사이 중간층에 PVA기반 인디케이터가 코팅된 다공성 필터페이퍼가 있는 3층의 구조로 접촉식 PVA기반 인디케이터를 제조하였음.
- 고흡수성 소재는 dye의 용출방지 및 표시물질과 지표물질의 지속적인 접촉을 위해 도입하였음.
- PET의 경우 인디케이터 코팅층이 외부 공기에 산화되어 인디케이터의 색변화를 방지하기 위해 도입하였음.
- 제조한 인디케이터를 닭고기(가슴살)에 부착하여 닭고기 품질변화와 PVA기반 인디케이터와의 상관관계 및 인디케이터 적용 고려사항을 검토하였음.
- PVA기반 인디케이터의 경우 닭가슴살의 부패시 발생하는 지표물질(pH, VBN)에 대한 높은 반응성을 보임.
- 하지만, 부패초기 시점에서 명확한 색 구분 확인이 가능한 추가연구와 실제 포장재 제조공정 (코팅공정) 적용방안에 대한 추가적인 연구가 필요함.

2) 적용 제품후보군 검토 및 포장 적용 방안 검토

- 인디케이터 적용을 위한 제품 후보군으로 소고기, 우유, 어묵, 김치 선정하여 포장 형태 및 인디케이터 적용방안을 검토하였음.
- 1차 최종 적용 식품으로 김치, 소고기를 선정하였고, 김치포장과 소고기 포장의 형태는 아래의 구조를 기준으로 인디케이터를 설계하였음.
 - 김치: 알루미늄/필름 파우치 포장 형태에 비접촉식 인디케이터
 - 소고기: MAP 포장 형태에 비접촉식 또는 접촉식 인디케이터
- 선정된 적용 대상 제품(김치, 소고기)의 시중 포장 형태에서의 저장 중 품질 변화에 대한 기초데이터를 확보함.
 - 김치의 경우 CO₂ 발생 농도 70±5% 구간 (최적숙기: 알맞은 맛), 80%이상 (과숙기: 익은맛)에서 인디케이터의 색변화가 요구됨.
 - 소고기의 경우 CO₂ 발생 농도의 변화가 크지 않고 혐기성 물질인 VBN과 동시에 복합적인 상관관계 도출이 필요함. 부패 초기 지점에서 급격히 증가하는 VBN 발생량(20mg)에 인디케이터 반응하여 색 변화 시작하는 민감성이 필요함을 확인함.
- 식품 후보군인 김치와 소고기의 품질 변화특성과 인디케이터 시제품을 바탕으로 인디케이터 디자인을 개발하였음.
 - 김치의 경우 김치의 발효 정도(숙성도)를 소비자 기호에 맞게 선택할 수 있도록 인디케이터 디자인을 설계한 것이 주요 특징임.

- 소고기의 경우 품질변화 시 발생하는 pH와 VBN함량변화에 따라 신선, 부패 초기, 완전 부패를 인지할 수 있도록 설계함.



그림. 김치 숙성 감지 인디케이터 디자인 시안 그림. 소고기 신선도 감지 인디케이터 디자인 시안

3) 개발된 인디케이터 시제품 기초물성 분석 (주관기관 연계)

- 개발된 인디케이터 시제품(BTB/TBA type과 CR/TOA type)의 기초물성 분석하였음.
- BTB/TBA type 인디케이터
 - 산소투과도: 659 cc/m² · day
 - 수분투과도: 12.8 g/m² · day
 - CO₂농도에 따른 인디케이터 색변화: BTB/TBA 인디케이터는 CO₂ 80% 까지 농도를 증가 시켰을 때 식별 가능할 정도의 색변화는 발생하지 않았음.
 - 김치와 인디케이터의 색변화/품질변화 상관관계 확인: CO₂ 농도별 인디케이터의 색변화 결과와는 다르게 김치에 적용한 인디케이터의 색변화가 빨리 일어났음. 이는 CO₂ 외에 인디케이터의 pH를 저하시키는 물질(젖산, 유기산 등)의 영향을 받았기 때문인 것으로 보임.
- CR/TOA type 인디케이터
 - 산소투과도: 478 cc/m² · day
 - 수분투과도: 12.8 g/m² · day
 - CO₂농도에 따른 인디케이터 색변화: CR/TOA 인디케이터는 CO₂ 1%에서 인디케이터의 색이 황적색을 거쳐 CO₂ 40%에서 최종색인 노란색으로 변함.
 - 김치와 인디케이터의 색변화/품질변화 상관관계 확인:
- BTB/TBA 인디케이터 보다는 CR/TOA 인디케이터가 CO₂에 대한 민감성이 매우 높은 것으로 판단됨.
- 식품 포장재의 안정성에 대한 검토를 위해 식품의약품안전처의 「기구 및 용기포장의

기준 및 규격」에 고시된 규격 중 개발 인디케이터가 해당되는 톨루엔 시험법과 총 용출량 시험을 통해 규정에 적합함을 확인하였음.

- 식품 모사용매를 이용하여 포장재 안정성을 검토한 결과, 저온에서는 식품과 접촉 시에도 큰 문제가 없을 것으로 판단됨. 하지만, 고온 조건에 노출시 발생하는 포장재의 박리현상에 대한 추가적 개선연구가 필요함.

4) 표시물질 적용제품의 경제성 분석 (주관기관 연계)

- 현재 개발된 인디케이터 시제품 BTB/TBA type, CR/TOA type 두 가지의 제조원가 계산을 진행함.
 - BTB/TBA type의 제조원가: 104원/장
 - CR/TOA type의 제조원가는 85원/장
- 본 과제에서 상업화를 위한 원가목표는 120원/장임. 이는, 참여기관인 대륜포장산업에서 인디케이터의 기능성, 차별성, 고부가가치성 등을 고려하여 계산한 금액임.
- 따라서, 현재 개발된 인디케이터 시제품의 경우 상업화가 가능한 원가 금액 범위에 들어오는 것으로 판단됨.

5) 향후계획

- 제조한 잉크용 인디케이터 포장재 (pH, CO₂, 수분)를 이용하여, 실제 제품 유통 조건에서의 적용가능성을 확인할 예정
 - 적용 가능한 식품군 및 포장 방법 연구
 - 지표물질과 인디케이터 간 상관관계를 확인
 - 포장 및 인디케이터 디자인 연구
- 코팅용 인디케이터 포장재 연구
 - 코팅조성물 연구, 코팅공정 연구
 - 지표물질과 인디케이터 간 상관관계를 확인
- 기능성 물질의 식품 포장 적용 사례 및 성능에 대한 식품 포장 산업체 교육 실시
- 설문 조사를 이용한 스마트 식품 포장재에 대한 인식 및 현황을 파악
- 포장 전문가 자문을 통해 개발된 인디케이터 적용 가능성 및 활성화 방안 모색.

“식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 개발”

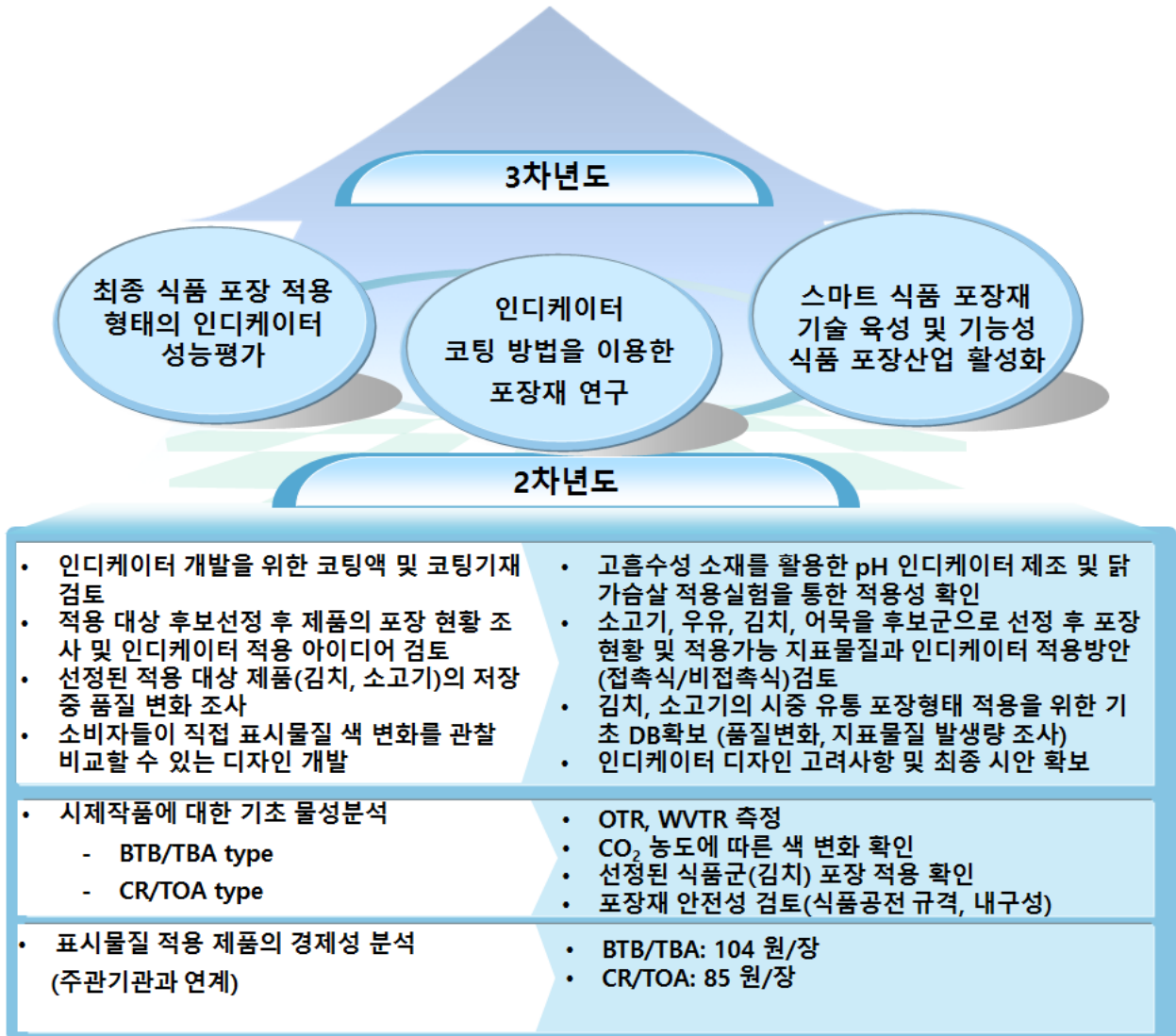


그림. 제1협동기관의 2차년도 연구 결과 및 3차년도 연구 방향

[별첨]

“식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 예정원가조사

I 원가계산의 전제

본 원가는 다음과 같은 조건이 변동될 때에는 본 원가계산의 기준과 다르므로 이에 대한 고려가 있어야 한다.

- ◆ 원가조사 방법 및 적용기준의 변동
- ◆ 조사기준 시점의 변동
- ◆ 사양의 변동
- ◆ 재료소요량 및 투입단가의 변동
- ◆ 단위당 소요공수 및 제조노무단가의 변동
- ◆ 제조설비 및 생산능력의 변동
- ◆ 기타 원가에 미치는 경영상태, 공공요금 등의 제반여건의 변동

II 원가계산의 기준

국가기관이 발주하는 공사·물품·용역계약의 예정가격을 작성함에 있어 신규개발품이거나 특수규격품 등의 특수한 물품·공사·용역계약의 특수성으로 인하여 적절한 거래실례가격이 없는 경우에는 원가계산에 의하여 예정가격을 작성하여야 하며 이 경우 원가계산에 의한 가격은 계약의 목적이 되는 물품·공사·용역 등을 구성하는 재료비·노무비·경비와 일반관리비, 이윤으로 계상한다.

● 관련법규

- 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행령 제9조
- 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙 제6조~제8조
- 기획재정부 계약예규 예정가격 작성기준

예정가격은 계약을 체결하고자 하는 사항의 가격의 총액에 대하여 이를 결정하여야 한다. 다만, 일정기간 계속하여 제조·공사·수리·가공·매매·공급·임차 등을 하는 계약의 경우에 있어서는 단가에 대하여 그 예정가격을 결정할 수 있다. 공사계약에 있어서 그 이행에 수 년이 걸리며 설계서 등에 의하여 전체의 사업내용이 확정된 공사(이하 “장기계속공사“라 한다), 물품의 제조 등의 계약에 있어서 그 이행에 수 년이 걸리며 설계서 또는 규격서등에 의하여 당해 계약목적물의 내용이 확정된 물품의 제조 등(이하 “장기물품제조 등“이라 한다)의 경우에는 총공사·총제조 등에 대하여 예산상의 총공사금액 또는 총제조금액등의 범위 안에서 예정가격을 결정하여야 한다.

예정가격을 결정하는 방법은 다음과 같이 4가지로 구분할 수 있다.

- 거래실례가격에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제5조)

적정한 거래가 형성된 경우에는 그 거래실례가격(법령의 규정에 의하여 가격이 결정된 경우에는 그 결정가격의 범위 안에서의 거래실례가격)으로 예정가격을 결정함에 있어서는 일반관리비 및 이윤을 따로 가산하지 않는다.

- ① 조달청장이 조사하여 통보한 가격
- ② 기획재정부장관이 정하는 기준에 적합한 전문가격조사기관으로서 기획재정부장관에게 등록한 기관이 조사하여 공표한 가격
- ③ 각 중앙관서의 장 또는 계약담당공무원이 2이상의 사업자에 대하여 당해 물품의 거래실례를 직접 조사하여 확인한 가격

• 원가계산에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제6조)

신규개발품이거나 특수규격품 등 특수한 물품·공사·용역 등 계약의 특수성으로 인하여 적정한 거래실례가격이 없는 경우에는 원가계산에 의하여 가격을 결정한다. 이 경우 원가계산에 의한 가격은 계약의 목적이 되는 물품·공사·용역 등을 재료비·노무비·경비와 일반관리비 및 이윤 비목으로 구분하여 산출한다.

• 표준시장단가에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제5조)

공사의 경우 이미 수행한 사업을 토대로 축적한 표준시장단가로서 중앙관서의 장이 인정한 가격을 말한다. 실적공사비에 의하여 예정가격을 결정함에 있어서는 이미 수행한 공사의 계약단가를 활용하되, 이와 관련하여 필요한 사항은 기획재정부장관이 정한다.

• 감정가격 등에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제10조)

거래실례가격이나 원가계산에 의한 가격을 결정할 수 없는 경우에는 감정가격, 유사한 물품·공사·용역 등의 거래실례가격 또는 견적가격을 기준으로 예정가격을 결정한다.

- ① 감정가격 : 「부동산가격공시 및 감정평가에 관한 법률」에 의한 감정평가법인 또는 감정평가사(「부가가치세법」 제8조에 따라 평가업무에 관한 사업자등록증을 교부 받은 자에 한한다)가 감정평가한 가격
- ② 유사한 거래실례가격 : 기능과 용도가 유사한 물품의 거래실례가격
- ③ 견적가격 : 계약상대자 또는 제3자로부터 직접 제출받은 가격

III 식품신선도 판정 인디케이터 제조원가

본 보고서의 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”는 “원료제조” → “잉크 제조” → “인쇄/합지/레이저가공”의 단계를 거쳐서 산출하였다.

1. 재료비

재료비는 직접재료비와 간접재료비로 구분하고 재료의 원단위에 단위당 가격을 승하여 계산한 후 작업설 등은 매각가치 및 이용가치를 순 실현가액으로 환산평가하여 차감한다. 직접재료비 계산 시 재료의 원단위 산출을 위한 소요량 계산과 단위당 가격 적용방법이 중요하며 간접재료비 계산 시 배부기준 선정이 중요하다.

가. 직접재료비

* 직접재료비 계산공식 = 재료소요량 × 재료단가 (원단위계산)

* 재료소요량 산출방법

- 정상적인 작업조건하에서 발생하는 정미량에 감손량(손실량, 불량량, 시료량)을 포함하여 산정

- 소요량 산정공식 = 제품정미량 × (1 + 손실률) × (1 + 불량률 및 시료율)

* 정미량 산출기준

- 도면, 규격서, 시방서, 설계서 등을 이용하여 완성제품 단위당 규격에 대한 수량 산출

* 할증률(손실률, 불량률, 시료율) 적용 우선순위

- 발생 할증율(손실률, 불량률, 시료율)을 조사하여 적용하는 것을 원칙으로 하되, 불가피한 경우에는 표준품셈상의 기준 할증률 적용

- 관계기관 수율자료 (국세청, 공업진흥청 등)

* 재료단가 적용기준

- 거래실례가격, 감정가격, 유사한 거래실례가격, 견적가격 등 조사

- 원가계산 시점의 생산자가격 적용 원칙

- 광범위한 물가조사 후 투매가격 구매요구조건에 부합되지 않는 가격 배제 후 최저가격 적용

- 대상업체가 제출하는 단가증빙(세금계산서, 거래명세표)에 대한 진위파악

- 견적서, 계약서, 발주서, 세금계산서, 품의서, 매입원장 등 확인

- 견적서 적용 시에는 과거 견적가격과 실구입가격 비교 검토하여 Nego를 적용

나. 간접재료비

* 개별계산방법

- 대상비용 : 포장재료비, 도장재료비 등

- 계산기준 : 소요량 × 재료단가 (원단위계산)

* 배부계산방법

- 대상비용 : 소모재료비, 소모공구·기구·비품비
- 계산기준 : 일정기간 발생 실적자료를 근거로 제품특성에 부합되는 배부기준에 의함
- 배부방법 : 재료비법, 노무비법, 시간법, 생산량법 등

* 간접재료비 배부기준 및 방법

구분	배부방법	배부기준
가격법	직접재료비법	제조에 소요되는 직접재료비
	직접노무비법	제조에 소요되는 직접노무비
	직접원가법	제조에 소요되는 직접원가
시간법	직접작업시간법	제조에 투입되는 노무인력의 직접작업시간
	기계작업시간법	제조에 투입되는 기계작업시간
수량법		제품의 수량, 길이, 중량 등
복합법		상기 여러 방법 중 2종 이상 병행하는 방법

다. 작업설·부산물·연산품 등

- 작업설 : 생산공정에서 발생하는 설물 ex) 철판가공 : 고철
- 부산물 : 주산물 생산과정에서 필연적으로 발생하는 제2차적 생산물
- 연산품 : 하나의 생산과정에서 복수의 생산물이 동시에 생산되어 주종의 구별을 하기 어려운 생산물
ex) 원유정제업 : 휘발유, 등유, 경유, 중유 등
- 구입재료 및 부품의 설물 : 재료비에서 차감
- 관급품의 설물 : 총원가에서 차감
- 수입품의 설물 : 수입가격에서 차감

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 재료비는 위 내용을 바탕으로, 제조 단계별 전문제조업체의 제출자료 중 내역서를 통한 소요량을 검토하여 수량을 산출하고 “주관기관인 한국생산기술연구원, 협동기관인 (주)대한맨텍, (주)대룡포장산업, 연세대학교 원주산학협력단”에서 확인한 제품별 단가확인을 통해 최저단가를 도출 후 단가적용률을 승하여 직접재료비를 산출하였다.

간접재료비는 계약목적물의 실체를 형성하지는 않으나 제조에 보조적으로 소비되는 물품의 가치로써 전문제조업체의 제출자료 중 공사원가명세서를 통한 간접재료비율과 건설공사 간접재료비율을 비교하여 최저율을 적용하였다.

2. 노무비

노무비는 제품별로 직접 계산하는 직접노무비와 일정률을 곱하여 계산하는 간접노무비로 구분한다. 직접노무비는 제조현장에서 계약목적물을 완성하기 위하여 직접 작업에 종사하는 종업원들에게 제공되는 노동력의 대가로서 제조 공정별로 작업인원, 작업시간, 제조수량을 기준으로 계약목적물의 제조에 소요되는 노무량(공수)을 산정하고 노무비 단가에 법정 제수당, 상여금, 퇴직급여충당금을 포함한 임율을 곱하여 계산한다.

* 노무량의 내용 및 발생비목

구 분		내 용	발 생 비 목
작 업 노무량	직접작업 노무량	당해제품 생산에 직접 소요되는 노무량	제조지시서별, 작업종류별 등으로 직접 구분 집계되는 순작업시간
	간접작업 노무량	당해제품 생산에 직접 소요되지 않는 나 간접적으로 발생하는 노무량	조회, 작업지시, 작업준비, 여유(작업여유, 용무여유, 피로여유, 대기여유) 등
무작업 노무량		당해제품 직간접으로 소요되지 않는 나 노임이 지급되는 노무량	연월차, 유급휴가, 청원휴가, 생리휴가, 공민권행사(각종 투표, 선거 등), 근로자의날, 예비군교육, 민방위교육, 자연보호, 회사창립행사, 복지 및 교육행사(체육대회, 심신수련대회 등), 직무교육, 직무와 관련된 출장 등
불인정 노무량			수정작업시간, 대기시간(사급대기, 정전대기 등), 사용외출, 지각 조퇴, 기계고장시간, 기타 불인정 간접시간

가. 직접노무비

전문업체의 제출자료를 참조하여 생산현장 방문을 통한 적정 노무공수 적용

기본급 + 상여금 + 퇴직급여충당금 = 단위당 임율

- 기본급 : 2016년 중소기업중앙회 조사공표 제조부문 시중노임 적용
- 상여금 : 연간 400%범위 내에서 최근 결산자료 분석을 통한 실질상여금을 적용
기준자료 : 결산서, 임금대장 등
- 퇴직급여충당금 : 1년 이상 근로자에 대해 연간 1/12범위 내에서 적용
기준자료 : 세무조정계산서 상의 “퇴직급여충당금 조정명세서”
(1년이상 근속자 노무비 ÷ 연간 총노무비) × 1/12

나. 간접노무비

* 간접노무비 계산기준 = 직접노무비 산정액 × 간접노무비율

* 간접노무비 대상

- 동력, 용수, 수선, 운반, 공구, 제작설계, 시험연구, 자재구매, 품질관리, 공장사무, 공장경비, 환경, 안전관리 등 제조부문 보조작업

* 간접노무비율 적용기준

- 「예정가격작성기준」 상의 상한비율 100% 범위 내에서 대상업체의 최근회계연도 실적비율을 비교하여 적용
- 작업현장 기계화 또는 자동화 등으로 인하여 불가피하게 간접노무비가 직접노무비의 100%를 초과하는 경우에는 초과 계상 가능함
- 회사기구표 및 업무분장표에 의해 부서별 업무내용을 파악하여 부서별 직·간접노무비 해당여부 결정
- * 전문업체 임금대장을 통한 간접노무비율 산정
- * 임금대장 미제출 업체의 경우 계약예규의 간접노무비율 참조

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 노무비는 위 내용을 바탕으로, “주관기관인 한국생산기술연구원, 협동기관인 (주)대한맨텍, (주)대륙포장산업, 연세대학교 원주산학협력단”에서 제공한 제조 단계별 전문제조업체의 제출자료 중 내역서를 통한 소요공수를 검토하여 공량을 산출하였으며, 2016년 중소기업중앙회 조사공표 제조부문 시중노임단가를 적용하여 산출하였다.

3. 경비

경비는 제품의 제조를 위하여 소비된 제조원가중 재료비, 노무비를 제외한 원가를 말하며 기업의 유지를 위한 관리활동부문에서 발생하는 일반관리비와 구분된다. 경비는 당해 계약목적물 작업기간의 소요(소비)량을 측정하거나 기획재정부 계약예규 예정가격작성기준 제34조의 규정에 의한 원가계산 자료나 계약서, 영수증 등을 근거로 산정하여야 한다. 경비 비목은 22개 비목을 인정하고 그 이외의 것은 법령으로 규정하거나 의무 지워진 것만 추가로 인정한다.

경비를 비목별로 산정함에 있어서 직접적으로 소비된 경비만을 따로 구분해서 계산하기 곤란한 경우에 배부방법으로 계산한다. 경비의 배부방법인 가액법, 시간법 및 수량법 등의 여러 가지 방법 중에서 가액법과 시간법이 정부원가계산에서 가장 많이 사용된다. 가액법은 재료비법, 노무비법, 원가법으로 구분할 수 있으며, 시간법은 노무자 작업시간 배부방법, 기계작업시간 배부방법으로 구분된다. 배부방법에 의한 산정방법을 구체적으로 설명하면 아래 표와 같다.

* 경비의 배부방법 및 산정표

구 분		내 용	산 식
가액법	재료비법	원가구성 요소 중 당해 제품의 재료비 비중이 큰 경우에는 과다하게 배부될 수 있고 경비가 재료비에 비례하지 않거나, 재료비의 변동이 심한 경우에는 부적합	$\frac{\text{계약목적물의 재료비} \times (\text{결산서의 경비} \div \text{결산서의 재료비})}{100}$
	노무비법	원가구성 요소 중 당해 제품의 노무비 비중이 큰 경우에는 과다하게 배부될 수 있고 경비가 노무비에 비례하지 않거나, 노무비의 변동이 심한 경우에는 부적합	$\frac{\text{계약목적물의 노무비} \times (\text{결산서의 경비} \div \text{결산서의 노무비})}{100}$
	원가법	원가구성 요소 중 경비가 당해 제품의 재료비와 노무비의 합계액에 대하여 비례적으로 발생하거나, 재료비법과 노무비법을 적용하기 곤란한 경우에 적합	$\frac{\text{계약목적물의 (재료비+노무비)} \times [\text{결산서의 경비} \div \text{결산서의 (재료비+노무비)}]}{100}$
시간법	작업시간 배부방법	경비가 당해제품의 생산에 소비되는 작업시간이 비례적으로 발생하는 경우에 적합	$\text{계약목적물의 총 작업시간} \times \text{시간당 경비}$

* 경비 비목 : 전력비, 수도광열비, 운반비, 감가상각비, 수리수선비, 특허권사용료, 기술료, 연구개발비, 시험검사비, 지급임차료, 보험료, 복리후생비, 보관비, 외주가공비, 산업안전보건관리비, 소모품비, 여비교통비통신비, 세금과공과, 폐기물처리비, 도서인쇄비, 지급수수료, 기타법정경비

본 보고서에 산출된 “ 식품신선도 판정 인디케이터 제조 ” 에 대한 경비는 원료제조, 잉크제조단계에서는 2015년 한국은행 발간 “2014년 기업경영분석2014년 기업경영분석[C204. 기타 화학제품]“ 제조원가명세서, 인쇄단계에서는 2015년 한국은행 발간 “2014년 기업경영분석[C18. 인쇄 및 기록매체 복제업]“ 제조원가명세서를 적용하여 경비비목별 경비액을 산출하였다.

비교율 산정방법 : 원가법(재료비+노무비 대비율)

가. 수도광열비

계약목적물을 제조하는데 직접 소요되는 당해 비용을 말하며, 측정경비에 해당된다. 측정경비란 계량기 등에 의하여 소비량을 측정하여 원가에 산입하는 것을 말하는데 당기 사용량을 파악하여 단가를 곱하여 계산한다. 이때 주의하여야 할 사항은 총당기 사용량 중에서 구매하고자하는 제품을 제조하는 부서와 비제조부서(다른 제품 등)의 비율을 반드시 구분 확인하여 해당 제품에만 가산하여야 한다.

나. 운반비

재료비에 포함되지 않는 운반비로서 원재료 또는 완제품의 운송비, 하역비, 상하차비, 조작비 등을 말한다. 재료비에 포함되는 운반비는 재료 구입과 관련된 부대비용 즉, 거래운임, 하역비, 운송보험료, 상하차비, 조작비 등을 말하며 재료 구입후 발생하는 부대비용은 경비로 처리하는 것이다. 기업에서는 구매가를 결정할 때 구입가격과 부대비용을 합산하여 취득가액으로 계리하는 경우와 부대비용을 각각 당해 비용과목에 분류 계리하는 경우 등이 있다. 자사가 운반차로 운반하는 경우 연료비, 운송인의 여비, 차량감가상각비 등 제조원가의 당해 비용과목에 계리하며, 운송회사에 운반하는 경우 지불경비로서 제조원가의 운반비 과목에 계리한다.

다. 지급임차료

계약목적물을 제조(시공)하는데 직접 사용하거나 제공되는 토지, 건물, 기술, 기계기구(공사의 경우에 있어 건설기계는 제외됨)등의 사용료로서 계약물품의 생산기간에 따라 계산한다. 토지, 건물, 기계, 기구 등을 빌려 쓰고 임차료로 주는 사용료를 말하며, 부동산의 토지와 건물 등은 간접경비로서 월별로 계산하고, 동산인 기계, 운반구 등은 직접경비로 계산하게 된다.

라. 복리후생비

계약목적물의 제조작업 또는 시공에 종사하고 있는 노무비, 종업원등의 의료 위생약품대, 공상치료비, 지급피복비, 건강진단비, 급식비(중식 및 간식제공을 위한 비용을 의미함)등 작업조건유지에 직접 관련되는 복리후생비를 말한다. 법정복리비, 후생비 및 복리시설부담액을 들 수 있다. 그 중에서 법정복리비는 다음과 같다.

① 근로복지기준법상 사업주가 지급할 요양·휴양·장해에 따른 비용

② 산업재해보상보험법 등에서 정한 복리시설부담액, 후생비 및 퇴직금등을 말하며, 이때에 주의할 것은 종업원부담액은 제외하여야 하며 사업주부담금만을 계산하여야 한다는 것이다. 그 밖에도 후생비(의무, 위생, 보건, 수양 등에 요하는 비용이나 기업이 부담하는 레크레이션비를 의미하는 여행, 운동회, 지급비용 포함)등에 지급하는 비용 및 경조비도 포함된다. 복리시설부담액으로는 의원, 의료소, 체육시설, 기숙사, 식당 등의 복리후생시설에 관한 부담액을 예로 들 수 있다. 복리후생비에 해당되는 비목들은 법인세법상 손비로 규정되고 있기도 하다.

마. 여비,교통,통신비

작업 또는 시공현장에서 직접 소요되는 여비 및 차량유지비와 전신전화 사용료, 우편료를 말한다. 작업현장이라 함은 제조기업의 경우 공장을 지칭하며, 공사의 경우 공사 현장을 뜻하는 것으로 볼 수 있다.

4. 일반관리비

기업의 유지를 위한 관리활동부문에서 발생하는 제비용으로서 제조원가에 속하지 아니하는 모든 영업비용중 판매비 등을 제외한 다음의 비용, 즉, 임원급료, 사무실 직원의 급료, 제수당, 퇴직급여충당금, 복리후생비, 여비·교통·통신비, 수도광열비, 세금과공과, 지급임차료, 감가상각비, 운반비, 차량비, 경상시험연구개발비, 보험료 등을 말한다.

기업회계에서 판매비와관리비는 판매활동 또는 기업 전체의 유지와 관리에서 발생하는 비제조원가로서 대부분의 기업은 판매비와 관리비를 일괄 계상하고 있다. 그러나 정부원가계산에서는 판매비 성격의 비용(대손상각, 광고선전비, 접대비 등)을 부인하고 일반관리비만 계상하고 있을 뿐만 아니라, 일반관리비를 직접 계상하지 않고 제조원가에 일반관리비율을 곱하여 계산하는 방법을 채택하고 있는 것이 특징이다. 「국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙」 제8조는 원가계산에 의한 예정가격 결정에 있어서 일반관리비의 계상기준을 규정하고 있다. 이에 의하면 제조원가에 일반관리비율을 초과하여 계상할 수 없다.

본 보고서에 산출된 “ 식품신선도 판정 인디케이터 제조 ” 에 대한 일반관리비는 원료제조, 잉크제조단계에서는 2015년 한국은행 발간 “2014년 기업경영분석2014년 기업경영분석[C204. 기타 화학제품]” 손익계산서를 통한 일반관리비 산출율, 인쇄단계에서는 2015년 한국은행 발간 “2014년 기업경영분석[C18. 인쇄 및 기록매체 복제업]” 손익계산서를 통한 일반관리비 산출율, 기획재정부 계약예규의 업종별 일반관리비율을 비교, 최저율을 적용하여 산출하였다.

일반관리비 = 판매비와 일반관리비-(대손상각+광고선전비+접대비 등)

일반관리비율 = 일반관리비 ÷ 매출원가 × 100

일반관리비율	
업종	일반관리비율(%)
○ 제조업	
음·식료품의 제조·구매	14
섬유·의복·가죽제품의 제조·구매	8
나무·나무제품의 제조·구매	9
종이·종이제품·인쇄출판물의 제조·구매	14
화학·석유·석탄·고무·플라스틱제품의 제조·구매	8
비금속광물제품 제조·구매	12
제1차 금속제품의 제조·구매	6
조립금속제품·기계·장비의 제조·구매	7
기타 물품의 제조·구매	11
○ 시설공사업	6
○ 학술연구용역(기타용역)	6

5. 이윤

기업회계기준은 손익계산서 작성기준으로 매출총손익, 영업이익, 경산손익, 법인세차감전손익, 당기순손익을 구분 표시하도록 하고 있다. 정부원가계산제도에서의 이윤은 기업을 유지 발전시키는데 필요한 기업 활동에 대한 보상, 장래 예측할 수 없는 위험에 대한 보상, 타인자본에 대한 이자 및 장래의 발전에 대한 준비에 소요되는 금액으로서 기업회계기준에서 구분 표시하는 이익 중 영업이익을 말한다.

이것은 부가가치 비용에 대한 이윤 계상방식으로서 경비 중 기술료와 외주가공비는 계약상대자가 아닌 타인 역무의 대가이므로 이윤창출에 직접 관련이 없어 제외된다. 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙」 제8조는 이윤을 다음과 같이 산정하도록 규정하고 있다.

$$\text{이윤} = (\text{노무비} + \text{경비} + \text{일반관리비} - \text{외주가공비} - \text{기술료}) \times \text{이윤율}$$

이 윤 율	
업 종	이윤율(%)
○ 공사	15
○ 제조·구매	25
○ 수입물품의 구매	10
○ 용역	10

6. 부가가치세

부가가치세법에 따른 세율(10%) 적용

$$\text{부가가치세} = (\text{재료비} + \text{노무비} + \text{경비} + \text{일반관리비} + \text{이윤}) \times \text{부가가치세율}$$

7. 제조원가

재료비 + 노무비 + 경비 + 일반관리비 + 이윤 + 부가가치세

“식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 조사, 산출한 집계표는 다음과 같다.

1. 총괄집계표

[표-3] 총괄집계표

[단위 : 원]

제품명	규격	수량	단위	주1)금액	비고
식품신선도 판정 인디케이터제조	BTB/TBA Type	1	장	104	1장규격 (0.2m×0.3m)
	CR/TOA Type	1	장	85	1장 규격 (0.2m×0.3m)

주1) [표 - 4] 인쇄제조원가계산 총괄표 참조
부가가치세(VAT) 포함.

2. 인쇄/합지/레이저 공정

[표-4] 인쇄제조원가계산 총괄표

[단위 : 원]

순번	비목	BTB/TBA Type	구성비 (%)	CR/TOA Type	구성비 (%)	비고
[1] 재료비	직접재료비	1,793,446		1,432,389		
	간접재료비	35,868		28,647		
	소계	1,829,314	58.51	1,461,036	57.17	직접 + 간접
[2] 노무비	직접노무비	139,560		139,560		
	간접노무비	19,301		19,301		
	소계	158,861	5.08	158,861	6.22	직접 + 간접
[3] 경비	경비	335,997		273,759		
	외주가공비	-		-		
	소계	335,997	10.75	273,759	10.71	경비 + 외주가공
[4]	제조원가	2,324,172	74.33	1,893,656	74.10	[1+2+3]
[5]	일반관리비	315,622	10.09	257,158	10.06	[4] ×13.58%
[6]	이윤	202,620	6.48	172,444	6.75	$[2+3+5 - \text{외주}] \times 25\%$
[7]	총원가	2,842,414	90.91	2,323,258	90.91	[4+5+6]
[8]	부가가치세	284,241	9.09	232,325	9.09	[7] × 10%
[9]	합계	3,126,655	100.00	2,555,583	100.00	[7+8]
[10]	제조량 (장)	30,000		30,000		
[11]	단위당 합계	104		85		[9÷10]

주1) 각 부분 집계표 참조

3. 잉크제조원가계산 총괄표

[표-5] 잉크제조원가계산 총괄표

[단위 : 원]

순번	비목	BTB/TBA Type	구성비 (%)	CR/TOA Type	구성비 (%)	비고
[1] 재 료 비	직접재료비	36,387,112		12,267,452		
	간접재료비	727,742		245,349		
	소계	37,114,854	81.23	12,512,801	80.20	직접 + 간접
[2] 노 무 비	직접노무비	214,440		214,440		
	간접노무비	29,657		29,657		
	소계	244,097	0.53	244,097	1.56	직접 + 간접
[3] 경 비	경비	4,946,321		1,689,010		
	외주가공비	-		-		
	소계	4,946,321	10.83	1,689,010	10.83	경비 + 외주가공
[4]	제조원가	42,305,272	92.59	14,445,908	92.59	[1+ 2+ 3]
[5]	일반관리비	3,384,421	7.41	1,155,672	7.41	[4] ×8%
[6]	제조량 (kg)	100		100		
[7]	단위당 제조원가	456,896		156,015		[4 + 5] ÷ [6]

주1) 각 부분 집계표 참조

4. 원료제조원가계산 총괄표

[표-6] 원료제조원가계산 총괄표 [단위 : 원]

순번	비목	BTB/TB A Type	구성비 (%)	CR/TOA Type	구성비 (%)	비고
[1] 재료비	직접재료비	470,000		214,884		
	간접재료비	9,400		4,297		
	소계	479,400	76.11	219,181	70.34	직접 + 간접
[2] 노무비	직접노무비	31,292		31,292		
	간접노무비	4,327		4,327		
	소계	35,619	5.66	35,619	11.43	직접 + 간접
[3] 경비	경비	68,184		33,730		
	외주가공비	-		-		
	소계	68,184	10.83	33,730	10.82	경비 + 외주가공
[4]	제조원가	583,203	92.59	288,530	92.59	[1 + 2 + 3]
[5]	일반관리비	46,656	7.41	23,082	7.41	[4] ×8%
[6]	제조량 (g)	30.40		45.98		
[7]	단위당 제조원가	20,719		6,777		$[4 + 5] \div [6]$

주1) 각 부분 집계표 참조

개발한 BTB/TBA type, CR/TOA type 인디케이터 시제품의 경제성 분석을 위해 제조원가 계산을 진행하였다. 제조원가는 인디케이터 dye 제조공정, 인디케이터 잉크 제조공정, 인디케이터 제조(인쇄, 합지, 레이저)를 고려하여, 각 참여기관에서 받은 자료와 기획재정부 계약예규 제281호(2016.01.01.) 예정가격 작성기준을 근거로 경제성 분석을 실시하였다.

최종 인디케이터(20 x 30 cm)의 장당 제조원가는 다음과 같다.

- BTB/TBA type은 104원/장
- CR/TOA type은 85원/장

인디케이터 잉크를 사용하지 않은 레이저 가공된 필름의 제조원가는 55원/장이며, 레이저 가공된 필름에 인디케이터 잉크를 도입한 결과, BTB/TBA type인디케이터는 189%, CR/TOA type인디케이터는 155% 증가하였다.

본 과제에서 상업화를 위한 원가목표는 120원/장이다. 이는, 참여기관인 대륙포장산업에서 인디케이터의 기능성, 차별성, 고부가가치성 등을 고려하여 계산한 금액이다. 따라서, 현재 개발된 인디케이터 시제품의 경우 상업화가 가능한 원가 금액 범위에 들어오는 것으로 판단된다.

■ [대하맨텍]

(1) 연구목표

- 포장용 인디케이팅 잉크 개발
- 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 개발
- 포장용 인디케이팅 잉크의 시작품 제작 및 특성 평가

(2) 연구내용

▪ 요약

1. 2차년도 개발 진행사항

연구내용 1	개발결과
<p>※ 식품용 포장재와의 인쇄적합성(부착성, 내열내습 내구성 400시간 확보)을 갖는 열경화형 및 UV(자외선)경화형 잉크의 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 열경화형 잉크: 다양한 조건으로 합성된 바인더(poly acrylate)의 적용시험 - UV경화형 잉크: 고관능기를 포함한 다양한 자외선 경화형의 원료로 배합설계 	<p>인쇄 적합성 잉크 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 열경화형잉크 - UV경화형잉크



연구내용 2	개발결과
<p>※ 인쇄적합성을 갖는 열경화형 및 UV(자외선) 경화형 잉크에 pH 인디케이팅 소재(BTB, Cresol Red)가 적용된 잉크의 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 분산제 종류, 함량에 따른 잉크의 분산 안정성시험 - 인디케이팅 소재를 적용한 잉크 조성 배합설계 	<p>-잉크의 분산 안정성 확보</p> <p>-잉크 설계 제조 기술 확보</p>



연구내용 3	개발결과
<p>※ pH 인디케이팅 물질 BTB, Cresol Red를 적용한 인디케이팅 잉크의 시작품 제작 및 성능평가</p> <ul style="list-style-type: none"> - 열경화형 잉크 및 UV경화형 잉크의 포장재 인쇄 적용 시험 실시 - 실제 적용기업인 대룡포장산업 인쇄 Line에 pH 인디케이팅 소재 BTB, Cresol Red 를 적용한 잉크로 시작품 제작 및 성능평가 실시 	<p>-잉크의 인쇄 공정 개발</p> <p>-인디케이팅 잉크의 시작품 제작 및 성능평가 성공</p>

2. 2차년도 개발목표 달성도

평가항목(평가방법)	단위	2차년도 개발목표치	2차년도 달성치	달성도(%)	평가방법
1. 광투과율	%	> 70	70% 이상	100%	KS M ISO 13468-1
2. 헤이즈(Haze)	%	< 15	5% 이하	100%	KS M ISO 14782
3. 부착력	100/100	90/100	100/100	100%	KS M ISO 2409
4. 내열내습성	hr	400	400hr OK	100%	60℃, 90% 조건평가

2차년도에 목표로 하였던 물성을 모두 달성하였고, 인디케이팅 잉크 조성설계 제조기술 및 인쇄공정 개발을 성공적으로 완료할 수 있었음.

■ 포장용 인디케이팅 잉크 개발

가. 포장재용 인디케이팅 잉크의 개요

1) 열경화형 잉크(IIP-TD) / UV(자외선) 경화형 잉크(IIP-UV)의 구성성분

- 본 기술 개발에 사용되는 포장재용 인디케이팅 잉크의 구성성분을 표 2 에 나타내었음.

표. 포장재용 인디케이팅 잉크의 구성성분

구성성분	기능
바인더 (Binder, vehicle)	인쇄 도막형성 / 인쇄 도막의 주요물성을 좌우(경도 및 부착성)
용매 (Solvent)	바인더용해 / 기능성 입자분산 / 인쇄성 구현
인디케이팅 소재 (Indicating material)	인디케이팅 성능을 구현 / BTB/TBA, CR/TOA 입자
광개시제 (Photo initiator)	열경화 잉크는 불필요 / 인쇄도막형성 / UV경화형 잉크의 경우 인쇄도막을 경화
첨가제 (Additive)	인쇄 평활도 조절 / 인디케이팅 소재 분산성확보 / 표면결함방지

- 바인더는 인쇄 도막을 이루는 주요 성분으로 포장재 위에 인쇄층을 형성하여 경도 및 부착성 등의 주요 물성을 좌우하고 대부분이 polymer, oligomer의 형태임.
- 용매는 바인더를 용해하고 인쇄성을 구현하며, 인쇄 후 건조 및 경화를 거치면 소멸되어 버리는 성분임.

- 인디케이팅 소재는 인디케이팅 성능을 구현하는 입자로서 생산기술연구원에서 개발한 pH 인디케이팅 물질인 BTB(Bromothymol blue)/TBA(Tetrabutyl ammonium chloride), CR(cresol red)/TOA(Tetraoctyl ammonium) 입자를 사용하여 인디케이팅 성능을 구현할 수 있음.
- 광개시제는 UV 경화형 잉크의 경우 UV경화반응을 통해 인쇄도막을 완성하며, 경도 및 부착성 등의 주요 물성에 영향을 끼침.
- 첨가제로 사용되는 분산제는 적절한 용매와 인디케이팅 소재를 분산함으로써 분산성을 확보하고, 레벨링제는 인쇄도막의 평활도를 조절하여 표면 결함을 방지할 수 있음.

2) 열경화형 잉크(IIP-TD) / UV 경화형 잉크(IIP-UV)의 제조 및 물성평가

- 잉크는 각각의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였음.
- 제조된 잉크의 물성평가를 위하여 포장재에 적용한 인쇄필름은 열경화형 잉크의 경우 포장재로 사용되는 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하여 60 $^{\circ}$ C에서 1분간 경화하여 얻어진 것으로 평가하였고, UV 경화형 잉크의 경우 열경화형 잉크와 동일한 공정을 진행한 후 마지막에 500mJ/cm²의 광량으로 UV경화하여 얻어진 인쇄필름으로 잉크의 물성평가를 진행하였음.

헤이즈 미터(Haze meter)



광투과율 및 헤이즈 측정

Cross cutter



부착성 측정

항온항습기



내열내습성 측정(60 $^{\circ}$ C, 90% 400hr)

그림. 인디케이팅 잉크의 물성평가 장비

3) 인디케이팅 소재 소개 : BTB(Bromothymol blue)/TBA(Tetrabutyl ammonium chloride), CR(Cresol red)/TOA(Tetraoctyl ammonium)

- 본 잉크 개발에 사용한 인디케이팅 소재인 BTB/TBA, CR/TOA는 생산기술연구원

에서 개발한 pH 인디케이터로써 BTB-와 TBA+, CR-와 TOA+를 각각 결합시켜 이온페어를 통해 습도(수분)의 영향을 받지 않고 pH변화를 통해 색상이 변하는 소재로, BTB/TBA는 PH 6.5~7.2에서, CR/TOA는 pH 8.0~8.2에서 색상이 변하게 됨.

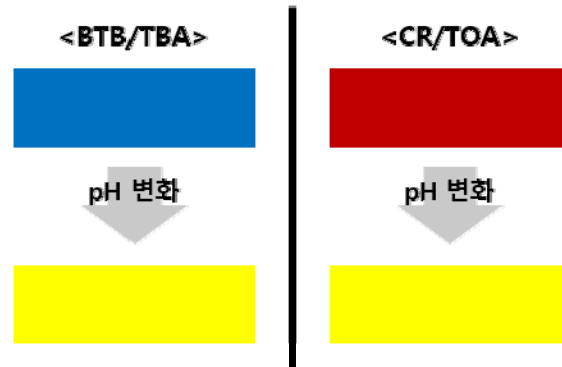


그림. BTB/TBA와 CR/TOA의 색상 변화

나. 열경화형 잉크(IIP-TD)의 배합설계

1) 바인더(Poly acrylate) 합성

- 현재 시중에 시판되고 있는 아크릴 모노머를 표 3에 나타내었고 인디케이팅 잉크에서 열경화형 잉크를 제조하기 위하여 하기의 아크릴 모노머를 사용하여 내약품성, 내열성, 내후성 등의 내구성이 우수한 아크릴 고분자(Poly acrylate)를 합성하였으며, 이를 바인더로 사용하였음.

표. 바인더 합성에 사용한 아크릴 모노머의 종류

Type	Monomer		Tg(°C)	Type	Monomer		Tg(°C)
경질 Monomer	MMA	Methyl metacrylate	105	연질 Monomer	MA	Methyl acrylate	10
	EMA	Ethyl metacrylate	65		EAM	Ethyl acrylate	-24
	n-BMA	n-Butyl metacrylate	20		n-BAM	n-Butyl acrylate	-54
	SMo	Styrene	100		2-EHA	2-Ethyl hexyl	-53
	CHMA	Cyclohexylmetacrylate	83		LMA	Lauryl metacrylate	-65
Carboxylic Monomer	AA	Acrylic acid	106	Hydroxyl Monomer	2-HEA	2-Hydroxyethyl acrylate	-15
	MAA	Metacrylic acid	228		2-HEMA	2-Hydroxyethyl metacrylate	55

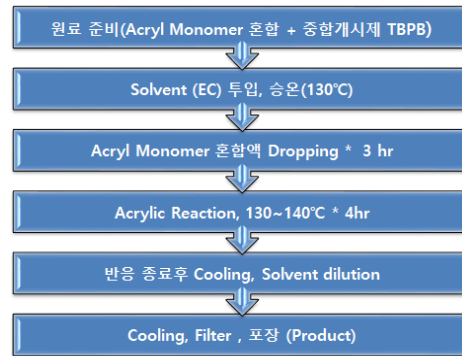


그림. 바인더(Poly acrylate) 합성장치 및 합성공정

- 위의 다양한 모노머를 사용하여 그림3의 공정에 따라 합성하여 열경화형 잉크의 바인더(Poly acrylate)로써 하이드록실기(-OH)의 함량과 Polymer의 Tg(유리전이 온도, °C)를 조절한 다양한 바인더를 합성하였으며, 그 합성설계 배합을 아래 표 4에 나타내었음.

표. 바인더(Poly acrylate) 합성배합- I : 다양한 함량의 하이드록실기(-OH)를 갖는 Polyacrylate

합성 배합	PAR-1	PAR-2	PAR-3	PAR-4	PAR-5	PAR-6
MMA	65	65	62	65	65	65
n-BAM	30	25	18	15	10	5
2-HEMA	5	10	15	20	25	30
Total	100	100	100	100	100	100
-OH %	1%	3%	5%	10%	15%	20%
Polymer Tg(°C)	43.77	50.44	59.04	64.70	72.32	80.31

2) 열경화형 잉크(IIP-TD)의 제조

① 열경화형 잉크의 제조시험 및 물성평가

- 먼저 열경화형 잉크를 제조하기 위하여 다양한 조성으로 합성된 바인더(Poly acrylate)를 사용하여 시험 배합을 설계하였고, 이를 토대로 열경화형 잉크를 제조하였음.
- 잉크는 표의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였고, 잉크의 물성평가를 위하여 제조한 시험 잉크를 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하고 60°C에서 1분간 경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름으로 물성을 평가하였음.

표. 열경화형 잉크의 시험배합

성분	EXP-1	EXP-2	EXP-3	EXP-4	EXP-5	EXP-6
바인더	PAR-1, 45%	PAR-2, 45%	PAR-3, 45%	PAR-4, 45%	PAR-5, 45%	PAR-6, 45%
용매	EC : 40~50% , MEK : 10~20%					
레벨링제	BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%					
고형분(Solid, %)	17~18 %	17~18 %	17~18 %	17~18 %	17~18 %	17~18 %

* EC : Ethylene glycol monoethyl ether

* MEK : Methyl ethyl ketone

표. 열경화형 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	EXP-1	EXP-2	EXP-3	EXP-4	EXP-5	EXP-6
1. 광투과율	90	90	91	91	91	91
2. 헤이즈(Haze)	0.2	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2
3. 부착력	0/100	0/100	0/100	50/100	80/100	100/100
내열내습 내구성, 60℃ 90%, 400hr						
1. 광투과율	-	-	-	89	90	90
2. 헤이즈(Haze)	-	-	-	1.1	1.0	0.4
3. 부착력	-	-	-	20/100	50/100	100/100

○ 상기 표의 결과를 보면 잉크내 사용된 바인더 중 시험 EXP-6 바인더를 적용하였을 때 포장재 PET film과의 부착력이 좋았으며, 내열내습 내구성(60℃ 90%, 400hr)을 만족하는 결과를 나타내었음.

○ 상기 결과로부터 20%의 하이드록실기(-OH)를 갖으며, Polymer의 Tg(℃)가 80.31℃ Polyacrylate 바인더를 잉크에 적용하였을 때, 부착성 광학물성, 내열내습 내구성(60℃ 90%, 400hr)을 충족시킨 잉크를 얻을 수 있었으며, 이와같이 포장재(12μm PET film)와 인쇄적합성이 맞는 열경화형 잉크를 편의상 IIP-TD 잉크라 명명함.

다. UV 경화형 잉크(IIP-UV)의 배합설계

1) 바인더(Urethane acrylate oligomer)의 합성

○ 본 개발에서 포장재로 쓰이는 PET film(12μm)의 경우, Film 표면이 코로나(corona) 처리외에 아무런 물리 화학적인 처리가 되어 있지 않기 때문에 일반적인 자외선 경화형의 잉크는 부착성, 내구성 등의 물성 확보가 매우 어려움. 이에 부착성 및 내구성 등 인쇄 적합성 확보를 위한 자외선 경화형 잉크 개발을 진행하였음.

① 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성

- 아크릴로일기를 갖는 이소시아네이트 모노머와 다관능성 알코올 화합물을 우레탄 반응시켜 얻은 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 직접 합성하여 이를 바인더로 사용하였음.
- 이를 바인더로 사용하면 자외선에 의한 경화특성이 향상되므로 포장재용 PET film(12 μ m)과의 부착성이 개선됨.
- 이는 자외선 경화형 이소시아네이트 모노머를 사용하여 얻어진 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 바인더로서 잉크 설계 배합에 적용하게 되면, 자외선 경화에 의해 Film에 인쇄가 된 후에도 이소시아네이트(-NCO) 물질이 잔류하게 됨. 이렇게 잔류하는 이소시아네이트(-NCO) 물질은 PET 필름 표면에서 공기 중의 수분과 상온 반응을 하게 되며, 아울러 PET 필름소재와의 강한 수소결합과 반데르발스결합(Van der waals)을 유도하게 되어 부착성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있게 됨.
- 아울러, 치밀한 경화반응에 의해 표면경도와 자외선 폭로 내구성까지 향상되어지는 부가 효과도 얻을 수 있음.
- 우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성에 사용된 아크릴로일기를 갖는 이소시아네이트 모노머는 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 (1,1-bis(acryloyloxymethyl)ethyl isocyanate), 메타크릴로일 이소시아네이트 (methacryloyl isocyanate), 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 (2-methacryloyloxyethyl isocyanate)등을 사용하였고, 다관능성 알코올은 1,6-헥산디올(1,6-Hexane Diol), 글리세롤(Glycerol), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene glycol)등을 사용하여 우레탄 반응시켜 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였음.
- 아래와 같이 그림의 방법으로 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 자체 합성하였음.

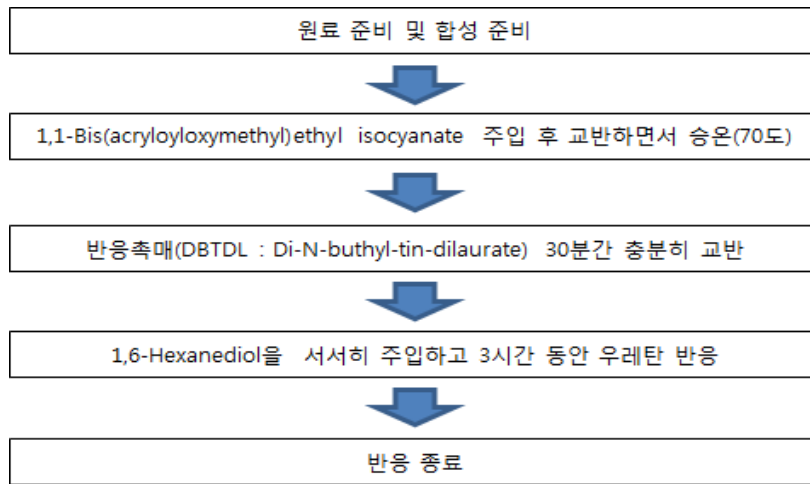


그림. 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성 공정

② 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성 결과

- 그림은 모노머로서 1,1-Bis(acryloyloxymethyl) ethyl isocyanate를 사용하고 반응형 알코올 1,6-Hexanediol을 촉매하에서 화학반응시킨 우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성의 모식도임.

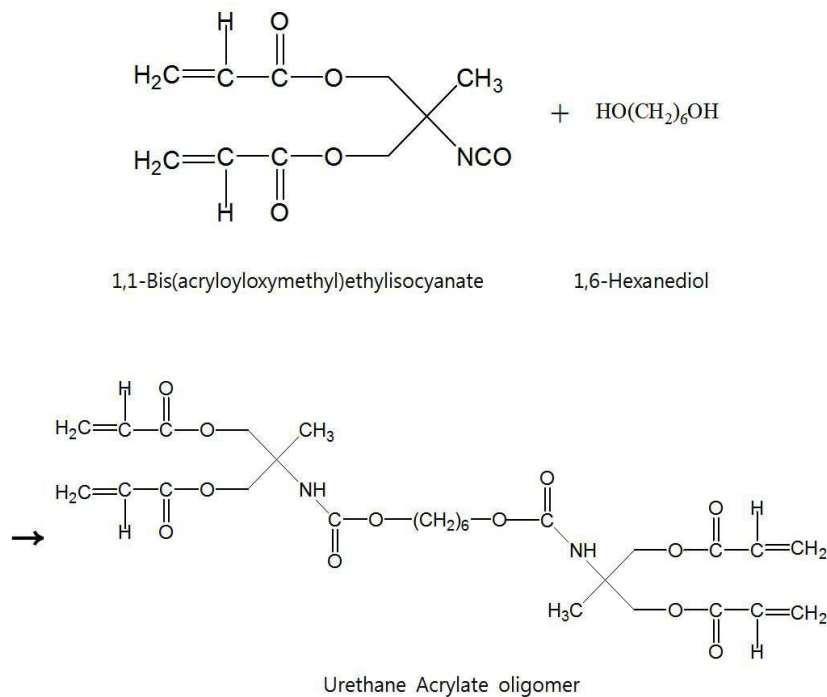


그림. 올리고머 합성모식도

- 그림은 위의 우레탄 반응으로 합성된 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 FT-IR spectrum임. 982cm⁻¹, 1408cm⁻¹ 특성 피크치에서 CH₂-CH-C- group의 아크릴기

확인으로 자외선(UV) 경화형 잉크의 바인더로 적용이 가능함을 알 수 있음.

- 또한, 2270cm⁻¹ 근처에서의 -NCO group의 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나 있는 것으로 보아 이소시아네이트가 존재하는 것을 알 수 있었으며, 합성결과 잔류 이소시아네이트가 있어 부착성을 향상시킬 수 있는 우레탄 아크릴레이트 올리고머가 합성된 것을 알 수 있음.
- 합성한 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 점도는 Viscometer(Brookfield, DV-II+)로 측정된 결과 5,480cps였음.

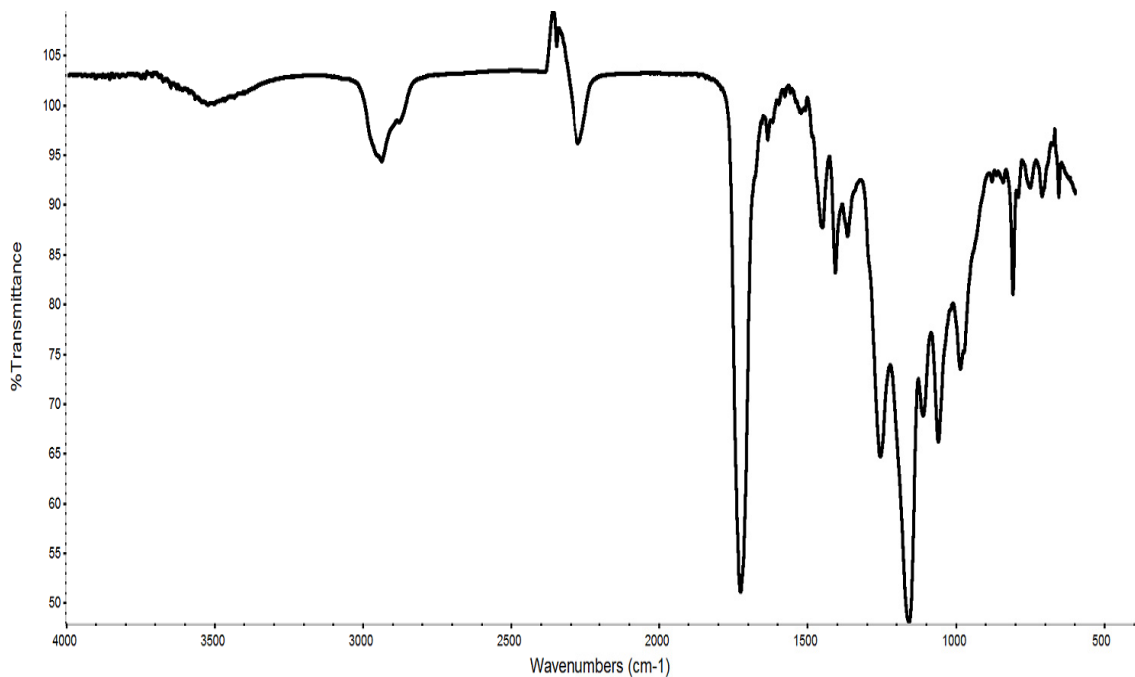


그림. 합성된 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 FT-IR spectrum

- 위의 합성한 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 DH-UA이라고 명명하였음.

2) UV 경화형 잉크(IIP-UV)의 제조

① UV 경화형 잉크의 제조시험 및 물성평가

- 아크릴로일기를 갖는 이소시아네이트 모노머와 다관능성 알코올을 우레탄 반응시켜 합성한 DH-UA에 시판되고 있는 다양한 종류의 자외선 경화성 올리고머와 모노머를 적절하게 배합 설계함으로써, 부착성 및 내구성을 더욱 향상시킬 수 있었음. 이를 토대로 UV 경화형 잉크를 제조하여 인쇄시험을 실시하였음.

- 표에 잉크내 바인더로 사용한 Monomer 와 Oligomer를 나타내었고 잉크는 표 8의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였음.
- 제조된 잉크를 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하여 60 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조하고 500mJ/cm 2 광량으로 UV경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였음.

표. UV경화형 Monomer & Oligomer

Type	Monomer			Type	Monomer & Oligomer		
단관능 Monomer	2-HEA	2-hydroxyethyl acrylate	1	다관능 Monomer	DPETA	DipentaerythritolTetraacrylate	5
	2-HPA	2-hydroxypropylacrylate	1		DPHA	DipentaerythritolHexaacrylate	6
2관능 Monomer	HDDA	1,6-Hexanedioldiacrylate	2	다관능 Oligomer	EB-284	Aliphatic Urethane acrylate	2
	TPGDA	Tripropylene glycol diacrylate	2		EB-1290	Aliphatic Urethane acrylate	6
3관능 Monomer	TMPTA	Trimethylolpropane	3		EB-9656	Epoxy acrylate	6
	PETA	Pentaerythritol	3		EB-80	Polyester acrylate	6
다관능 Monomer	PETTA	PentaerythritolTetraacrylate	4		SU-520	Aliphatic Urethane acrylate	10

표. UV 경화형 잉크의 시험배합

성분	EXP-7	EXP-8	EXP-9	EXP-10	EXP-11	EXP-12
DPHA	15~25	15~25	15~25	15~25	15~25	15~25
HDDA	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10
Oligomer1 (aromatic urethane acrylate)	15~25	-	-	-	-	-
Oligomer2 (polyester acrylate)	-	15~25	-	-	-	-
Oligomer3 (epoxy acrylate)	-	-	15~25	-	-	-
Oligomer4 (urethane acrylate F=2)	-	-	-	15~25	-	-
Oligomer5 (urethane acrylate F=6)	-	-	-	-	15~25	-
Oligomer6 (urethane acrylate F=10)	-	-	-	-	-	15~25
Oligomer (DH-UA, 자체합성 바인더)	10~20	10~20	10~20	10~20	10~20	10~20
용제	EC : 25~30 % , PM : 20~25 %					
레벨링제	BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%					
평균관능기수(F)	3.0	4.0	4.3	4.9	5.3	5.6
고형분(Solid, %)	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %

* EC : Ethylene glycol monoethyl ether

* PM : Propylene glycol monomethyl ether

표. UV 경화형 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	EXP-7	EXP-8	EXP-9	EXP-10	EXP-11	EXP-12
1. 광투과율	88	90	90	91	91	90
2. 헤이즈 (Haze)	0.7	0.5	0.4	0.4	0.6	0.2
3. 부착력	70/100	80/100	90/100	90/100	100/100	100/100
습열내구성, 60℃ 90%, 400hr						
1. 광투과율	87	89	90	91	90	89
2. 헤이즈 (Haze)	1.9	0.6	0.6	0.5	0.8	0.3
3. 부착력	0/100	50/100	80/100	80/100	90/100	100/100

- 표의 결과를 보면 Urethane acylate oligomer(oligomer6 F=10)와 자체적으로 합성한 올리고머 DH-UA를 사용한 잉크 EXP-12가 광투과율 및 헤이즈와 같은 광학물성뿐만 아니라, 부착성 및 내구성을 충족시킬 수 있었음.
- 이는 UV 경화시 반응에 참여한 관능기수가 늘어날수록 가교밀도가 높아져 부착력이 우수한 것으로 판단되고, 특히, 잉크내 바인더의 평균관능수(F)가 5.6(EXP-12)일 때 내열내습 내구성(60℃ 90%, 400hr)을 충족시킨 UV 경화형 잉크를 얻을 수 있었으며, 이와같이 포장재(12 μ m, PET film)와 인쇄적합성이 맞는 UV경화형 잉크를 편의상 IIP-UV 잉크라 명명함.

2-1. 결론

- 이의 시험결과로부터 식품포장재로 사용되는 12 μ m PET film 소재에 부착성, 내구성을 충족시켜 인쇄적합성을 갖는 열경화형 잉크 IIP-TD와 UV경화형 잉크 IIP-UV 등 2종류의 잉크를 개발 완료하였음.
- 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 개발
 - 가. 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크(IIP-TD)의 제조
 - 1) 인디케이팅 소재의 함량 시험
- 2-1에서 개발완료된 열경화형 잉크(IIP-TD)에 한국생산기술연구원에서 제조한 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 사용하여 인디케이팅 잉크를 제조하였음.
- 이 때, BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용한 인디케이팅 잉크의 색상은 황색 계열을 나타내고, 그 잉크가 인쇄된 필름의 색상도 황색 계열로 인쇄되는데, 포장재 내의

식품이 변질되어 산성으로 변한다고 하더라도 산성조건에서 색상이 황색 계열이므로 색상의 변화 유무를 알 수 없음.

- 이에 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용한 잉크에 KOH 50wt% 용액으로 잉크의 pH를 14로 조절하여 인디케이팅 잉크의 색상을 청색과 보라색으로 변화시킨 후 포장재 PET film에 인쇄하였고 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 함량에 따른 잉크의 시험배합을 표 10에, 배합에 따라 제조된 인디케이팅 잉크의 상태를 표 11에 나타내었음.

표. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 열경화형 인디케이팅 잉크의 시험배합

	EXP-13	EXP-14	EXP-15	EXP-13	EXP-14	EXP-15
열경화형 잉크(HP-TD)	98.50	98.25	98.00	98.50	98.25	98.00
입자	BTB/TBA 1.50 %	BTB/TBA 1.75 %	BTB/TBA 2.00 %	CR/TOA 1.50 %	CR/TOA 1.75 %	CR/TOA 2.00 %
pH조절	KOH 50wt% 용액으로 pH를 14로 조절					

표. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 인디케이팅 잉크의 pH변화

BTB/TBA 합량	BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크		CR/ TOA 합량	CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크	
	잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)		잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)
1.50 %			1.50%		
1.75 %			1.75%		
2.00 %			2.00%		

- 위의 시험배합에 따라 만들어진 인디케이팅 잉크는 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하여 60 $^{\circ}$ C에서 1분간 경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였음.

표. BTB/TBA, CR/TOA입자 적용 인디케이팅 잉크의 물성 평가결과

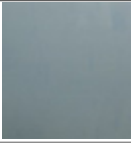

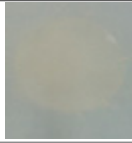

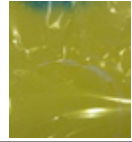

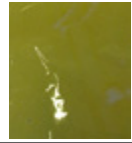

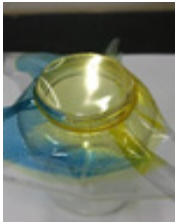

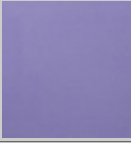
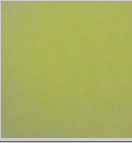
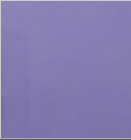
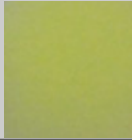
	EXP-13	EXP-14	EXP-15	EXP-13	EXP-14	EXP-15
인디케이팅 잉크	BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크			CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크		
1. 광투과율	80.7	72.9	65.5	81.6	73.4	68.7
2. 헤이즈(Haze)	0.78	0.99	2.31	0.77	0.95	2.01
3. 부착력	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100	80/100

- 표를 보면 인디케이팅 소재인 BTB/TBA와 CR/TOA입자의 함량이 많아질수록 광투과율은 낮아지고 헤이즈는 높아지는 경향을 보임.
- 또한, 인디케이팅 소재인 BTB/TBA와 CR/TOA입자의 함량이 2%(EXP-15) 이상이면 포장재 필름과의 부착력이 약화되었음.

2) 열경화형 인디케이팅 잉크가 인쇄된 필름의 인디케이팅 성능 평가

- 위에 제조된 인디케이팅 필름의 인디케이팅 성능을 판단하기 위하여 1 L PET 병에 아세트산 1g을 넣고 인쇄된 필름을 노출시키는 시험을 진행하였음.

표. BTB/TBA와 CR/TOA입자 적용 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크	1.50%		 1L PET 병 Acetic acid 1g	
	1.75%			
	2.00%			
CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크	1.50%			
	1.75%			
	2.00%			

- 표의 결과에서 보면, 제조된 BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름은 BTB/TBA입자의 함량이 1.75% 이상 일 때에는 전체적으로 청색 계열의 색을 나타내 눈으로 확인이 가능하지만, 1.5%에서는 청색이 약해 눈으로 식별이 어려웠음.
- 또한, 아세트산에 노출시켜 인디케이팅 성능을 확인하였는데, 아세트산 노출시 인쇄된 필름이 산성으로 변하게 되어 황색 계열로 변하는 것을 볼 수 있었음.
- BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름은 BTB/TBA입자의 함량이 1.75% 이상 일 때에는 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능을 확인할 수 있지만, 1.5%에서는 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능을 확인하기 어려웠음.
- 같은 방법으로, 제조된 CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름은 CR/TOA입자의 함량이 1.75% 이상 일 때 전체적으로 보라색 계열의 색을 나타내 시인성 확인이 가능하였으며, 인디케이팅 성능 확인 시험에서 아세트산 노출시 인쇄된 필름이 산성으로 변하여 황색으로 변하는 것을 볼 수 있었음.

- CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름 역시 CR/TOA입자의 함량이 1.75% 이상 일때 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능을 확인할 수 있었음.
- 표들의 결과로 부터 BTB/TBA와 CR/TOA입자의 함량이 1.75% 일 때 부착력이 우수하면서도, 인디케이팅 성능이 충분히 발휘되었으며(EXP-14), 이를 편의상 TD-BTB, TD-CR이라 명명함.

나. 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크(IIP-UV)의 제조










1) 인디케이팅 소재의 함량 시험

- UV경화형 잉크(IIP-TD)에 인디케이팅 소재로는 한국생산기술연구원에서 제조한 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 사용하여 인디케이팅 잉크를 제조하였음.
- 시험과 동일한 방법으로 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용한 잉크에 KOH 50wt% 용액으로 UV경화형 잉크의 pH를 14로 조절하여 인디케이팅 잉크의 색상을 청색으로 변화시킨 후 포장재 PET film에 인쇄하였고 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 함량에 따른 잉크의 시험배합을 표 14에, 배합에 따라 제조된 인디케이팅 잉크의 상태를 표에 나타내었음.

표. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 인디케이팅 잉크의 시험배합

	EXP-16	EXP-17	EXP-18	EXP-16	EXP-17	EXP-18
UV경화형 잉크(IIP-UV)	99.25	99.00	98.75	99.25	99.00	98.75
입자	BTB/TBA 0.75 %	BTB/TBA 1.00 %	BTB/TBA 1.25 %	CR/TOA 0.75 %	CR/TOA 1.00 %	CR/TOA 1.25 %
pH조절	KOH 50wt% 용액으로 pH를 14에 맞춤					

표. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 UV경화형 잉크의 pH변화

BTB/ TBA 함량	BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크		CR/ TOA 함량	CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크	
	잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)		잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)
0.75 %			0.75%		
1.00 %			1.00%		
1.25 %			1.25%		

- 위의 시험배합에 따라 만들어진 인디케이팅 잉크는 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하여 60 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조하고 500mJ/cm 2 광량으로 UV경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였음.

표. BTB/TBA, CR/TOA입자 적용 인디케이팅 잉크의 물성 평가결과


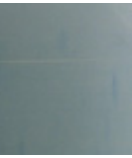
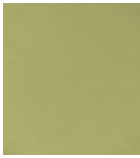
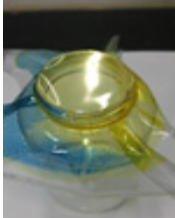
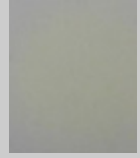



	EXP-16	EXP-17	EXP-18	EXP-16	EXP-17	EXP-18
인디케이팅 잉크	BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크			CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크		
1. 광투과율	77.4	72.1	68.4	80.7	73.4	69.2
2. 헤이즈(Haze)	0.75	0.79	1.00	0.75	0.78	0.99
3. 부착력	100/100	100/100	70/100	100/100	100/100	80/100

- 표를 보면 UV경화형 잉크의 경우에 있어서도 인디케이팅 소재인 BTB/TBA와 CR/TOA입자의 함량이 많아질수록 광투과율은 낮아지고 헤이즈는 높아지는 경향을 보였으며, 입자의 함량이 1.25% 이상 일때 필름과의 부착력이 약화되는 경향을 알수 있었음.

2) UV경화형 인디케이팅 잉크가 인쇄된 필름의 인디케이팅 성능 평가

- 위에 제조된 UV경화형 인디케이팅 필름의 인디케이팅 성능은 가-2)와 같은 방법으로 평가하였음.

표. BTB/TBA와 CR/TOA입자 적용 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크	0.75%		 500ml PET 병 Acetic acid 1g	
	1.00%			
	1.25%			
CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크	0.75%			
	1.00%			
	1.25%			

- 표의 결과로부터, 제조된 BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크의 인쇄필름은 BTB/TBA입자의 함량이 1.00% 이상 일때 전체적으로 청색 계열의 색을 나타내 눈으로 식별이 가능하였으며, 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능도 확인할 수 있었음.
- 같은 결과로서, 제조된 CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크의 인쇄필름은 CR/TOA입자의 함량이 1.00% 이상 일 때에는 전체적으로 보라색 계열의 색을 나타내 시인성 확인이 가능하였고 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능도 확인할 수 있었음.

- 표들의 결과로부터 BTB/TBA와 CR/TOA입자의 함량이 1.00% 일 때 부착력이 우수하면서도, 인디케이팅 성능이 충분히 구현되었으며(EXP-17), 이를 편의상 UV-BTB, UV-CR라 명명함.

2-2. 결론

- 열경화형 잉크 및 UV경화형 잉크 내에 pH인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA를 적용하였으며, 그 적정 함량은 각각 1.75%, 1.00% 임을 알 수 있었음.

2-3. 포장재용 잉크내 인디케이팅 물질의 분산안정성 연구

가. 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크(IIP-TD)

1) 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크의 분산

- 내구성이 확보된 열경화형 잉크(IIP-TD)내에 인디케이팅 소재를 균일하게 분산시키기 위하여 이에 적합한 분산제 평가를 실시하였음.
- 표의 시험배합과 같이 열경화형 인디케이팅 잉크 TD-BTB, TD-CR에 카복실산계, 변성 폴리우레탄계, 변성 폴리 아크릴계, 폴리에스테르 인산염계, 고분자형과 같은 5종의 분산제를 0.1% 적용하고 포장재 PET film에 Bar-coater #6(wet 13.7 μ m) 으로 인쇄하여 그 물성평가 결과를 표 19에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 7에 나타내었음.

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 선정 시험

성분	EXP-19	EXP-20	EXP-21	EXP-22	EXP-23	비고
카복실산계 분산제	0.1%	-	-	-	-	Byk-P Series 외
변성 폴리우레탄계 분산제	-	0.1%	-	-	-	Efka Series 외
변성 폴리아크릴계 분산제	-	-	0.1%	-	-	Disperbyk Series
폴리에스테르 인산염계	-	-	-	0.1%	-	Disperbyk Series
고분자형 분산제	-	-	-	-	0.1%	Disperbyk Series
열경화형 인디케이팅 잉크	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	TD-BTB, TD-CR
합계	100	100	100	100	100	

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 시험배합의 물성평가

TD-BTB 1.75%	EXP-19(BTB)	EXP-20(BTB)	EXP-21(BTB)	EXP-22(BTB)	EXP-23(BTB)
1. 광투과율	65.7	71.0	72.4	71.5	71.2
2. 헤이즈(Haze)	3.65	1.01	0.91	0.93	0.99
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

TD-CR 1.75%	EXP-19(CR)	EXP-20(CR)	EXP-21(CR)	EXP-22(CR)	EXP-23(CR)
1. 광투과율	67.7	63.2	72.7	70.4	65.3
2. 헤이즈(Haze)	3.13	6.42	0.89	1.38	5.84
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

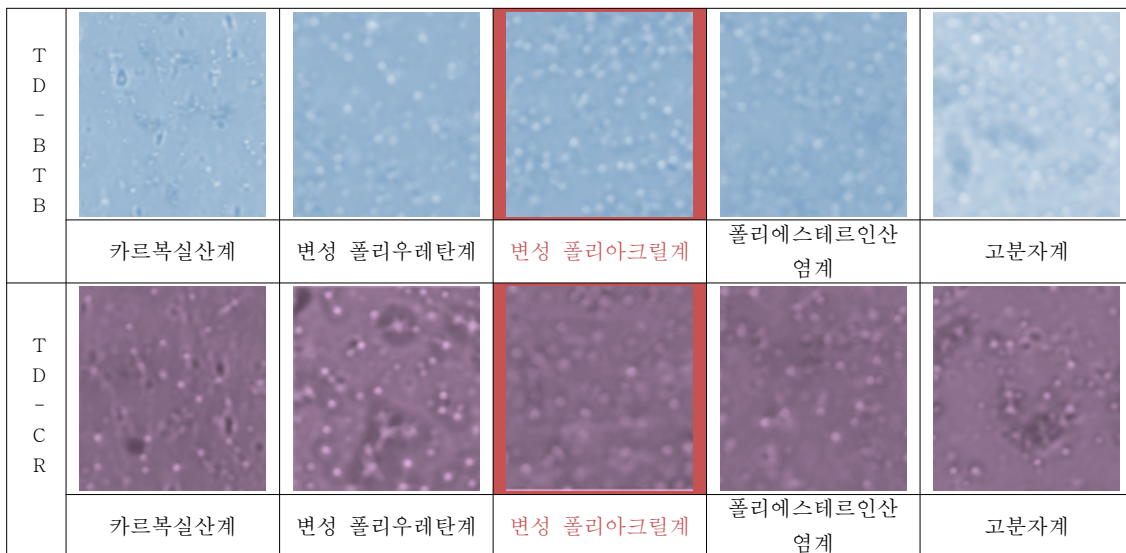


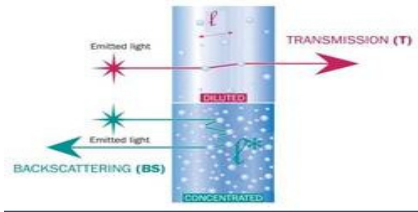
그림. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표와 그림의 결과에서 투과율 및 헤이즈 등의 광학물성이나 인쇄면의 사진에서 분산상태를 보면 모두 변성 폴리아크릴계 분산제를 사용한 열경화형 인디케이팅 잉크가 분산안정성이 가장 우수한 것으로 판단됨.

2) 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크의 분산안정성

- 또한, 위의 분산성이 가장 좋은 EXP-21 시험배합(인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크)의 분산성이 제조 후 경과시간에 따라 저하되는 문제가 발생하여 이를 개선하기 위하여 통상적으로 생산현장에서 잉크가 충분히 사용이 가능하다고 판단되는 시간(Pot life)인 72시간을 목표로 하고, 목표시간 동안 정치시키면서 아래 그림 8의 DSA(Drop Shape Analysis) 분석기기를 사용하여, 잉크내의 입자거동을

Transmittance intensity 및 Back scattering intensity 로 정량화하여 입자의 분산안정성을 분석하였음.



<Multiple light scattering theory>

$$BS \approx \left[\frac{1}{I^*} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad T \approx \exp \left[-\frac{r}{I} \right]$$

(From MIE theory)

$$I^* = \left[\frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \right], \quad I = \left[\frac{2d}{3\Phi Q_s} \right]$$

BS = Backscattering ,

T = Transmittance

g = assymetry factor

Qs = scattering efficiency factor

Φ = volume fraction

d = particle diameter

그림. DSA(Drop Shape Analysis), Turbiscan 분석 : 입자의 분산안정성 분석

- 먼저, 분산 안정성이 확인된 자사(自社)의 silica 입자분산 잉크를 기준물질로 하고, 인디케이팅 소재(BTB/TBA 입자 적용)를 적용한 열경화형 잉크 TD-BTB 를 비교물질로 하여 DSA 분석을 실시하여, DSA(Drop Shape Analysis)에 의한 대한 분산 안정성 Data 를 그림에 나타내었음.

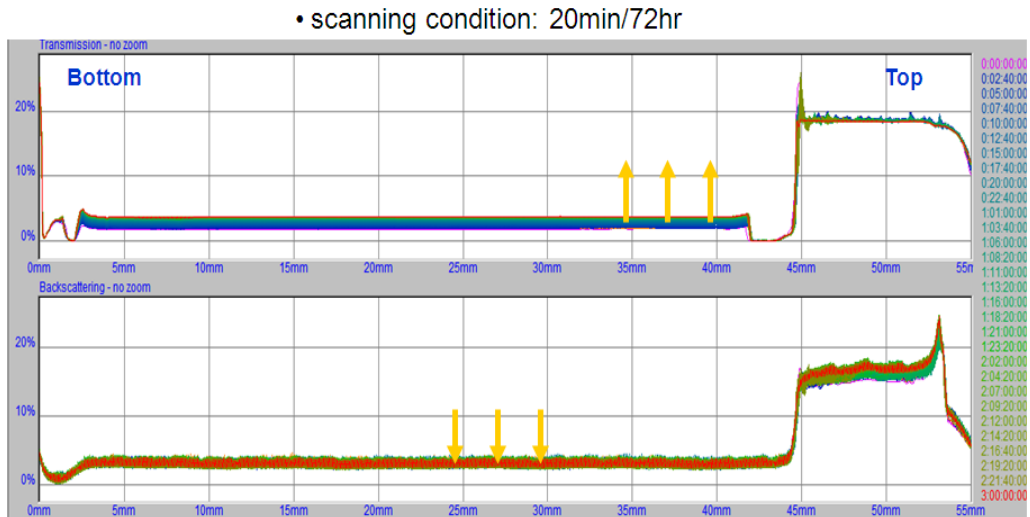


그림. 기준물질 silica 분산 잉크의 DSA 분석

•scanning condition: 20min/72hr

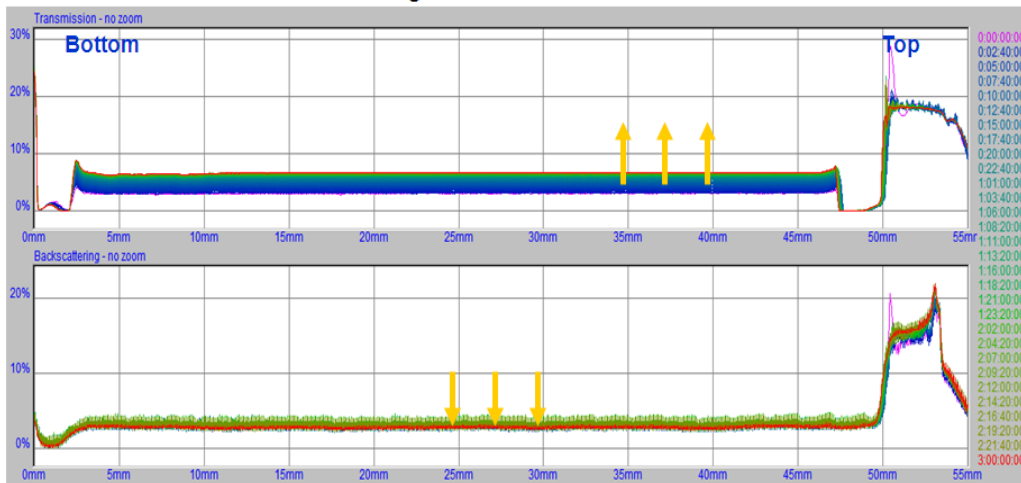


그림. 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크 TD-BTB의 DSA 분석

- 위의 Data 로부터 얻어진 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 graph를 그려보면 그 기울기의 정도에 따라 입자의 분산 안정성을 알 수 있음. 아래 그림에 시간에 따른 미분값을 graph로 나타내었음.

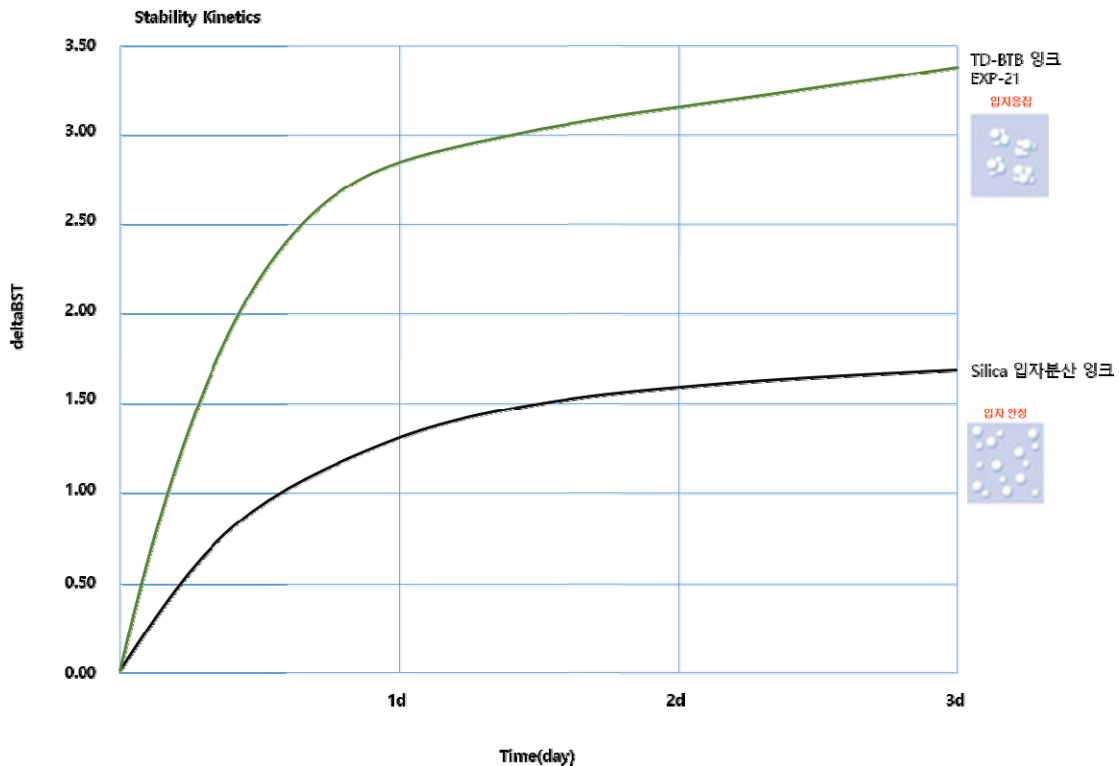


그림. Silica 입자분산 잉크와 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크 TD-BTB의 분산안정성 분석 Data

- 위의 결과에서 알 수 있듯이, 기준물질 Silica 입자분산 잉크는 시험시간 72시간(3

일)까지 급격한 기울기 없이 안정성 있는 경향을 보이고 있으나, 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크 TD-BTB는 초기의 기울기도 클 뿐만 아니라, 시간이 경과함에 따라 계속 해서 증가하고 있음을 알 수 있음.

- 이는 열경화형 잉크 TD-BTB의 입자가 계속 침전하여 그 안정성이 현저히 떨어지는 것을 보여주고 있고, 이것은 양산시 일정하고 양품의 물성을 가진 열경화형 인디케이팅 잉크를 얻을 수 없다는 것을 의미함.
- 따라서, 인디케이팅 소재(BTB/TBA 입자)를 적용한 열경화형 잉크에 대하여 최소 사용가능시간(Pot Life) 72시간을 확보하여 양산성을 확보하고, 잉크의 광학물성에 있어서 양호한 결과를 얻기 위해서는 입자의 분산안정성을 개선해야 함.

3) 열경화형 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 분산제 함량 선정

- 분산안정성이 양호한 변성 폴리아크릴계 분산제를 적용한 인디케이팅 잉크에서 분산제를 0.1%~2.0%로 조절하여 얻어진 열경화형 인디케이팅 잉크를 72시간 경과후 포장재 PET film에 13.7 μ m의 두께로 인쇄하여 그 물성평가 결과를 표 21에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 11에 나타내었음.

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량 선정

성분	EXP-24	EXP-25	EXP-26	EXP-27	EXP-28
열경화형 잉크(IIP-TD)	98.15%	97.75%	97.25%	96.75%	96.25%
BTB/TBA, CR/TOA 입자	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%
변성 폴리아크릴 계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%

표. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량별 시험배합의 물성평가

TD-BTB 1.75%	EXP-24(BTB)	EXP-25(BTB)	EXP-26(BTB)	EXP-27(BTB)	EXP-28(BTB)
1. 광투과율	60.1	66.4	73.5	72.6	70.8
2. 헤이즈(Haze)	6.62	2.59	0.90	1.00	1.23
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

TD-CR 1.75%	EXP-24(CR)	EXP-25(CR)	EXP-26(CR)	EXP-27(CR)	EXP-28(CR)
1. 광투과율	61.2	67.3	73.8	71.5	70.4
2. 헤이즈(Haze)	6.06	2.40	0.89	1.05	1.36
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

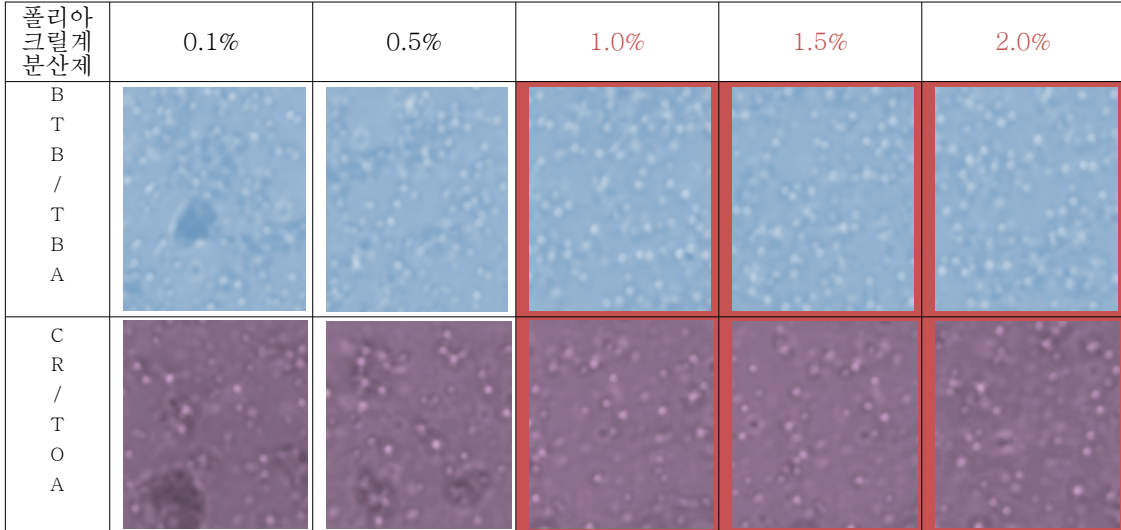


그림. 열경화형 인디케이팅 잉크(72hr 경과후):분산제의 함량별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표와 그림의 결과에서 포장재 인쇄면의 분산상태 사진을 보면 BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 잉크 모두 변성 폴리아크릴계 분산제가 1.0%보다 적으면 분산 안정성이 떨어져 광투과율이나 헤이즈 등의 광학물성이 저하됨을 볼 수 있고, 분산제가 1.0% 이상이면 분산안정성이 우수함을 알 수 있었음.
- 여기서, 얻어진 여러가지 열경화형 인디케이팅 잉크 시험배합 중 2차년도 개발목표에 도달한 것은 EXP-26, EXP-27, EXP-28 인디케이팅 잉크였으며, 이 가운데에서도 모든 물성이 가장 우수한 EXP-26 잉크를 편의상 IIP-TD LP-2(BTB), IIP-TD LP-2(CR)이라 명명함.
- 이렇게 선정된 IIP-TD LP-2(BTB), IIP-TD LP-2(CR)의 분산 안정성을 확인하기 위하여 DSA 분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 12와 그림 13에 나타내었음.

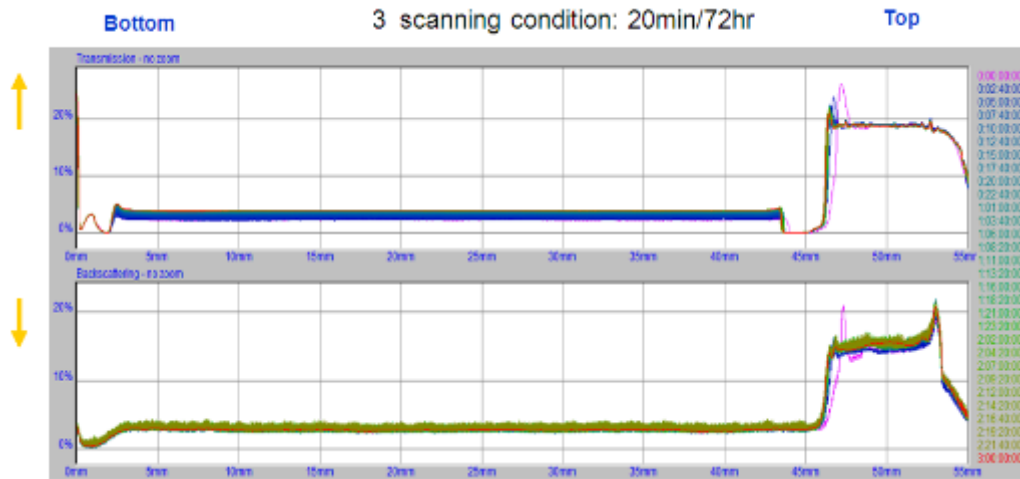


그림. IIP-TD LP-2(BTB)의 DSA 분석

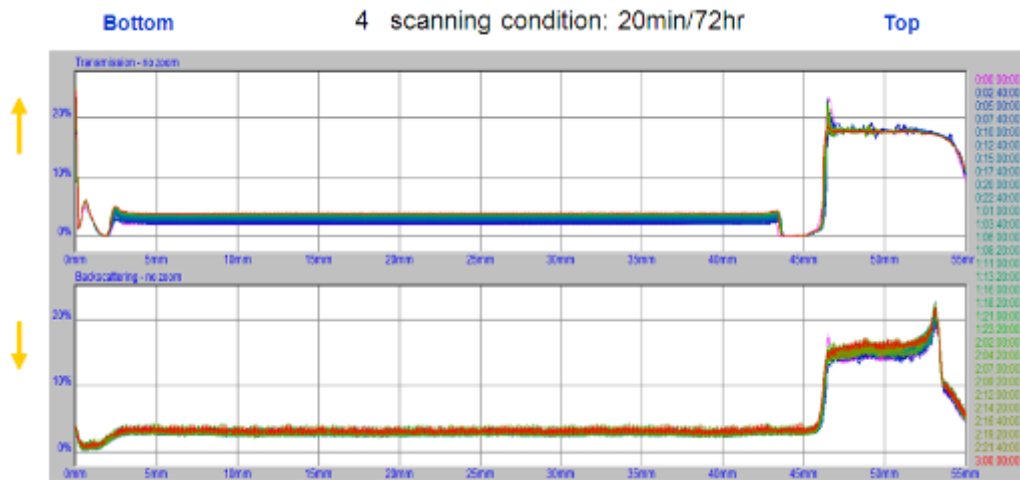


그림. IIP-TD LP-2(CR)의 DSA 분석

- 또한, 분산안정성의 경향을 파악하기 위하여, 위의 Data 로부터 얻어진 IIP-TD LP-2(BTB), IIP-TD LP-2(CR)의 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 아래 그림 14에 나타내었음.
- 아울러, 분산안정성의 기준이 되는 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 graph 도 그림 8을 근거로 하여 비교하였음.

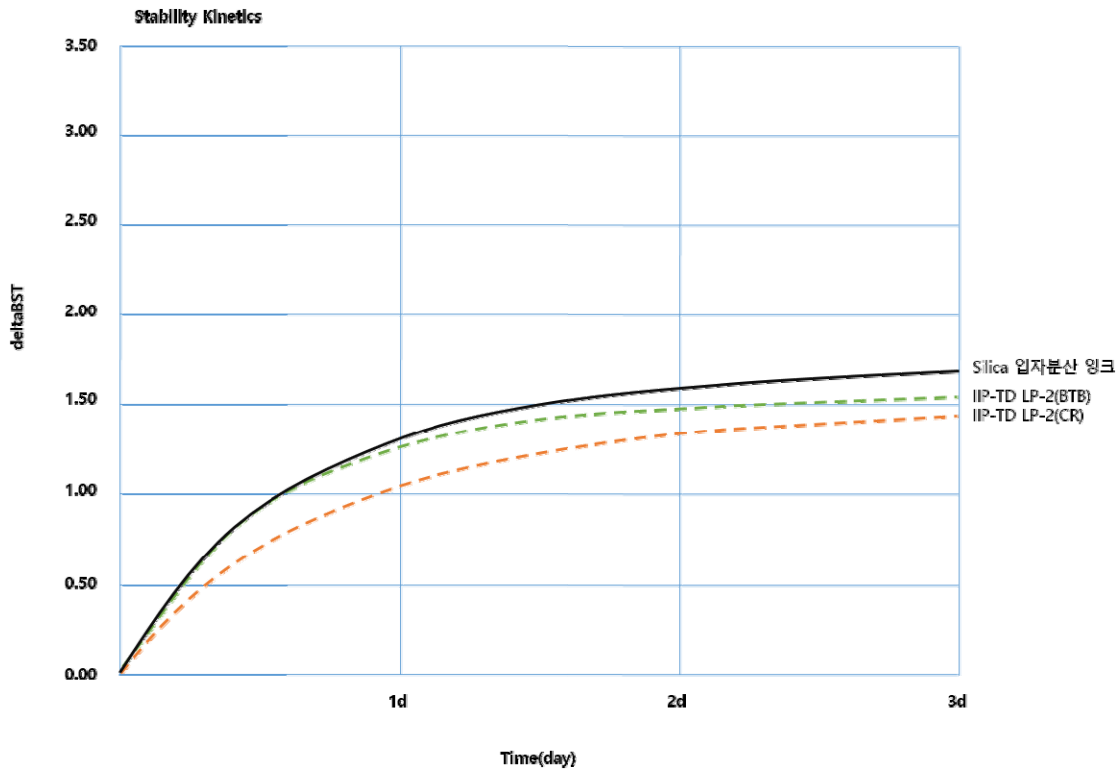


그림. Silica 입자분산 잉크와 IIP-TD LP-2(BTB), IIP-TD LP-2(CR)의 분산안정성

- 위의 그림에서 DSA(Drop Shape Analysis) 분석결과를 보면 IIP-TD LP-2(BTB), IIP-TD LP-2(CR)가 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 분산안정성과 비교하여, 좀더 우수하거나 양호함을 알 수 있었음.

나. 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크(IIP-UV)

1) 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크의 분산

- 내구성이 확보된 UV 경화형 잉크(IIP-UV)내에 인디케이팅 소재를 균일하게 분산 시키기 위해, 이에 적합한 분산제 평가를 실시하였음.
- 위 시험과 같이 표 22의 배합으로 UV 경화형 인디케이팅 잉크 UV-BTB, UV-CR에 카르복실산계, 변성 폴리 우레탄계, 변성 폴리 아크릴계, 폴리에스테르 인산염계, 고분자형과 같은 5종의 분산제를 0.1% 적용하고, 포장재 PET film에 Bar-coater #6(wet 13.7 μ m)의 두께로 인쇄하여 그 물성 평가결과를 표에, 포장재 인쇄면의 분산 상태를 그림에 나타내었음.

표. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 선정 시험

성분	EXP-29	EXP-30	EXP-31	EXP-32	EXP-33	비교
카르복실산계 분산제	0.1%	-	-	-	-	Byk-P Series 외
변성 폴리우레탄계 분산제	-	0.1%	-	-	-	Efka Series 외
변성 폴리아크릴계 분산제	-	-	0.1%	-	-	Disperbyk Series
폴리에스테르 인산염계	-	-	-	0.1%	-	Disperbyk Series
고분자형 분산제	-	-	-	-	0.1%	Disperbyk Series
UV경화형 인디케이팅 잉크	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	UV-BTB, UV-CR
합계	100	100	100	100	100	

표. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 시험배합의 물성평가

UV-BTB 1.0%	EXP-29(BTB)	EXP-30(BTB)	EXP-31(BTB)	EXP-32(BTB)	EXP-33(BTB)
1. 광투과율	72.3	70.7	63.4	59.8	65.5
2. 헤이즈(Haze)	0.82	0.93	3.55	7.01	3.42
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

UV-CR 1.0%	EXP-29(CR)	EXP-30(CR)	EXP-31(CR)	EXP-32(CR)	EXP-33(CR)
1. 광투과율	72.5	71.1	64.8	60.5	66.8
2. 헤이즈(Haze)	0.80	0.88	3.45	6.72	3.09
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

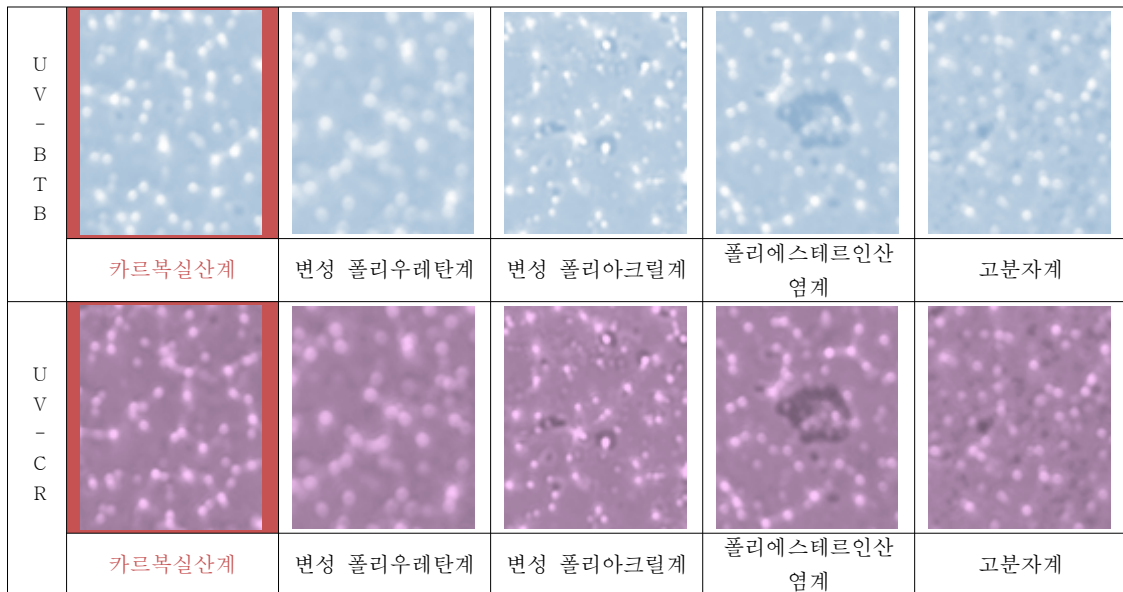


그림. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표와 그림의 결과에서 투과율 및 헤이즈 등의 광학물성이나 인쇄면의 사진에서 분산상태를 보면 모두 카르복실계 분산제를 사용한 UV 경화형 인디케이팅 잉크가 분산안정성이 가장 우수한 것으로 판단됨.

2) 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크의 분산안정성

- 또한, 열경화형 잉크의 경우와 마찬가지로 위의 분산성이 가장 좋은 EXP-29 시험 배합(인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크)의 분산성이 제조 후 경과시간에 따라 저하되는 문제가 발생하여 이를 개선하기 위하여 가-2)와 동일한 방법으로 생산현장에서 잉크가 충분히 사용이 가능하다고 판단되는 시간(Pot life)인 72시간을 목표로 하고, 목표시간 동안 정치시키면서 그림 8의 DSA(Drop Shape Analysis) 분석기기를 사용하여, 잉크내의 입자거동을 Transmittance intensity 및 Back scattering intensity 로 정량화하여 입자의 분산안정성을 분석하였음.
- 위 같이, 분산 안정성이 확인된 자사(自社)의 silica 입자분산 잉크를 기준물질로 하고, UV경화형 인디케이팅 잉크 UV-BTB를 비교물질로 하여 DSA 분석을 실시하였고, DSA에 대한 분산안정성 Data를 그림에 나타내었음.

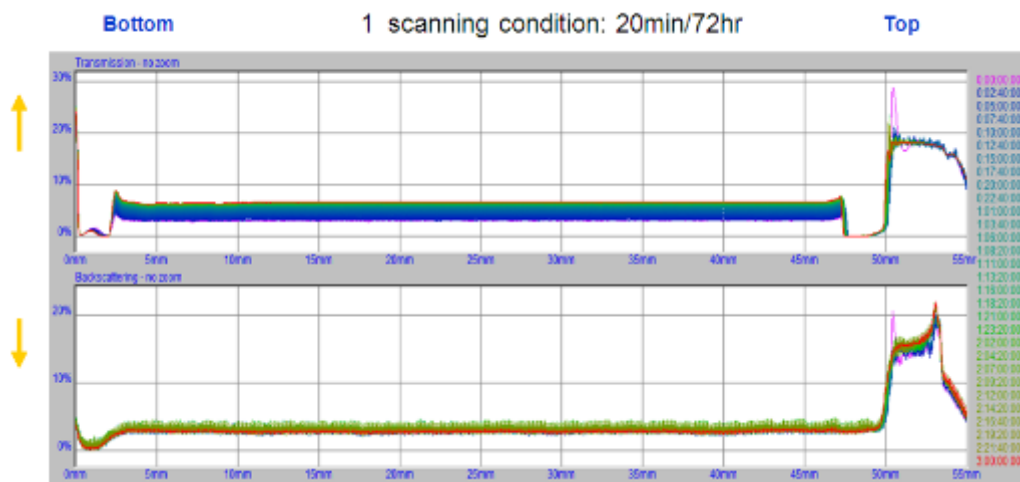


그림. 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 인디케이팅 잉크 UV-BTB의 DSA 분석

- 위의 Data로부터 얻어진 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 graph를 그려보고 입자의 분산 안정성을 확인하였음. 아래 그림 17에 시간에 따른 미분값을 graph로 나타내었음.

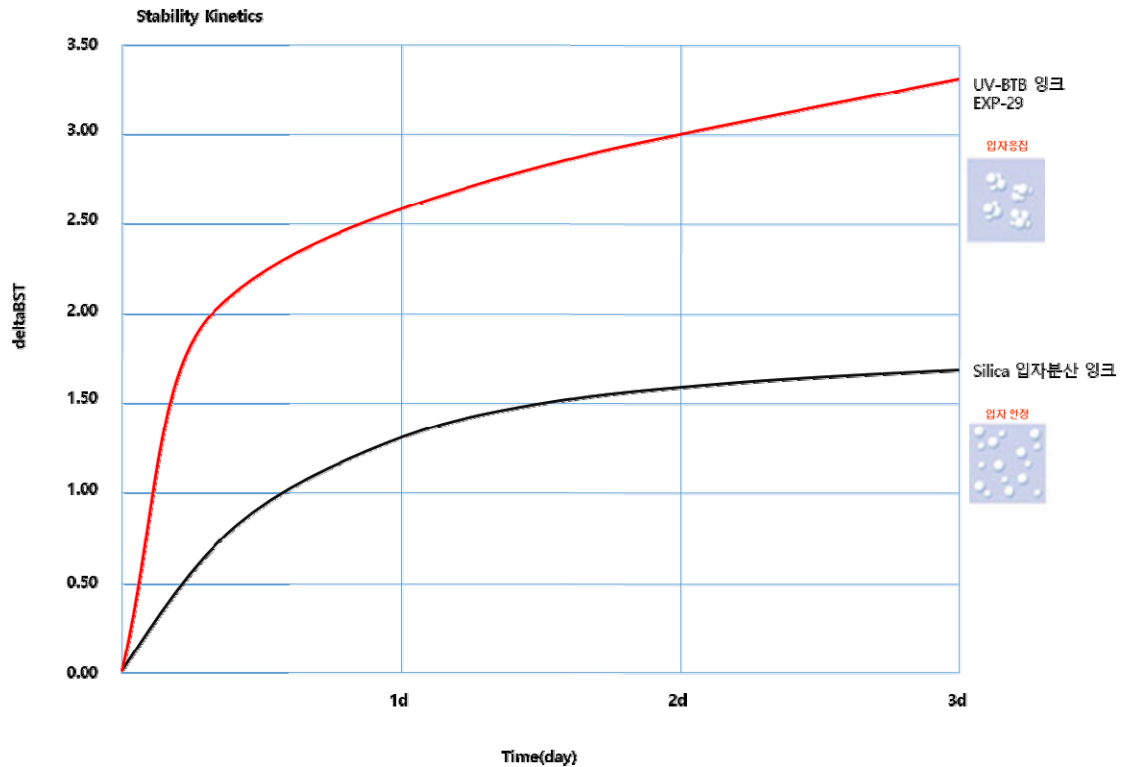


그림. Silica 입자분산 잉크와 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크 UV-BTB의 분산안정성 분석 Data

- 위의 결과와 같이, 기준물질 Silica 입자분산 잉크와 비교하여 UV 경화형 잉크 (EXP-29)는 시간이 경과함에 따라 분산안정성이 나빠지고 있음을 알 수 있음.
- 따라서, EXP-29 잉크의 분산안정성을 보완하기 위하여 가-3)과 같은 방법으로 개선 시험을 진행하였음.

3) UV 경화형 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 분산제 함량 선정

- 분산안정성이 양호한 카르복실산계 분산제를 적용한 인디케이팅 잉크에서 분산제를 0.1%~2.0%로 조절하여 얻어진 UV 경화형 인디케이팅 잉크를 72시간 경과후 포장재 PET film에 13.7 μ m 두께로 인쇄하여 그 물성 평가결과를 표에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림에 나타내었음.

표. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량 선정

성분	EXP-34	EXP-35	EXP-36	EXP-37	EXP-38
UV 경화형 잉크(IIP-UV)	98.9%	98.5%	98.0%	97.5%	97.0%
BTB/TBA, CR/TOA	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
카르복실산계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%

표. UV경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량별 시험배합의 물성평가

UV-BTB 1.0%	EXP-34(BTB)	EXP-35(BTB)	EXP-36(BTB)	EXP-37(BTB)	EXP-38(BTB)
1. 광투과율	60.1	66.3	74.6	72.5	70.5
2. 헤이즈(Haze)	11.51	4.02	0.84	0.92	1.49
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

UV-CR 1.0%	EXP-34(CR)	EXP-35(CR)	EXP-36(CR)	EXP-37(CR)	EXP-38(CR)
1. 광투과율	62.4	67.7	75.8	73.9	73.5
2. 헤이즈(Haze)	8.45	3.47	0.80	0.90	1.09
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

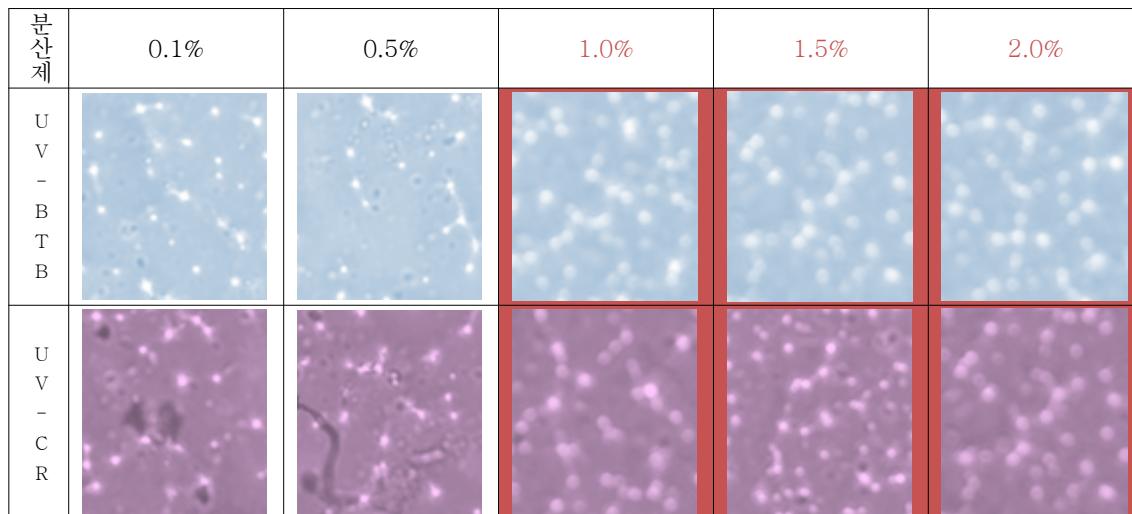


그림. UV 경화형 인디케이팅 잉크(72시간 경과후)
: 분산제의 함량별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표와 그림의 결과에서 포장재 인쇄면의 분산상태 사진을 보면 BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 잉크 모두 카르복실계 분산제가 1.0%보다 적으면 분산안정성이 떨어져 광투과율이나 헤이즈 등의 광학물성이 저하됨을 볼 수 있고, 분산제가 1.0% 이상이면 분산안정성이 우수함을 알 수 있었음.

- 여기서 얻어진 여러가지 UV 경화형 인티케이팅 잉크의 시험배합 중 2차년도 개발 목표에 도달한 것은 EXP-36, EXP-37, EXP-38 인디케이팅 잉크였으며, 이 가운데에서도 모든 물성이 가장 우수한 EXP-36 잉크를 편의상 IIP-UV LP-2(BTB), IIP-UV LP-2(CR),이라 명명하였음.
- 이렇게 선정된 IIP-UV LP-2(BTB), IIP-UV LP-2(CR)의 DSA 분석을 실시하여 분산 안정성을 확인하였고, 그 결과를 그림 19와 그림 20에 나타내었음.

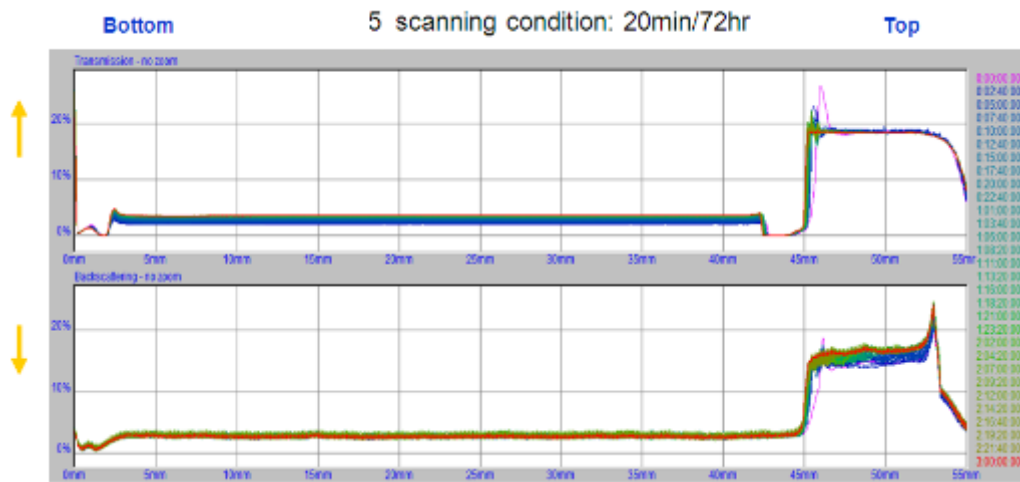


그림. IIP-UV LP-2(BTB)의 DSA 분석

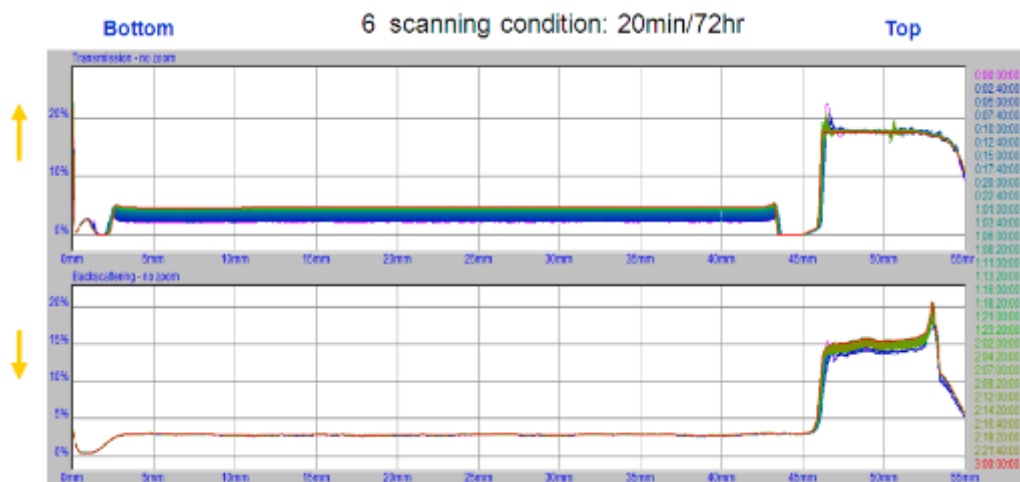


그림. IIP-UV LP-2(CR)의 DSA 분석

- 또한, 분산안정성의 경향을 파악하기 위하여, 위의 Data 로부터 얻어진 IIP-TD LP-2(BTB), IIP-TD LP-2(CR)의 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 아래 그림에 나타내었음.

- 또한, 분산안정성의 기준이 되는 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 graph 도 그림을 근거로 하여 비교하였음.

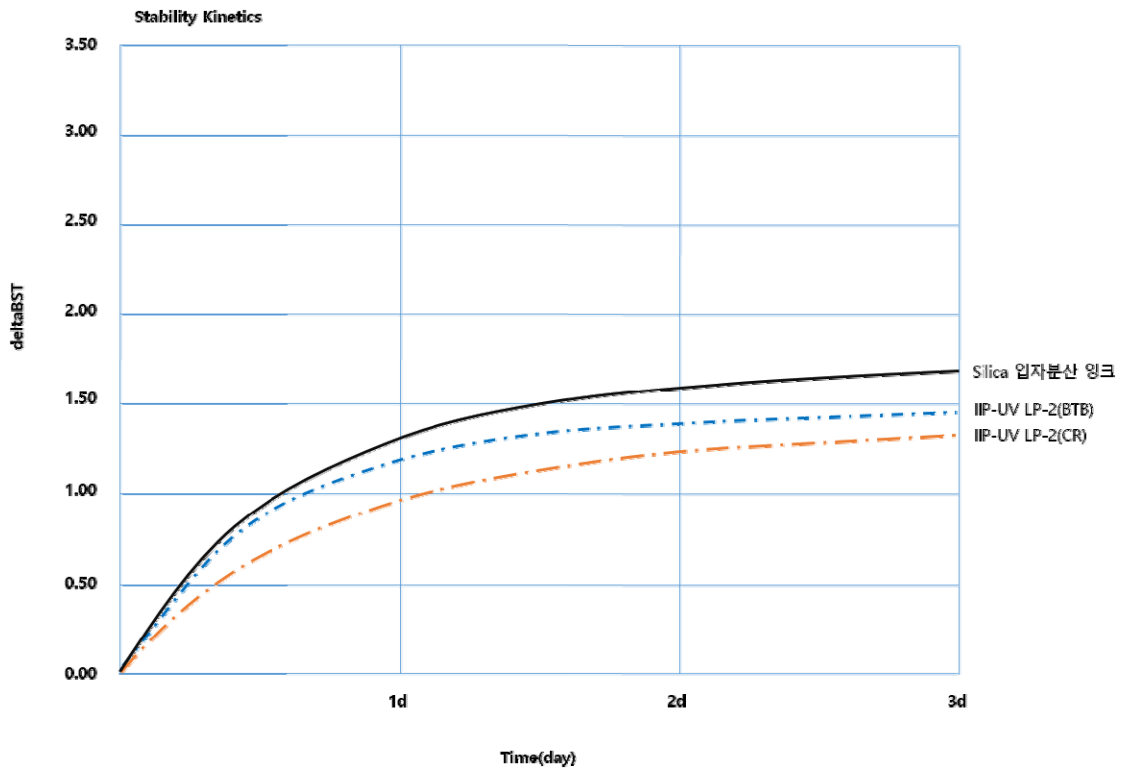


그림. Silica 입자분산 잉크와 IIP-UV LP-2(BTB), IIP-UV LP-2(CR)의 분산안정성

- 위의 그림에서 DSA(Drop Shape Analysis) 분석결과로 부터 IIP-UV LP-2(BTB), IIP-UV LP-2(CR)가 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 분산안정성과 비교하여 좀 더 우수함을 알 수 있었음.

2-3. 결론

- 잉크내 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 인디케이팅 물질을 적용함에 있어서 분산안정성을 확보하기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크에서는 폴리 아크릴계 분산제를, UV 경화형 인디케이팅 잉크에서는 카르복실계의 분산제를 선택 사용함으로써 최적의 잉크 조성을 설계할 수 있었음. (열경화형 인디케이팅 잉크 IIP-TD LP-2, UV 경화형 인디케이팅 잉크 IIP-LP-2)

2-4. 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 개발

가. 열경화형 잉크(IIP-TD)의 인쇄 공정 개발

- 포장용 인디케이팅 잉크의 시작품 제작을 위해 앞서 시험을 통해 2차년도 개발목표를 달성한 열경화형 잉크 IIP-TD와 인디케이팅 잉크 TD-BTB, TD-CR을 선택하여, 참여기업인 대륜포장산업(주)의 라인의 조건에 맞게 잉크를 설계하였는데, 대륜포장산업(주)의 라인 조건을 표에 나타내었으며, 이를 바탕으로 잉크를 설계하여 표에 표시하였음.

표. 대륜포장산업(주)의 라인 조건

Substrate	PET 12 μ m (540mm X 2000m)
Printing method	Gravure printing(rol Φ : 730mm)
Printing thickness	#150 (wet 3g/m ²)
Line speed	104m/min
Drying zone(°C)	약 50°C, 열풍
Drying time(s)	약 5sec
Viscosity(cps)	25.7 cps

표. 대륜포장산업(주)의 라인 조건에 맞는 잉크의 조성

성분	함량
바인더	EXP-6 사용 binder 45%
용제	MEK : 40~50%, EC : 10~20%
고형분	17~18 %
레벨링제	BYK-333(silicone 계) 0.1%
인디케이팅 소재	TD-BTB or TD-CR 1.75%
PH 조절	KOH 0.1%
viscosity(cps)	25.0 cps

- 표에서 보면 대륜포장산업(주)의 라인에서는 인쇄두께가 #150 (wet 3g/m²)이고 건조시간이 약 5초로 빠른 시간 안에 잉크 도막이 형성되어야 하므로 휘발속도가 빠른 MEK를 주 용제로 선정하였으며, 라인에서 인쇄하기 위한 잉크의 적정 점도가 25.7cps 이므로 열건조형 잉크의 바인더 함량을 45%로 조정하여 점도를 25.0 cps로 만들어 잉크를 제조하였음.
- 인쇄공정을 통한 인디케이팅 잉크에 대하여 특성평가를 진행하였고, 그 결과를 표에 나타내었음.

표. 인쇄공정을 통한 열경화형 인디케이팅 잉크의 특성평가

평가항목	단위	2차년도 개발 목표치	측정치	달성 여부	비고
1. 광투과율	%	70이상	75.8	OK	Haze METER (NDH-5000)
2. 헤이즈(Haze)	%	15이하	0.80	OK	
3. 부착력	%	90/100	100/100	OK	3M tape
4.내열내습성	H	400	400	OK	60℃, 90%RH

- 상기 결과로부터 열경화형 잉크 IIP-TD는 Gravure 인쇄방식으로 양산이 가능하다고 판단되며, 이와 비슷한 Microgravure 방식으로도 제품화가 가능할 것으로 예상된다.

나. UV경화형 잉크(IIP-UV)의 인쇄 공정 개발

- 포장용 인디케이팅 잉크의 시제품 제작을 위해 앞서 시험을 통해 2차년도 개발목표를 달성한 UV경화형 잉크 IIP-UV와 인디케이팅 잉크 UV-BTB, UV-CR을 선택하여, M.K.T 社의 UV pilot line의 조건에 맞게 잉크를 설계하였는데, M.K.T 社의 라인 조건을 표 28에 나타내었으며, 이를 바탕으로 잉크를 설계하여 표 29에 표시하였음.

표. M.K.T 社의 UV pilot line의 조건

Substrate	PET 38 μ m (300mm X 30m)
Printing method	Microgravure
Printing thickness	wet 10 μ m
Line speed	20m/min
Drying zone(℃)	60, 80, 70℃ 총 3회, 단계별 건조
Drying time(s)	60sec
UV 경화 조건	UV lamp : high pressure mercury lamp(단파장 250~320nm) UV intensity : 약 400mJ/cm ²

표. M.K.T 社의 UV pilot line 조건에 맞는 잉크의 조성

성분	함량
바인더	EXP-10 사용 binder 15%
용제	EC : 50~60%, PM : 10~20%
레벨링제	BYK-333(silicone 계) 0.1%
인디케이터	UV-BTB or UV-CR 1.0%
PH 조절	KOH 0.1%

- 표에서 보면 M.K.T 社의 UV line 조건을 보면 인쇄두께가 wet 10 μ m이고 건조온도는 60~80 $^{\circ}$ C, 건조시간이 60초로 길기 때문에 비점이 높은 EC를 주 용제로 선정하여 잉크를 제조하였음.
- 상기의 UV pilot line 인쇄공정을 통해 UV경화형 인디케이팅 잉크의 특성평가를 진행하였고, 그 결과를 표 30에 나타내었음.

표. 인쇄공정을 통한 UV 경화형 인디케이팅 잉크의 특성평가

평가항목	단위	2차년도 개발 목표치	측정치	달성 여부	비고
1. 광투과율	%	70이상	74.4	OK	Haze METER (NDH-5000)
2. 헤이즈(Haze)	%	15이하	0.81	OK	
3. 부착력	%	90/100	100/100	OK	3M tape
4.내열내습성	H	400	400	OK	60 $^{\circ}$ C, 90%RH

- 상기 결과에서 보듯이 UV경화형 인디케이팅 잉크 IIP-UV는 Microgravure 인쇄방식으로 양산이 가능하다고 판단됨.

2-4. 결론

- 열경화형 인디케이팅 잉크는 Gravure 또는 Microgravure 방식으로, UV경화형 인디케이팅 잉크는 Microgravure 방식의 인쇄공정으로 양산이 가능하다고 판단됨.

- 포장용 인디케이팅 잉크의 시작품 제작 및 특성 평가

- 포장용 인디케이팅 잉크의 2차년도 개발목표를 달성한 열경화형 인디케이팅 잉크와 UV경화형 인디케이팅 잉크를 시작품 제작을 위한 라인에 맞는 잉크 조성을 표 26와 표 29에 표시하였고, 이들 표 26와 표 29의 배합으로 시작품을 제작하였으며, 인디케이팅 잉크 및 이를 적용한 인디케이팅 인쇄필름 제조 공정을 그림 22와 그

림에 나타내었음.

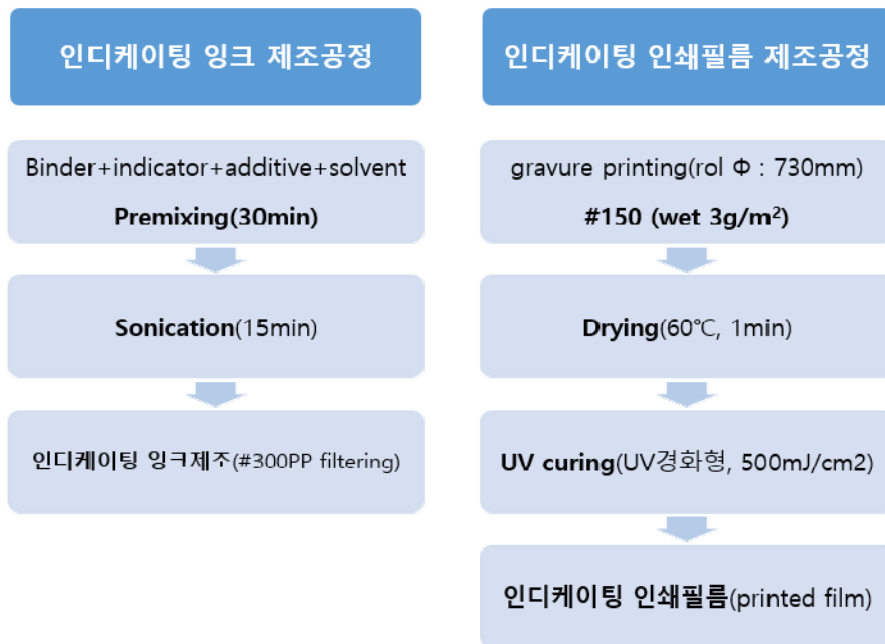


그림. 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제조과정 모식도

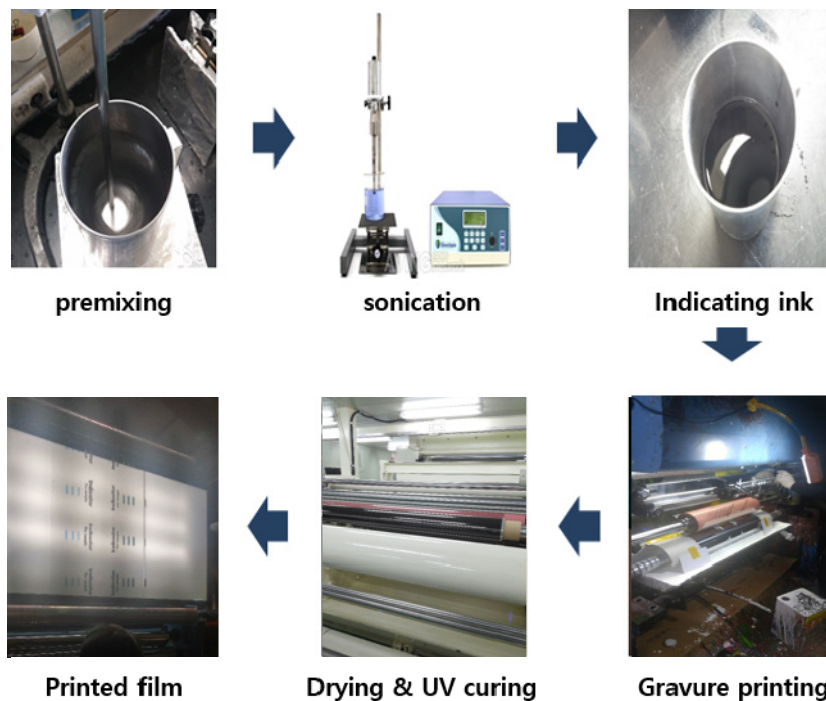


그림. 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제작과정

○ 2차년도 개발목표를 달성한 인디케이팅 잉크의 객관적 물성평가를 얻기 위하여 열

경화형 인디케이팅 잉크를 사용한 IIP-TD LP-2 film과 UV경화형 인디케이팅 잉크를 사용한 IIP-UV LP-2 film의 인쇄필름을 제작하여 공인시험기관인 한국산업기술시험원(KTL)에 의뢰하여 물성 데이터를 획득하였으며 그 결과를 표에 나타냄

표. 인디케이팅 잉크의 시작품 특성 평가 결과

평가항목(평가방법)	단위	2차년도 개발목표치	IIP-TD LP-2	IIP-UV LP-2
1. 광투과율	%	> 70	72.0	71.6
2. 헤이즈(Haze)	%	< 15	0.89	0.79
3. 부착력	100/100	90/100	100/100	100/100
4. 내열내습성 평가 후 60℃, 90%, 400hr				
1-1. 광투과율	%	> 70	83.1	84.1
2-1. 헤이즈(Haze)	%	< 15	3.09	2.76
3-1. 부착력	100/100	90/100	100/100	100/100

- 표에서 볼 수 있듯이 시작품의 물성평가를 위해 공인기관에 시험 의뢰하여 획득한 시험성적서를 근거로 IIP-TD LP-2 film와 IIP-UV LP-2 film이 2차년도 개발 목표치에 도달하였음.

2-5. 결론

- 2차년도 개발목표를 갖는 포장용 인디케이팅 잉크 제조기술을 성공적으로 개발 완료할 수 있었음. 참고로 아래에 1차년도 개발 목표하였던 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄필름인 IP-TD LP-2 film과 IIP-UV LP-2 film의 품질 획득을 위해 공인기관에 시험 의뢰한 시험성적서를 첨부하였음.



시험 성적서 (TEST REPORT)



시험서 번호 : 16-042609-01-1
Report No.

페이지 (13 / 총 5)
Page of Page



1. 의뢰자 (Client)

기관명 (Name) : (주)대하반택

주소 (Address) : 경기도 안산시 단원구 별망로 516 (원시동, 반월공단8블록 3호)

의뢰일자 (Date of Receipt) : 2016. 07. 19.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) : 농림수산식품기술기획평가원 고부가가치 식품기술개발 사업 과제 제출용

3. 시험대상품목/품질/시료명 (Test Sample)

제품명 (Description) : 열경화형 포장용 언더케이팅 링크 필름 HIP-TD LP-2

제조회사 (Manufacturer) : 의뢰자가 제시한 시험품

모델명 (Model Name) : * * *

제조번호 (Serial Number) : * * *

기타 (Remark) : * * *

4. 시험기간 (Date of Test) : 2016년 07월 20일 ~ 2016년 08월 10일



5. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 후면참조

6. 시험환경 (Testing Environment)

온도 (Temperature) : (23.0 ± 3.0) °C, 습도 (Humidity) : (40 ± 30) % R.H.

7. 시험결과 (Test Results) : 후면참조

비고(Notes) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 대한 시험결과이며,
(The test results contained apply only to the test sample(s) supplied by the client.)
2. 우리 원의 사전 동의 없이 본 성적서의 전부 혹은 일부를 복사를 할 수 없습니다.
(This test report shall not be reproduced in full or in part without approval of the KTL in advance.)

확 인 Affirmation	작성자(Tested by)	기술책임자(Technical Manager)
	성명(Name): 조민희  (Signature)	성명(Name): 이준태  (Signature)

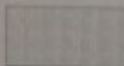
2016. 08. 12.

한국산업기술시험원장



경기도 안산시 단원구 별망로 516 (원시동, 반월공단8블록 3호) ANSAN-76, SANANOK-GU, ANSAN-CI, GYEONGGI-DO, KOREA | Tel:031-500-0467 Fax: 031-500-0478

FP204-01-03



*본 마크는 4*4 전자투입을 최소 30초 이상에서 원본과 유사하게 사용되도록 200dpi입니다.



시험 결과 (Test Results)

1. 시험품 및 시험항목

1.1 시험품 구분

시험품명	모델명	Lot No.	시험품 수
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-TD LP-2	***	***	5-ea

1.2 시험품 사진

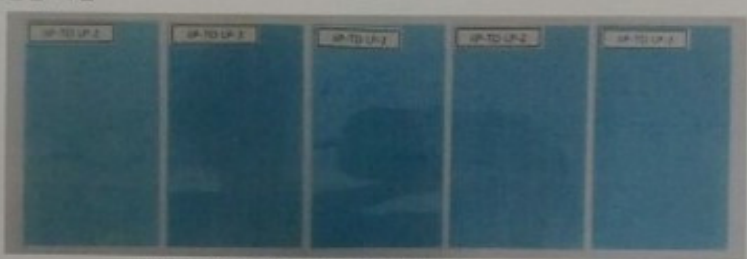


사진 1. 시험품(열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-TD LP-2)

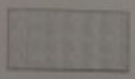
1.3 시험 항목 : 내열내습시험, 광투과율, 헤이즈 및 부착성

2. 시험 규격/방법

2.1 시험규격

- 2.1.1 내열내습시험 : KS C IEC 60068-2-78 : 2002 환경 시험 방법(전기·전자)
- 안정 상태의 내습성 시험
- 2.1.2 광투과율 : KS M ISO 13468-1:2007 플라스틱-투명 재료의 광 투과율의 측정
- 제1부 : 단일광 기기
- 2.1.3 헤이즈 : KS M ISO 14782:2008 플라스틱-투명 재료의 흐림도 측정
- 2.1.4 부착성 : KS M ISO 2409:2013 도료의 밀착성 시험방법

FP204-02-02



2.2 시험방법

2.2.1 내열내습시험

- 시험품을 60 ℃ / 90 %RH의 황온황습 챔버에서 400시간 동안 노출시험

2.2.2 광투과율

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 입사광 대비 시험품을 투과한 전광선의 비율을 측정

2.2.3 헤이즈

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 시험품에 의한 산란으로 인해 입사광으로부터 0.044 rad(2.5°) 이상의 편차를 가지고 투과된 광의 비율을 측정

2.2.4 부착성

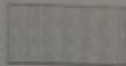
- 도막을 적각 각자 무늬로 잘라 스지까지 관통한 후 접착 테이프를 붙였다 떼어 내는 작업을 통해 도막의 박리 저항을 측정

3. 시험결과

3.1 광투과율

시료명	구분	광투과율(%)		비고
		내열내습시험 전	내열내습시험 후	
일경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 HP-TD LP-2	1	73.3	83.3	각 시료의 광투과율은 5회 측정의 평균값임
	2	72.4	83.1	
	3	71.3	83.2	
	4	70.7	82.7	
	5	72.2	83.4	
	평균	72.0	83.1	

FP204-02-02



본 리포트는 내부 전자출판 시스템을 이용하여 생성되었습니다. (035) 2444

3.2 헤이즈

시료명	구분	헤이즈(%)		비고
		내열내습시험 전	내열내습시험 후	
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-TD LP-2	1	0.90	3.13	각 시료의 헤이즈는 5회 측정의 평균값임
	2	0.87	2.98	
	3	0.82	3.70	
	4	0.90	2.96	
	5	0.96	2.66	
평균	0.89	3.09		

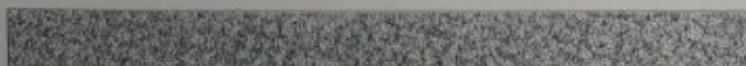
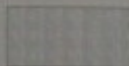
3.3 부착성

시료명	구분	부착성		비고
		내열내습시험 전	내열내습시험 후	
열경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-TD LP-2	1	100/100	100/100	-
	2	100/100	100/100	
	3	100/100	100/100	
	4	100/100	100/100	
	5	100/100	100/100	
평균	100/100	100/100		

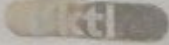
4. 시험장비

장비명	제조사	모델
항온항습기	ESPEC	SH-641
Haze meter	BYK additives & Instruments	haze-gard i
다중날 절단용 칼	ERICHSEN	Multi-Cross Cutter Model 295

FP204-02-02



본 바코드는 추후 전자출판물 간소 프로그램에서 원문과 일치 여부를 2030년 12월 31일까지 확인 가능합니다.



시험 성적서 (TEST REPORT)



시험서 번호 : 16-042509-01-2
Report No.

페이지 (1) / (총 5)
Page of Pages



1. 의뢰자 (Client)

기관명 (Name) : (주)대화엔텍
주소 (Address) : 경기도 안산시 단원구 별양로 516 (원시동, 반월공단8블럭 3호)
의뢰일자 (Date of Receipt) : 2016. 07. 19.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) : 농림수산식품기술기획평가원 고부가가치 식품기술개발 사업 과제 제출용

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)

제품명 (Description) : UV 경화형 포장용 인더케이팅 일크 필름 HP-UV LP-2
제작회사 (Manufacturer) : 의뢰자가 제시한 시험품
모델명 (Model Name) : * * *
제조번호 (Serial Number) : * * *
기 타 (Remark) : * * *

4. 시험기간 (Date of Test) : 2016년 07월 20일 ~ 2016년 08월 10일

5. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 후면참조

6. 시험환경 (Testing Environment)

온도 (Temperature) : (23.0 ± 3.0) ℃, 습도 (Humidity) : (40 ± 30) % R.H.

7. 시험결과 (Test Results) : 후면참조

비고 (Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제공한 시료에 대한 시험결과이며,
(The test results concerned apply only to the test sample(s) supplied by the client.)
2. 우리 원의 사관 동의 없이 본 성적서의 전부 혹은 일부를 복사를 할 수 없습니다.
(This test report shall not be reproduced in full or in part without approval of the KTL in advance.)

확인 Affirmation	작성자 (Tested by)	기술책임자 (Technical Manager)
	성명 (Name): 조인희 	성명 (Name): 이준터

2016. 08. 12.

한국산업기술시험원장



경기도 안산시 단원구 백석로 723, 723, Haean-ro, Songrok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA | Tel: 031-500-0407 Fax: 031-500-0470

FP204-01-03



※ 이 도그는 제품 본사확인용 마크 코드로 그물에서 현판대조시 사용되실 10255입니다.

시험 결과 (Test Results)

1. 시험품 및 시험항목

1.1 시험품 구분

시험품명	모델명	Lot No.	시험품 수
UV 광화학 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-UV LP-2	***	***	5 ea

1.2 시험품 사진

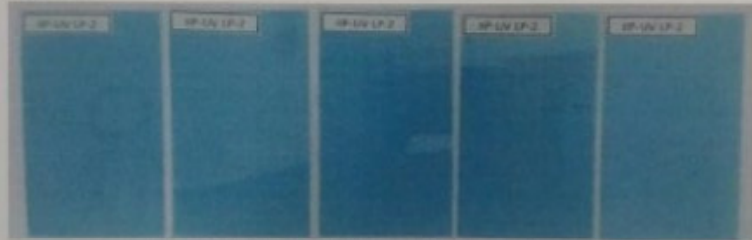


사진 1. 시험품(UV 광화학 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-UV LP-2)

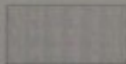
1.3 시험 항목 : 내열내습시험, 광투과율, 헤이즈 및 부착성

2. 시험 규격/방법

2.1 시험규격

- 2.1.1 내열내습시험 : KS C IEC 60068-2-78 : 2002 환경 시험 방법(전기·전자)
- 인장 상태의 내습성 시험
- 2.1.2 광투과율 : KS M ISO 13468-1:2007 플라스틱-투명 재료의 광 투과율의 측정
- 제1부 : 단일광 기기
- 2.1.3 헤이즈 : KS M ISO 14782:2008 플라스틱-투명 재료의 흐림도 측정
- 2.1.4 부착성 : KS M ISO 2409:2013 도료의 일착성 시험방법

FP204-02-02



*본 QR코드는 향후 전자제안서 접수 번호 QR코드로서 활용되어 사용되실 2025년입니다.



2.2 시험방법

2.2.1 내열내습시험

- 시험품을 60 ℃ / 90 %RH의 항온항습 챔버에서 400시간 동안 노출시험

2.2.2 광투과율

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 입사광 대비 시험품을 투과한 전광선의 비율을 측정

2.2.3 헤어즈

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 시험품에 의한 산란으로 인해 입사광으로부터 0.044 rad(2.5°) 이상의 편차를 가지고 투과된 광의 비율을 측정

2.2.4 부착성

- 도막을 적각 격자 무늬로 잘라 소지까지 관통한 후 겹착 테이프를 붙였다 떼어 내는 작업을 통해 도막의 박리 저항을 측정

3. 시험결과

3.1 광투과율

시료명	구분	광투과율(%)		비고
		내열내습시험 전	내열내습시험 후	
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 BIP-UV LP-2	1	72.1	85.0	각 시료의 광투과율의 5회 측정의 평균값임
	2	71.9	84.1	
	3	71.0	84.2	
	4	71.9	84.4	
	5	70.9	83.0	
평균	71.6	84.1		

FP204-02-02



*** 모든 시험 결과서는 본 시험원 홈페이지를 통해 확인 가능합니다. ***

3.2 헤이즈

시료명	구분	헤이즈(%)		비고
		내열내습시험 전	내열내습시험 후	
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-UV LP-2	1	0.66	2.76	각 시료의 헤이즈는 5회 측정의 평균값임
	2	0.76	2.54	
	3	0.77	2.95	
	4	0.79	2.66	
	5	0.78	2.89	
평균	0.79	2.76		

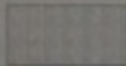
3.3 부착성

시료명	구분	부착성		비고
		내열내습시험 전	내열내습시험 후	
UV 경화형 포장용 인디케이팅 잉크 필름 IIP-UV LP-2	1	100/100	100/100	-
	2	100/100	100/100	
	3	100/100	100/100	
	4	100/100	100/100	
	5	100/100	100/100	
평균	100/100	100/100		

4. 시험장비

장비명	제조사	모델
황온항습기	ESPEC	SH-641
Haze meter	BYK additives & Instruments	haze-gard i
다중날 절단용 칼	ERICHSEN	Multi-Cross Cutter Model 295

FP204-02-02



KTIL 로고는 특허 권리를 가진 것으로서 무단으로 사용 또는 모방을 금지합니다.

3. 결론 및 3차년도 계획

3-1. 2차년도 기술개발에 대한 결론

- 식품 포장재로 사용되는 12 μ m PET Film 소재에 열경화형 잉크 및 UV(자외선) 경화형 잉크 2종류의 잉크를 사용하여 다양한 조성으로 배합, 설계, 평가를 진행하여 포장재에 인쇄 적합성을 갖는 잉크를 개발 완료하였음.
- 개발된 열경화형 잉크는 하이드록실기(-OH) 20% 를 갖는 Polyacryl 계의 잉크로 pH 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA 를 각각 1.75% 함량 적용하고 적절하게 배합 설계하여 잉크를 완성하였으며, UV(자외선) 경화형 잉크는 자체적으로 합성한 UV경화형의 Urethane acrylate 및 고관능기의 올리고머, 모노머를 기반으로 하여 이 역시 pH 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA를 각각 1.00% 함량 적용하고 잉크내 적절히 배합 안정화하여 인쇄 적합성 및 인디케이팅 성능을 갖는 잉크를 개발 완료하였음.
- 또한, 잉크내 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 인디케이팅 물질을 적용함에 있어서 분산 안정성을 확보하기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크에서는 폴리 아크릴계 분산제를, UV 경화형 인디케이팅 잉크에서는 카르복실계의 분산제를 선택 사용함으로써 최적의 잉크 조성을 설계할 수 있었음.(열경화형 인디케이팅 잉크 IIP-TD LP-2, UV경화형 인디케이팅 잉크 IIP-UV LP-2)
- 이로써, 포장재 인쇄용에 적합한 잉크로 열경화형 인디케이팅 잉크, UV(자외선) 경화형 인디케이팅 잉크 2가지의 제조 설계 기술을 확보할 수 있었으며, 열경화형 인디케이팅 잉크의 경우에는 실제 수요기업인 대륜포장산업 Gravure 인쇄라인에, UV경화형 인디케이팅 잉크의 경우에는 M.K.T 社 의 Microgravure 방식의 인쇄공정 Line에 직접 시작품 제조시험을 통하여 인쇄 공정 기술을 확보하였음.
- 따라서, pH 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA를 적용한 잉크의 시작품 제조를 완료할 수 있었고, 이 시작품에 대한 공인기관의 시험, 특성평가를 통해서 2차년도에 목표로 하였던 물성을 모두 만족하였고, 인디케이팅 잉크 설계 제조기술 및 인쇄공정 개발을 성공적으로 완료할 수 있었음.

■ [주]대륜포장산업]

(1) 연구목표

- pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 인쇄 공정 개발
- pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 기능 최적화를 위한 레이저 가공기술 최적화
- 레이저 가공 후 가스 투과도 및 수분 투습도 최적화 기술

(2) 연구내용

- pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 인쇄 공정 개발
 - ▶ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 그라비아 인쇄 생산 공정의 적용
 - ▷ 그라비아 인쇄의 개요

오목형태로 조각시킨 인쇄용 동판에 잉크를 묻혀 오목한 부분 이외의 것을 독타 나이프로 제거하고, 오목한 부분에 남아있는 잉크를 필름에 인쇄하는 공정으로 인쇄물의 표현이 뛰어나고 대용량 고속인쇄에 적합한 공정임. 일반적으로 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크는 Polyurethane계열을 사용함.

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 시제품 디자인 및 동판 제작

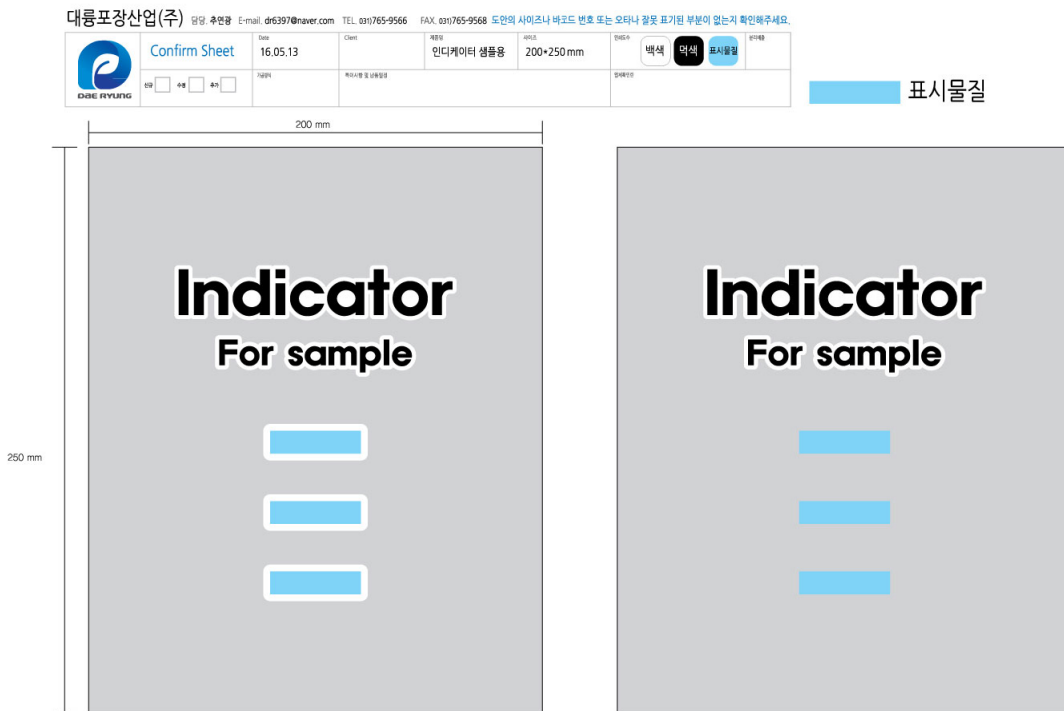


그림. 표시물질 시제품의 디자인

- ① 그림과 같이 시제품을 디자인하였으며, 시제품의 사이즈는 가로 200mm, 세로 250mm로 **가공방식을 사용하여 생산하였음.

- ② 동판 제작은 둘레 600mm, 폭 700mm으로 제작하였으며, 전면 표시물질 부분의
 目수를 상단 175目, 중단 150目, 하단 130目으로 다르게 제작하였음.
- ㉠ 目수를 다르게 설정한 이유는 目수에 따라 외관상 인쇄색상의 선명도 달라짐.
- ㉡ 目수가 낮을수록 선명도가 좋음.
- ㉢ 최종 소비자의 육안으로 선별이 가능한 최적의 目수를 설계하기 위함.
- ③ 인쇄도수는 3도로 일반적인 그라비아 인쇄잉크인 Polyurethane계열의 잉크 백
 색, 먹색과 표시물질 BTB/TBA, CR/TOA 잉크로 구성됨.

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 그라비아 인쇄 생산

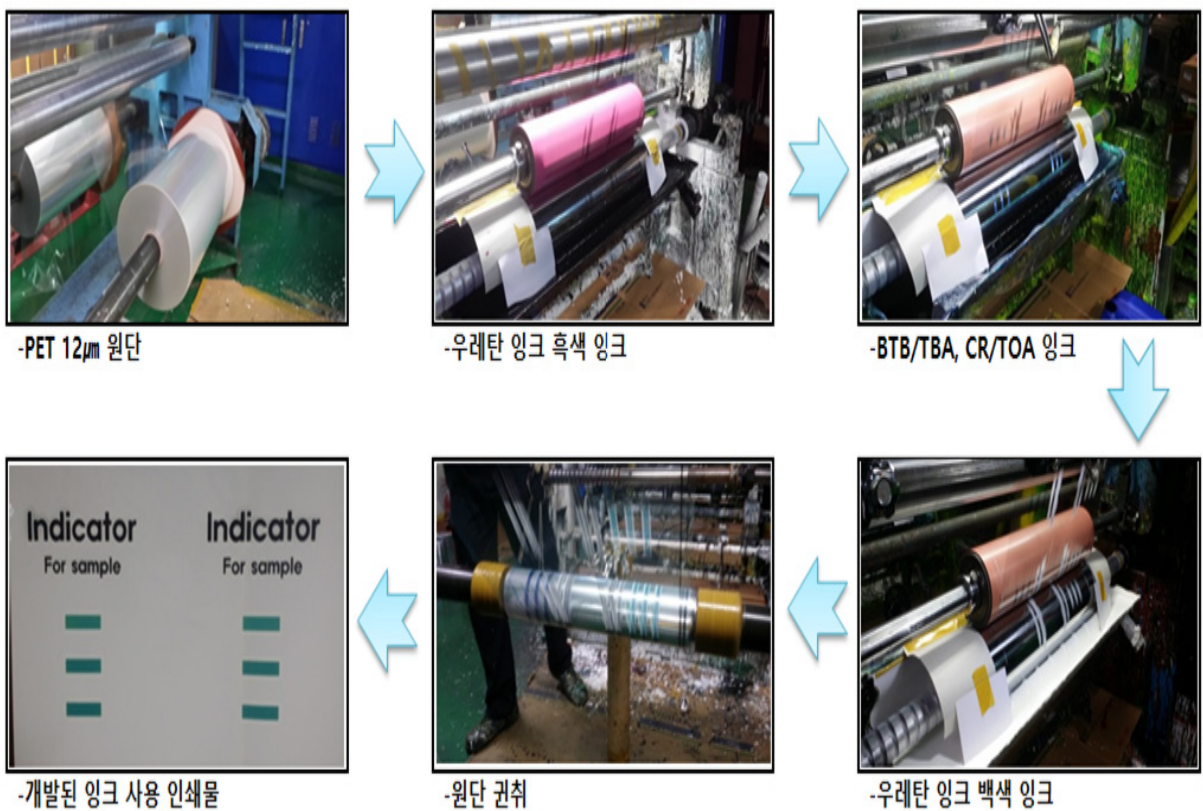


그림. 표시물질 인쇄 작업 공정 흐름

- ① 표시물질 시제품의 인쇄에 사용하는 원단은 PET로 식품포장에 장점이 많아 1
 급지로 사용함.
- ※ PET의 장점
 - 열가소성 수지 가운데 최고의 내열성(260℃)을 갖고 있음.
 - 인장강도가 강하고 적당한 신도를 갖고 있어 최량의 기계적 성질을 갖고 있음.
 - 강알칼리를 제외하고 대개의 약품의 침투가 불가능함.
 - 투명성이 높고 표면이 평활하며 광택성이 우수함.

- 흡습성이 극히 적고 습도치수 안정성이 크며 내수성도 좋음.
- 산소, 탄소가스, 수증기 등의 투과가 어렵고 기체 배리어성이 좋음.
- ② PET의 두께는 12 μ m으로 폭은 540mm의 원단을 사용함.
- ③ 인쇄 Line Speed는 100RPM/Min, 건조 온도 45 $^{\circ}$ C~65 $^{\circ}$ C, 인쇄 7 $^{\circ}$ 기에서 작업을 진행함.
- ④ Polyurethane계열의 잉크 먹색을 1 $^{\circ}$, 표시물질(BTB/TBA, CR/TOA) 잉크를 2 $^{\circ}$, Polyurethane계열의 잉크 백색을 3 $^{\circ}$ 로 인쇄하였음.

※ 2 $^{\circ}$ 의 표시물질 잉크와, 3 $^{\circ}$ 의 Polyurethane계열의 잉크 백색을 부착되는 사항에서 표시물질 잉크의 색상을 육안으로 확인할 때 변화가 없었음.

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 인쇄 시 색상 및 인쇄 적정성 검토

- ① 인쇄 공정으로 BTB/TBA와 CR/TOA 생산했을 때 아래 그림과 같음.

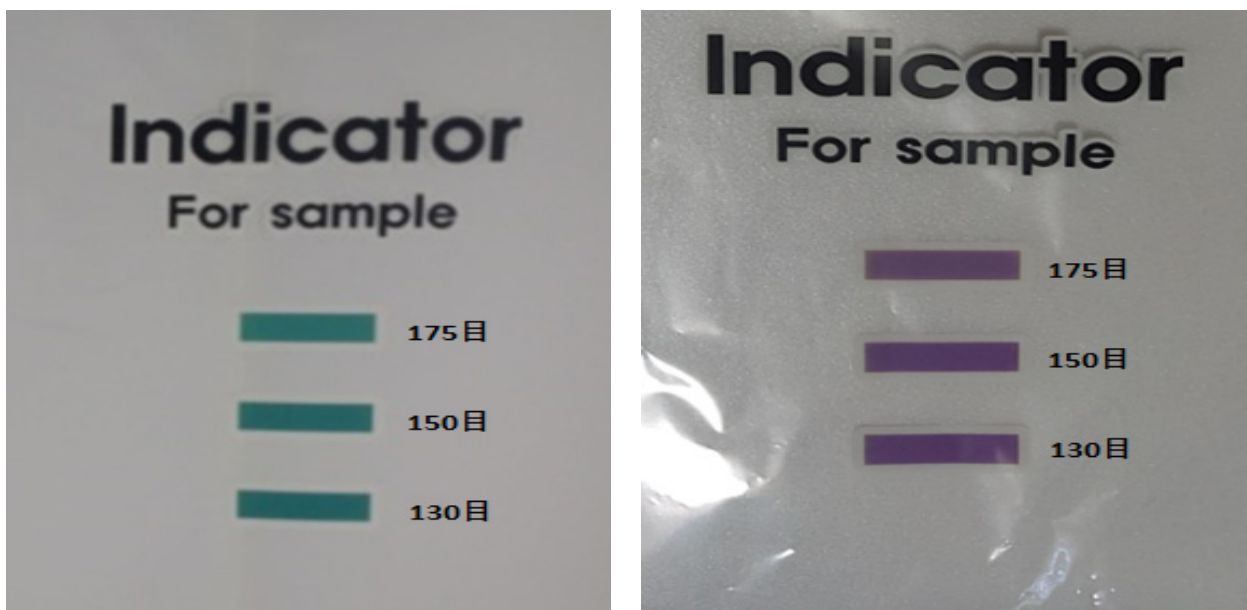


그림. 좌 BTB/TBA 인쇄물, 우 CR/TOA 인쇄물

- ② 그림 3. 의 인쇄물을 육안으로 확인한 결과, 175, 150, 130 目 각각의 색상을 비교 했을 때 3가지 모두 소비자가 확인 가능한 색상으로 판단됨.
- ③ 인쇄 품질 점검표를 통해 색상, PINT, Knife줄, 잉크 튼, 잉크 번짐, 미인쇄, 색상, 아이마크, 인쇄 생산성을 검사하였음.

※ BTB/TBA 잉크 검사 항목 및 인쇄 품질 점검표

검사항목		관리기준	BTB/TBA	비고
인쇄	색상	◇ 제조사양서의 표준견본과 대조	합격	
	PINT	◇ 30cm이격후 정위치를 벗어나 보여서는 않된다.	합격	
	Knife줄	◇ 인쇄불량(Knife줄/잉크튐/잉크번짐/미인쇄)	합격	
	잉크튐		합격	
	잉크번짐		합격	
	미인쇄		합격	
	색상	◇ 색상재현은 한도견본 이내.	합격	
	아이마크	◇ 지정된 위치에 선명하게 인쇄되어야 한다.	합격	
	인쇄 생산성	◇ Line SP 100RPM/Min 생산 가능 여부	합격	

※ CR/TOA 잉크 검사 항목 및 인쇄 품질 점검표

검사항목		관리기준	CR/TOA	비고
인쇄	색상	◇ 제조사양서의 표준견본과 대조	합격	
	PINT	◇ 30cm이격후 정위치를 벗어나 보여서는 않된다.	합격	
	Knife줄	◇ 인쇄불량(Knife줄/잉크튐/잉크번짐/미인쇄)	합격	
	잉크튐		합격	
	잉크번짐		합격	
	미인쇄		합격	
	색상	◇ 색상재현은 한도견본 이내.	합격	
	아이마크	◇ 지정된 위치에 선명하게 인쇄되어야 한다.	합격	
	인쇄 생산성	◇ Line SP 100RPM/Min 생산 가능 여부	합격	

④ 위 BTB/TBA, CR/TOA 인쇄 품질 점검표로 검사한 결과 색상, 잉크 번짐, 미인쇄, 인쇄 생산성 등 문제가 없었으며, 표시물질 잉크를 그라비아 인쇄 공정에 적용할 때 문제가 없다고 판단됨.

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 식별이 쉬운 디자인 제작

- ① 표시물질을 각각의 식품별 적용이 어려운 관계로 대중적으로 많이 소비되는 식품을 선정하여 디자인 제작을 연구
- ② 한국생산기술연구원, 연세대학교와 디자인 관련 미팅을 진행하였으며, 김치와 소고기 제품을 가지고 표시물질 식별 인식 디자인을 제작하고 있음.
- ③ 김치와 소고기 식별 인식 디자인으로 그림 4, 그림 5. 와 같이 각 3가지가 나왔

으며, 디자인 최종 선정 후 동판을 제작하여 시제품을 제작 예정임.



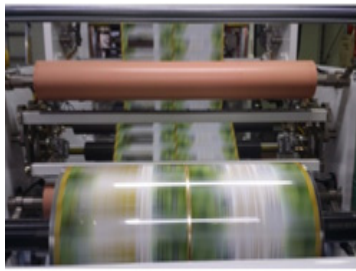
그림. 김치 표시물질 디자인



그림. 소고기 표시물질 디자인

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 인쇄 후 래미네이트(Laminate) 적합성 공정 개발

- ① PET 12 μ m * 540mm로 인쇄된 표시물질 시제품을 Dry Laminating 방법으로 접합하였으며, 2급지는 LLDPE로 두께는 30 μ m 폭은 540mm의 원단을 사용하였음.
- ② 1급지와 2급지의 접합에 필요한 접착제는 LA 3050SSG를 사용함.
- ③ 그림과 같이 Dry Laminating 작업을 진행하였으며, Line Speed는120RPM/Min, 건조 온도 60 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C의 환경에서 작업을 진행함.



1. 1급지(표시물질 인쇄물)



2. 라미네이팅 1번



3. 접착제 도포



6. 표시물질 합지물 권취



5. 2급지 압착



4. 건조 후 2급지(LLDPE) 부착



7. 최종 경화 후 표시물질 합지제품

그림. 표시물질 Dry Laminating 공정 흐름

- ④ 접착제가 도포되는 과정에서 표시물질의 색상 부위의 변화를 확인 및 Laminating 공정의 적합성을 확인하는 점검표를 활용하여 검사하였음.

※. BTB/TBA 잉크 검사 항목 및 Dry Laminating 품질 점검표

검사항목		관리기준	BTB/TBA	비고
합지상태	잉크변화	◇ 표시물질 색상 표준견본과 대조	합격	
	기포	◇ 크기 0.5mm이하 5개 이하(30cm × 30cm)	합격	
	주름	◇ 주름현상 없을것	합격	
	터널	◇ 절대 승인불가	합격	
	이물질 승인	◇ 절대 승인불가	합격	
Aging (경화)	Tacky유.무	◇ FILM층간 박리후 접착제부분 Tacky가 없어야한다.	합격	
	딜라미 발생	◇ FILM을 실하게 구린후 24hrs경과후 적임부분에 딜라미가 없어야한다.	합격	

※ CR/TOA 잉크 검사 항목 및 Dry Laminating 품질 점검표

검사항목		관리기준	CR/TOA	비고
합지상태	잉크변화	◇ 표시물질 색상 표준견본과 대조	합격	
	기포	◇ 크기 0.5mm이하 5개 이하 (30cm x 30cm)	합격	
	주름	◇ 주름현상 없을것	합격	
	터널	◇ 절대 흡입불가	합격	
	이물질 흡인	◇ 절대 흡입불가	합격	
Aging (경화)	Tacky유.무	◇ FILM층간 박리후 접착제부분 Tacky가 없어야한다.	합격	
	딜라미 발생	◇ FILM을 심하게 구긴후 24hrs경과후 적임부분에 딜라미가 없어야한다.	합격	

- ⑤ 위 BTB/TBA, CR/TOA Dry Laminating 품질 점검표로 검사한 결과, 표시물질 잉크의 변화, 기포, 주름 등 문제가 없었음.
- ⑥ 합지 후 40℃~45℃의 경화실에 24시간 경화한 뒤 1급지와 2급지가 떨어지는 박리현상의 여부를 측정한 결과 이상 없었음.
- ⑦ 표시물질이 인쇄된 1급지와 2급지를 접합하는 Dry Laminating하여도 문제가 없다고 판단됨.

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질을 통한 다층 필름 개발

- ① 다층 필름에 표시물질을 인쇄하며, 내면 층에는 일반 수지로 구성되어 식품으로 전이 현상을 막음.
- ② 그림의 Dry Laminating 공정을 바탕으로 다층 필름을 개발의 가능성을 확인하였으며, LLDPE의 두께를 조절하여 다양한 제품을 생산할 시스템을 개발함.
- ③ 내면 층에 레이저를 통해 표시물질이 인쇄된 부분까지 비천공 가공을 하여 포장재 밖에서 식별이 가능함.

※ 다층 필름의 구성표

다층 필름 PET12+LLDPE30μm	다층 필름 PET12+LLDPE40μm	다층 필름 PET12+LLDPE50μm
• PET 12μm	• PET 12μm	• PET 12μm
• 잉크/BAB-TBA	• 잉크/CR-TOA	• 내면 잉크
• 주제+용제(접착제)	• 주제+용제(접착제)	• 주제+용제(접착제)
• LLDPE 30μm	• LLDPE 40μm	• LLDPE 50μm

- 다층 필름 구성으로 현 식품포장지 중 많이 사용하는 원단을 기준으로 정하였으며

이에 맞는 LLDPE의 두께를 조절하여 3가지 타입으로 다층 필름을 제작함.

- PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m의 제품은 야채봉투를 분석하여 제작
- PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m의 제품은 육류 및 신선가공 제품을 분석하여 제작
- PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m의 제품은 김치포장지 제품을 분석하여 제작

pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 기능 최적화를 위한 레이저 가공기술 최적화

▷ pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 제품 레이저 비천공 가공 투과도 최적화 개발



그림. 표시물질 레이저 가공 공정 흐름

① 그림 5. 와 같이 표시물질이 합지된 원단 2가지(BTB/TBA, CR/TOA)와 일반 원단 1가지, 총 3가지의 원단에 대해 비천공 연구를 진행함.

- ㉠ BTB/TBA PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m (표시물질)
- ㉡ CR/TOA PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m (표시물질)
- ㉢ 일반 PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m

② 비천공 연구는 표시물질이 인쇄된 부위만 레이저를 통해 가공될 수 있도록 진행하였음.

③ 각 원단별 레이저 비천공 작업 시 산소투과도와 Hole size에 대해 연구를 진행하였음.

▷ 표시물질 최적의 기술 상용화 및 연속 공정 제조 기술 개발

① 표시물질이 합지된 원단을 천공 작업을 진행하고, 천공 시점부터 낮은 펄스로 레이저 가공을 진행함. (예> 10펄스 천공, 9, 8, 7, 6, 5 순으로 비천공 작업 진행)

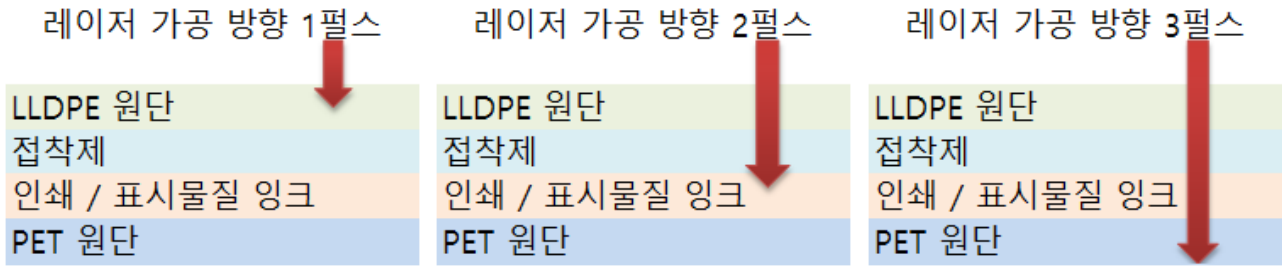


그림. 레이저 가공 펄스 연구 방법

- ② 표시물질이 합지된 원단의 천공 여부를 확인
 - ㉠ 광학현미경을 통해 Hole 형상 확인 및 투과 확인

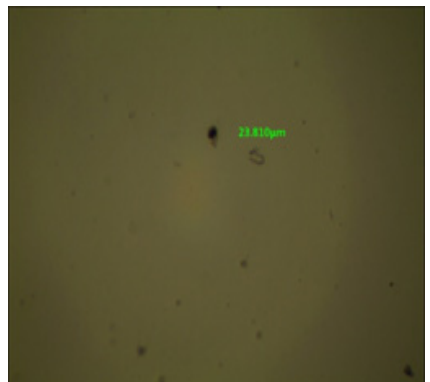
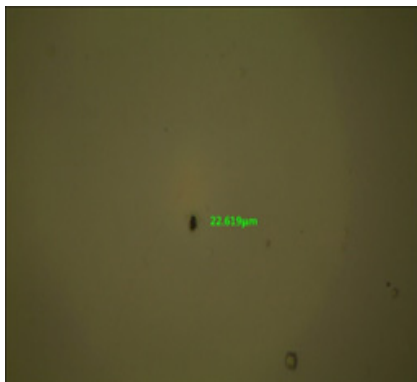
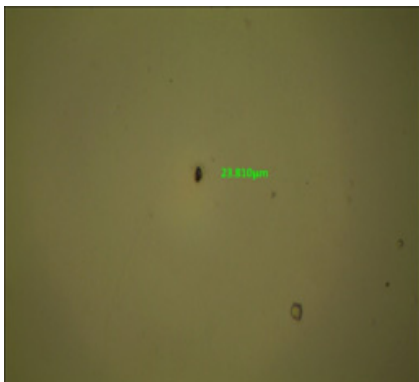
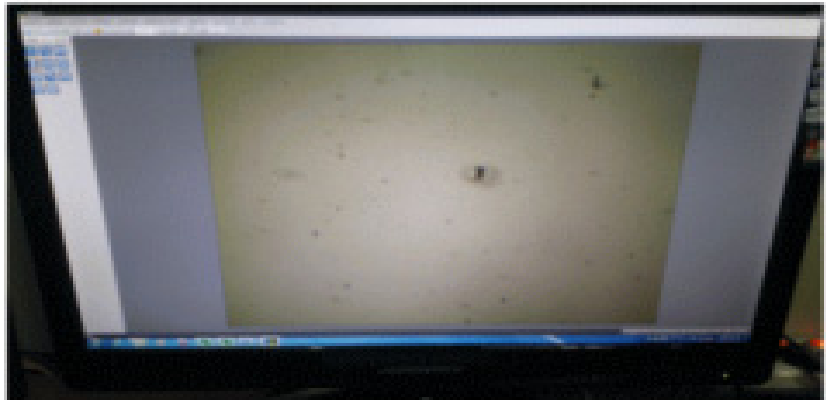


그림. 광학현미경 및 홀 사이즈 측정

㉠ 산소투과도 측정 장비를 통해 펄스별 투과도 측정



-산소투과도 기기 외관



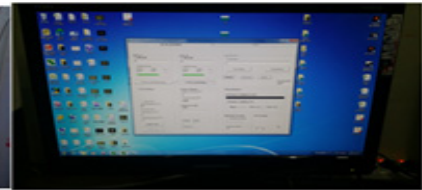
-필름 부착 전



-필름 부착 후



-필름 고정



-산소투과도 측정

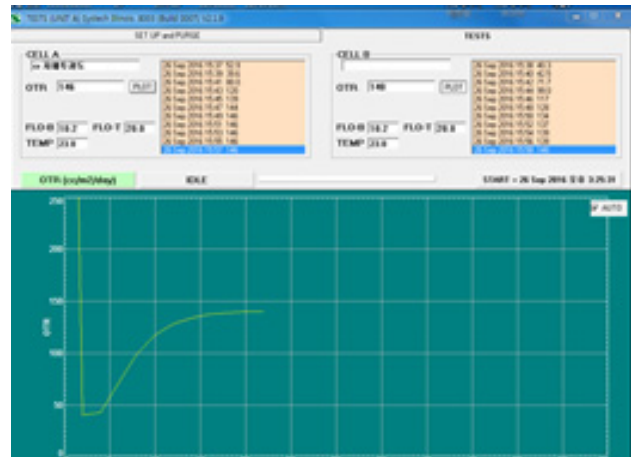
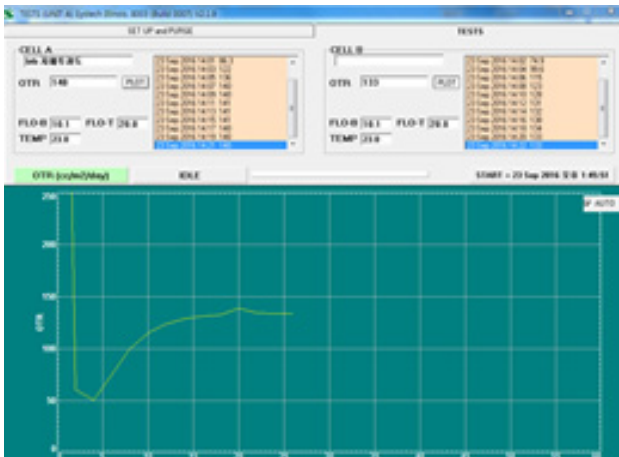


그림 . 산소투과도 측정 장비 및 투과도 측정

㉡ 레이저 비천공 가공 관능검사

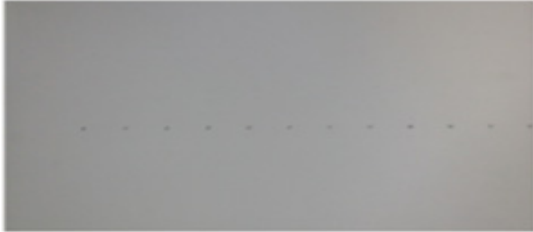
- 레이저 가공 부위에 A4에 부착하고 잉크팬으로 레이저 가공 부위를 긁었을 때 잉크가 A4용지에 묻었는지 확인하는 방법



-레이저 hole 확인



-레이저 hole 매직 확인 관능검사



-천공 시 매직 묻어 나옴.



-비천공 시 종이 흔적 없음

그림 . 비천공 가공 관능검사

③ 위 4가지의 방법으로 각 원단별 최적의 레이저 가공 펄스를 연구하였으며, 이를 바탕으로 레이저 비천공 가공 기술을 개발함.

▷ 레이저 연속 공정을 위한 상용화 기술의 최적화

위 레이저 가공 방법으로 샘플을 제작하였으며, 표시물질 원단별, 레이저 펄스별 깊이의 대해 분석을 통해 레이저 상용화 기술을 개발을 진행하였으며, 천공 두께 측정은 “대림산업 연구소”, 열화상 측정은 “삼영잉크사”에서 측정하였음.

① PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 레이저 가공 깊이 연구

㉠ 내면 LLDPE 30 μ m으로 레이저 가공을 진행하였으며, 3펄스 이상부터 천공되어 2펄스 이하로 레이저 가공을 하였으며, 내면 층의 펄스별 가공 깊이를 측정하였음.

㉡ 펄스별 깊이는 아래 그림과 같이 확인할 수 있음.

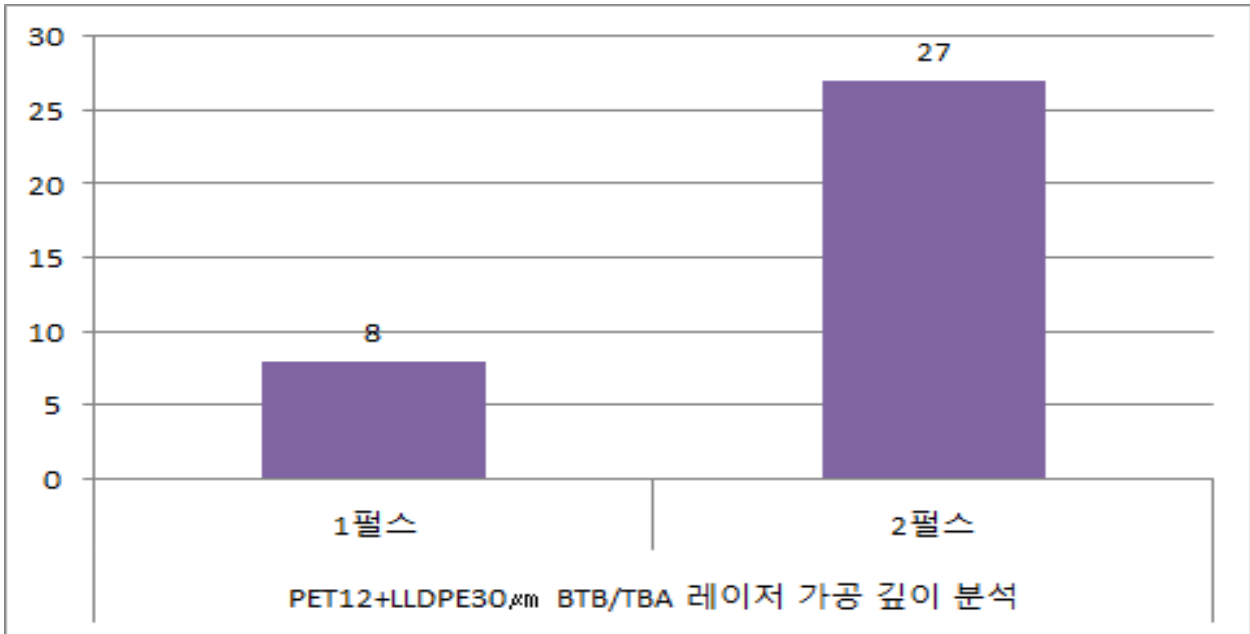
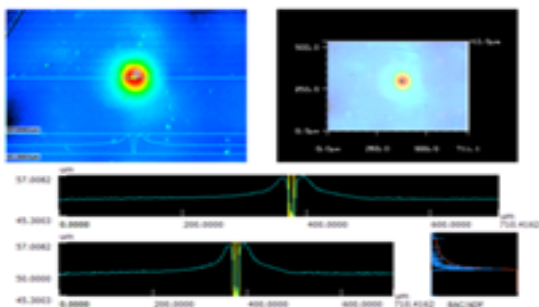


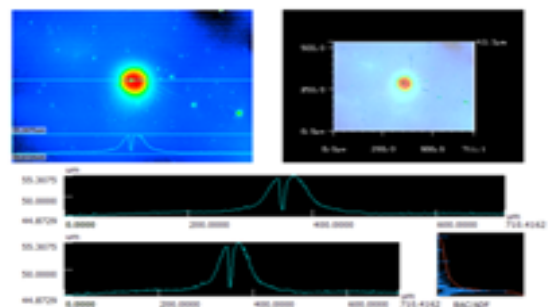
그림 . PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 레이저 가공 깊이 분석 그래프

첨부 1. 42 μ m 합지필름(PET12 μ m+LLDPE30 μ m) 천공두께 분석결과

1. 1펄스 레이저 편칭 두께 : 약 8.1 μ m
2. 2펄스 레이저 편칭 두께 : 약 27 μ m



• 1펄스 레이저 편칭 두께 : 약 8.1 μ m



• 2펄스 레이저 편칭 두께 : 약 27 μ m

그림 . PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 레이저 가공 두께 분석

② PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 레이저 가공 깊이 연구

- ㉠ 내면 LLDPE 40 μ m으로 레이저 가공을 진행하였으며, 6펄스 이상부터 천공되어 5펄스 이하로 레이저 가공을 하였으며, 내면 층의 펄스별 가공 깊이를 측정하였음.
- ㉡ 각 펄스별 깊이는 아래 그림 . 과 같이 확인할 수 있음.
- ㉢ 4~5펄스의 경우 레이저 편차로 인해 깊이의 차이가 있는 것으로 보임.
- ㉣ 1~5펄스 레이저 가공 깊이의 분석 시 3펄스의 가공이 가장 안정적임.

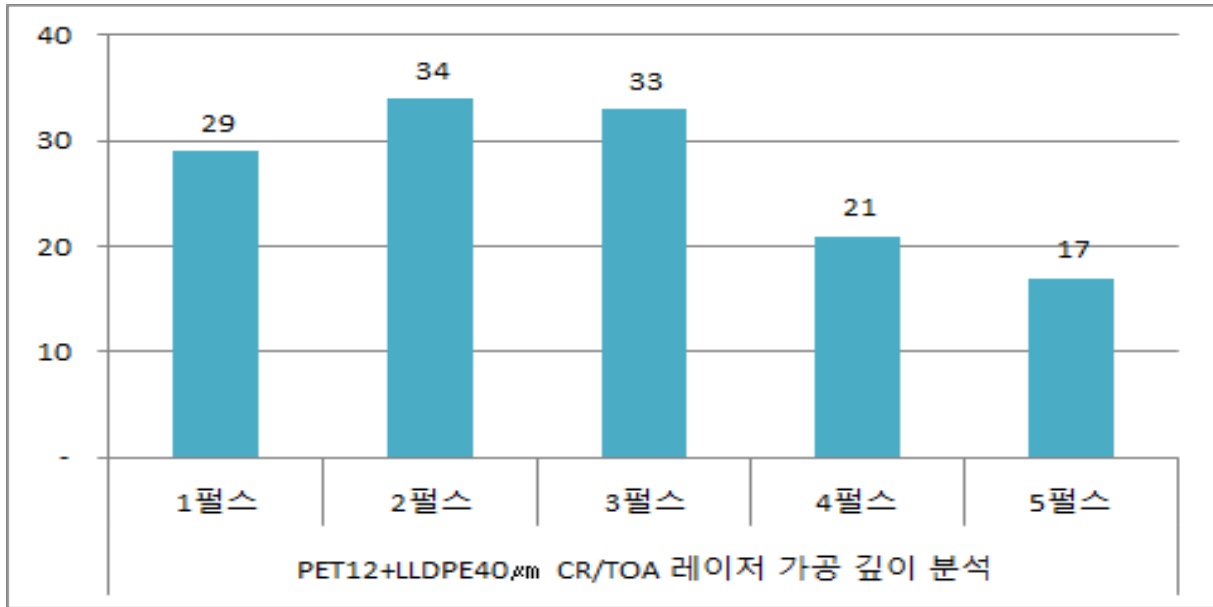


그림 . PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 레이저 가공 깊이 분석 그래프

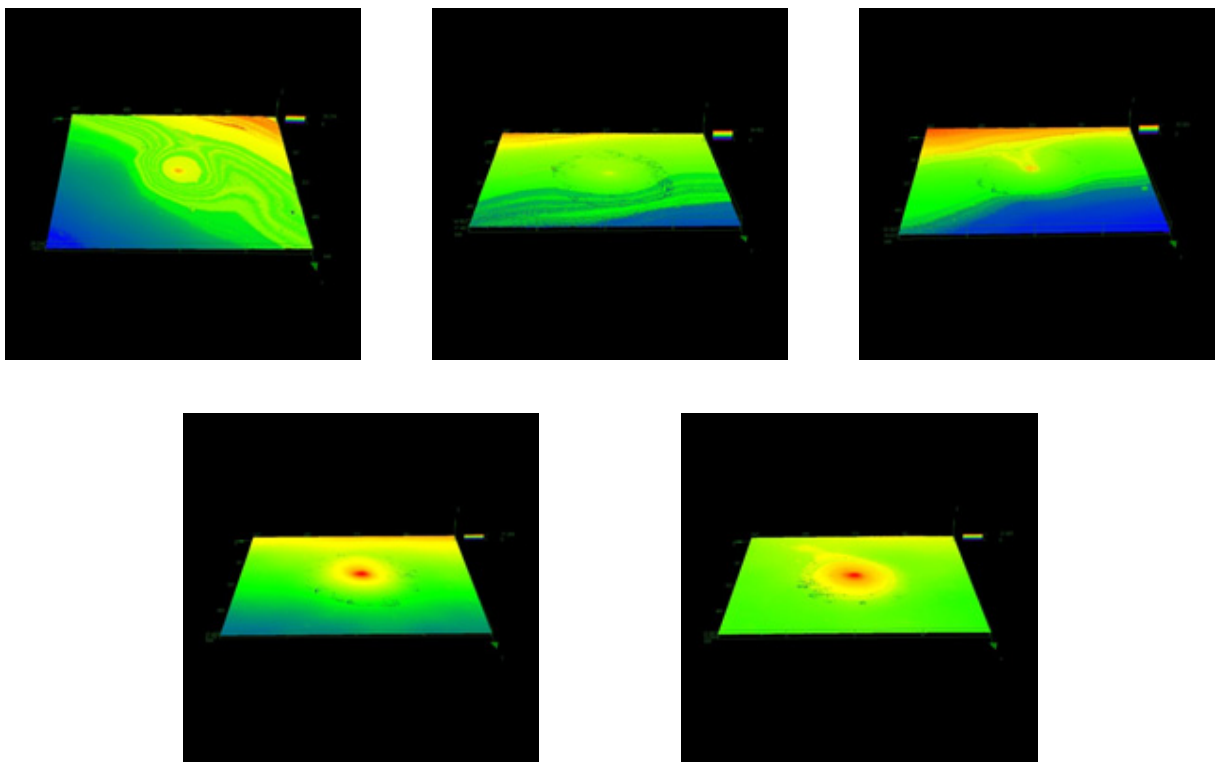


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 레이저 가공 열화상 측정

③ PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 레이저 가공 깊이 연구

㉠ 내면 LLDPE 50 μ m으로 레이저 가공을 진행하였으며, 33펄스 이상부터 천공되어

32펄스 이하로 레이저 가공을 하였으며, 내면 층의 펄스별 가공 깊이를 측정하였음.

- ㉠ 각 펄스별 깊이는 아래 그림 . 과 같이 확인할 수 있음.
- ㉡ 31~32펄스의 경우 레이저 편차로 인해 깊이의 차이가 있는 것으로 보임.
- ㉢ 28~30펄스 레이저 가공 깊이의 분석 시 30펄스의 가공이 가장 안정적임.

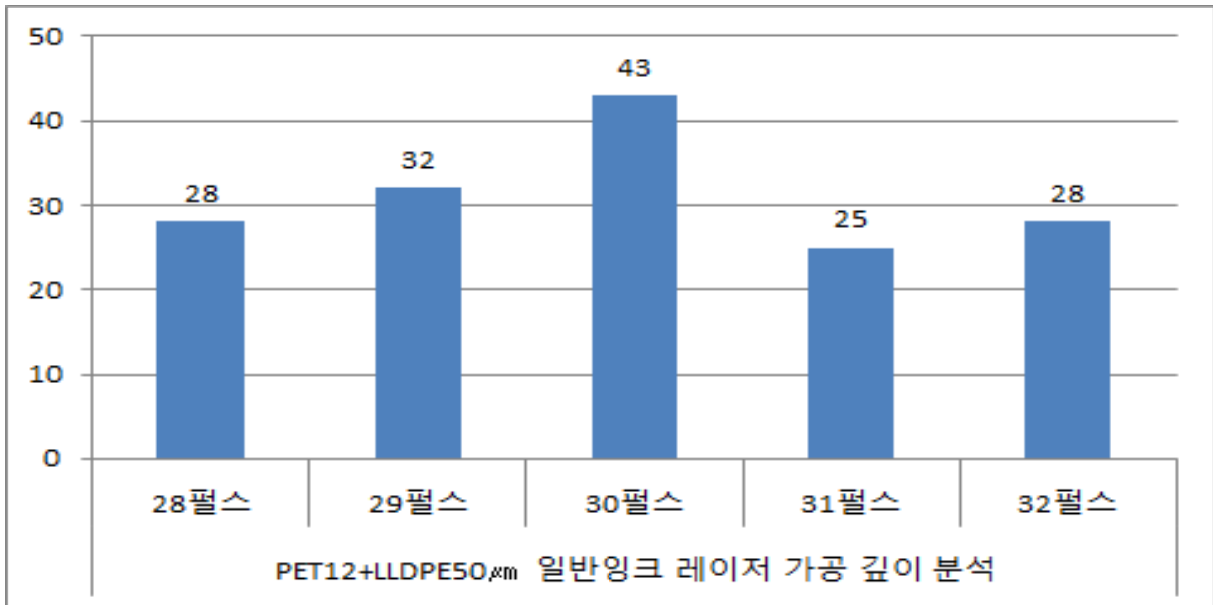


그림. PET 12µm + LLDPE 50µm 레이저 가공 깊이 분석 그래프

첨부 2. 62µm 합지필름(PET12µm+LLDPE50µm) 천공두께 분석결과

- 1. 28펄스 레이저 편칭 두께 : 약 28.0µm
- 2. 29펄스 레이저 편칭 두께 : 약 32.2µm

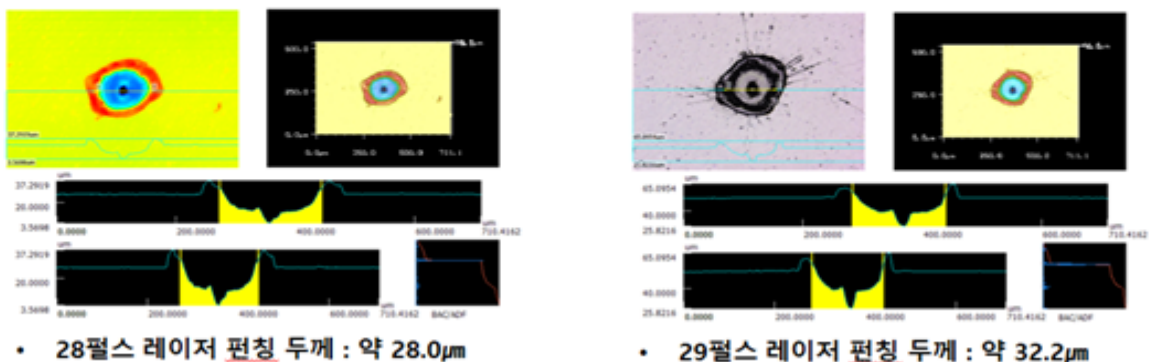
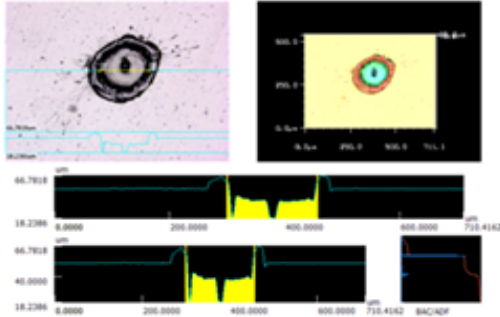


그림. PET 12µm + LLDPE 50µm 레이저 가공 두께 분석 (28, 29펄스)

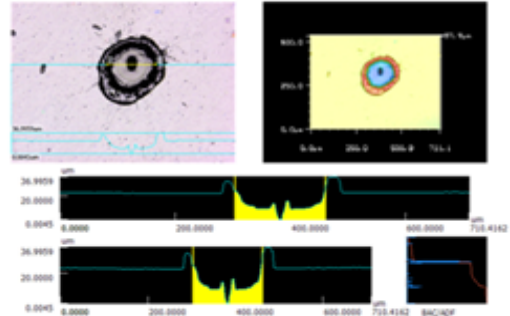
첨부 2. 62 μ m 합지필름(PET12 μ m+LLDPE50 μ m) 천공두께 분석결과

3. 30펄스 레이저 편칭 두께 : 약 42.6 μ m

4. 31펄스 레이저 편칭 두께 : 약 25.2 μ m



• 30펄스 레이저 편칭 두께 : 약 42.6 μ m

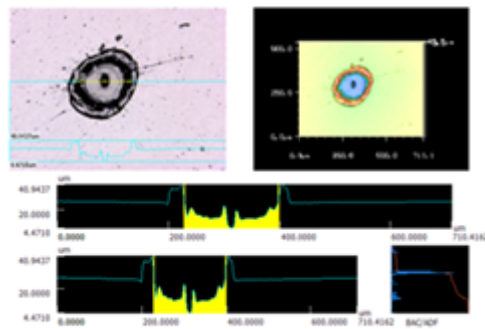


• 31펄스 레이저 편칭 두께 : 약 25.2 μ m

그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 레이저 가공 두께 분석 (30, 31펄스)

첨부 2. 62 μ m 합지필름(PET12 μ m+LLDPE50 μ m) 천공두께 분석결과

5. 32펄스 레이저 편칭 두께 : 약 27.7 μ m



• 32펄스 레이저 편칭 두께 : 약 27.7 μ m

그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 레이저 가공 두께 분석 (32펄스)

- 레이저 가공 후 가스 투과도 및 수분 투습도 최적화 기술
 - ▷ 레이저 출력 및 펄스에 따른 필름의 형상 분석
 - 레이저 가공으로 이루어진 Hole은 크기가 10~30 μ m으로 일반적인 현미경으로 측정이 불가능하여, “한국생산기술연구원”에서 SEM 현미경을 통해 측정하였음.
 - SEM은 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰하는 현미경으로 입체적인 형상을 높은 배율로 관찰할 수 있는 분석 장비임.

㉠ PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m SEM형상

- SEM형상으로 PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m의 원단을 측정 한 결과, 1펄스 17 μ m, 2펄스 19 μ m으로 Hole Size간 차이가 없는 것으로 보여짐.

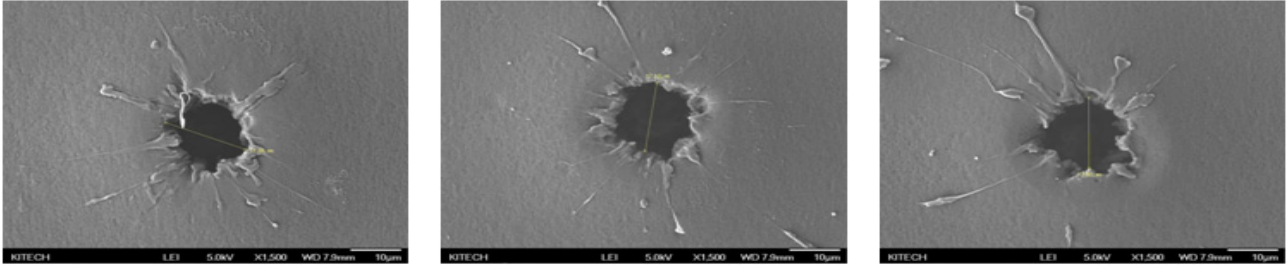


그림. PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 1펄스 SEM형상 (Hole Size 17 μ m)

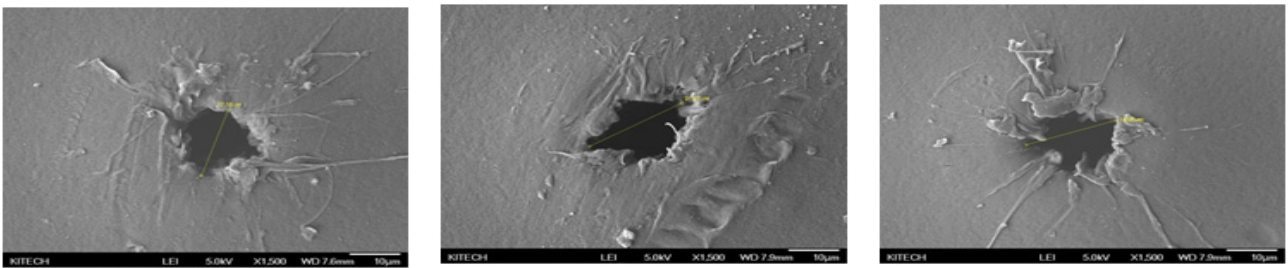


그림. PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 2펄스 SEM형상 (Hole Size 19 μ m)

㉡ PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m SEM형상

- SEM형상으로 PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m의 원단을 측정 한 결과, 1펄스 9 μ m, 2펄스 10 μ m, 3펄스 11 μ m, 4펄스 10 μ m, 5펄스 11 μ m으로 Hole Size간 차이가 없으나 레이저 가공 형상에서 Hole 형상의 차이는 존재함.

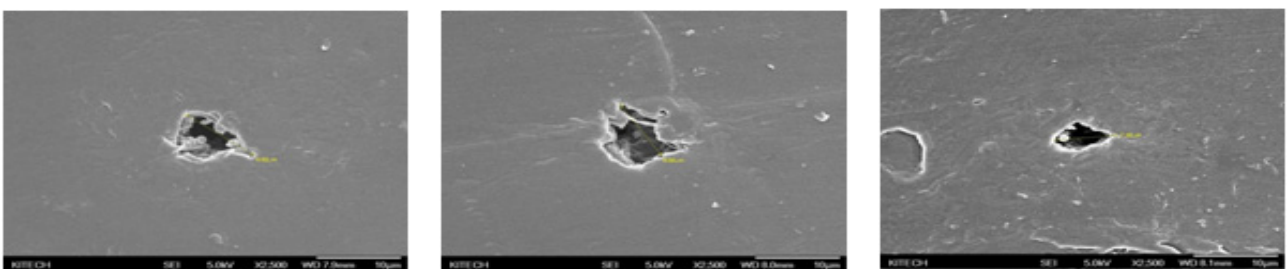


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 1펄스 SEM형상 (Hole Size 9 μ m)

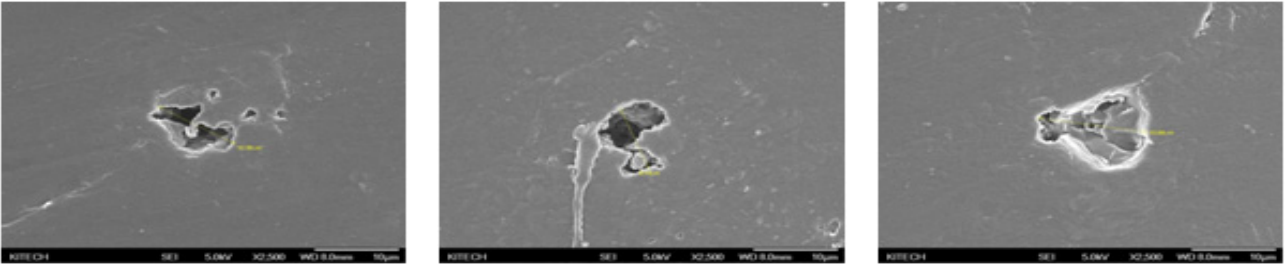


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 2펄스 SEM형상 (Hole Size 10 μ m)

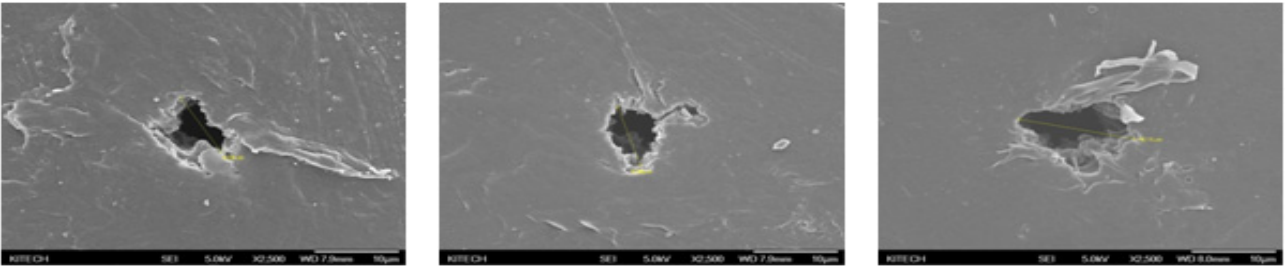


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 3펄스 SEM형상 (Hole Size 11 μ m)

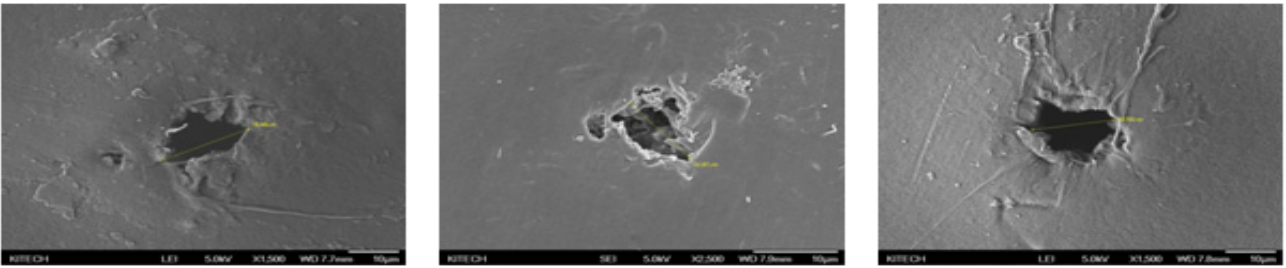


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 4펄스 SEM형상 (Hole Size 10 μ m)

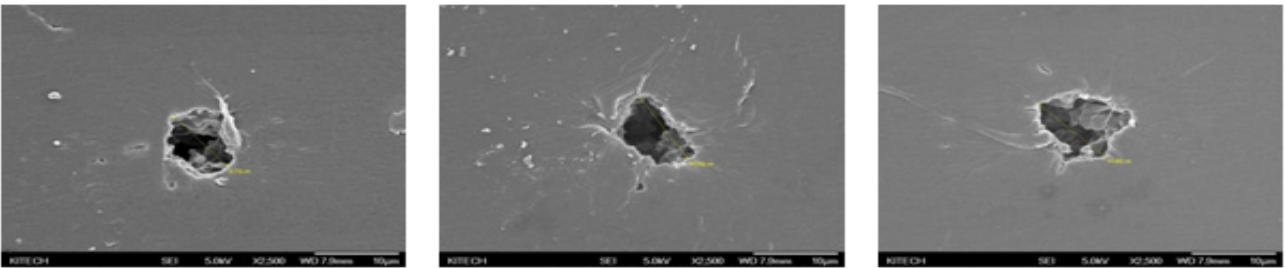


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 5펄스 SEM형상 (Hole Size 11 μ m)

㊤ PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m SEM형상

- SEM형상으로 PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m의 원단을 측정 한 결과, 28펄스 21 μ m, 29펄스 23 μ m, 30펄스 27 μ m, 31펄스 23 μ m, 32펄스 21 μ m으로 Hole Size간 차이가 없으나 레이저 가공 형상에서 Hole 형상의 차이는 존재함.

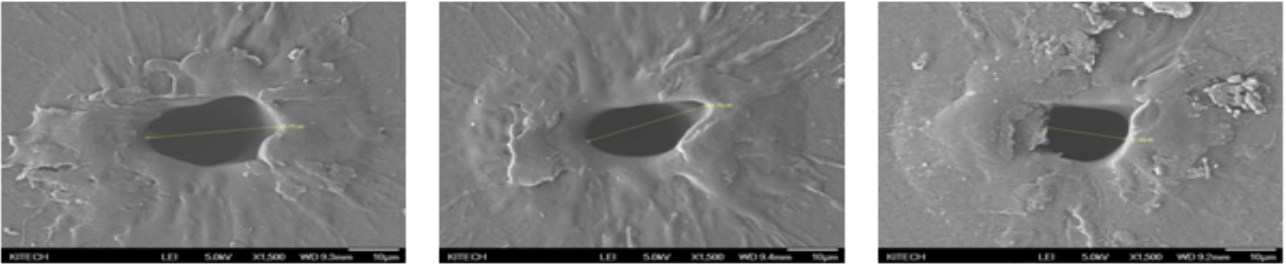


그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 28펄스 SEM형상 (Hole Size 21 μ m)

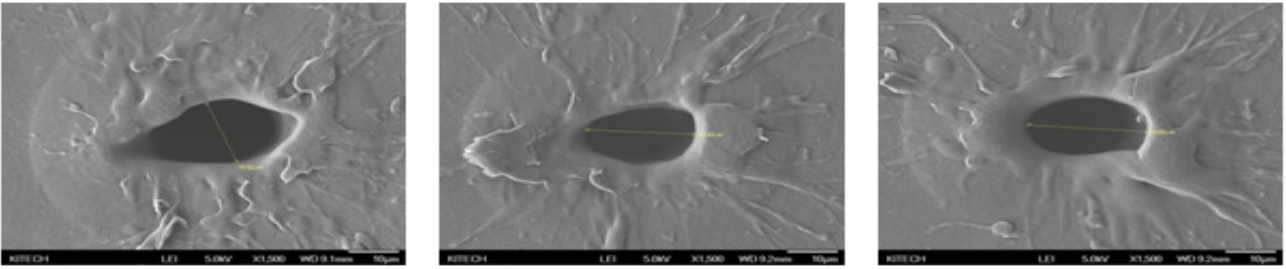


그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 29펄스 SEM형상 (Hole Size 23 μ m)

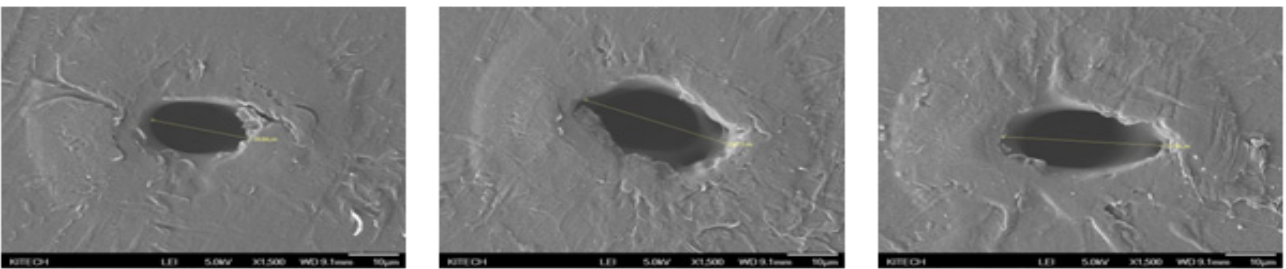


그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 30펄스 SEM형상 (Hole Size 27 μ m)

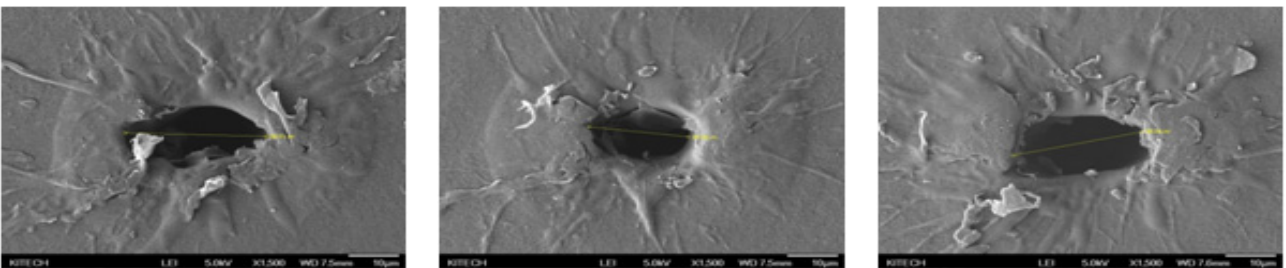


그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 31펄스 SEM형상 (Hole Size 23 μ m)

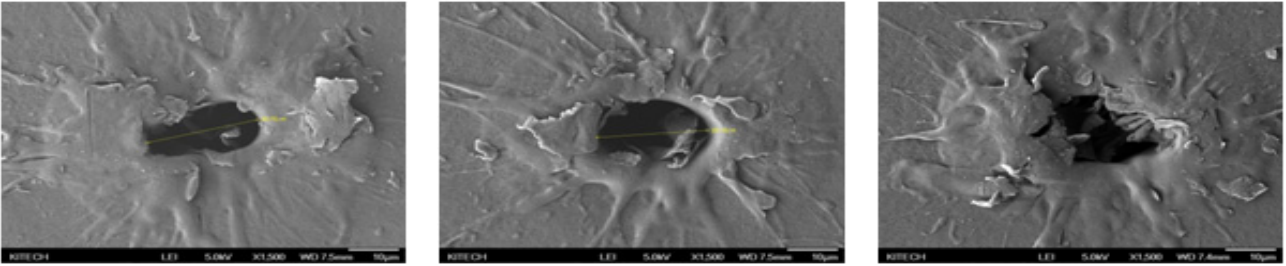


그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 32펄스 SEM형상 (Hole Size 21 μ m)

▷ 가스 투과도 및 수분 투습도 측정

① PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 가스 투과도 및 수분 투습도

㉠ PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 가스 투과도

- PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m의 자체 투과도는 140~160이며, 자체 투과도를 기준으로 레이저 가공 연구를 진행함.
- 레이저 가공 1펄스로 진행 시, 가스 투과도 331cc가 측정됨.
- 레이저 가공 2펄스로 진행 시, 가스 투과도 76,688cc가 측정됨.
- 가스 투과도로 분석한 결과 1펄스 비천공, 2펄스 천공으로 보여짐.

㉡ PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 수분 투습도

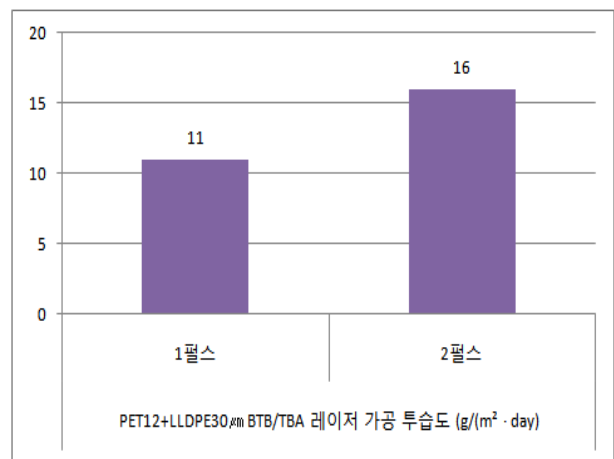
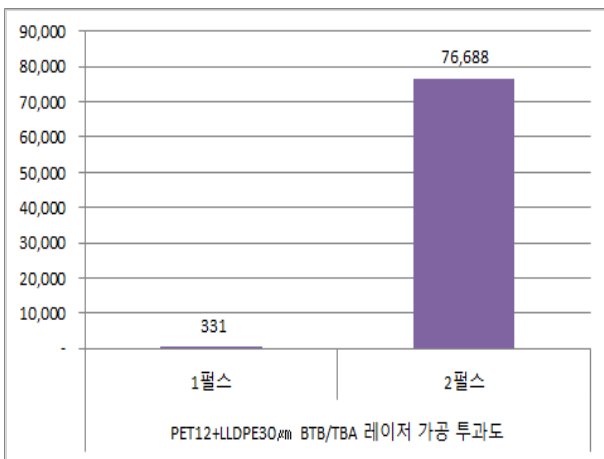


그림. PET 12 μ m + LLDPE 30 μ m 가스 투과도 및 수분 투습도 그래프

② PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 가스 투과도 및 수분 투습도

㉠ PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 가스 투과도

- 레이저 가공 1펄스로 진행 시, 가스 투과도 152cc가 측정됨.
- 레이저 가공 2펄스로 진행 시, 가스 투과도 149cc가 측정됨.
- 레이저 가공 3펄스로 진행 시, 가스 투과도 196cc가 측정됨.
- 레이저 가공 4펄스로 진행 시, 가스 투과도 234cc가 측정됨.
- 레이저 가공 5펄스로 진행 시, 가스 투과도 371cc가 측정됨.

㉡ PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 수분 투습도

- 레이저 가공 1펄스로 진행 시, 수분 투습도 8.5g이 측정됨.
- 레이저 가공 2펄스로 진행 시, 수분 투습도 8.8g이 측정됨.
- 레이저 가공 3펄스로 진행 시, 수분 투습도 9.4g이 측정됨.
- 레이저 가공 4펄스로 진행 시, 수분 투습도 9.3g이 측정됨.
- 레이저 가공 5펄스로 진행 시, 수분 투습도 9.1g이 측정됨.

㉢ PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m의 제품에서 가스 투과도, 수분 투습도를 비교한 결과 3~4펄스가 가공이 비천공으로 보여짐.

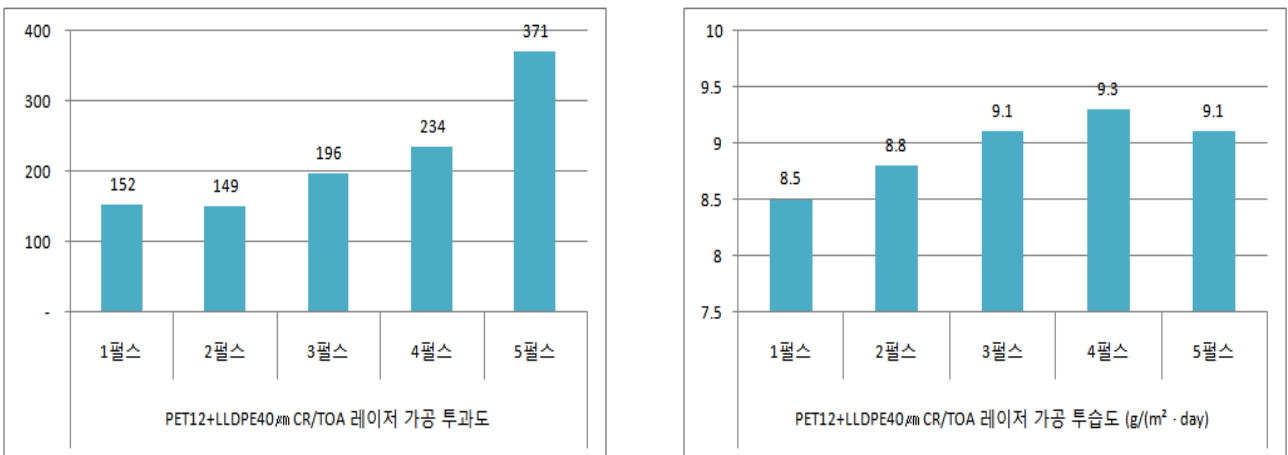


그림. PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 가스 투과도 및 수분 투습도 그래프

③ PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 가스 투과도 및 수분 투습도

㉠. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 가스 투과도

- 레이저 가공 28펄스로 진행 시, 가스 투과도 6,146cc가 측정됨.
- 레이저 가공 29펄스로 진행 시, 가스 투과도 10,286cc가 측정됨.
- 레이저 가공 30펄스로 진행 시, 가스 투과도 14,618cc가 측정됨.

- 레이저 가공 31펄스로 진행 시, 가스 투과도 16,983cc가 측정됨.
- 레이저 가공 32펄스로 진행 시, 가스 투과도 17,021cc가 측정됨.

㉞ PET 12 μ m + LLDPE 40 μ m 수분 투습도

- 레이저 가공 1펄스로 진행 시, 수분 투습도 20g이 측정됨.
- 레이저 가공 2펄스로 진행 시, 수분 투습도 31g이 측정됨.
- 레이저 가공 3펄스로 진행 시, 수분 투습도 29g이 측정됨.
- 레이저 가공 4펄스로 진행 시, 수분 투습도 73g이 측정됨.
- 레이저 가공 5펄스로 진행 시, 수분 투습도 18g이 측정됨.

㉟ PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m의 제품에서 가스 투과도, 수분 투습도를 비교한 결과 28펄스 가공이 비천공으로 보여짐

㊱ PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m의 제품에서 가스 투과도, 수분 투습도를 분석한 결과 레이저의 펄스가 높을수록 가스 투과도 및 수분 투습도가 증가하는 것을 확인함.

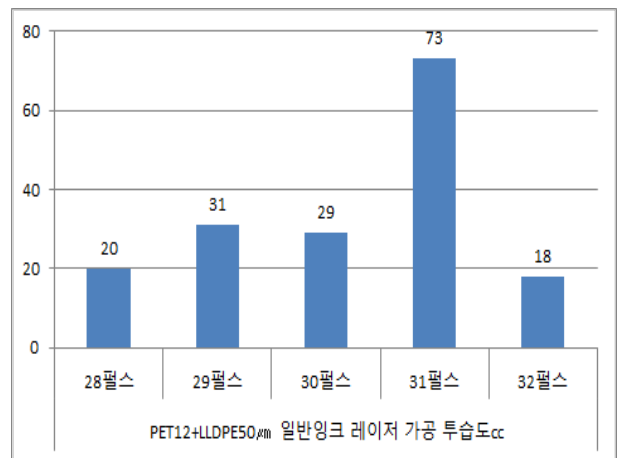
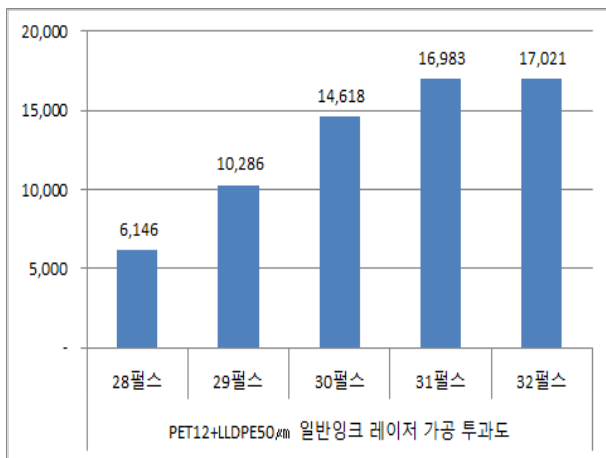


그림. PET 12 μ m + LLDPE 50 μ m 가스 투과도 및 수분 투습도 그래프

- 표시물질 필름의 레이저 펄스(pulse)별 최적의 가공 기술 개발

- * 필름의 레이저 가공 비용은 90원/m로 소비자의 가격 부담이 크게 상승하지는 않음
- * 예를 들어, 1Kg의 김치 포장재의 경우 기존 포장재의 가격은 1매당 약 100원이며, 레이저 가공에 의해 추가로 10원에서 12원 정도 상승하나, 포장재 가격의 제품의 가격에 비하여 월등히 낮은 가격 수준이라 소비자 부담은 크게 증가하지 않음

다. 3차년도

① 개발 목표

- 주관연구기관[한국생산기술연구원]

- 광결정성을 가지는 나노구조체를 활용한 pH indicator 제조 공정 기술 개발
- PDA를 이용하여 Humidity Sensor 개발
- 인디케이터의 식품포장 적용 시 식품으로의 이행(migration) 및 이행 거동 분석
- 실제 식품 포장 적용 시 인디케이터와 식품 저장성과의 상관관계 검토
- 유통 조건에 따른 적용 포장제품 평가 및 인디케이터 성능 평가
- 인디케이터 포장기술연구를 종합한 종합 성과북 발간
- 제1협동기관과 함께 개발 기술의 포장업계 보급 확산을 통한 연구 보고서 1부 작성

- 협동연구기관[연세대학교]

- 적용 제품군을 선정하여 인디케이터의 성능 평가 (주관(위탁)기관 연계)
- 인디케이터 코팅 방법을 이용한 포장재 연구
- 스마트 식품 포장재 기술 육성 및 기능성 식품 포장산업 활성화

- 협동연구기관[(주)대하맨텍]

- 포장용 인티케이팅 잉크의 양산 제조기술 개발
- 포장용 인티케이팅 잉크의 신뢰성 확보
- 포장용 인티케이팅 잉크의 인쇄 공정 양산화 기술 개발 및 양산품 포장재의 특성평가
- 포장용 인티케이팅 잉크의 상용화 기반 기술 점검

- 협동연구기관[대룡포장산업(주)]

- 습도 표시물질 인쇄 공정 개발
- 습도 표시물질 최적화를 위한 레이저 가공 최적화 기술개발
- 개발된 표시물질 인쇄 필름의 식품 포장 적용 및 시제품 제작

② 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관[한국생산기술연구원]

- 광결정성을 가지는 나노구조체를 활용한 pH indicator 제조 공정 기술 개발
- 광결정성을 이용한 나노 구조체의 pH indicator는 Bragg's law를 따름

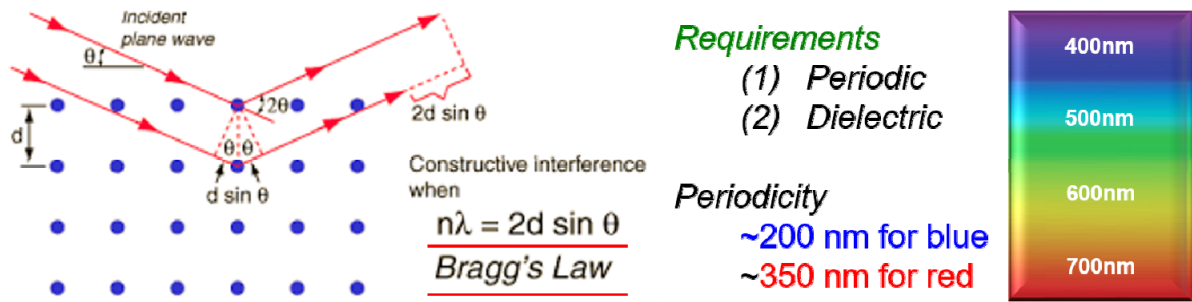


그림 2078. 입사광에 대한 광결정 나노 구조체 반사광에 의한 색변화 모식도

- 규칙적인 배열을 갖는 광결정 나노구조체에 빛이 입사될 경우 빛의 산란 발생
- 각 산란된 빛의 광로차는 d에 해당
- 광로차가 파장의 정수배에 해당하는 모든 빛은 보강 및 간섭이 일어나며, 이를 Bragg's law라 부름
- Bragg's law가 일어나기 위해 주기성 및 전자밀도차가 필요
- 이 두 가지 조건은 block copolymer를 통해 만족 가능
- Block copolymer의 자기조립에 의해 형성된 광결정은 특정한 자극 (온도, 전기장, 자기장, 용매 등)에 의해 간격 변화 발생, 변화된 간격에 의해 반사되는 빛의 파장 변화

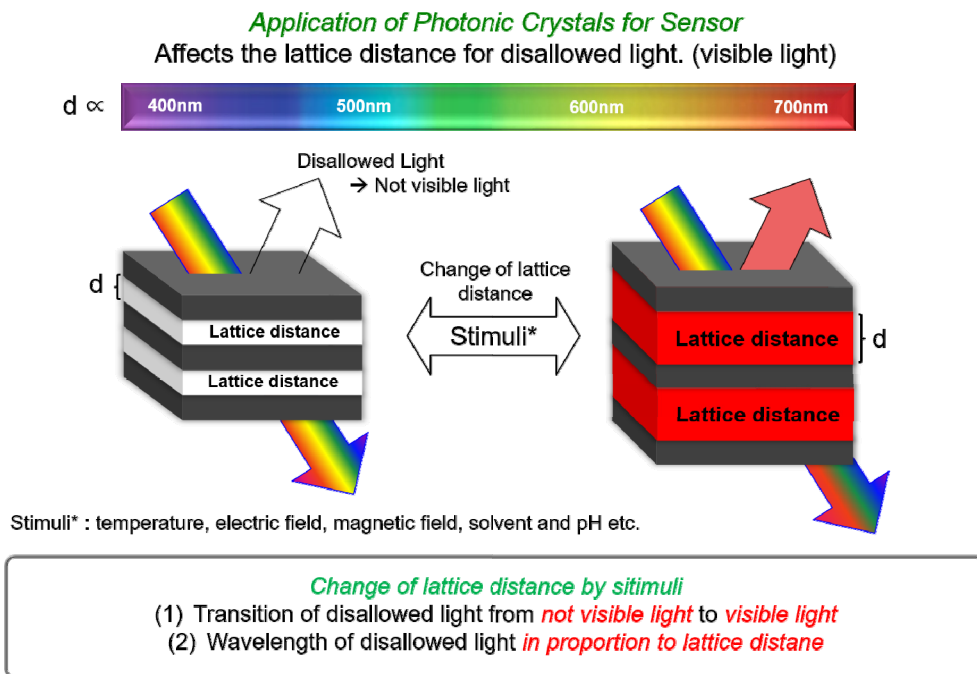


그림 2079. 광결정 구조체를 갖는 block copolymer의 자극에 따른 반사 빛 파장 변화 mechanism

- 수용액 상에서 수소 이온과 결합 및 해리하는 물질은 pH 및 pKa, 산 해리 상수에 의해 Henderson-Hasselbalch equation을 따름
- X축을 해리 및 결합된 물질의 농도비, Y축을 pH라 할 때, Henderson-Hasselbalch equation은 다음과 같은 로그 함수 형태를 보임

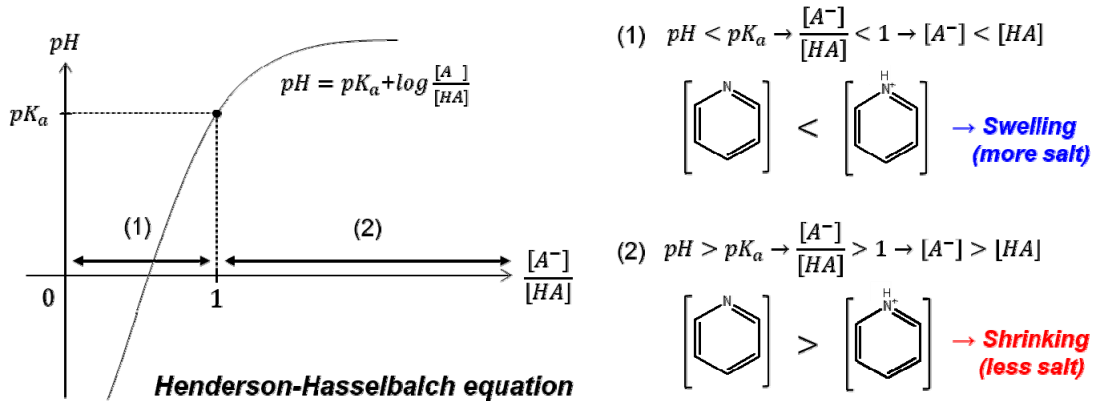


그림 2080. Henderson-Hasselbalch equation에 따른 해리 및 결합된 물질의 농도 비와 pH의 상관관계 및 pyridine의 팽윤 및 신축 거동 관계

- X가 1보다 작은 경우, pH가 pKa 보다 작게 되고, 해리된 상태 보다 결합된 상태가 더 우세하여, Block copolymer의 한 block으로 사용된 poly(pyridine)은 수소 이온과 결합된 상태가 우세하게 되며, 이에 친수성 증가로 인해 주변의 물을 흡수하여 팽윤 발생
- Block의 팽윤에 따라 간격이 늘어나게 되어 반사되는 빛의 파장은 증가하게 됨
- pH가 pKa 보다 큰 경우 X는 1 보다 크게 되고, 이는 결합 상태 보다 해리된 상태가 우세하여 block은 친수성 감소로 인해 신축하게 됨
- Block의 신축에 따라 간격이 줄어들어 반사되는 빛의 파장은 감소하게 됨

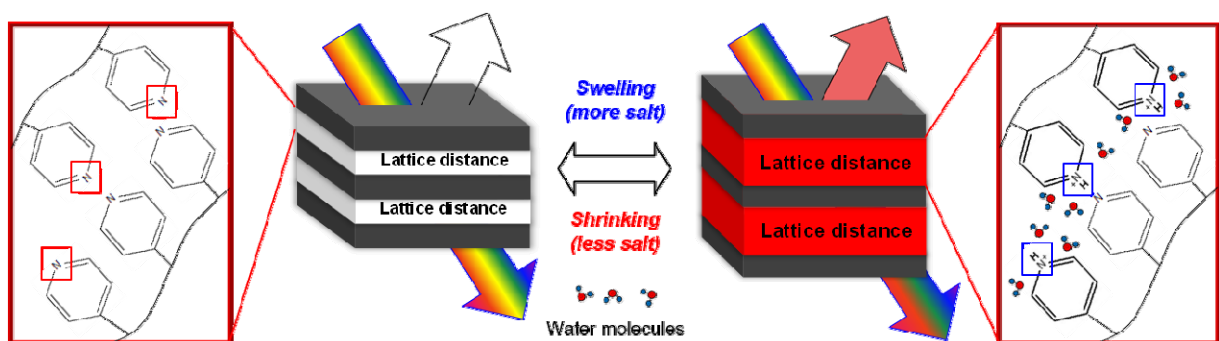


그림 2081. Block copolymer의 pH 변화에 따른 팽윤 및 수축 현상에 의해 반사되는 빛의 파장 변화 mechanism

- 재료

- Poly(styrene-b-2-vinyl pyridine) (PS-b-P2VP) 2종 (57K-b-57K (PDI 1.05), 102K-b-97K (PDI 1.12))
 - cover glass
 - Propylene glycol monomethyl ether-acetate (PGMEA)
 - 1,4-dibromobutane (DBB)
 - methanol
 - Isopropanol
 - Hexane
 - Chloroform
 - Tetrahydrofuran
 - Acetone
 - Toluene
 - 3-chloropropyltriethoxysilane (CPTES)
- 실험
 - Block copolymer 광결정 필름과 cover glass 간 박리를 막기 위해, cover glass 표면 개질을 실시
 - Cover glass를 10분 동안 acetone 용매속에서 초음파 분해를 통해 표면에 존재하는 미세 물질 제거
 - 황산과 과산화수소를 2:1 비율로 섞은 pirahan solution에 30분 동안 침지 시킨 후, 물에 30분 동안 침지, 그 후 꺼내어 건조 시킨 후 플라스크에 넣어 고무 마개로 막은 뒤 내부를 질소 가스로 치환
 - Toluene에 CPTSE 10% 부피 농도로 녹인 후 5 ml를 플라스크에 주입, 플라스크를 75 °C에서 72 시간 방치 및 개질
 - 개질된 cover glass를 toluene, methanol, 물 순서로 세척하여 표면에 존재하는 미반응 CPTES 제거
 - 잔류 epoxy의 가수분해를 위해 세척된 cover glass를 물에 25 °C에서 24 시간 방치
 - 이후 cover glass를 진공 오븐에 두어 물을 완전 제거

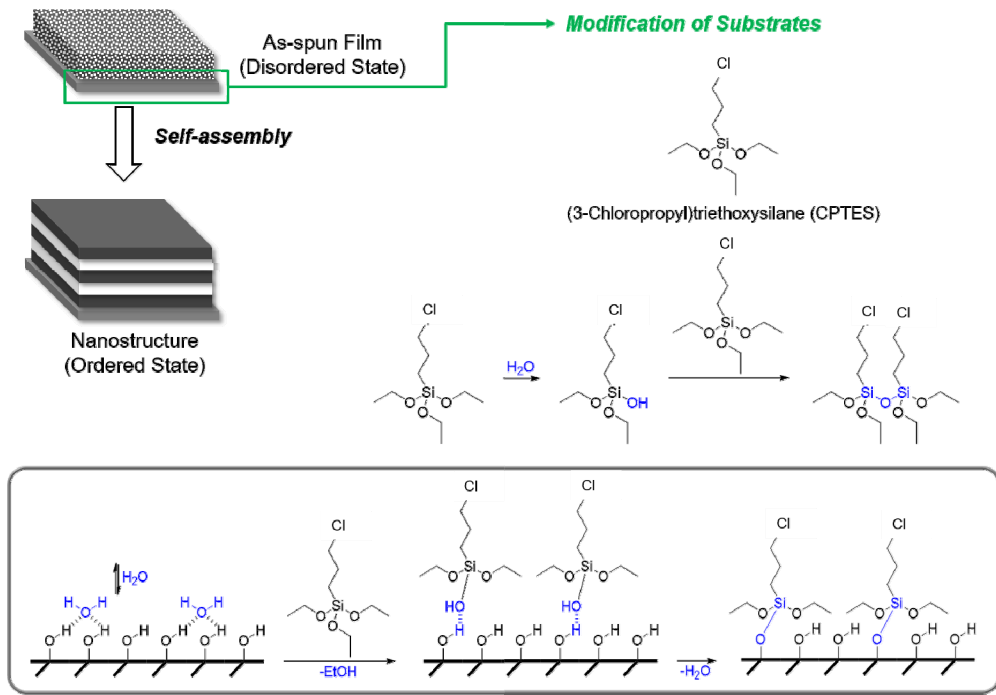


그림 2082. 광결정 block copolymer와 cover glass 박리를 막기 위한 cover glass의 표면 처리 공정

- PS-b-P2VP를 PGMEA에 5 wt%로 용해
- 이 용액을 개질된 cover glass에 떨어뜨리고, 스핀 코팅기를 이용하여 750 rpm, 60 초 동안 코팅
- Cover glass 위에 균일한 block copolymer 형성
- Block copolymer의 자기 조립을 위해 진공 오븐에 190 °C, 72 시간 방치하여 유동성 부여
- 자기 조립을 형성한 광결정 필름의 가교를 위해 DBB를 hexane에 녹인 용액에 50 °C에서 24시간 가교 반응
- 가교도를 달리하기 위해 아래 표와 같은 조성의 가교제 용액 사용

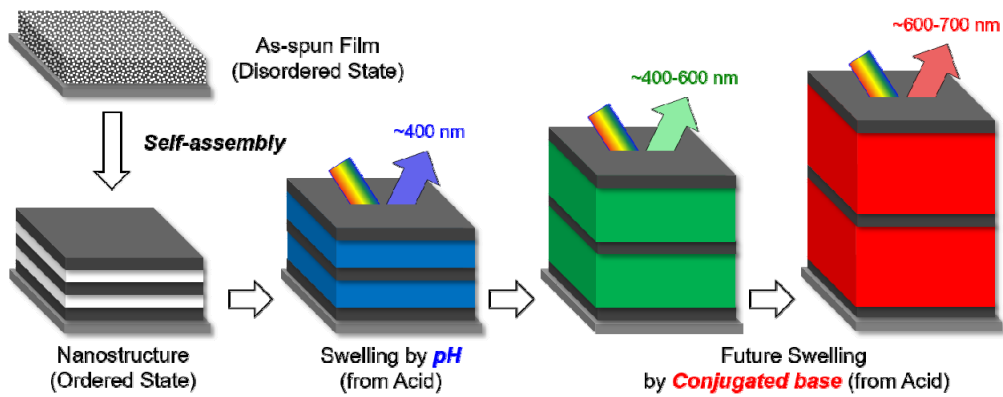


그림 2083. Block copolymer를 이용한 광결정 구조체 필름 제조 공정 및 광 반사

표 332. 가교도 조절을 위한 DBB의 농도

Hexane (ml)	DBB (ml)	Volumetric concentration (%)
20	0	0
19.2	0.4	2
18.8	0.8	4
18.4	1.2	6
18.0	1.6	8
17.6	2.0	10

- 분석

- Cover glass의 접촉각 측정
- Cover glass의 XPS 분석
- Block copolymer의 팽윤에 따른 색변화 관찰
- Block copolymer film의 팽윤에 따른 반사광 파장 분석 (UV-visible spectrometer)

- 결과

- Cover glass 표면에 존재하는 hydroxyl group으로 인해 PS-b-P2VP의 부착성이 낮게 나타남
- 이에 cover glass의 표면 처리를 통해 hydrophobic 특성 부여
- 접촉각 측정과 XPS 분석을 통해 표면 처리 유무 확인

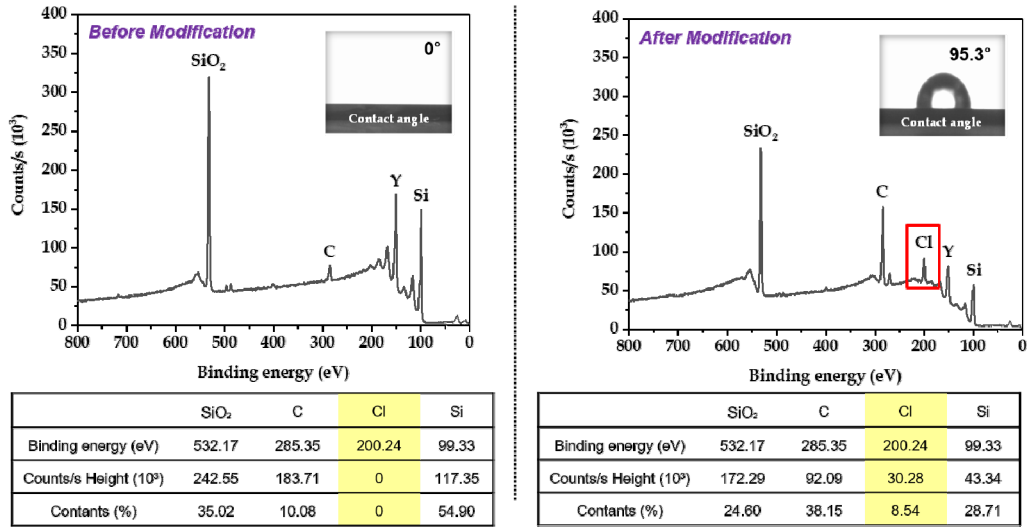


그림 2084. 표면처리 전 후의 cover glass 접촉각 및 XPS 분석

- 표면 처리 후 물에 대한 접촉각 분석 결과를 보면, hydrophobicity가 증가한 것을 알 수 있음
- XPS 분석 결과 cover glass 표면에 염소 성분이 추가적으로 확인되어 표면에 염소기가 도입되었음을 확인
- PS-b-P2VP (57K-b-57K) block copolymer를 이용한 광결정 구조체 필름 형성 후 산의 종류와 pH 변화에 따른 색변화 관찰 실시
- 산의 종류는 perchloric acid (HClO₄), nitric acid (HNO₃), hydrobromic acid (HBr), acetic acid (CH₃COOH)를 사용

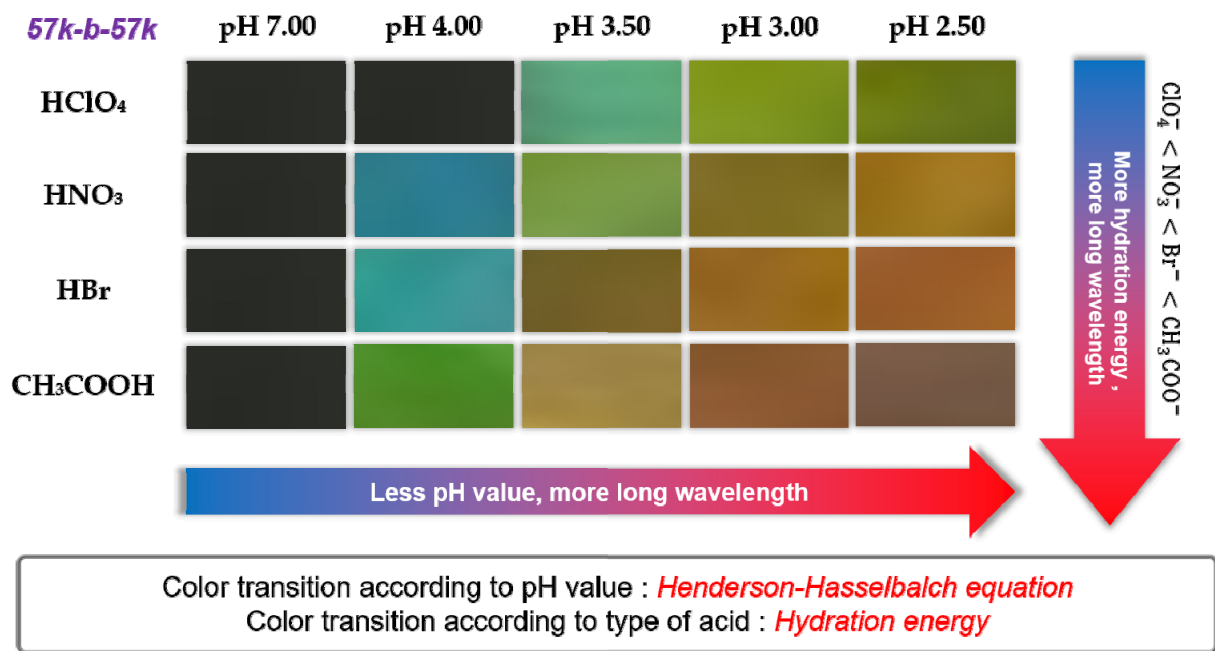


그림 2085. PS-b-P2VP (57K-b-57K) 광결정 구조체 필름의 산 종류와 pH에 따른 팽윤 현상에 의해 반사된 빛의 색 변화

- 광결정으로부터 나타나는 색은 광결정 팽창 정도에 따라 달라지며, 이 팽창 정도에 영향을 주는 요소는 수소 이온의 농도와 산의 종류임
- 산 종류에 따라 pH7에서 pH 2.5까지 변화시키며, 광결정의 색 변화 분석
- 위의 그림에서와 같이 perchloric acid는 pH 7과 4.0에서 색변화가 일어나지 않으며, pH 3.5 이하에서 색변화가 일어남
- pH 3.0과 pH 2.5의 색 변화는 크지 않으나, 어두운 녹색을 나타냄
- Nitric acid, hydrobromic acid, acetic acid는 pH 4.0에서부터 색변화가 관찰되었고, pH 2.5까지 색변화가 일어남
- 색변화의 차이는 $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$ 순으로 나타났으며, 더 낮은 pH에서 더 긴 파장의 빛이 반사됨을 알 수 있음
- 이런 색변화를 UV-visible spectrimeter로 파장별 반사광 intensity를 측정하였고, 이를 MATLAB으로 계산한 값과 비교하였음

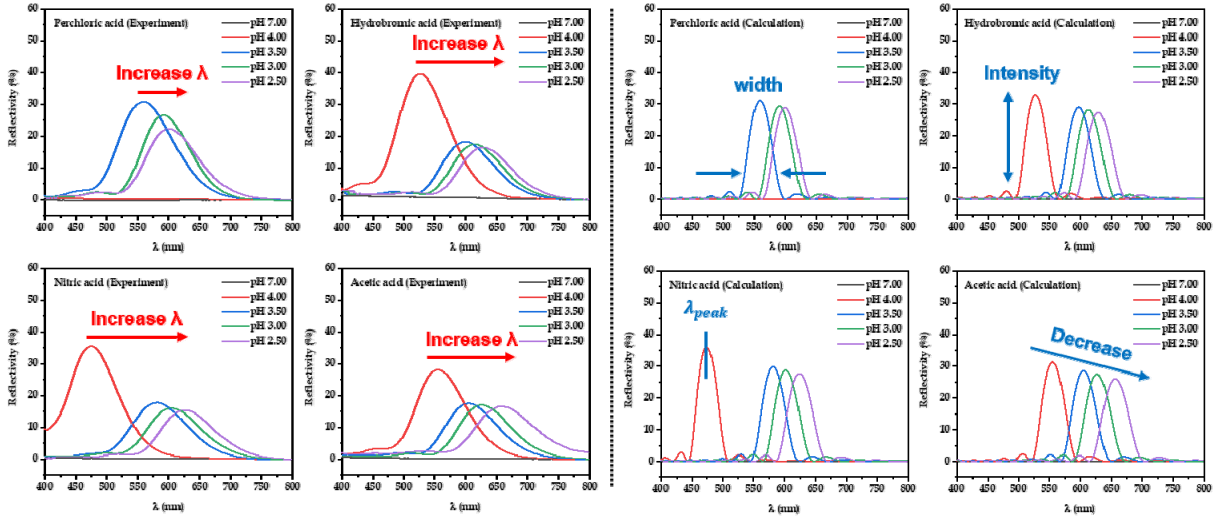
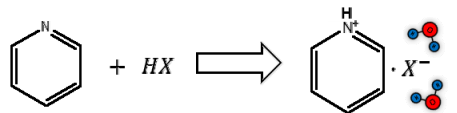


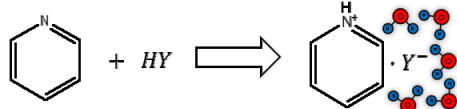
그림 2086. 실험으로 측정된 산 종류 및 pH 변화에 따른 반사광 변화와 MATLAB으로 계산한 값의 비교

- 그 결과를 보면 pH가 감소할수록, 최대 반사 파장이 모두 증가하는 현상이 나타났으며, 이는 앞서 육안으로 보이는 색상과 동일한 경향성을 가짐
- 오른쪽의 그래프는 각각의 경우를 트랜스퍼 매트릭스 모델을 이용하여, MATLAB을 통해 이론적으로 계산한 값임
- 이러한 이론적 계산을 통해 파장에 따른 반사도에 영향을 주는 몇몇 요소들을 알 수가 있음
- 반사도의 폭을 보면, 이론적 값들에 비해 실험값들은 모두 넓은 폭을 가지고 있음
- 이 이유는 이론적으로 계산된 값은 완벽한 광결정 나노 구조를 가지고 있음을 가정하여 계산된 값이지만, 실제로 광결정의 나노 구조는 어떠한 구멍이나, 단층과 같은 구조적 결함이 존재하기 때문임
- 이러한 이유로 실험값들은 이론값들에 비해 상대적으로 넓은 폭의 반사도를 가지고 있음
- 다음으로 최대 반사 파장은 광결정의 주기적 간격과 굴절률에 크게 의존하는 반면, 반사강도는 주기적으로 반복되는 구조의 수와 상대적 굴절률 차이에 크게 의존함
- 최대 반사 파장이 증가할수록 반사강도는 감소를 하는데, 이는 광결정의 광학 두께에 의존하기 때문임
- 산의 종류에 따라 중성에서부터 동일 pH로 변화하였을 때 색변화 차이가 일어나는데, 이는 산의 종류에 따른 착염기의 수화에너지 차 때문임

ClO_4^-	NO_3^-	Br^-	CH_3COO^-
229 J/mol	317 J/mol	347 J/mol	425 J/mol



→ Less swelling (less hydration)



→ More swelling (more hydration)

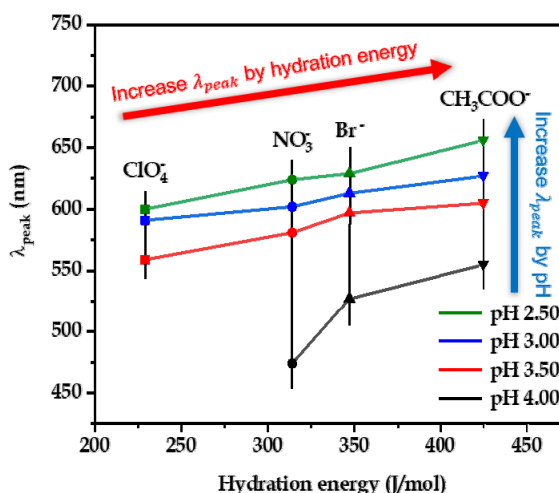


그림 2087. 짝염기의 수화 에너지와 반사 파장 변화 곡선 비교

- 수화 에너지가 클수록 더 많은 물을 흡수하게 되므로, 같은 pH에서 수화에너지가 크면 클수록 더 큰 최대 반사 파장을 가지는 것을 알 수가 있음
- 이를 통해 같은 pH하에 존재하는 산의 종류를 구분 가능
- 이와 같이 블록 공중합체의 자기조립을 통해 형성된 광결정을 통해 pH 및 산의 종류에 대해 감지하여 변색이 일어나며, 이 때 나타나는 색상을 조절 가능
- 색상 조절 방법은 block copolymer의 친수성 고분자 부분의 팽윤비 조절이며 그 방법은 두 가지로, 하나는 block copolymer의 분자량 다른 하다는 가교도 임
- Block copolymer의 분자량 변화에 의한 pH별 색변화 관찰 실시
- Block copolymer의 분자량을 PS-b-P2VP (102K-b-97K)를 이용하여 산의 종류와 pH에 따른 색변화 관찰

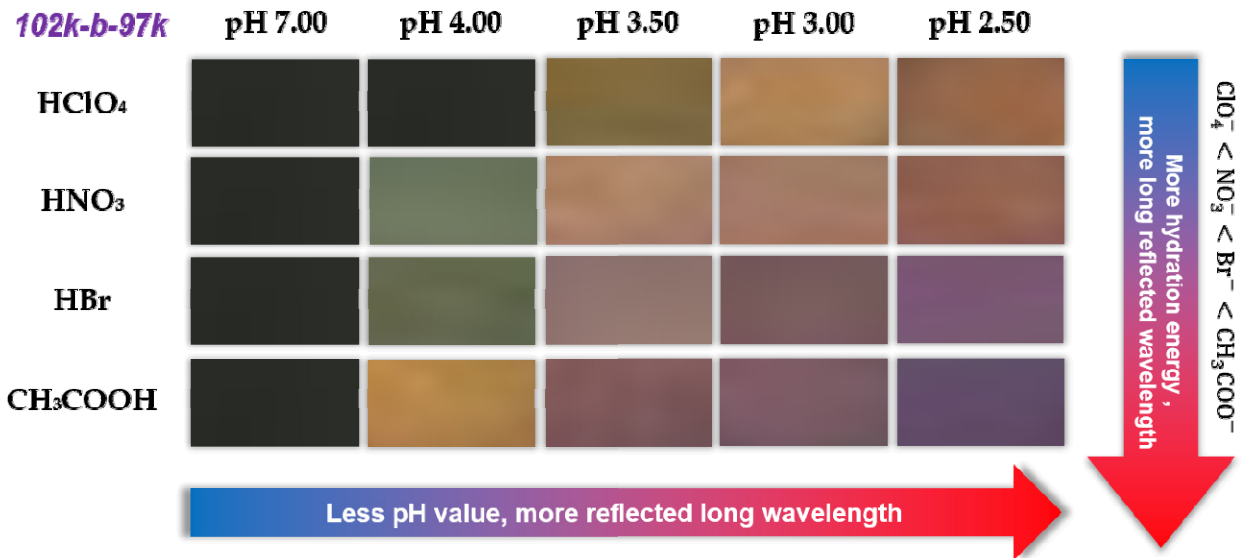


그림 2088. PS-b-P2VP (102K-b-97K)의 산의 종류 및 pH에 따른 색변화 관찰

- 분자량을 증가시킬 경우 광결정의 주기적 간격이 증가하게 되어, 상대적으로 장파장의 빛을 반사시킬 수 있음
- 사용된 block copolymer의 분자량을 두 배로 증가시킨 후 동일한 조건으로 실험을 한 결과로써, 이전과 같은 경향성을 가지면서 색상이 보다 장파장으로 이동

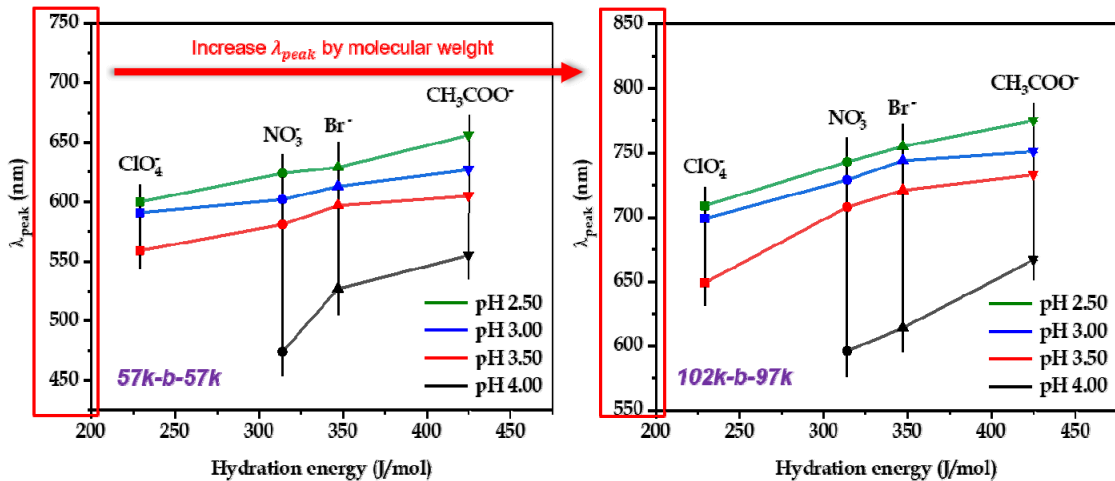


그림 2089. PS-b-P2VP의 분자량이 57K-b-57K와 102K-b-97K의 산 종류(수화에너지) 및 pH 별 최대 반사 파장의 변화 비교

- 분자량이 증가한 경우 동일한 경향성을 가지면서, 최대 반사 파장이 전체적으로 장파장 영역으로 이동
- 산의 종류로 acetic acid에 대한 PS-b-P2VP (57K-b-57K)의 파장도 변화에 따른 색변화 관찰 실시

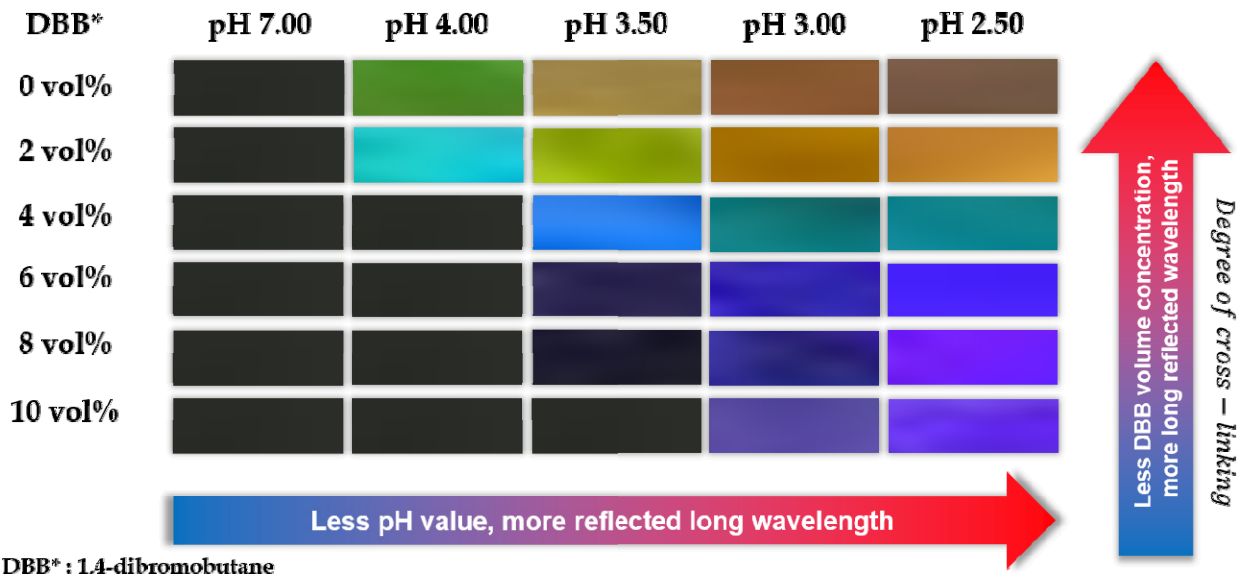


그림 2090. PS-b-P2VP (57K-b-57K)의 가교제 첨가에 따른 acetic acid에 의한 pH 변화에 따른 색변화 관찰

- 가교 결합에 의해 광결정은 물의 흡수에 의한 팽윤현상이 억제되며, 같은 pH 및 산의 종류에 대해 상대적으로 두께가 적게 증가하여 보다 단파장의 빛이 반사됨
- 가교도는 가교제의 농도를 통해 조절하였으며, 가교제의 농도가 높으면 높을수록 가교도가 높아져, 반사되는 빛의 파장이 보다 단파장으로 나타남

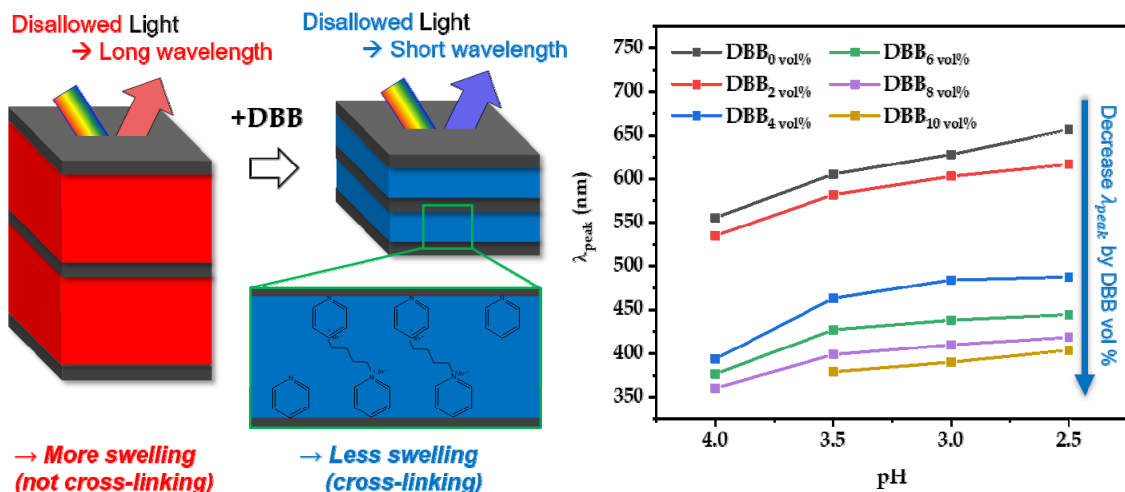
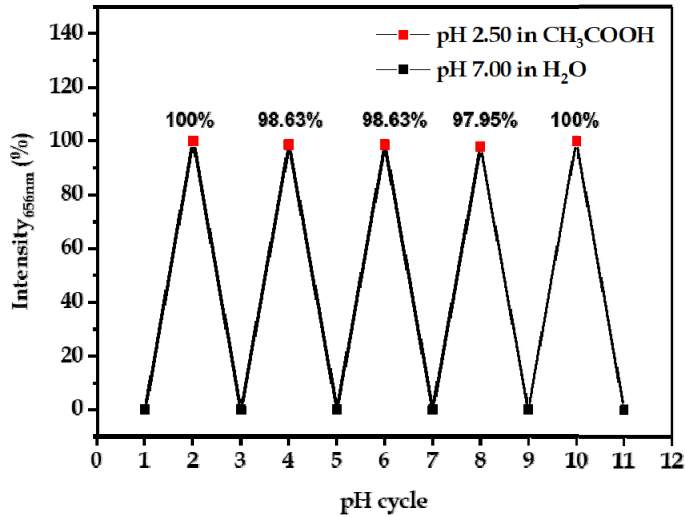


그림 2091. 가교제 첨가 농도별 최대 반사파장 변화 곡선

- 가교제인 DBB에 의해 피리딘의 두 질소원자를 결합시킴으로써, 팽윤현상을 억제하게 되며, 이 때, 각각의 경우에 따른 최대 반사 파장은 가교제의 농도에 비례하여 이와 같이 감소하게 됨
- Block copolymer 광결정 구조체가 산에 의한 팽윤의 가역성을 확인하기 위해 pH

6.80의 탈이온수와 pH 2.50의 acetic acid 수용액에 대해 교차 하며 팽윤 및 수축 과정을 5차례 반복하였음



pH 2.50 Acetic acid	λ_{peak} (nm)	Reflectivity
pH cycle 5	657	14.6
pH cycle 4	656	14.3
pH cycle 3	656	14.4
pH cycle 2	658	14.4
pH cycle 1	656	14.6
Average	656.6	14.5

그림 2092. 광결정 구조체의 pH 변화에 의한 가역성 분석 결과

- 우측의 표는 pH 2.50인 아세트산 수용액에 반복 노출 되었을 때 따른 최대 반사 파장과 반사도를 나타낸 것으로 모두 평균에 크게 벗어나지 않는 값을 가짐
- 이 때, 첫 번째의 반사도 크기를 100%라 할 때, 다른 반사도의 크기를 상대적으로 나타낸 것으로, 처음 팽창 대비 평균 99%의 재현성을 가짐
- 즉, pH 및 산의 종류 감지에 대해 가역성을 가지고 있음
- pH와 산의 종류에 대한 block copolymer 광결정체가 감지하는 속도를 분석 실시

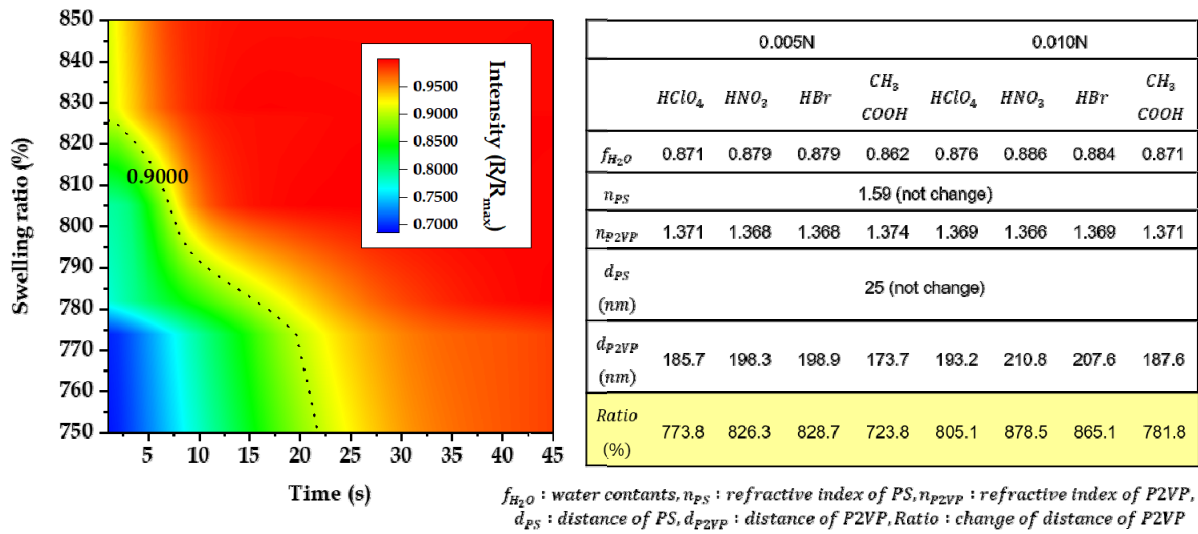


그림 2093. 산종류 및 pH에 대한 block copolymer 광결정체의 반응 속도

- 반응속도는 두 가지 농도에 각각 네 종류의 산수용액을 통해 측정하였으며, 각각의 산수용액에 대해 UV-VIS 실험결과를 토대로 트랜스퍼 매트릭스 모델을 이용하여 각각의 값을 계산한 값임
- 색지도에서 푸른색에서 붉은색으로 갈수록 최종 반사도에 도달한 것으로 이 때, P2VP의 두께 팽창율이 크면 클수록 더 빨리 최종 반사도에 도달하게 됨
- 이는 속도식을 통해 설명되어지는데, 반응속도는 동역학 요소와 열역학 요소의 곱에 비례
- 여기서 동역학 요소는 속도 상수에 해당하는데, 속도 상수는 아레니우스 식에 의해 온도의 함수로 남
- 반응속도 측정에 있어서 온도는 일정하게 유지하였으므로, 속도 상수도 일정하게 유지됨
- 여기서 변하는 것은 열역학 요소인데, 이 열역학 요소는 깁스 자유 에너지의 변화량에 해당함
- 깁스 자유 에너지의 변화량은 엔탈피의 변화량에 비례하며, 여기서 엔탈피의 변화는 수화에 의한 엔탈피 변화가 있음
- 이 때, 물을 많이 흡수할수록, 즉 팽창율이 크면 클수록, 더 많은 수화 엔탈피가 방출하게 되어, 깁스 자유 에너지의 변화량은 증가하게 됨
- 결과적으로 팽창율이 크면 클수록 속도를 빨라지며, 빠른 시간 내에 최대 반사도에 도달할 수 있게 됨

- PDA를 이용하여 Humidity Sensor 개발
 - PDA(Polydiacetylene)를 이용하여 humidity 센서 개발 실시

- Diacetylene은 탄소 사이에 2개의 3중 결합을 가진 구조로 250 nm의 UV 파장에 의해 자기조립 가능한 물질임
 - 자기조립에 의해 중합 반응이 일어나면 PDA 구조를 갖게 되며, 말단에 carboxyl group을 가진 diacetylene에 금속이온으로 수소 등을 치환 가능
 - 금속이온이 존재하는 PDA의 경우 물을 접촉하게 되면, 금속염이 해리되어 PDA의 주사슬이 뒤틀리게 되어, 통과하는 빛의 파장을 일부 방해하게 됨
 - 금속 이온의 종류에 따른 습도와 관계를 알아보기 위하여 PDA 합성 및 습도 평가 실시
- 재료
 - 10, 12-pentacosadiynoic acid(PCDA)
 - THF (tetrahydrofuran)
 - LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂
- 1가 양이온 PDA 합성 및 PET 필름 위 코팅
 - 10,12-Pentacosadiynoic acid (PCDA)를 tetra hydrofuran (THF)에 녹임
 - 위 용액을 0.45'Km 크기의 syringe filter로 거름
 - 5M의 알칼리 금속 수산화염을 0.535mL/1g PCDA 를 넣음
 - 상온에서 2시간 동안 교반시킴
 - 위 용액을 PET 위에 코팅을 한 후, 254nm의 빛을 5초간 조사하여 중합을 실시
- 2가 양이온 PDA 합성 및 PET 필름 위 코팅
 - 10,12-Pentacosadiynoic acid (PCDA)를 tetra hydrofuran (THF)에 녹임
 - 위 용액을 0.45'Km 크기의 syringe filter로 거름
 - 5M의 알칼리토 금속 수산화염을 0.268mL/1g PCDA 를 넣음
 - 90"덥에서 2시간 동안 교반시킴
 - 이 후, 5"덥에서 냉각시키며, 12시간 동안 둠
 - 위 용액을 PET 위에 코팅을 한 후, 254nm의 빛을 5초간 조사하여 중합을 실시

I. Monovalent Cation Polydiacetylene

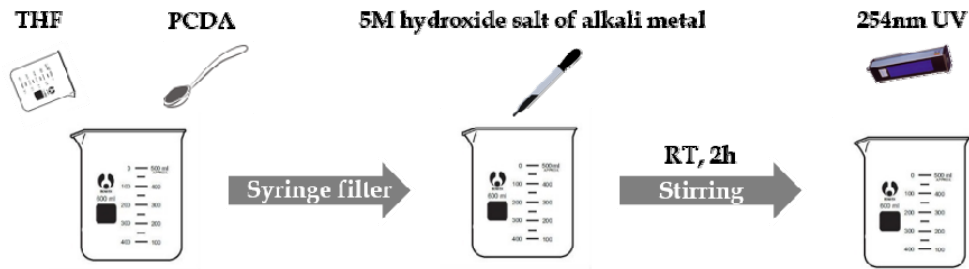


그림 2094. 1가 양이온 PDA 제조 공정

II. Divalent Cation Polydiacetylene

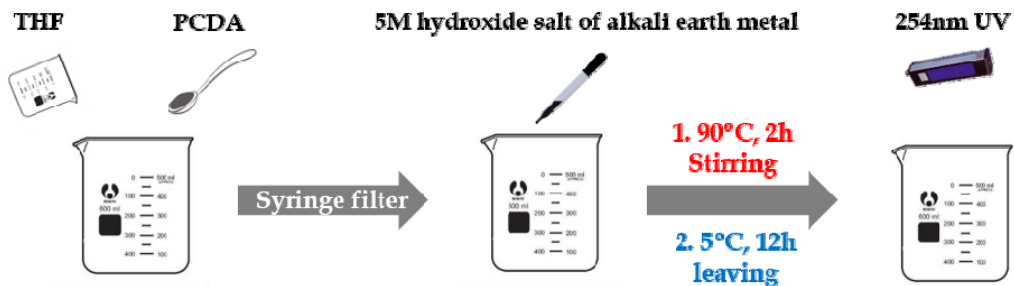
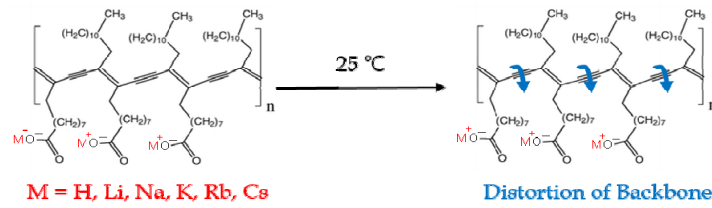


그림 2095. 2가 양이온 PDA 제조 공정

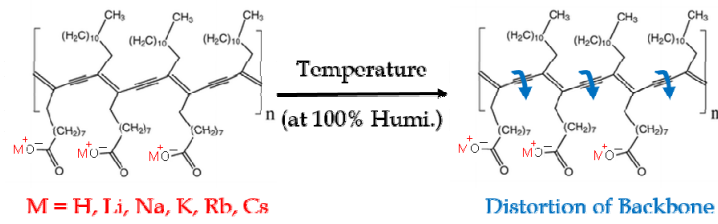
- 실험 및 결과
 - 알칼리금속 치환 PDA가 코팅된 PET 필름을 항온항습기에 넣고, 25 °C에서 상대 습도에 따른 색변화를 디지털 카메라 (auto mode)를 이용하여 색 변화 촬영



Humi. (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PCDA	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue
PCDA-Li	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue
PCDA-Na	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue
PCDA-K	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue
PCDA-Rb	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Red
PCDA-Cs	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Red	Dark Red

그림 2096. 알칼리금속 치환 종류와 25 °C에서 상대 습도에 따른 색변화 관찰

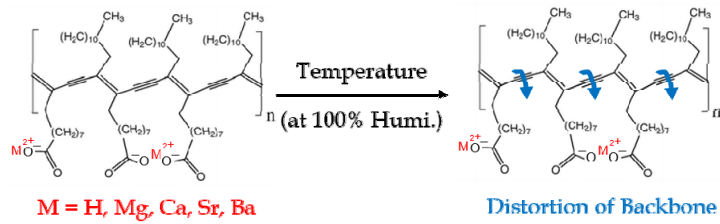
- 알칼리금속의 원소크기, 원자량이 작을 경우 색변화가 관찰 되지 않으며, 반대로 클 경우 높은 상대 습도에서 색변화가 일어남
- 이는 원소 크기 및 원자량이 작을 때 더 강한 결합력으로 인하여, 더 많은 해리 에너지가 필요하기 때문인 것으로 판단 됨
- 해리 에너지 영향을 알아보기 위하여 온도를 변화 시키며, 상대습도 100 %일 때 색변화 관찰



Temp. (°C)	25	35	45	55	65	75	85	95
PCDA	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Red	Red	Red
PCDA-Li	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Purple
PCDA-Na	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Purple	Dark Purple	Light Purple	Light Purple
PCDA-K	Dark Blue	Dark Blue	Dark Red	Dark Red	Dark Red	Dark Red	Dark Red	Dark Red
PCDA-Rb	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
PCDA-Cs	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red

그림 2097. 알칼리 금속 종류별 상대 습도 100%에서 온도에 따른 색변화 관찰

- 온도에 따른 알칼리 금속 치환 PDA의 색변화 관찰에서 치환되지 않은 PDA의 수소 이온 해리 에너지 보다 Li 이온의 해리 에너지가 더 큰 것을 알 수 있으며, 원소 크기 및 원자량 크기에 따라 색변화 온도가 경향을 보임을 알 수 있음
- K 이온으로 치환된 PDA는 단백질의 변성 온도인 35 °C에서 45 °C 범위에서 색변화 관찰 됨
- Rb 및 Cs 이온 치환 PDA는 100% 상대 습도에서 25 °C 이전에 색변화가 일어나 더 높은 온도에서 변화를 관찰할 수 없었음
- 이에 본 연구팀에서는 원자량과 원소크기가 크지만 1가 이온 보다 상대적으로 결합력이 큰 2가 이온이 도입된 알칼리 토금속을 이용하여 온도에 따른 색변화를 관찰하였다.



Temp. (°C)	25	35	45	55	65	75	85	95
PCDA								
PCDA-Mg								
PCDA-Ca								
PCDA-Sr								
PCDA-Ba								

그림 2098. 알칼리토금속으로 치환된 PDA의 온도에 따른 색변화 관찰

- 알칼리토금속으로 치환된 PDA의 온도에 따른 색변화 관찰 결과 해리 에너지가 증가할수록 색변화 온도가 높은 것으로 나타나는 경향을 보였음
- Sr 및 Ba 이온으로 치환된 PDA가 각각 75 °C와 65 °C에서 색변화가 관찰 되었으나, 색차가 크지 않아 indicator로 사용하기에는 다소 부족하다고 판단

▪ PVA(poly(vinyl alcohol))과 염료를 이용한 humidity indicator

- PDA를 이용한 humidity indicator 제조에 어려움을 인지하고, 염료를 이용한 humidity indicator 적용 시도
- 인쇄 가능한 조성물 개발을 위한 고분자 복합체 바탕의 인쇄 조성물 개발

• 재료

- MB (methylene blue)
- CV (crystal violet)
- propion aldehyde
- poly(vinyl alcohol)
- methanol, acetic acid, sulfuric acid, phosphoric acid

• MB를 이용한 인쇄 조성물 준비

- Poly(vinyl alcohol)을 1wt% 농도로 물에 용해
 - 위 수용액에 같은 질량의 phosphoric acid (85%)를 넣음
 - Methylene blue를 0.163g/1g PVA 넣음
- CV를 이용한 인쇄 조성물 준비
 - Poly(vinyl alcohol)을 1wt% 농도로 물에 용해
 - 위 수용액에 같은 질량의 phosphoric acid (85%)를 넣음
 - Crystal violet를 0.163g/1g PVA 넣음

I. Methylene Blue (MB) & II. Crystal Violet (CV)

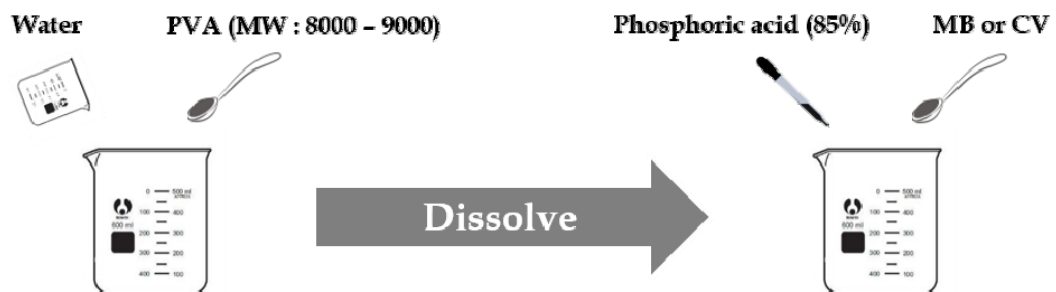


그림 2099. MB 및 CV를 이용한 인쇄 조성물 제조 공정

- CV를 이용하여 PVA 개질을 통한 인쇄 조성물 준비
 - Poly(vinyl alcohol)을 1wt% 농도로 물에 용해
 - Methanol (50vol%), acetic acid (10vol%), propion aldehyde (25wt%), sulfuric acid (1vol%) 수용액을 제조
 - 위 제조된 수용액을 2:3:2:1 비율로 PVA 수용액에 넣음
 - PVA 수용액을 40"덥에서 24시간 동안 둠
 - 위 수용액에 같은 질량의 phosphoric acid (85%)를 넣음
 - Crystal violet를 0.163g/1g PVA 넣음

III. Modified Crystal Violet (Modified CV)

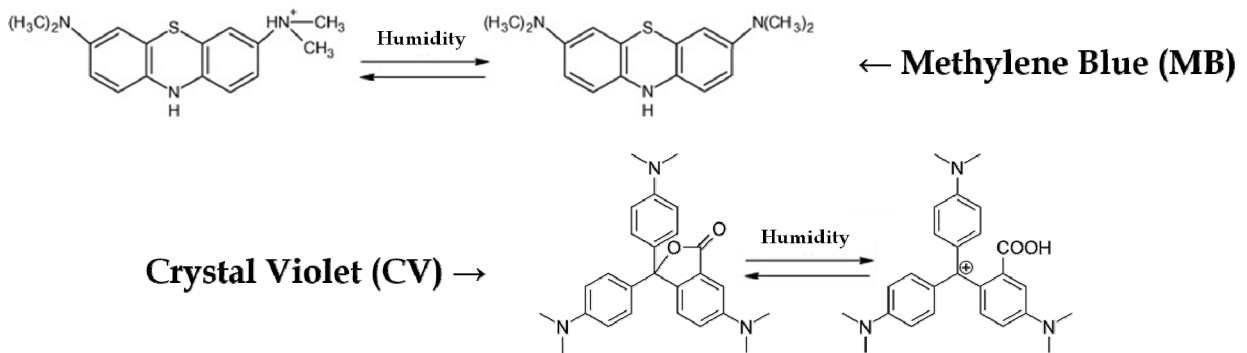


Mixture solution* = methanol (50vol%) : acetic acid (10vol%) : propion aldehyde (25wt%) : sulfuric acid (1vol%) = 2 : 3 : 2 : 1

그림 2100. PVA 개질을 통한 CV 인쇄 조성물 제조 공정

• 결과

- 표면에 urethane coating이 되어진 PET 15 μm 필름에 인쇄조성물을 doctor blade 방법으로 10 μm coating하고 100 $^{\circ}\text{C}$ 건조오븐에서 2분 건조
- 준비된 필름을 항온항습기에 넣고 25 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 상대습도에 따른 인쇄 조성물의 색변화 관찰



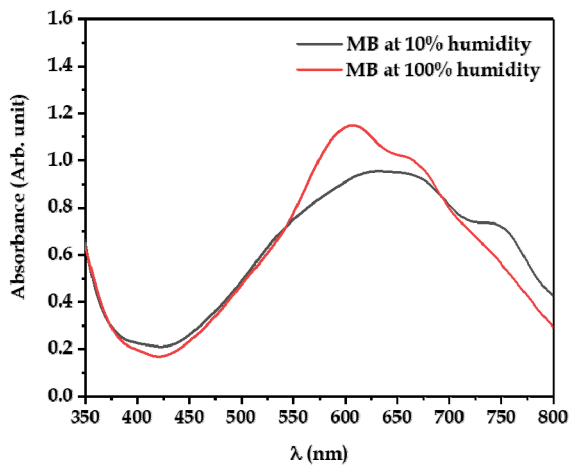
Humidity (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
MB	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
CV	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Blue
Modified CV	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Blue

그림 2101. MB와 CV 및 개질 PVA를 이용한 CV 인쇄 조성물 코팅 필름의 상대 습도에 따른 색변화 관찰 (온도 25 $^{\circ}\text{C}$)

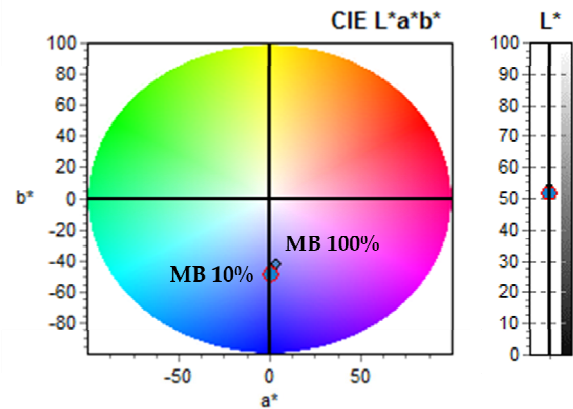
- MB와 CV를 이용한 인쇄조성물은 낮은 습도에서 색변화를 뚜렷하게 관찰하기 어

려움

- MB를 이용한 인쇄 조성물 필름은 푸른색이 짙어지는 효과를 보이거나 시각적으로 인지하기 어려움
- CV를 이용한 인쇄 조성물 필름은 녹색에서 색이 짙어지다 90 % 상대 습도에서 청록색으로, 100% 상대습도에서 푸른색을 나타냄
- 이는 습도에 대한 지시 감도가 낮아 시각적 인지에 부적합한 것으로 보임
- 개질 PVA를 이용한 CV 인쇄 조성물 필름은 상대습도 40%까지 색변화가 크게 나타나지 않으며, 50% 상대습도에서 밝은 황색을 나타냄
- 또한, 60% 이상의 상대습도에서 녹색으로 변하기 시작하여 90% 상대습도에서 완전한 녹색을 나타내고, 100% 상대습도에서 푸른색을 나타냄
- 이러한 결과는 PVA의 수분에 대한 흡수성으로 인하여 상대습도에 따른 PVA의 흡수량과 관계있는 것으로 판단됨
- 이를 확인하고 위해 UV-visible spectrometer와 색차계를 통한 분석 실시

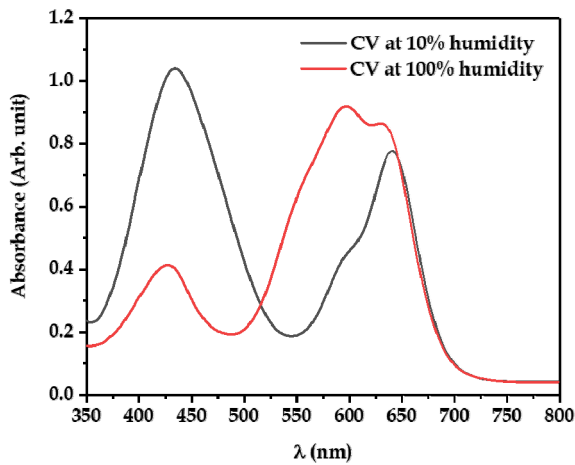


Methylene Blue (MB)

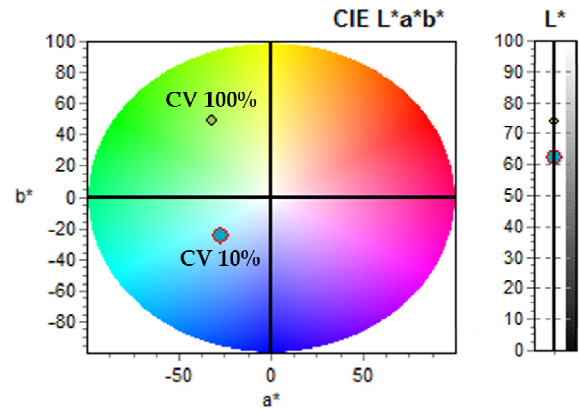


	L*	a*	b*	Color
MB 10%	52.9360	3.3987	-42.2893	
MB 100%	51.3598	0.5337	-48.6567	
Difference (10%→100%)	-1.5761	-2.8650	-6.3675	.

그림 2102. MB를 이용한 인쇄 조성물 필름의 상대습도 10% 및 100%에서 흡광도 및 색차계 분포

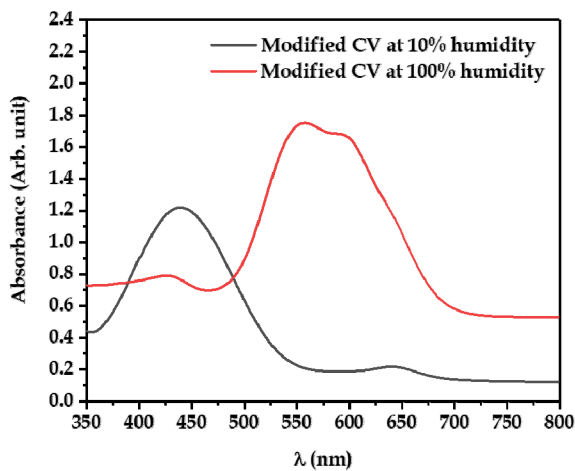


Crystal Violet (CV)

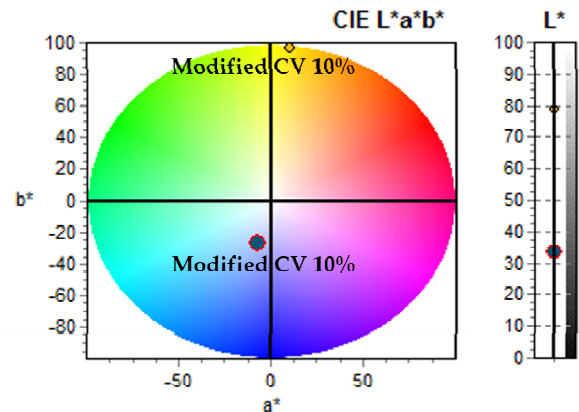


	L*	a*	b*	Color
CV 10%	74.017	-31.7737	49.6336	
CV 100%	62.0473	-27.2827	-24.8959	
Difference (10%→100%)	-11.9697	4.4911	-74.5295	.

그림 2103. CV를 이용한 인쇄 조성물 필름의 상대습도 10% 및 100%에서 흡광도 및 색차계 분포



Modified Crystal Violet (Modified CV)



	L*	a*	b*	Color
Modified CV 10%	78.9419	10.1211	96.6228	
Modified CV 100%	33.2662	-7.1696	-27.5599	
Difference (10%→100%)	-45.6757	-17.2907	-124.183	.

그림 2104. 개질 PVA에 적용된 CV를 이용한 인쇄 조성물 필름의 상대습도 10% 및 100%에서 흡광도 및 색차계 분포

- 개질 PVA를 적용한 CV가 상대습도 10%와 100%일 때 흡광도를 차이가 가장 크게 나타났고, 색차계 위치 차이도 가장 멀게 나타났음
- 이로써 개질 PVA를 적용한 CV 인쇄조성물이 넓은 범위의 humidity indicator로

적합한 것으로 판단

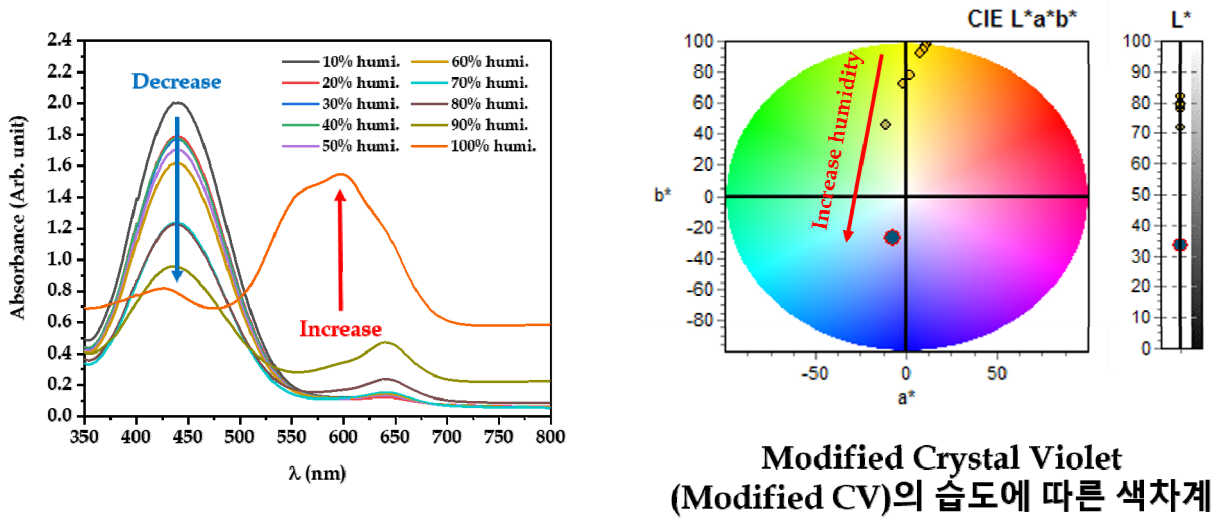


그림 2105. 개질 PVA를 적용한 CV 인쇄 조성물의 습도에 따른 흡광도 변화 및 색차계 변화

- 개질 PVA를 적용한 CV 인쇄 조성물의 습도 변화에 대한 흡광도 변화 곡선에서, 습도가 증가할수록 430 nm 파장의 푸른색은 감소하고, 640 nm의 주황색이 증가하는 것을 확인
- 이를 색차계 변화에서도 동일한 특성을 보이는 것을 확인

Modified Crystal Violet (Modified CV)의 습도에 따른 색차계 분석

Humidity (%)	L*	a*	b*	d*L	d*a	d*b	CIE dE*ab
10%	77.712	12.9696	102.3054	0	0	0	0
20%	78.9510	10.9969	97.261	1.2390	-1.9727	-5.0444	5.5563
30%	78.9691	10.247	96.6865	1.2571	-2.7226	-5.6189	6.3691
40%	78.9419	10.1211	96.6228	1.2299	-2.8485	-5.6826	6.4744
50%	79.4140	9.2904	94.7776	1.7020	-3.6792	-7.5278	8.5499
60%	79.8337	7.5383	92.0015	2.1217	-5.4313	-10.3039	11.8390
70%	81.9862	2.1002	78.0301	4.2742	-10.8694	-24.2753	26.9389
80%	79.1561	-1.5338	72.8334	1.4441	-14.5034	-29.4720	32.8791
90%	71.6791	-11.1015	45.3678	-6.0329	-24.0711	-56.9376	62.1104
100%	33.2662	-7.1696	-27.5599	-44.4458	-20.1392	-129.865	138.7300

그림 2106. 개질 PVA 적용 CV 인쇄 조성물의 습도에 따른 색차계 변화 $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ 좌표

- 개질 PVA가 적용된 CV 인쇄 조성물의 습도 변화에 대한 가역성 시험을 위하여 25 °C에서 항온항습기 내의 상대습도를 10% 와 100%로 5차례 변경하며 흡광도의 강도 변화를 표기해 보았음
- 5차례의 상대습도 변화에 대하여 가역성을 보임을 관찰하였음

Modified PVA with CV의 습도에 따른 가역성

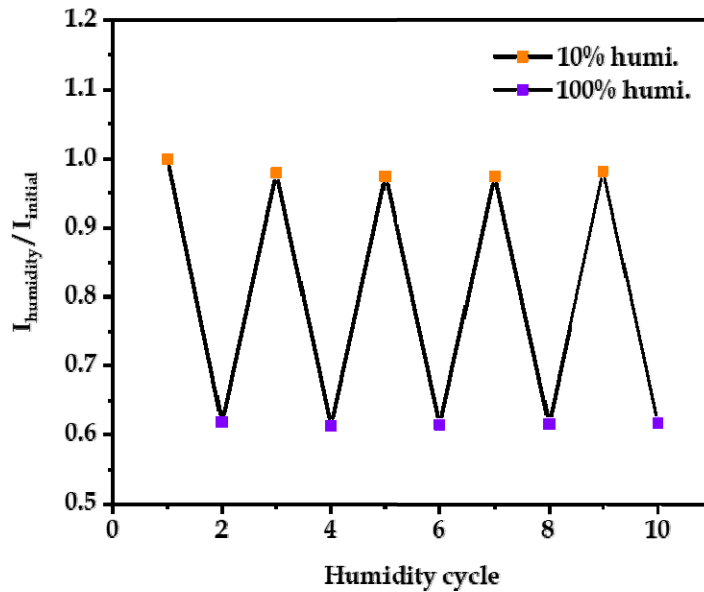


그림 2107. 개질 PVA 적용 CV의 가역성 시험

- 인디케이터의 식품포장 적용 시 식품으로의 이행(migration) 및 이행 거동 분석
 - 개발된 인디케이터의 실제 식품의 기구 용기 포장으로 적용하기 위한 안전성 검토

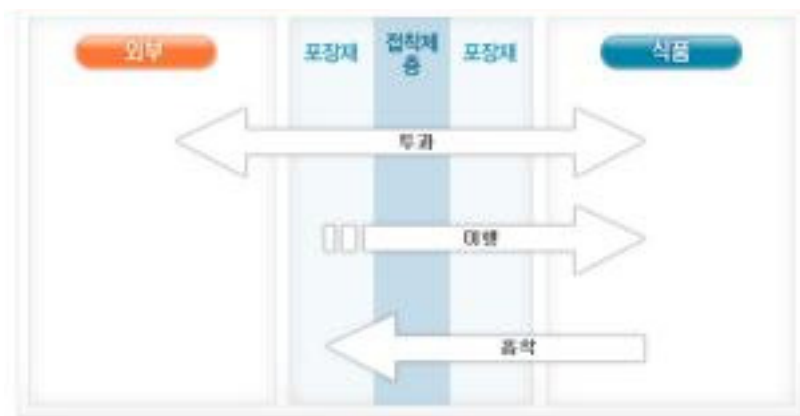


그림 2108 식품포장재와 식품의 상호작용

- 주로 식품포장재의 안전성 평가는 용출실험을 통해 포장재에서 식품으로의 이행량을 평가함 (개별 물질의 이행량 평가는 특정 이행, 포장재로부터 용출되는 물질의

총량 측정을 위한 증발잔류물 평가 진행)

- 특히, 표시물질로 사용되는 색소안정성을 위한 이행량 평가 및 저장 시간에 따른 표시물질 이행 거동 분석, 저장안정성 검토 (HPLC 또는 GC 이용)
- 가혹한 조건 하에서도 안전성 평가 검토



그림 2109 High performance liquid chromatography

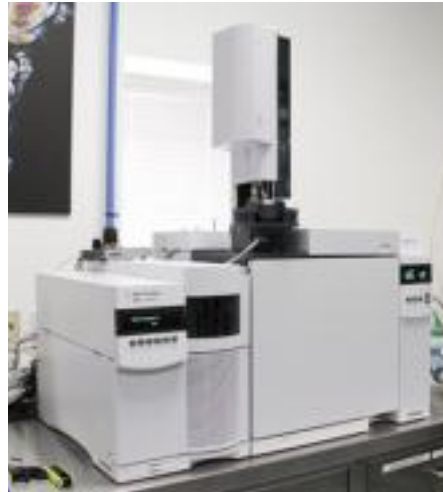
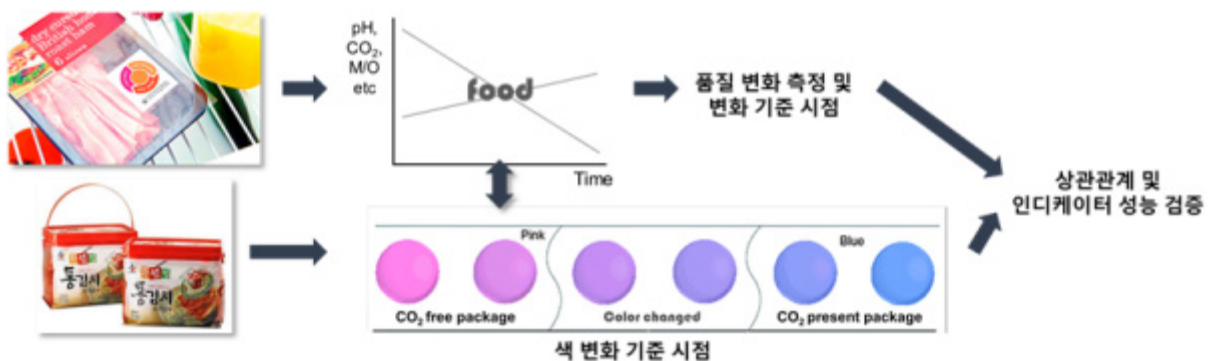


그림 2110 Gas chromatography

- 표시물질 외, 포장재질속에 잔류하며 유해물질로 평가되는 물질 (단량체 저분자량 폴리머, 첨가제, 중금속, 용제 중)의 이행량 평가 (공인인증기관 의뢰)
- 실제 식품 포장 적용 시 인디케이터와 식품 저장성과의 상관관계 검토 (제 1협동연계)
 - 개발된 인디케이터의 실제 식품 포장 및 저장 기간에 따른 식품 품질 변화 확인
 - 식품의 품질 변화 지표 성분 (pH, CO₂, 총 미생물 수 및 젖산균 수 등)과 인디케이터 표시물질 변화 사이의 상관관계 검토 (인디케이터 변화시점 및 식품 품질과 연계)



- 식품 품질 평가의 기준이 되는 인디케이터 시점(transition appearance time) 및 유

식품 품질 변화와의 상관관계 검증

- 위탁연구기관[고려대학교]

■ CO₂ 인디케이터의 식품 적용

■ 김치 품질 특성 변화

- 김치는 저장 기간 중 숙성하면서 CO₂를 내며, 김치 숙성 중 젖산 발효에 의한 산함량의 증가는 김치의 숙성 중 가장 큰 성분 변화이므로, 산도나 pH의 측정은 김치의 숙성 정도를 알 수 있는 지표로 사용됨.
- 직접 제조한 김치를 PET/Al/PE 포장재(13 cm × 20 cm)에 30 g 씩 포장하여 heat sealer로 밀봉한 후, 25°C 인큐베이터에 보관하여 하루 경과 시 마다 변화되는 김치 특성들을 확인함.

■ 실험 결과

- ① pH 및 TA : 저장된 김치를 blender를 이용하여 곱게 간 후, whirl-pak에 넣어 whirl-pak 내 필터로 여과 된 김치 액(juice)만을 채취한 후, 채취된 액의 pH와 TA를 측정함. TA는 다음과 같은 식에 따라 계산함.

$$TA (\%) = \frac{0.1 N NaOH (1.014) \times \text{dilution factor} (10) \times 0.009}{\text{sample (mL)}} \times 100$$

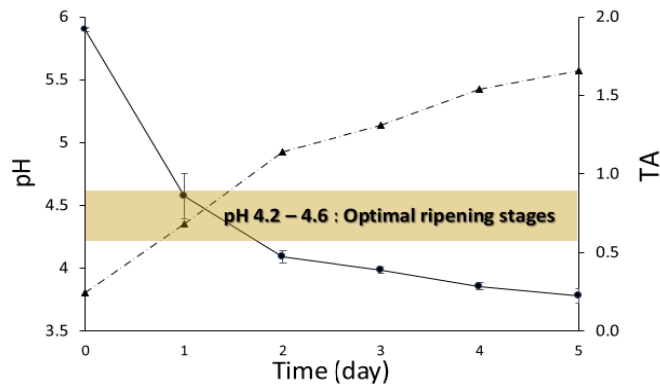


그림 2113. 저장 기간 경과에 따른 김치의 pH 및 TA 변화

- 총 5 일 동안 25°C에서 저장된 김치의 품질 특성 변화를 하루 간격으로 측정함.
- 1일 경과 후, 김치의 최적 발효기라 알려진 pH (4.2-4.6)에 도달한 것을 확인하였으며, 이후 pH는 감소, TA는 증가하는 것을 확인함
- 이는 저장 기간 중 김치 젖산균의 증식하면서 생성하는 lactic acid(젖산)에 의한 것으로 사료됨.

㉠ 젖산균 생육 변화

- 김치 30 g 중 3 g 을 채취하고, 이를 27 mL 펩톤수에 희석하여 whirl-pak에 담아 stomacher를 이용하여 균질화 함. 균질액은 적정배수로 희석하여 MRS 배지에 도말한 후, 발현된 콜로니를 계수하여 김치의 대표균인 젖산균의 생육을 확인함.

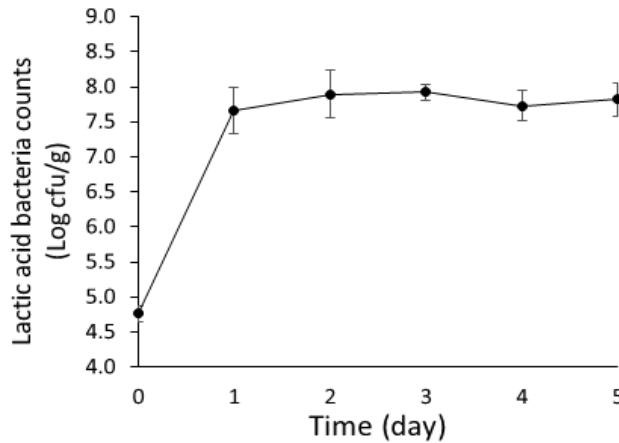


그림 2114. 저장 시간 경과에 따른 젖산균 수의 변화

- 총 5일의 관찰 기간 동안 김치 내 젖산균의 수는, 초기에는 급격히 성장하였으나, 1일 이후 총 젖산균 수는 증가 추이가 확인되지 않음.

㉡ CO₂ 변화

- Gas analyzer를 이용하여 포장재(PET/Al/PE) 내 headspace의 CO₂의 비율을 측정하여 확인함.

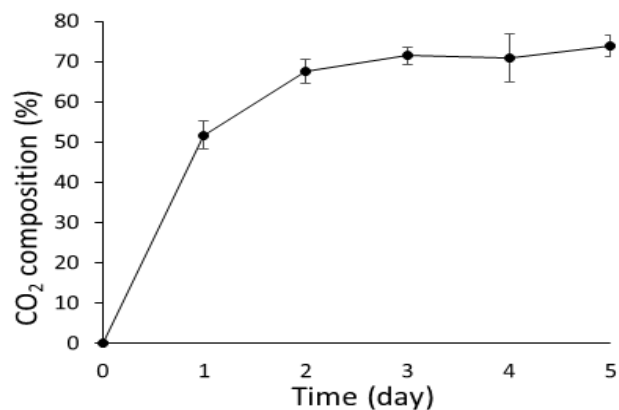


그림 2115. 저장 기간 경과에 따른 CO₂ 함량 변화

- CO₂ 구성 비율 역시 젖산균 증식에 따라 급격히 증가하였으나, 이는 총 젖산균의 수가 더 이상 변화하지 않는 1일 이후 함량 변화가 점차 줄어들기 시작함.

■ 결론

- ▶ 따라서, 김치 인디케이터를 25°C 상온에 적용할 경우 김치의 최적 발효기라 알려진 1일에서의 김치 숙성을 감지할 필요 있음.

■ 제작된 CO₂ 인디케이터의 김치포장 제품에의 적용(가속화 실험)

- 인디케이터가 적용된 포장재를 이용함(레이저 처리균 or 비처리균, BTB or CR dye, 가스 흡수제 유/무)
- 500 g 김치를 500 ml 포장재에 정량 담고, 포장재 상단부를 heat sealer를 통해 밀봉 처리하여 가속화 실험 (20 °C, 3일;0,12,24,36,60,72 h)을 진행함.
- 김치의 특성 평가 (pH, TA, CO₂ 함량 변화) 및 포장재 표면의 인디케이터 시료의 색 변화 확인

■ 실험 결과

㉠ pH 및 TA 변화

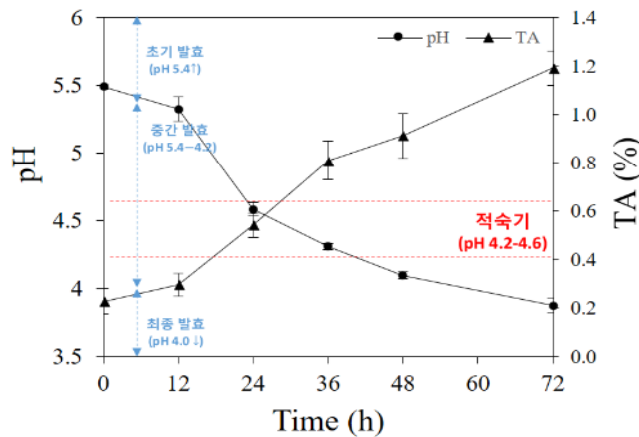


그림 2116. 저장 기간 경과에 따른 김치 pH 및 TA 변화

- 일반적으로 적숙기의 pH 4.2-4.6 , 과숙기는 pH 4.0 이며, 적정 산도는 0.6-0.8% 임.
- pH와 TA를 종합하여 고려하였을 때, 24-36시간 사이가 김치의 적숙기에 해당되며 60시간 이후부터는 과숙기라 할 수 있음.

㉡ CO₂ concentration

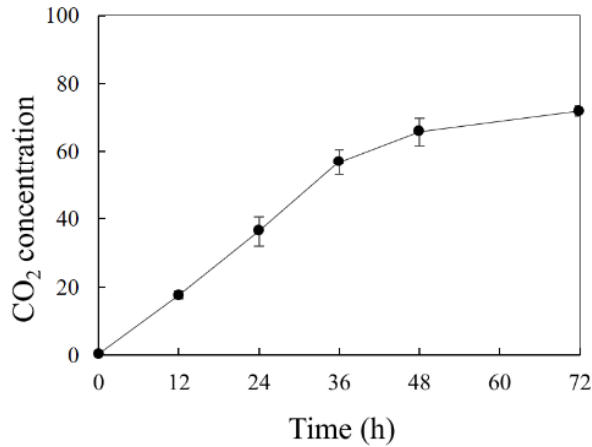


그림 2117. 저장 기간 경과에 따른 CO₂ 함량 변

- 저장 시간 경과에 따라 점차 증가하는 추이를 나타냄.
- 김치 파우치 내 CO₂ 함량 변화는 인디케이터 색을 변화시키는 직접적 요인임.

㉔ 포장재 인디케이터의 색 변화

저장시간 포장재	0-12	24	36	48	72
BTB 인디케이터 포장재 (레이저가공 O)	색 변화 는 거의 관찰되 지 않음				
		24시간 경과 후 부터 점차 파랑 → 노란색으로 색 변화	인디케이터의 배춧잎에서 노란색으로의 경향성이 뚜 렷해짐	인디케이터의 글씨 부분에 도 노란색으 로 변화하는 경향성.	과숙기에 접 어들며 노란 색이 차지하 는 부분이 많 아짐.
CR 인디케이터 포장재 (레이저가공 O)	색 변화 는 거의 관찰되 지 않음				
		김치 발효에 따 라 인디케이터 의 색이 붉은 → 노란색으로 변화	인디케이터 부분의 노란 색으로의 변 화가 뚜렷해 짐.	노란색으로의 경향성 관찰되 나 48 h, 72 h 간의 차이는 뚜렷하지 않음.	

■ 결론

- ▶ 김치 포장 내 가스 흡수제를 동봉한 경우, 생성되는 CO₂ 를 가스흡수제가 대부분 흡수하기에 가스 함량 변화가 크지 않았음. 따라서 레이저 가공 처리된 인디케이터 포장재와 비교하여 색 변화 속도가 느릴 뿐 아니라 색 변화가 뚜렷하지 않았음.
- ▶ 따라서, 김치 포장재 내 가스흡수제를 같이 동봉하는 경우 적은 양의 CO₂ 가스에 인디케이터가 반응하기 위해 민감도 개선이 필요하다고 사료됨.
- ▶ 김치 시료가 숙성함에 따라 생성되는 CO₂ 함량을 민감하게 검출하기 위해서는 레이저 처리가 필요하다고 사료됨.
- ▶ 또한, 천공이 있는 포장재를 사용할 경우 인디케이터 마크 부분의 필름이 들뜨는 현상이 있기에 이를 보완해야 할 필요가 있음.

■ 개발된 CO₂ 인디케이터의 김치 포장 적용 실험(저온 저장 실험)

- 인디케이터 제작 시 사용된 지시약의 종류, 천공 개수에 따른 인디케이터의 색상 및 식품 특성 변화를 확인함.
 - 10℃ 저장 온도에서 약 2주에 동안 저장 시간 경과 별(0, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15일) 인디케이터의 색 변화 및 김치 시료의 CO₂ 변화, pH 및 TA를 관찰.
 - BTB 또는 CR 인디케이터가 인쇄되어 있는 PET/AL/PE 김치 포장재에 적용.
 - 500 g 의 김치를 500 ml 용량의 김치 포장재에 각각 개별 포장한 후, heat sealer 를 이용하여 김치 포장재의 상단 부분을 밀봉함.
 - 포장재는 다음 표와 같이 인디케이터의 종류별(BTB or CR), 천공의 개수별 (0,5,7,10) 총 8가지 샘플로 구성됨.

표 1. 김치 포장재의 잉크 종류별, 천공 개수별 종류

김치 포장재	잉크 종류	레이저 가공 줄 수	비고
	BTB or CR 10	10	BTB = 4 ea CR = 4 ea
	BTB or CR 7	7	
	BTB or CR 5	5	
	BTB or CR	0 (레이저 가공 X)	

■ 실험 결과

㉠ CO₂ 비율 변화

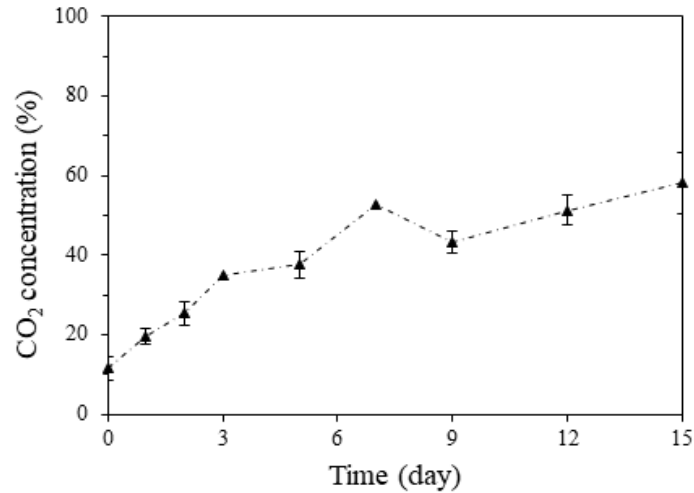


그림 2120. 저장 기간에 따른 포장재 내 CO₂ 함량 변화

- 저장 기간이 길어질수록 포장재 내 headspace의 CO₂ 함량이 높아지는 경향을 확인할 수 있음.
- 즉, 0일차에는 약 0.27%였던 CO₂ 농도가 11.55%, 19.53%, 25.37%, 37.61%, 43%로 증가하였으며 인디케이터는 증가된 CO₂ 함량을 감지하여 그 색이 변하는 것임.

㉡ pH 및 TA

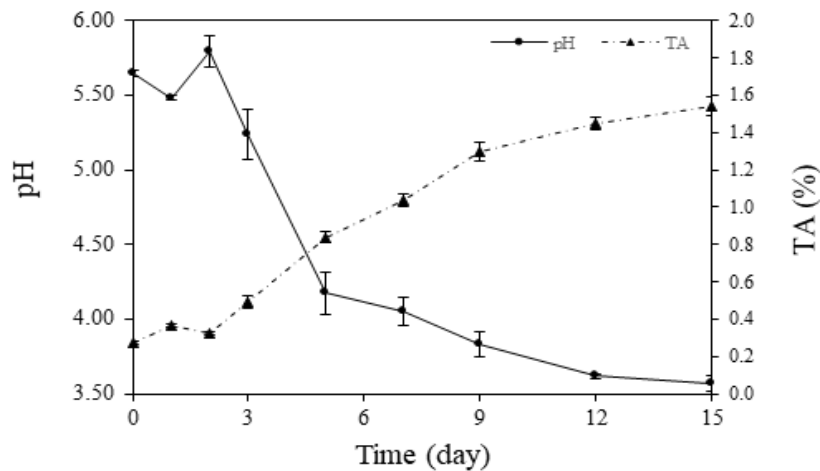


그림 2121. 저장 기간 경과에 따른 pH 및 TA 변화

- 시간 경과에 따라 pH 는 증가하며 TA는 감소하는 경향을 확인할 수 있음.
- 김치의 최적 숙성기는 4.2-4.6이라고 알려져 있으며 이번 실험의 경우 10℃ 저장 조건에서 6일 경과 후 최적 숙성기에 도달하는 것을 확인하였음.
- 또한 10℃ 저장 온도 노출에 따라 pH는 9일 이후 4.0 이하로 낮아졌으며 12일부터

는 김치의 pH가 3.6정도로 과숙기에 도달함.







㉔ 인디케이터 색 변화

• BTB

① 레이저 가공 처리 X




저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
		-	-
	레이저 처리가 된 부분을 제외하고는 색 변화 없음.	*12일 차에 인큐베이터 온도 이상으로 온도가 높아짐(23°C)가 됨에 따라 색이 변하였음.	*12일 차에 인큐베이터 온도 이상으로 온도가 높아짐(23°C)가 됨에 따라 색이 변하였음

② 레이저 가공 5줄 처리군.

저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음

③ 레이저 가공 7줄 처리군.

저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	배추 잎 중 일부가 노란색으로 변하는 것을 확인함. (단, 3개의 시료중 하나만 색이 변함.)	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)

			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	12일부터 인큐베이터 온도가 23°C가 됨에 따라 색이 변하였음.	-

④ 레이저 가공 10줄 처리군.

저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	12일부터 인큐베이터 온도가 23°C가 됨에 따라 색이 변하였음.	12일부터 인큐베이터 온도가 23°C가 됨에 따라 색이 변하였음.










• CR 인디케이터

① 레이저 가공 처리 X









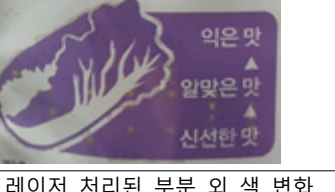
저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)

			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음





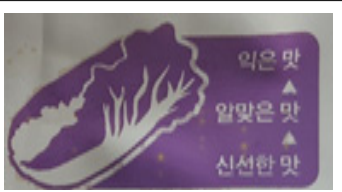



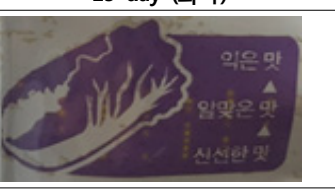
② 레이저 가공 5줄

저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음

③ 레이저 가공 7줄

저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음

④ 레이저 가공 10줄

저장기간	0 day	1 day	2 day
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	3 day	5 day (최적 숙성기)	7 day (과숙 전 시기)
			
	색 변화 없음	색 변화 없음	색 변화 없음
저장기간	9 day (과숙)	12 day (과숙)	15 day (과숙)
			
	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음	레이저 처리된 부분 외 색 변화 없음

10℃ 저장 온도에서 5일차까지는 배춧잎이나 인디케이터 전반적으로는 뚜렷한 색 변화가 관찰되지 않음. 대신, 천공이 뚫려있는 부분에 한하여 천공이 뚫려있는 부분만 국소적으로 색이 변한 것을 확인할 수 있었음.

- 온도 이상으로 인한 인디케이터의 색 변화를 확인하였으나 포장재 내 CO₂ 함량은 동일 차 10℃ 저장된 김치포장재 내 CO₂ 함량과 크게 차이가 없음.

■ 결론

- ▶ 10℃에서 저장된 김치의 CO₂ 함량 변화는 25℃ 저장된 김치에 비해 증가속도는 현저히 느리나 최종 CO₂ 함량은 55~65% 내외로 유사함.

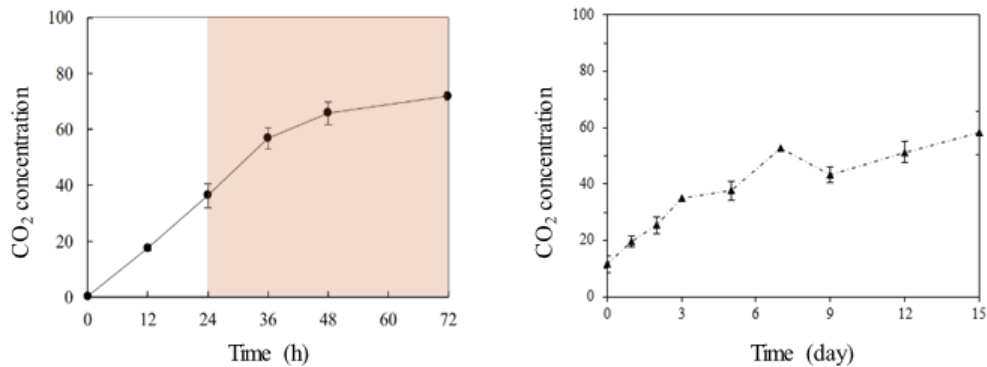


그림 2192. 10℃에서 저장된 김치의 CO₂ 함량 변화

- ▶ 하지만, 동일한 CO₂ 함량에 대해 노출된 인디케이터의 색 변화는 25℃ 저장 시에는 뚜렷한 색 변화(24시간 이후부터)를 확인할 수 있었으며 10℃에서는 색 변화가 거의 일어나지 않았음.
- ▶ 상온 저장 조건(20 ℃) 하에서는 뚜렷한 인디케이터의 색 변화를 확인하였으나 저온 저장 조건 (10 ℃)에서는 레이저 처리 유무, 레이저 가공 횟수에 관계없이 가시적인 색 변화를 확인할 수 없었음.
- ▶ 특히, 유사한 CO₂ 함량(60%)이 관찰된 시점 (20 ℃(48h), 10 ℃(15day))에서 20 ℃ 노출된 인디케이터의 경우 이산화탄소에 의해 색이 전반적으로 변화한 반면, 10 ℃ 노출된 경우 동량의 CO₂ 에도 불구하고 인디케이터 색이 거의 변하지 않음. 이를 통해, 개발된 인디케이터가 노출된 온도에 따라 민감도가 변화하는 것으로 사료됨.
- ▶ 이론상 기체는 온도가 높을수록 확산 속도가 높기 때문에 상온 노출된 인디케이터의 경우 포장재 내부에 존재하는 기체의 운동속도가 빨라져 저온 노출된 경우보다 더 많은 함량의 기체가 투과되었을 것이며 이에 따라 인디케이터의 색이 변한 것으로 사료됨.
- ▶ 하지만, 온도 조건에 관계없이 발생하는 이산화탄소 함량에 대해 색 변화 가능한

인디케이터 개발을 위해 김치 포장재의 필름 조성, 두께 등의 조절을 통해 민감도 개선이 필요함.

- ▶ 또한, 상용화 가능성을 높이기 위해 본 연구에서 개발된 인디케이터의 색 변화를 가시적으로 뚜렷하게 구분 가능하도록 할 필요가 있음.

■ 개발된 인디케이터 포장재의 표시물질 이행 거동 분석(저장 안전성 평가)

- 각각의 BTB 인쇄 및 CR 인쇄된 김치포장재 (PET/Al/PE)를 '식품용 기구 및 용기 포장 공전'에 따라 납(Pb), 과망간산칼륨 소비량, 총용출량 4% 초산, 1-헥센 4% 초산, 1옥텐 4% 초산에 대한 용출 시험 결과는 다음과 같음.
- 공인시험성적서 발급을 위해 한국건설생활환경시험연구원(KCL)에 의뢰.



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-139216
2. 의뢰자
 - 업체명 : 고려대학교산학협력단
 - 주소 : 서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가, 고려대학교) 생명과학대학서관 210호
3. 시험기간 : 2017년 12월 15일 ~ 2017년 12월 27일
4. 시험성적서의 용도 : 거래처 제출
5. 시료명 : BTB 인쇄 김치포장재(PET/AL/PE)
6. 시험방법
 - (1) 식품용 가구 및 용기포장 공전
7. 시험결과
 - 1) BTB 인쇄 김치포장재(PET/AL/PE)

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
중금속 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
중금속 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
중금속 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	6	-
중금속 1-헥센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	-
중금속 1-옥탄 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	-

▶ 재질 : Polyethylene

확인	작성자명 원경철	기술책임자명 남궁연
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.		

2017년 12월 27일

한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 위생안전센터 ☎ (02)2102-2575

총 2페이지 중 1페이지

항시QP-20-01-05(5)



그림 2193. BTB 인디케이터 포장재 안전성 평가



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-139217
2. 의뢰자
 - 업체명 : 고려대학교산학협력단
 - 주소 : 서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가, 고려대학교) 생명과학대학서관 210호
3. 시험기간 : 2017년 12월 15일 ~ 2017년 12월 27일
4. 시험성적서의 용도 : 거래처 제출
5. 시료명 : CR 인쇄 김치포장재(PET/AL/PE)
6. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전
7. 시험결과
 - 1) CR 인쇄 김치포장재(PET/AL/PE)

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
중금속 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
중금속 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
중금속 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	5	-
중금속 1-헥산 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	-
중금속 1-옥탄 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	-

확인	작성자명	원장명		기술책임자명	남궁연	
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 무단 이외의 사용을 금합니다.						

2017년 12월 27일

한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 위생안전센터 ☎ (02)2102-2575

총 2페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(5)

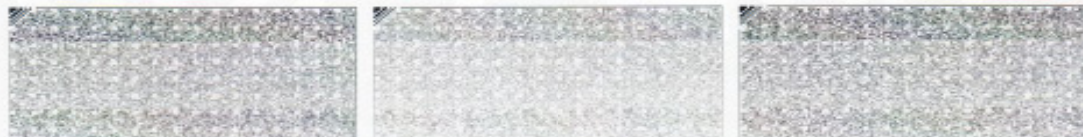


그림 2194. CR 인디케이터 포장재 안전성 평가

- 두 포장재 모두 5가지 시험 항목에서 불검출 혹은 기준치 이하의 검출량을 보임.

■ 습도 인디케이터의 식품 적용

■ 습도 인디케이터 적용 대상 식품 선정 1 차

- 선정 시료 : 밀가루
- 밀가루의 수분활성도(A_w :0.6)는 곰팡이가 생육할 수 있는 수분활성도(A_w : 0.70-0.95) 환경보다 낮음. 다만 주변 상대습도가 높아짐에 따라 밀가루 내 곰팡이의 생육이 활성화 될 수 있고, 상대습도에 의한 밀가루의 곰팡이 생육 특성을 분석함.
- 여러 상대습도 조건을 포화염용액을 제조하여 조성하고, 상대습도별 식품의 특성 변화를 관찰.

■ 실험 결과

표 2. 사용된 포화염용액의 실제 측정된 수분활성도

	1	2	3
2 day	LiCl	NaBr	KCl
M.C	12.30	13.72	16.97
A_w	0.358	0.563	0.653

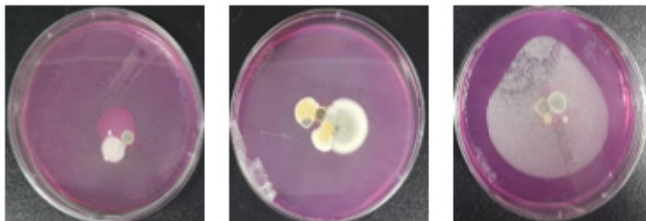


그림 2196. 상대습도별(35.8%, 56.3%, 65.3%) 곰팡이 생육 사진

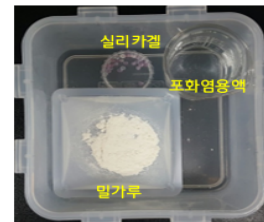


그림 2197. 초기 시료 보관상태

- 밀가루의 경우 밀가루 내 존재하였던 곰팡이 포자에 의해 상대습도에 관계없이 저장 후, 그림 12와 같이 곰팡이의 생육을 확인할 수 있었음.

■ 결론

- ▶ 이를 3주 이상 보관하였을 경우 밀가루 내 곰팡이 오염을 육안으로 확인할 수 있었으나 습도인디케이터의 민감도를 고려할 경우 장기간 저장 시 오염이 육안으로 확인되는 밀가루는 적용 식품으로 적합하지 않은 것으로 사료됨.

■ 습도 인디케이터 적용 가능 식품군 선정 2차

- 상온(25℃)에서 두 조건의 상대 습도(43%, 86%) 하에 7일 간 관찰하며 각 시료의 색 변화, 물성 변화를 측정함.
- 1.33 L 용량의 밀폐용기에 포화염용액으로 상대습도를 조절하여 각 시료(밀가루, 김, 오메가 3, 위장약, 발포비타민)를 보관함.
- Potassium carbonate (43%), potassium chloride (86%)를 이용하여 포화염용액을 만들고 이를 이용하여 밀폐 용기의 상대습도를 조절함.

■ 실험 결과



그림 2198. 상대습도에 노출되기 전 초기 시료 (0d)



그림 2199. 43%의 상대습도에 노출 후 시료 (7d)



그림 2200. 86%의 상대습도에 노출 후 시료 (7d)

- 색 변화는 육안으로 관찰 후, 색차계를 이용하여 각각의 L*, a*, b* 값의 변화를 확인함.

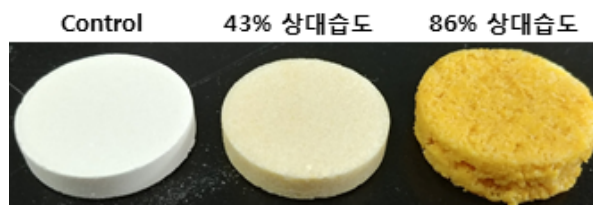


그림 2201. 각 상대습도에 노출된 멀티비타민

Control

L*	a*	b*
95.43	0.71	10.73
95.43	0.67	10.81
95.43	0.71	10.80

43% 상대습도에 노출된 시료

L*	a*	b*
86.0	1.23	28.8
86.1	1.17	28.38
86.06	1.22	28.46

86% 상대습도에 노출된 시료

L*	a*	b*
67.54	9.17	54.24
76.77	1.87	56.70
77.33	1.69	57.14

- a*값이 클수록 빨강, b*값이 클수록 노란색이 짙음을 의미.
- 본 적용 실험에서는 높은 습도에 노출될 경우 밝기가 감소하며 b* 값이 유의적으로 변하는 것을 확인하였으며 이는 노란색이 짙어짐을 의미함.
- 김의 경우 습도에 따라 눅눅함의 정도에는 차이가 있었으나 통상적으로 알루미늄이 증착된 포장재를 주로 사용하며 포장재 내부에 실리카겔을 포함하는 특징을 보임. 또한, 뜯은 직후 섭취하여 단기간에 소비되기에 습도 인디케이터를 적용하기 위한 식품으로 적합하지 않다고 사료됨.
- 밀가루, 위장약은 43% 이상의 상대습도 노출에도 7일 차 까지 뚜렷한 특성(물성) 변화가 확인되지 않았음.
- 오메가 3의 경우 변색은 일어나지 않았으나 경도가 대조군에 비해 266.537 N (43%), 157.2 N (86%)로 감소된 것을 확인함.
- 오메가 3의 포장재로는 발포비타민과 비슷한 플라스틱 용기가 사용되나 습기 제거를 위한 실리카겔이 용기 내 포함되어 있음. 다만, 오메가3 가 개별 포장 된 제품은 포장재 내에 실리카겔을 포함하고 있지 않기에 습도 인디케이터를 적용할 수 있을 것이라 사료됨.
- 발포비타민은 높은 습도에 노출될 경우 뚜렷한 변색이 확인되었으며 물성이 약해진다는 점에 의해 이가 습도 인디케이터를 적용하기 위한 식품군으로 적합하다고 사료됨.
- 발포비타민의 hardness(경도)를 측정한 결과 초기 발포비타민의 경우 548.364 N 이었던 것이 7일 저장 후 각각 548.364 N (43%, 변화 x), 382.944 N (86%, 변화o)로 변함.
- 특히, 발포비타민은 포장용기 내부에 실리카겔을 따로 포함하지 않으며, 중·장기간 섭취하는 제품이기에 습도 인디케이터를 적용할 만한 제품군으로 사료되며 인디케이터의 활용도가 높을 것이라고 사료됨.

■ 결론

- ▶ 두 포장재 모두 5가지 시험 항목에서 불검출 혹은 기준치 이하의 검출량을 보임. 습도 인디케이터를 적용하기 위한 제품군으로는 발포비타민, 다음으로 오메가-3가 적합할 것으로 사료됨. 특히, 발포비타민은 포장용기 내부에 실리카겔을 따로 포함하지 않으며, 중·장기간 섭취하는 제품이기에 습도 인디케이터를 적용할 만한 제품군으로 사료되며 인디케이터의 활용도가 높을 것이라고 사료됨.
- ▶ 위 결과를 토대로 관찰 시간을 세분화 하여 다음의 실험을 진행함.

■ 습도 인디케이터 적용 제품군 선정 3차

- 이전 실험과 같은 방법으로 포화 염용액을 이용하여 상대습도 조절 (Potassium carbonate (43%), Potassium chloride (86%)) 하고 25℃ 상온 저장함.
- 적용 대상 제품군으로 오메가 3(제품명 : 호주감마리놀렌산, Natures queen, 캡슐 정 with gelatin), 위장약(필름 코팅정 with multiple polymer), 발포 비타민을 이용함(밀가루와 김의 경우 습도에 대해 장기간 혹은 단기간의 시간에서 변성이 일어나기에 이를 제외함)
- 상대습도 조절된 container 에 시료를 넣어 이를 간격으로 총 8일 동안 시료의 물성, 색 변화 관찰



그림 2202. 0일차 시료 준비

■ 실험 결과
 ㉠ 오메가 3

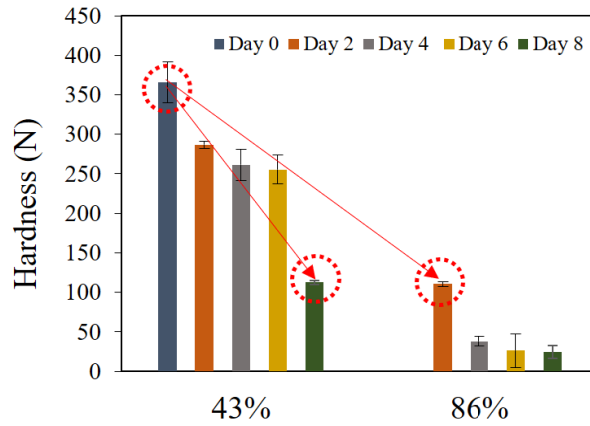


그림 2203. 저장 기간 경과에 따른 오메가 3의 경도 변화 추이

- 초기 물성과 비교하여 43%, 86% 상대습도 노출에 따라 경도가 감소하는 것을 확인하였으며, 특히 86% 에서 급격한 감소를 보이나 색은 특이적으로 변하지 않음.
- 이는 오메가 3를 캡슐화하는 물질인 젤라틴이 수분에 대해 취약하기 때문인 것으로 사료됨.

㉡ 위장약

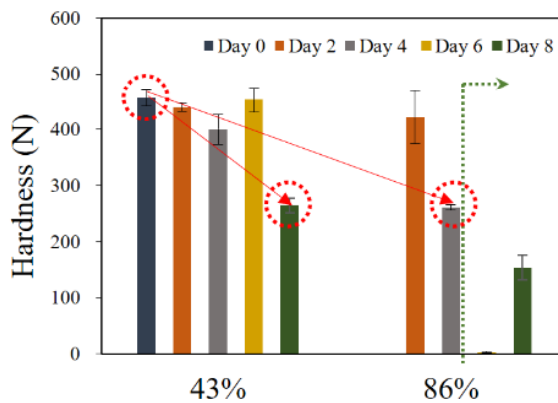


그림 2204. 저장 기간 경과에 따른 위장약의 경도 변화 추이

- 초기 물성과 비교하여 86% 상대습도 노출 시 저장 기간에 비례하여 경도가 감소하는 것을 확인함.
- 이는 위장약의 주성분인 라니티딘염산염이 수분에 노출됨에 따라 고체에서 액체 상태가 되면서 부피가 커지기 때문에 물성 및 형태 변화가 유발되는 것으로 사료됨.

㉔ 발포비타민



그림 2205. 저장 기간 경과에 따른 발포비타민의 표면 색상 및 형태 변화(왼쪽부터 2, 4, 6일)

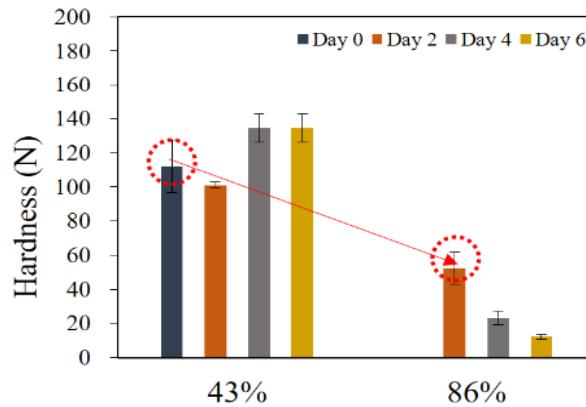


그림 2206. 저장 기간 경과에 따른 발포비타민의 경도 변화 추이

- 앞의 제품류와 유사하게 86%의 상대습도에서 색상 및 경도가 급격히 변함.
- 8일 이후, 비타민의 경도가 낮아 물성 측정은 불가능하였음.
- 위 3가지 제품군 모두 상대습도 86%에 의해 특성 변화가 확인되었으며, 특히 오메가 3, 위장약의 경우는 43%의 상대습도 노출에 따라 약간의 경도 변화가 확인됨.

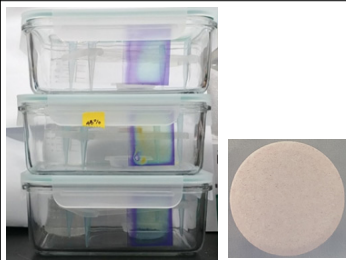

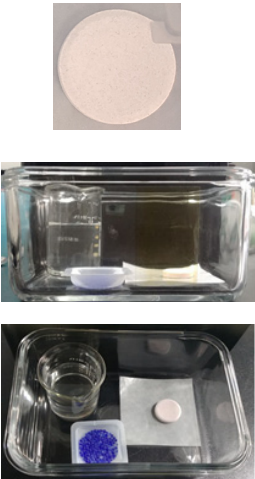


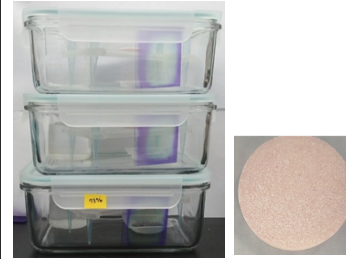

■ 결론

- ▶ 습도 인디케이터 적용 제품군 선정은 포장 특성, 습도 민감성을 고려하여 최종 제품군을 선정할 필요가 있음. 선정 제품군의 조건과 위 실험결과들을 바탕으로 최종 선정 시료로 '발포 비타민'이 선정되었으며, 제조된 인디케이터 적용 실험을 다음과 같이 진행함.

■ 습도 인디케이터의 식품(발포비타민) 적용 실험

- 최종 선정 시료로 건강기능식품인 발포 멀티비타민 (품명: 구트할로 멀티비타민)을 선정.
- 저장 조건 : 25 °C에서 2일 측정.
- 다양한 상대습도 조건을 조성하기 위해 이전 보다 상대습도 조건을 좀 더 세분화 하였으며 다음의 포화염용액을 사용함. (Aw: K₂CO₃ - 0.48, NaBr - 0.60, NaCl - 0.73, KCl - 0.83)
- 밀폐용기(글래스락) 내부에 50 ml 포화염용액과 2 g의 실리카겔, 그리고 멀티비타민을 위치시켜 2일 동안 측정함.

■ 실험 결과

시간 상대습도	0일차	1일차	2일차
47%			
		멀티비타민은 0일차와 동일한 색을 유지, 인디케이터는 중심에서 바깥으로 노란색, 청녹색, 보라색을 띠.	멀티비타민의 특성 변화는 확인하지 못하였으나 인디케이터는 시간이 지남에 따라 색이 짙어짐.
60%			
		멀티비타민은 0일차와 동일한 색을 유지, 인디케이터는 중심에서 바깥으로 노란색, 청녹색, 보라색을 띠.	멀티비타민의 색이 약간 붉어졌으며 인디케이터는 시간이 지남에 따라 색이 짙어짐.
73%			
		멀티비타민의 색이 0일차와 대비하여 약간 붉어진 것을 확인함. 인디케이터는 위와 동일.	멀티비타민의 발포를 확인하였으며 인디케이터는 시간에 따라 색이 짙어짐을 확인함.
83%			

			
		<p>멀티비타민은 높은 상대습도에 의해 약간 발포된 것을 확인함. 0일차와 대비하여 인디케이터의 색은 변하였으나 이보다 낮은 상대습도에 노출된 인디케이터와 비교하였을 때 시각적인 차이를 확연히 느낄 수 없었음.</p>	<p>멀티비타민의 발포가 완전 진행된 것을 확인하였으며 인디케이터의 색도 짙어진 것을 확인함. 다만, 다른 습도에 노출된 인디케이터와의 색 차이는 확인할 수 없음.</p>

47% 상대습도에서는 2일차까지 멀티비타민의 특성 변화를 확인할 수 없었음.

60% 상대습도 조건 하에서는 시료의 색이 약간 붉어지는 현상이 확인됨.

73% 상대습도 노출 시 2일차에 멀티비타민의 발포현상이 확인됨.

83% 노출 시 1일 후 멀티비타민이 발포한 것을 확인할 수 있었음.

■ 결론

- 40% 이상의 여러 상대습도 조건에 노출되었을 경우 멀티비타민의 특성은 습도에 따라 변화하는 것을 확인하였으나 노출된 상대습도에 관계없이 인디케이터의 색은 1일차, 2일차의 모든 조건에서 색이 유사하게(청색) 변했으며 맨 눈으로 확인한 결과 시간이 경과할수록 색이 짙어지는 하나 다른 상대습도 조건들 간의 시각적 차이 혹은 경향성을 확인할 수는 없었음.
- 또한 필름으로 구성된 인디케이터는 다양한 상대습도 노출 후 밀폐된 용기에서 꺼내어 대기 환경에 노출시켰을 때 일주일 경과 후에도 가역적 변화를 보이지 않았음.
- 이후 이를 보완하기 위한 연구에서 인디케이터 필름의 습도에 대한 민감도를 높일 필요가 있다고 사료됨.
- 또한, 서로 다른 상대습도에 대해 인디케이터의 색 변화가 가시적으로 가능할 수 있도록 이를 개선할 필요가 있음.

■ 인디케이터 포장기술연구를 종합한 종합 성과북 발간

- 연구용역을 통한 인디케이터 포장기술연구 종합 성과북 발간 1부
- 과제 종료 후 2년차에 인디케이터 포장기술연구의 산업체 적용 성과 보고서 작성 1부

■ 제1협동기관과 함께 개발 기술의 포장업계 보급 확산을 통한 연구 보고서 1부 작성

- 제1협동기관과 함께 개발 기술의 타당성 분석으로 포장 업계 보급 확산을 위한 연구 보고서를 연구용역을 통해 1부 작성 (첨부 2)

- 협동연구기관[연세대학교]

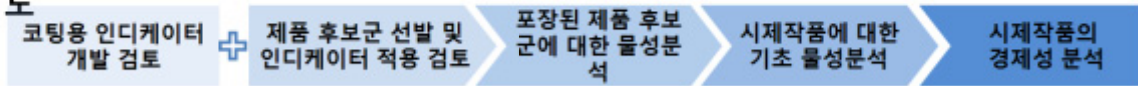
- 적용 제품군을 선정하여 인디케이터의 성능 평가 (주관(위탁)기관 연계)
 - 습도 인디케이터 개발
 - (1) 습도 인디케이터 적용 제품군 조사
 - (2) 습도 인디케이터 적용 식품군 평가
 - (3) 습도 인디케이터 디자인 개발
 - 적용 제품군 선정 및 최종 인디케이터 포장재의 성능 평가 (주관(위탁)기관 연계)
 - : pH 인디케이터 (소고기), CO2 인디케이터 (김치), 습도인디케이터
 - : 제품품질 변화 및 지표 물질과 인디케이터 간 상관관계 조사
 - 인디케이터 코팅 방법을 이용한 포장재 연구
 - (1) 다공성 기재를 이용한 닭가슴살 신선도 인디케이터
 - (2) 친수성 소재를 이용한 김치 인디케이터
 - :코팅조성물 연구 (dye 선정, 분산제 또는 첨가제 함량, 점도)
 - :코팅공정 연구 (코팅 기재 선정(수분/산소 투과도), 코팅 방법, 코팅 두께, 건조 조건)
 - :지표물질(TMA, CO2, 유기산 등)의 농도에 따른 인디케이터 간 상관관계 확인
 - :식품 저장 중 인디케이터 성능 확인
 - 스마트 식품 포장재 기술 육성 및 기능성 식품 포장산업 활성화
 - 기능성 식품 포장재 적용 사례 및 성능에 대한 식품 포장 산업체 교육 (교육지도)
 - : 식품 포장재, 기계 등 관련 제조업체 대상 실시, 기능성 식품 포장재 적용에 대한 관심 및 접근 유도
 - 인디케이터 포장의 시장성 확보를 위한 마케팅 조사
 - : 최종 소비자 및 관련 업체 설문 조사 (기능성 식품 포장재 적용에 대한 소비자 인식, 성능 대비 적정 가격 등)
 - 개발 기술의 포장 업계 보급 확산을 통한 연구보고서 [주관기관과 논의 후 진행]

식품 신뢰성 인디케이터 포장 기술 개발

3차년도



2차년도



1차년도

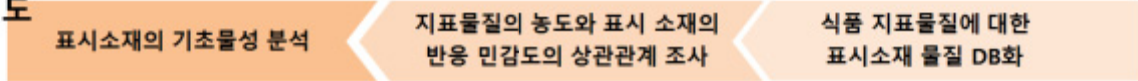


그림 2226. 제1협동기관의 연구개발 개략도

■ 적용 제품군을 선정하여 인디케이터의 성능 평가 (주관(위탁)기관 연계)

▪ 습도 인디케이터 개발

(1) 습도 인디케이터 적용 제품군 조사

- 습도 인디케이터 적용 제품군 조사를 위해 수분 함량의 변화에 따라 식품의 품질 변화에 대하여 문헌 조사를 실시하였음.
- 수분 함량 변화가 품질 변화에 미치는 영향에 따라 식품군을 분류함. 1) 수분을 잃으면 문제가 되는 제품 2) 수분을 얻으면 문제가 되는 제품 3) 기타 (고온살균공정 적용식품(레토르트, 캔 등))으로 분류할 수 있었음.

▪ 수분을 잃으면 문제가 되는 제품

① 농산물

- 신선 농산물의 경우 지속적으로 호흡을 하므로 천공필름을 사용하여 포장재 내 기체 조성을 조절하여 사용하는 경우가 많음.
- 천공 필름 포장형태는 포장 내부에 습기는 축적될 수 있으나, 식품 고유의 호흡률, 보관 조건 등에 따라 축적되는 습기의 양이 일정하지 않음. 따라서, 인디케이터 적용을 위해서는 호흡률, 보관 조건 등의 고려를 충분히 해야할 것으로 보임.

② 떡

- 떡의 권장 유통기한은 주로 상온에서 1일임.
- 저장 기간이 길어질수록 수분을 잃어 단단해지고 곰팡이가 발생하지만, 떡의 종류에 따라 다르며, 현재 명확한 품질 확인 기준이 없음.

표 348. 식품의 종류별 권장 유통기간 (식품, 식품첨가물, 축산물 및 건강기능식품의 유통기한 설정기준. 식품의약품안전처. 고시 2016-85호)

식품종류		권장유통기간	
식품유형	식품 종류	상온(15~25℃)	냉장(10℃ 이하)
떡류 (주정처리제품 제외)		1일(실온)	
과일·채소류, 음료	과일·채소류 음료(비가열 제품)		3일

▪ 수분을 얻으면 문제가 되는 제품

① 김 83)

- 시중 유통 제품 유통기한: 제조일로부터 6개월 정도임.
- 김 포장 내 수분이 들어가면 바삭한 조직감이 사라지고, 산가와 과산화물가가 증가

83) 식품의 기준 및 규격. 식품의약품안전처. 고시 제2016-154호

하여 품질 변화를 발생시킴.

- 이를 방지하기 위해 시중 유통 제품은 포장 내에 수분흡습제가 내장되어있어 포장 내부 수분 또는 상대습도를 낮게 유지함.

- 인디케이터 적용방안

: 수분에 의한 김의 품질 변화를 방지하기 위해 포장재의 결함(leak)을 확인할 수 있는 인디케이터로써 적용.

: 산화 및 변패된 김의 pH변화를 감지하여 품질을 판정할 수 있는 pH 인디케이터를 수분인디케이터와 함께 적용

→ 소비자에게 김의 식감 및 신선도에 대한 정보 제공

품질 평가 요소	내용
수분 조건 (제품 수분 함량)	기준 없음
상대 습도 (포장재 내)	기준 없음
산가	4.0 이하(유처리한 김에 한함)
과산화물가	60.0 이하(유처리한 김에 한함)

*산가(Acidic Value): 유지 시료 1g에 들어 있는 유지지방산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 mg수

② 과자류 [1]

- 시중 유통 제품 유통기한: 5~6개월(질소충전 필로우포장), 6개월(파이류), 12~24개월(비스킷류)

- 인디케이터 적용 방안: 과자류, 특히 유처리한 과자의 경우 주요 변패요인은 산패임.

- 따라서 포장재 결함으로 인한 포장 내 습도변화를 감지하는 습도인디케이터와, 변패된 김의 품질을 판정하는 pH 인디케이터를 함께 적용

- 다만 과자의 종류가 매우 다양하며, 제품의 수분함량 및 포장 내 상대습도 기준이 존재하지 않음.

품질 평가 요소	내용
수분 조건 (제품 수분 함량)	기준 없음
상대 습도 (포장재 내)	기준 없음
산가	2.0 이하(유당·유처리한 과자에 한하며, 한과류는 3.0 이하)
세균수	CFU 50,000 미만(과자, 캔디류 밀봉제품에 한함)

③ 밀가루 및 전분류 [1]

- 시중 유통 제품 유통기한: 주로 제조일로부터 12개월
- 전분류의 경우 수분이 유입되면 곰팡이가 발생함.
- 인디케이터 적용 방안: 포장재 결함으로 인한 포장 내 습도변화를 감지하는 습도인디케이터로 적용

품질 평가 요소	내용
수분 조건 (제품 수분 함량)	- 감자전분 : 20.0 이하 - 고구마전분 : 18.0 이하 - 기타전분 : 15.0 이하 - 밀가루: 15.5 이하
상대 습도 (포장재 내)	기준 없음

④ 분유 [1, 2, 3]

- 시중 유통 제품 유통기한: 제조일로부터 12~24개월
- 종류: 전지분유, 탈지분유, 가당분유, 혼합분유
- 인디케이터 적용 방안: 습도 인디케이터와 pH인디케이터를 함께 적용하여 부패 판정

품질 평가 요소	내용
수분 조건 (제품 수분 함량)	2~5% (5% 미만: 식약처 규격)
상대 습도 (포장재 내)	10~30% 이하 유지
	* 수분 함량 5% 이상이 되면 Maillard 반응이 발생하며, 이 과정에서 5-hydroxymethylfurfural (HMF) 발생
HMF	-분유의 구성성분, 수분함량, 열처리 시간 온도 등에 따라 크게 의존함. -특히 HMF의 증가는 수분함량의 증가와 밀접한 관계가 있음. :수분 함량 4% 미만의 분유에선 소량의 변화만 발생. -관능평가 결과 품질평가 요소로써 가장 적합(그러나 기준 명시×)
세균수	CFU=10,000 미만 (별균제품은 CFU=0. 다만, 유산균 첨가 제품은 제외)

NCN, NPN (질소)	저장 온도 및 포장재와 상관없이 뚜렷한 변화 없음.
색도	전지 분유의 경우 저장 기간 동안 b값이 증가
pH	6.6전후이며 저장기간 동안 변화 크게 없음
가용 라이신 함량	- 단백질 원료는 장기간 저장 또는 가공처리(특히 열처리)를 하게 되면 라이신이 변형되어 소화효소에 의해 분해되지 않음. 그 외에 사용 가능한 라이신을 일컬음. - 주로 단백질 g 당 65~67mg 함유 - 저장 기간 동안 변화 거의 없음

*HMF: hydroxymethylfurfural

*NCN: Non Casein Nitrogen

*NPN: Non Protein Nitrogen

⑤ 건강기능식품 (오메가3) [4, 5, 6, 7]

- 시중 유통 제품 유통기한: 주로 24개월
- 시중 오메가3 제품은 연질캡슐 형태로, 젤라틴과 글리세린이 캡슐의 주요 재료임.
- 수분 및 산소로 인한 변패와 산패가 발생하며, 산패된 오메가3는 발암물질로 작용함.
- 오메가3 산패 단계
 - I) 1차 산화(Peroxide Value, PV): 오메가3지방산이 산소를 흡수해 과산화지질로 바뀜- 맛과 냄새에 변화가 없음.
 - II) 2차 산화(Anisidine Value, AV): 과산화지질로 바뀐 오메가3 지방산에 알데하이드와 알코올 등이 생성되면서 심한 비린내가 나고 색깔이 탁해짐.
- 국내 오메가3의 판매량은 지속적으로 커지는 반면, 산패에 대한 명확한 기준이 없어 기준 마련에 대한 문제가 제기 되고 있음.⁸⁴⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾
- 오메가3의 품질을 판정할 수 있는 인디케이터를 개발한다면 높은 가치창출이 가능할 것으로 기대됨.
- 인디케이터 적용 방안: 습도 인디케이터와 더불어 산소 또는 pH 인디케이터의 적용을 통한 부패 판정

품질 평가 요소	내용
수분 조건 (제품 수분 함량)	기준 없음
상대 습도 (의약품 기준)	-일반용기 25°C ± 2°C → 60 ± 5% 30°C ± 2°C → 65 ± 5% -반투과용기: 용액은 통과시키나 용질은 통과시키지 않는 용기 (플라스틱백 - LDPE 파우치, 앰플, 바이알 등) 25°C ± 2°C → 40 ± 5% 30°C ± 2°C → 35 ± 5%
산패도	-Peroxide Value(PV): 오메가3 오일 1kg에 산소원자가 더해진 화합물을 측정 -para-Anisidine Value(p-AV): 독성을 가진 아니시딘의 양을 측정하는 방법

■ 기타: 증기살균공정 적용 식품(레토르트, 캔 등) [8]

- 증기살균: 식품 중에 존재하는 내열성 포자형성균의 살균을 목적으로 행하여지고 물고기, 식육, 야채 등 pH 및 수분활성도(aw)가 높고 썰기 쉬운 식품에 적용됨.
- 살균조건은 식품의 물성, 용기의 크기 등에 영향을 받지만 일반적으로 110~130°C, 30~180분의 범위에 있음.
- 인디케이터 적용 방안: 증기살균공정 중 살균의 유무 확인용 인디케이터

84) <이보람. 산패된 오메가3는 발암물질... 비린내 심하면 섭취 금지. 헬스조선. 2016.10.26>

85) <김지은. 약사들이 오메가3 제품 검증나서...핵심은 산패도. 데일리팝. 2016.10.17.>

86) <한상인. '오메가3' 제품 검증, 2차 산패도 검사 반드시 추가되어야. 약사공론. 2016.10.17>

- 특히 이유식 등 면역체계가 약한 유아용 음식에 적용한다면 충분한 가치를 창출할 수 있을 것으로 보임.

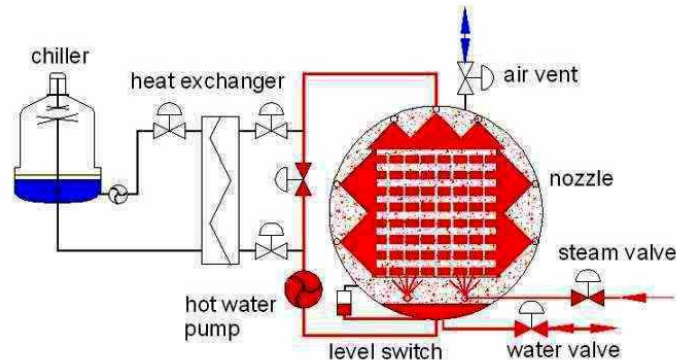


그림 2227. 증기 살균 공정 (레토르트살균)

- 습도 인디케이터 적용 식품군 평가



- 1) 실험 개요

- 버섯은 타 과일이나 야채에 비해 높은 호흡률 ($17.8 \sim 178 \text{ CO}_2 / \text{kg} \cdot \text{s}$)을 가지며 포장재 높은 이산화탄소의 축적을 보임.
 - 저장기간이 늘어날수록 조직 내 수분이 증발하고, 미생물이 발생하며 그 결과 중량, 경도가 감소하고 갈변 하는 특성이 있어 수분 인디케이터 적용 대상 식품군으로 검토함.
 - 인디케이터와 버섯 품질 간 상관관계를 도출하기 위해서는 포장재 내 습도 변화와 버섯의 품질 변화 간 상관관계 파악이 필요하였으며, 이를 통해 버섯의 품질 변화 판별 기준 마련이 필요하였음.
 - 버섯 저장 최적 조건인 상대습도 90%일 때 버섯의 품질 변화와, commercial package에 적용한 버섯의 품질 변화를 확인함.

- 실험 방법

- 새송이버섯 300g을 포장재에 담지 않은 상태(non-pack)와 PP pouch (commercial package)에 담음.
 - PP pouch의 부피는 3.5L, 버섯의 부피는 0.4L로 헤드스페이스 부피는 3.1L 정도임.

표 X. 버섯 포장 조건

Non pack	PP pouch
	

- 버섯은 90RH% 조건 하 각각 5℃, 23℃에서 저장하면서 저장기간에 따른 품질 변화를 확인함.

표 X. 버섯의 저장 중 품질변화 측정 항목

Experiment	Materials	Methods
1. 습도	humidity data logger	PP pouch 안에 온습도로거 설치
2. 포장내 기체조성	Headspace analyzer (PBI Dansensor Checkmate II)	포장내 기체(O ₂ , CO ₂) 조성측정
3. 중량 감소율	Percentage of decreasing weight	① 버섯 중량 측정 · 중량감소율(%)=(W1-WL)/W1×100 (W1: 초기 중량, WL 저장 후 중량)
4. 외관 관찰	White background (Paper)	① 사진 촬영
5. 색차	Color meter (TES135A)	① 버섯 대의 L,a,b 값 측정 ② 각 처리군간의 색도의 차이는 색차를 계산 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$
6. 관능 평가	Pannel	5점 기호척도법 (외관과 이취, 조직감) ⁸⁷⁾ • 5점: 아주 신선한 상태(fresh), 4점: 좋은 상태(good), 3점: 판매가능 한 상태(salable), 2점: 판매가능하지 않 으나 섭취 가능한 상태(edible), 1점: 섭취 할 수 없는 상태(not edible), 0 점: 상한 상태(rotten)
7. 경도	Fruit hardness tester	갓과 대에 각각 5회씩 경도 측정

■ 실험 결과

① 관능 평가(Sensory test)

87) Lee, D. U., & Kim, G. H. (2013). Browning inhibition effect of the Atractylodis Rhizoma Alba extract and L-cysteine combination on Agaricus bisporus. Korean Journal of Food Preservation, 20(2), 173-181.

- 버섯의 저장수명은 실온에서 3~4일, 냉장조건에서는 8~10일 정도임.
- 5점 기호 척도법에의해 5점: 아주 신선한 상태(fresh), 4점: 좋은 상태(good), 3점: 판매가능 한 상태(salable), 2점: 판매가능하지 않으나 섭취 가능한 상태(edible), 1 점: 섭취 할 수 없는 상태(not edible), 0점: 상한 상태(rotten)로 구분함.
- 소비자가 마트에서 구매하여 가정에서 섭취하기 전까지를 고려하였을 때 저장수명 한계(초기 부패지점)을 2점으로 설정함.
- 5℃에 저장한 버섯 중 Non pack 버섯은 저장 10일차에, PP pouch 포장 버섯은 저장 14일차에 관능점수가 2점 이하로 부패한 것으로 나타남.
- 23℃에 저장한 버섯 중 Non pack 버섯은 저장 3일차에, PP pouch 포장 버섯은 저장 5일차에 관능점수가 2점 이하로 부패한 것으로 나타남.
- 23℃ Non pack 버섯은 저장 10일차 이후 구더기가 발생할 정도로 심한 부패가 발생함.
- PP pouch 포장 버섯이 포장하지 않은 버섯 보다 신선도가 더 유지되는 것을 확인할 수 있음.

표 X. 저장 기간 중 버섯에 대한 관능평가

		Storage Time (Day)								
		0	1	2	3	5	7	10	14	18
5℃	non pack	5	4.25	4	3.53	2.73	2.48	1.96	1.75	1.33
	PP pouch	5	4.9	4.24	3.53	3.5	3.4	2.56	1.95	2.93
23℃	non pack	5	4.45	2.88	1.8	0.29	0	0	—————	—————
	PP pouch	5	3.6	3.6	2.6	1.85	1.84	1.32	1.07	0.93

② PP pouch 내 상대습도 변화

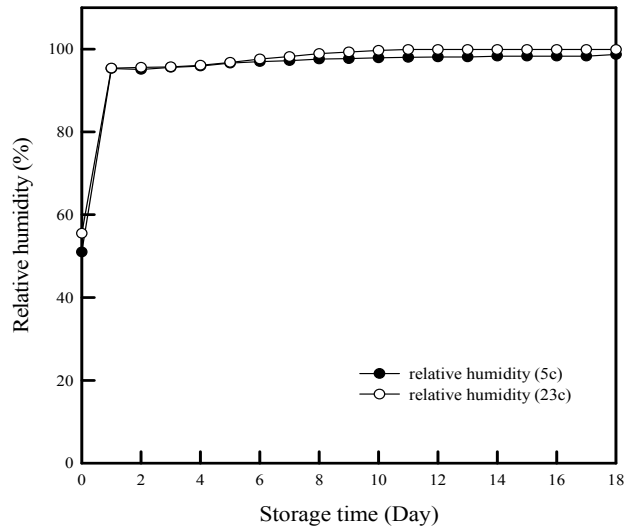


그림 2230. 버섯의 저장 중 포장 내 상대습도 변화

- 저장1일차에 5°C와 23°C 저장 샘플 모두 상대습도 95% 도달하였음
- 저장5일차에는 두 온도 모두 상대습도 96%에, 저장10일차에 5°C는 상대습도 97%에, 23°C는 상대습도 99.9% 도달하였음
- 버섯 부패시 상대습도는 5°C가 98%, 23°C가 97%인 것으로 나타남.

③ PP파우치 내 헤드스페이스 CO₂ 농도 변화

Gas concentration of Headspace

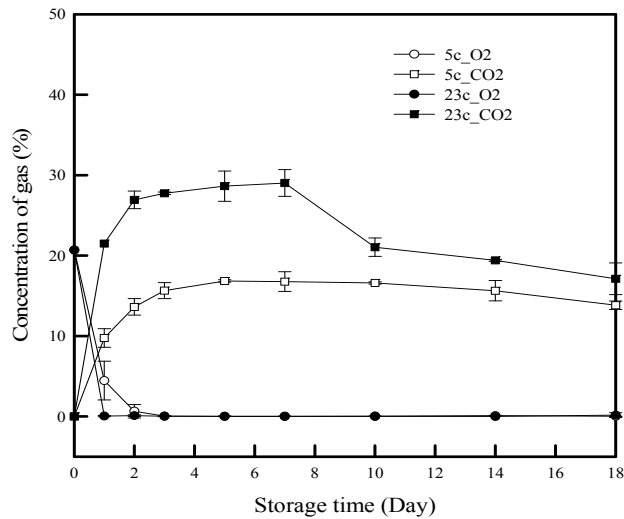


그림 2231. 버섯의 저장 중 포장 내 CO₂ 농도 변화

- 5℃와 23℃에서 저장된 버섯 모두 산소 농도가 3~5일 이후 0%가까이 떨어짐.
- 버섯의 초기부패 판정 시 이산화탄소 농도는 5℃가 15.6%, 23℃가 28.6%인 것으로 나타남.
- 5℃에서 저장된 버섯은 저장 5일차부터 이산화탄소 농도가 16% 정도로 유지됨.
- 23℃에서 저장 버섯은 저장 3일차부터 이산화탄소 농도가 28~29%로 유지되다가 10일차에 20%로 떨어지며 이후 그 농도가 유지됨. 이는 포장 내 상대습도가 저장 9일차부터 99.9%임을 미루어 보았을 때, 수분에 이산화탄소가 용해되었거나, 분압 차로 인한 이산화탄소의 방출(diffusion)이 요인인 것으로 판단됨.

④ 중량 감소율 (%)

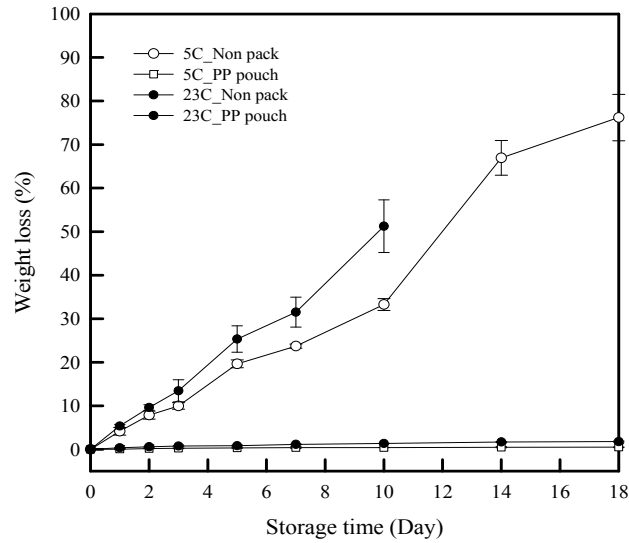


그림 2232. 버섯의 저장 중 중량 변화

- 저장 중 버섯의 중량감소의 주요 원인은 호흡에 의한 탄수화물 분해와 수분증발 등에 의한 것임.
- 따라서 수분이 포장재 밖으로 빠져나가지 못하는 PP pouch 포장된 버섯에 비해, Non pack 버섯의 경우 수분증발이 더 활발히 일어나 중량감소가 더 급격하게 발생한 것으로 판단됨.
- 또한 5도 저장 버섯보다 23도 저장 버섯의 중량 감소율이 더 큰 것이 확인됨.

⑤ 색차 (color difference, ΔE)

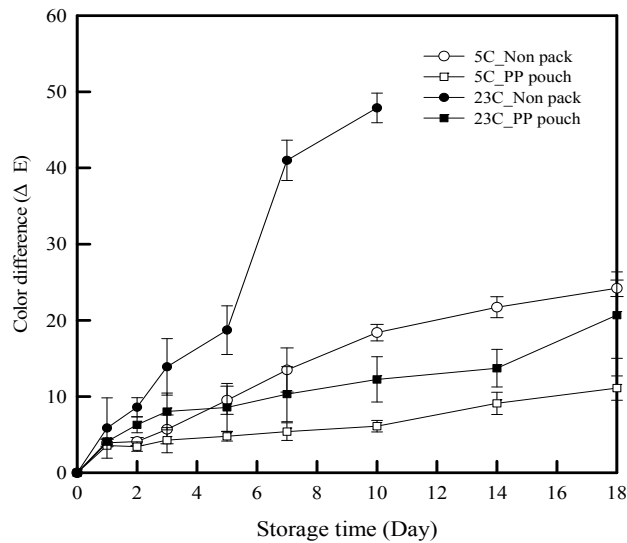


그림 2233. 버섯의 저장 중 색변화

- 갈변현상은 색, 조직감, 이취 등에 영향을 미치므로 품질 손실에 중요한 요인이 됨.
- PP pouch 포장된 버섯은 Non pack 버섯보다 갈변이 상대적으로 늦게 진행됨.
- 23℃ Non pack 버섯의 경우 버섯 표면에 진물 등의 발생으로 인해 색차가 크게 증가하였음.
- 23℃ PP pouch 버섯의 경우 갈변속도는 5℃ Non pack 버섯보다 느리나, 심한 이취가 발생함.
- 초기부패 시 5℃ PP pouch 버섯(저장 14일차)은 색차값 9.1에, 23도 PP pouch(저장 5일차)에 8.6에 도달하였음.

⑥ 경도 (Hardness)

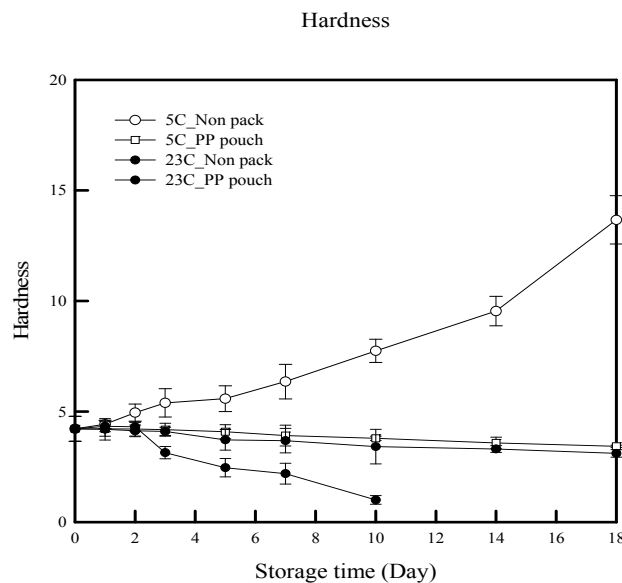
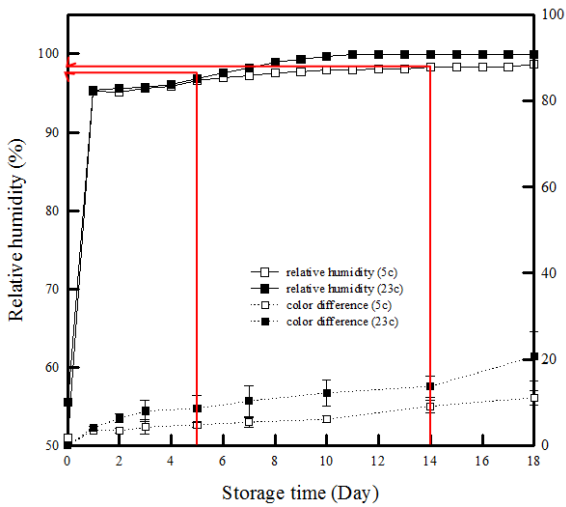


그림 2234. 버섯의 저장 중 경도 변화

- 버섯의 경우 저장기간이 늘어날수록 조직 내 수분증발과 미생물에 의한 조직파괴 및 내적 자가분해 활성으로 인해 조직연화가 일어나 경도가 감소하게 됨.
- PP pouch에 저장한 버섯은 저장 기간에 따라 경도가 약간 감소하는 경향을 나타냄.
- Non pack 버섯의 경우 5도에선 수분증발로 버섯 표면이 단단해져 경도가 증가하는 경향을 나타냈음. 반면 23도 버섯은 진물 등의 발생으로 오히려 경도가 급격히 감소함.

■ 인디케이터 적용 방안

(a)



(b)

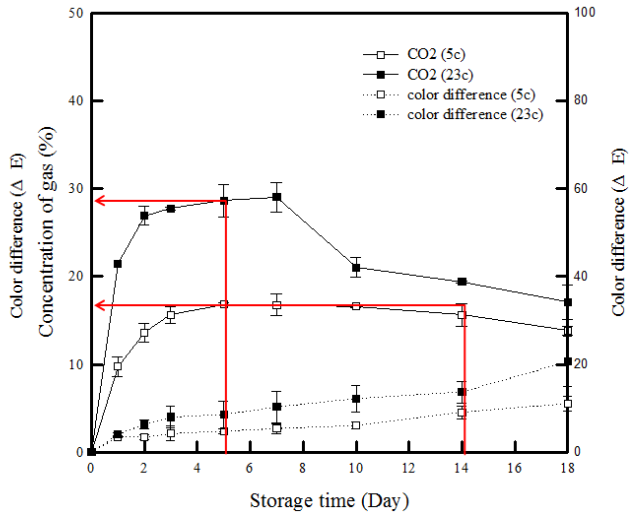


그림 2235. 저장 온도별 버섯의 부패 시 포장 내 (a)상대습도와 (b)CO2농도

- 관능평가 결과 5°C에 저장한 PP pouch 버섯은 저장 14일차, 23°C에 저장한 버섯은 저장 5일차에 관능점수가 2점 이하로 부패한 것으로 나타남.
- 부패 판정일에서 색차(color difference)는 5도 PP pouch 버섯이 9.1에, 23도 PP pouch 버섯이 8.6에 도달하여, 버섯 부패 시 비슷한 색차값을 보이는 것을 확인함.
- 또한 이때 상대습도는 두 온도 모두 98 ± 1 RH%임을 확인하였으며, CO2 농도는 5도가 16%, 23도가 26%정도임을 확인함.

① 습도인디케이터 설계 시 고려사항

- 습도 인디케이터 설계 시에는 제품 자체 수분의 변화에 따라 인디케이터의 색이 변화하는 제품품질변화기준을 기준으로 설계하거나, 선행연구에서 버섯의 최적 포장조건으로 제시된 88~95 %RH 범위를 기준으로 설계하는 것이 필요함.

표 X. 새송이 버섯 습도인디케이터 설계 시 고려사항

인디케이터 설계 기준	특징
제품 품질 변화 기준 으로 설계	90 %RH 이하 : 품질결함발생 (관능평가기준 및 색차 기준) 90~95 %RH : 신선 (관능평가 및 색차 기준) 95 %RH이상 : 초기부패 (관능평가 및 색차 기준) → 좁은 습도범위를 감지 할 수 있는 인디케이터 개발이 필요.
최적 포장 저장 조건 기준으로 설계	88~95%RH → 최적 포장조건 이외범위 → 포장 결함, 품질변화가능성 경고

② CO₂ 인디케이터 설계 시 고려사항

- CO₂ 인디케이터 설계 시에는 제품 자체 수분의 변화에 따라 인디케이터의 색이 변화하는 제품품질변화기준을 기준으로 설계하거나, 선행연구에서 버섯의 최적 포장조건으로 제시된 5~10 % 범위를 기준으로 설계하는 것이 필요함.

표 X. 새송이 버섯 CO₂ 인디케이터 설계 시 고려사항

인디케이터 설계 기준	특징
제품 품질 변화 기준 으로 설계	15~25% → 신선 (관능평가기준: 경도, 외관, 냄새) 20~30% → 초기부패 (관능평가기준: 경도 (무름), 외관, 냄새) 저장기간이 경과할수록 이산화탄소 농도가 다시 감소하는 것을 감안하였을 때 인디케이터의 색변화는 비가역적이어야 함.
최적 포장 저장 조건 기준으로 설계	5~10%RH → 최적 포장조건 (버섯의 호흡률을 낮춰 저장기간을 연장할 수 있는 최적 농도) 이외범위 → 포장 결함, 품질변화가능성 경고

■ 습도 인디케이터 적용 식품군 검토 및 평가 결론

표 X. 습도 인디케이터 적용 식품군 검토 및 평가 결론

분류기준	식품	특징
수분을 잃으면 문제가 되는 제품	- 버섯, 과일 등의 농산물	■ 버섯 - 상대습도 (85~95%)가 최적 조건.
	- 떡	- 수분을 잃으면 딱딱해짐.
수분을 얻으면 문제가 되는 제품	- 김	포장 내에 수분흡습제 내장 → 포장 내부 수분 또는 상대습도 아주 낮음.
	- 과자류	과자의 종류가 매우 다양하며, 제품의 수분함량 및 포장 내 상대습도 기준이 존재하지 않음
	- 밀가루 및 전분류	■ 제품 자체수분 함량 - 감자전분 : 20.0 %이하 - 고구마전분 : 18.0 %이하 - 기타전분 : 15.0 %이하 - 밀가루: 15.5 %이하
	- 분유	■ 제품 자체수분 함량 - 2~5% (5% 미만: 식약처 규격) ■ 상대 습도(포장재 내) - 10~30% 이하 유지
	- 건강기능식품(오메가3)	수분 및 산소로 인한 변패/산패가 발생하며, 산패된 오메가3는 발암물질로 작용함.

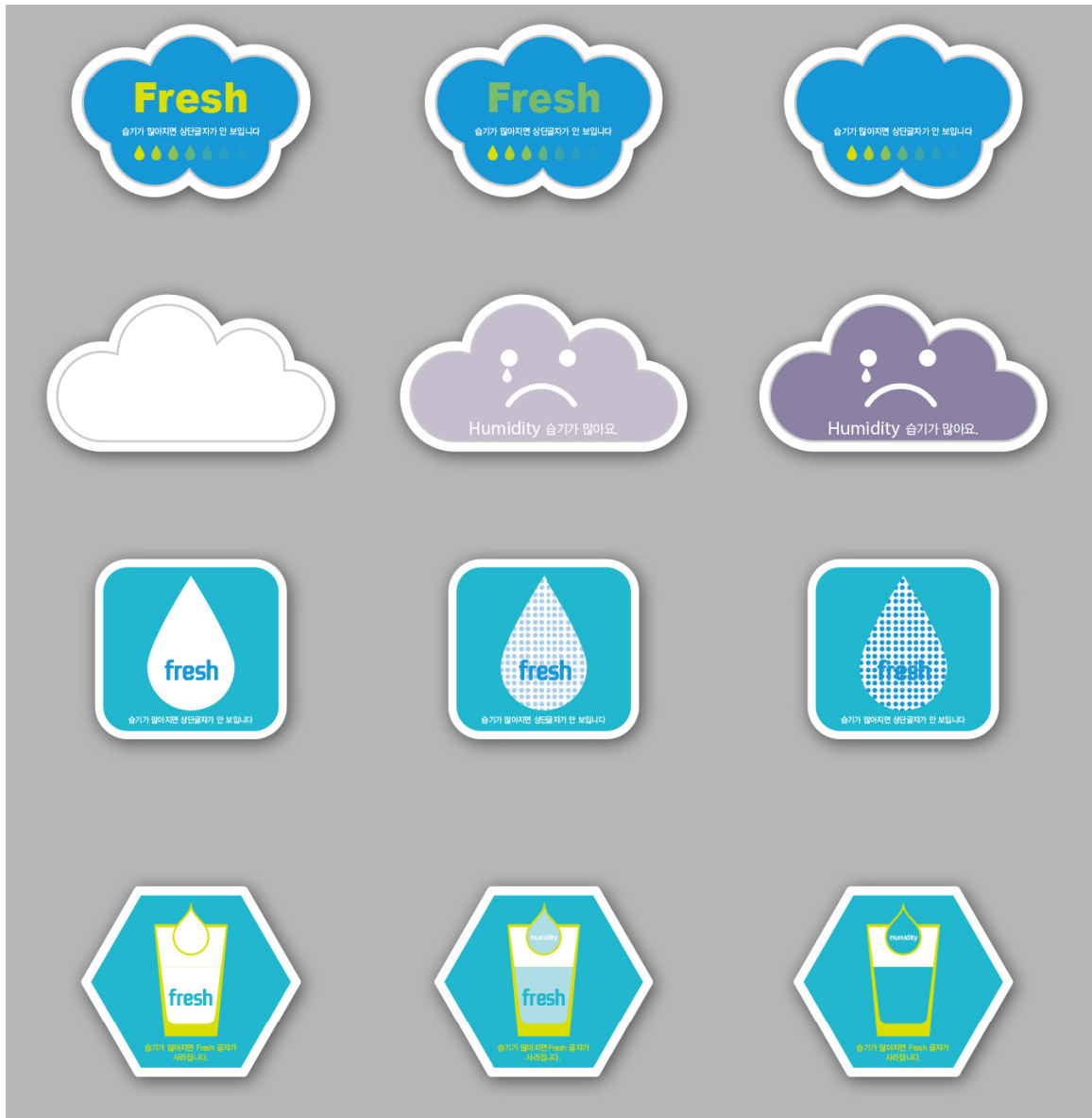
■ 습도 인디케이터 디자인 개발

1) 인디케이터 디자인 컨셉

- 습도인디케이터는 식품의 부패과정에서 발생한 포장 내 습도를 감지하는 인디케이터로, 습도가 일정 수치에 도달하였을 때 식품이 섭취 불가 상태임을 표시해야함.
- 적용 식품군에 구애받지 않는 범용 디자인이어야 함.

2) 인디케이터 디자인 시안

- 습도인디케이터 적용을 위한 다음 네 가지의 디자인 시안을 개발하였음.



■ 인디케이터 디자인 선정

- 습도인디케이터 적용 식품군이 선정되지 않았으며, 따라서 마케팅조사를 통해 각 식품군 별 소비자가 가장 선호하는 디자인으로 선정 예정임.

■ 적용 제품군 선정 및 최종 인디케이터 포장재의 성능 평가

▪ 인디케이터 시제품 안전성 검증

1) 국내 식품 공전 규격 적합성 여부확인

- 식품포장재에 사용된 첨가제, 인쇄잉크 등의 성분들이 식품으로 이행됨으로써 야기할 수 있는 식품 안전성 문제와 관련하여 명확한 국제적 규정이나 평가기준이 미비한 상태이지만, 국내에서는 식품의약품안전처의 「기구 및 용기포장의 기준 및 규격」에 고시된 규격이 운용됨으로써 식품 포장재의 안정성에 대한 적부여부가 검사되고 있음.

- 따라서, 인디케이터 시제품의 안정성을 검토하기 위해 고시된 규정 중 개발 인디케이터가 적용 대상이 될 수 있는 1)톨루엔 시험법과 2)총 용출량 시험을 국가공인시험검사기관인 한국건설생활환경시험연구원(KCL)에 의뢰하여 규정 적합성 여부를 확인하였음.

① 톨루엔 시험법

- 국내 식품 공전 고시의 공통기준규격 사88)에 따르면 기구 및 용기·포장 제조 시 식품과 직접 접촉하는 면에는 인쇄를 하여서는 아니되며, 개발중인 인쇄 조성물 중 성분이 해당될 수 있는 규정으로 '식품과 직접 접촉하지 않는 면이 인쇄된 합성수지 포장재 중 내용물 투입 시 형태가 달라지는 포장재의 경우, 잉크성분인 톨루엔의 잔류량은 2 mg/m² 이하이어야 한다'는 규정이 있으며, 이를 바탕으로 제조한 인디케이터의 적합성을 확인하였음.

㉠ 시험방법

- 식품공전 IV. 2. 2-14 톨루엔 시험법을 따라 시험

㉡ 시험결과

- 톨루엔은 인디케이터 인쇄 시 사용되는 흑색잉크, 백색잉크에 함유되어있는 성분이나, 시험 결과 인디케이터 시제품 모두 '불검출'되었으므로 인쇄 후 건조 및 최종 가공 공정에서 충분히 휘발되어 잔류하지 않은 것으로 판단됨.

② 총용출량 시험

- 기구 및 용기·포장의 규격 중 III. 재질별 규격에 규정에서 두 가지 이상의 재질로 구성된 기구 및 용기·포장 중 재질별로 분리하여 해당 재질의 규격을 각각 적용하기 어려운 경우에는 구성 재질의 규격을 모두 적용하며, 규격이 중복되는 경우에는 강화된 규격을 적용한다는 규정에 따라 인디케이터 포장재 재질 PET(12 μ m)/PE(30 μ m)에 해당하는 규정 적합성 유무를 확인함.

88) 식품공전 (제2016-51호, 160629)

포장 재질	용출 규격 (mg/L)
1-2 폴리에틸렌(polyethylene : PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene : PP)	총용출량 : 30 이하(다만, 사용온도가 100℃ 이하로 침출용액이 n-헥산인 경우 150 이하)
1-5 폴리에틸렌테레프탈레이트 (poly(ethyleneterephthalate) : PET)	총용출량 : 30 이하

㉠ 시험방법

- 식품공전 IV. 2. 2-8 총용출량 시험법을 따라 시험

㉡ 시험결과

- 물, 4% 초산, 20% 에탄올, n-헥산은 각각 중성, 산성, 알콜성, 지방성 식품을 대표하는 식품 모사용매로써, 인디케이터 시제품 모두 기준치 이하로 검출되어 규정에 적합함을 확인함.



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-079599
2. 의뢰자
 - 업체명 : 연세대학교 원주산학협력단
 - 주소 : 강원도 원주시 흥업면 연세대길 1(연세대학교)
3. 시험기간 : 2017년 07월 06일 ~ 2017년 07월 17일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : BTB/TBA
6. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전
7. 시험결과
 - 1) BTB/TBA

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	6	-
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	(1)	2	-
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	10	-
용출 총용출량 20% 에탄올	mg/L	30 이하	(1)	2	-
톨루엔	mg/m ³	2 이하	(1)	0	-

▶ 재질 : Polyethylene

— 이 하 여 백 —

확인	작성 자명	김현주	Kim H.J.	기술책임자 성명	남궁연	<i>Udol</i>
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.						

2017년 07월 17일

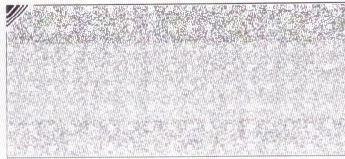
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 위생안전센터 ☎ (02)2102-2576

총 1페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(5)





시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-079598
2. 의뢰자
 - 업체명 : 연세대학교 원주산학협력단
 - 주소 : 강원도 원주시 흥업면 연세대길 1(연세대학교)
3. 시험기간 : 2017년 07월 06일 ~ 2017년 07월 17일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : CR/TOA
6. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전
7. 시험결과
 - 1) CR/TOA

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	6	-
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	(1)	4	-
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	12	-
용출 총용출량 20% 에탄올	mg/L	30 이하	(1)	2	-
톨루엔	mg/m ³	2 이하	(1)	0	-

▶ 재질 : Polyethylene

— 이 하 여 백 —

확인	작성자명	김현주	Kim H.J.	기술책임자명	남궁연	
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.						

2017년 07월 17일

한국건설생활환경시험연구원

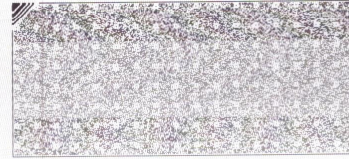


가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500

결과문의 : 위생안전센터 ☎ (02)2102-2576

총 1페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(5)



▪ pH 인디케이터 시제품 적용 실험 (1차)

- pH 인디케이터의 최종 적용 제품을 소고기로 선정하고, 최종 포장 형태를 고려하여 소고기 tray포장에 사용가능한 인디케이터 인쇄가 된 Lid film을 협동기관으로부터 공급받아 적용성 검토를 실시함.

1) 실험 방법

① 포장 및 저장 조건

- 도축 후 10일간 진공포장되어 숙성된 소고기 등심을 구입하여 pp tray에 소고기 150g을 넣고 인디케이터가 인쇄된 lid film으로 씰링 함.
- 포장된 소고기 샘플은 4℃에서 15일 동안 저장되었음.

표 X. 소고기 포장 조건

항목	내용		
소고기	150g		
포장 재질	Tray	PP (195mm×140mm×50mm)	
	Lid Film (인디케이터)	PET / PE	BTB/TBA (laser)
			CR/TOA (laser)
			CR/TOA (non laser)

② 소고기 품질 변화 특성

I) pH

- 시료 5g을 취해 증류수 20ml를 첨가하여 균질화 시킨 후 pH meter(Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)를 이용하여 측정.

II) VBN (Volatile basic nitrogen)

- 시료 10 g에 증류수 90 mL를 가하여 homogenizer으로 약 20초 균질화
- 균질액을 Whatman No. 1 filter paper를 사용하여 여과
- 여과액1mL을 conway unit외실에 넣고 내실에는 0.01 N boric acid 1 mL와 conway reagent 50 uL (0.066% methyl red/60% EtOH : bromocresolgreen/20% EtOH=1:1)를 넣어줌.
- 뚜껑과의 접촉부위에 glycerine을 바르고 뚜껑을 닫은 후 50% K₂CO₃ 1 mL을 외실에 주입을 하고, 즉시 밀폐시킨 다음 용기를 수평으로 교반한 후 37℃에서 120분간 방치한 후 0.02 N H₂SO₄로 내실을 적정하여 무색이 되는 양을 측정하고 식(2)를 이용하여 계산 (a는 시료를 적정한 황산의 부피(mL), b는 공시료를 적정한 황산의 부피(mL), f는 0.02N 황산의 표준화지수 S는 시료무게(g).

$$\text{VBN (mg\%)}=(a-b)\times f\times 28.014\times 100/S \quad (2)$$

III) Headspace O₂/CO₂

- 소고기 부패과정 중 headspace내 기체 조성 변화확인 하기 위하여 Headspace gas analyzer (PBI-Dansensor Inc., Ringsted, Denmark)를 이용하여 측정

IV) 총균수 (Total plate Counts)

- 소고기의 부패판정기준을 확인하기 위하여 Petrifilm (Aerobic count plate, Coliform count Plate, 3M, USA)을 사용하여 실시.
- 신선육10g을 멸균된 메스를 이용하여 채취한 다음0.1% 멸균 펩톤수 90 ml을 멸균 bag에 넣고 stomacher (Bag Mixer400;Interscience,France)를 이용하여 4분 동안 균 질화.
- 균질액을 거즈를 이용하여 거르고 추출한 추출물을 0.1% 멸균 펩톤수로 희석하여 Petrifilm에 1mL를 접종하여35℃에서 48시간 배양한 후 균락수를 계수

■ 실험 결과

① 미생물학적 변화

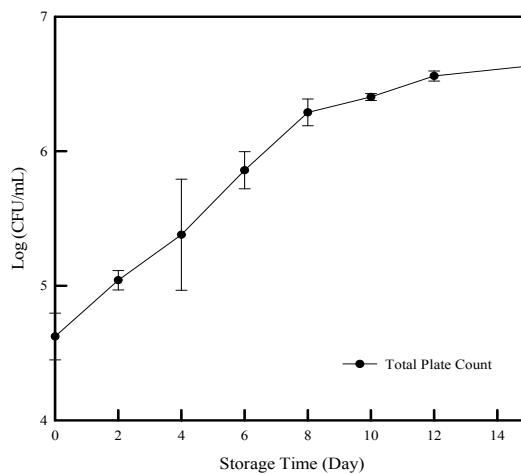


그림 2239. 소고기의 저장기간에 따른 미생물학적 변화

- 총균수는 저장일수가 증가할수록 증가하였으며, 저장 8일차에 부패판정기준인 6 log (CFU/ml) 이상에 도달하였음.

② 이화학적 변화

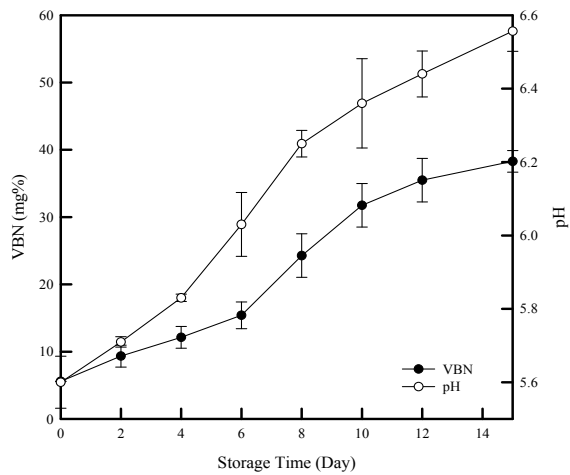


그림 2240. 소고기의 저장기간에 따른 pH와 VBN 발생량 변화

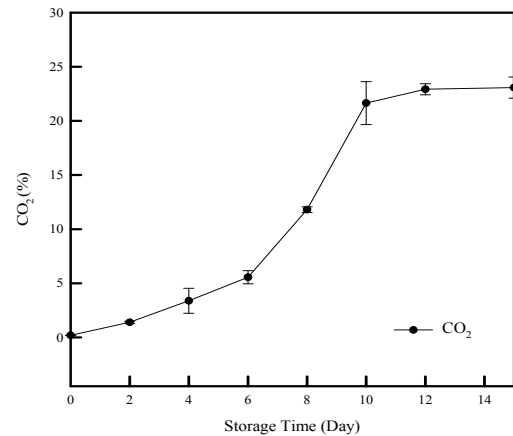


그림 2241. 소고기의 저장기간에 따른 CO₂ 변화

- 식품의약품안전처 축산물의 가공기준 및 성분규격(2016)에서는 pH 6.2-6.3일 때 부패초기로 의심으로 규정하고 있으며, 휘발성염기질소(TVBN)는 시료 100g 중 20mg 이하이면 신선한 것으로 규정하고 있음.
- 소고기의 pH는 저장일이 지날수록 증가하였으며, 미생물수로 판정한 초기 부패 판정 구간에서 pH에 도달하여, 식약처규정과 부합함을 알 수 있음.
- 소고기의 VBN 발생량은 저장일이 지날수록 증가하였으며, 미생물수로 판정한 초기 부패 판정 구간에서 mg%에 도달하여, 식약처규정과 부합함을 알 수 있음.
- 포장 내부 headspace의 CO₂ 농도는 저장일이 지날수록 증가하였으며 이는 미생물 활동 때문인 것으로 판단됨⁸⁹⁾.
- 초기 부패 판정일인 저장 8일차에서 CO₂ 농도는 11.8%전후를 나타내었음.

















89) Rukchon, C., Nopwinyuwong, A., Trevanich, S., Jinkarn, T., & Suppakul, P. (2014). Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. *Talanta*, 130, 547-554.

③ 인디케이터 색변화

표 X. 소고기에 적용한 인디케이터 시제품의 저장기간에 따른 색변화

	BTB/TBA	CR/TOA	CR/TOA (Non laser)
Day 0			
Day 2			
Day 4			
Day 6			
Day 8 (부패)			
Day 10			
Day 12			
Day 15			

표 X. 소고기에 적용한 인디케이터 시제품의 저장기간에 따른 색변화

	BTB/TBA	CR/TOA
Day 0		
Day 2		
Day 4		
Day 6		
Day 8 (부패)		
Day 10		
Day 12		
Day 15		

- BTB/TBA 인디케이터의 경우 fresh 글자 배경으로 인쇄된 파란색 인디케이터 인쇄 부분이 소고기가 부패함에 따라 초록색으로 점차 변화함.

- 하지만, 부패직전인 저장 6일차에서 8일차의 변화와 부패 직후인 8일차와 10일차의 변화가 뚜렷하지 않음 점이 있었음.
- CR/TOA 인디케이터의 경우 fresh 글자 배경의 보라색이 점차 노란색으로 변화하는 인디케이터 이나, 저장 2일차의 신선한 고기 상태에서도 변색이 발생함.
- 따라서 두 인디케이터 모두 변패구간에 알맞은 변화를 가질 수 있도록 조절이 필요함을 확인할 수 있었음.

■ 결론


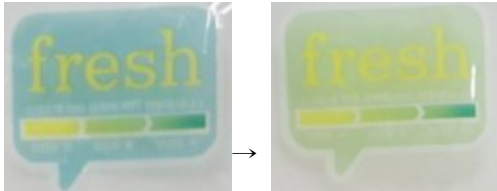
- 인디케이터의 시인성을 높이기 위해 백색 잉크를 인디케이터 인쇄 부분에 배경으로 인쇄사용하였으나, 고기의 붉은색 영향을 줄이기 위해서는 불투명도 향상이 필요할 것으로 판단되었음.


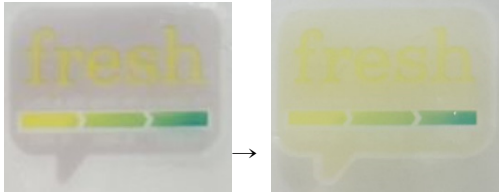


그림 2282. 소고기 포장에 인디케이터가 적용된 모습

- 인디케이터 저장실험을 통하여 인쇄된 인디케이터의 개선사항을 확인하고, 표 X와 같이 정리할 수 있었음.

표 X. 인디케이터 수정 사항

인디케이터 종류	초기 디자인 컨셉	현재 적용된 디자인 및 개선점
BTB/TBA	 <p>-정보 표시: 신선할때 노란색, 부패시 파란색</p>	 <p>- 부패가 진행됨에 따라 인디케이터의 색이 파란색에서 노란색으로 바뀌므로 정보표시에는 신선할때 파란색, 부패시엔 노란색으로 변경해야함.</p> <p>- 인디케이팅 잉크는 배경이 아닌 'fresh'글자에 파란색으로 인쇄해야함.</p>

		- 또한 소고기 초기 부패 판정시 인디케이터 색이 파란색에서 연두색으로 바뀌었음(노란색까지 가지 않음)을 감안하여, 인디케이터의 배경색은 연두색으로 인쇄해야함.
CR/TOA	 <p>-정보 표시: 신선할때 노란색, 부패시 보라색</p>	 <p>- 정보표시에 파란색이 아닌 보라색을 사용해야함. - 부패가 진행됨에 따라 인디케이터의 색이 보라색에서 노란색으로 바뀌므로 정보표시에는 신선할때 보라색, 부패시엔 노란색으로 변경해야함.</p> <p>- 또한 인디케이팅 잉크는 배경이 아닌 'fresh' 글자에 보라색으로 인쇄해야함.</p>

▪ 인디케이터 시제품 적용 실험 (2차)

- 1차 실험에서 도출해낸 수정사항을 반영하여 개선된 인디케이터가 인쇄된 Lid film 을 협동기관으로부터 공급받아 적용성 검토를 실시함.

1) 실험 방법

- ① 포장 및 저장 조건: 1차 저장실험과 동일
- ② 샘플

sample code	레이저 가공 줄수	
	BTB/TBA	CR/TOA
laser 0	0	0
laser 3	3	3
laser 5	5	5
laser 7	7	7

2) 실험 결과

- ① 미생물학적 변화

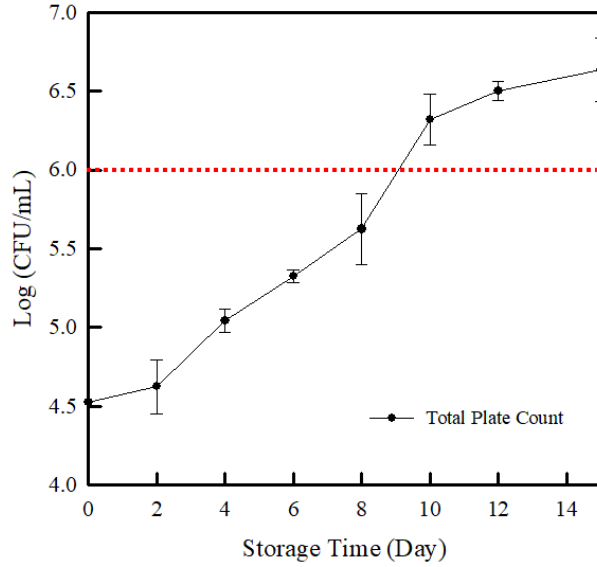


그림 2289. 소고기의 저장기간에 따른 미생물학적 변화

- 총균수는 저장일수가 증가할수록 증가하였으며, 저장 9~10일차에 부패판정기준인 6 log (CFU/ml) 이상에 도달하였음.

② 이화학적 변화

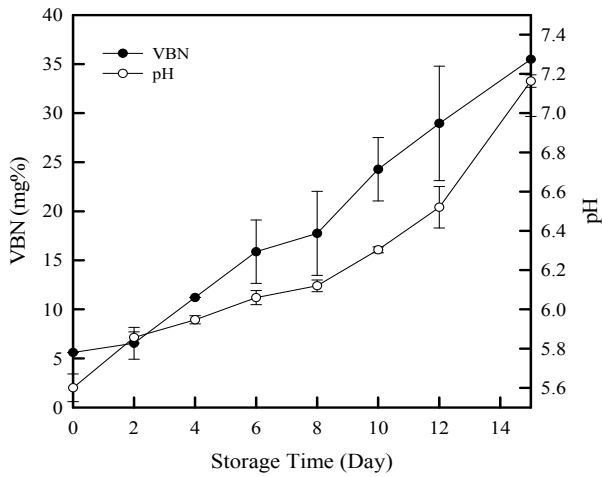


그림 2290. 소고기의 저장기간에 따른 pH와 VBN 발생량 변화

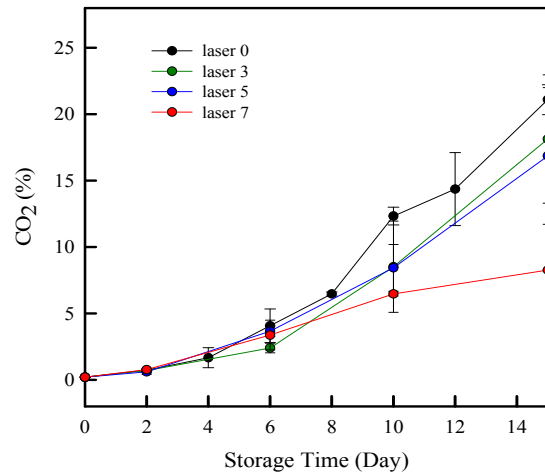


그림 2291. 소고기의 저장기간에 따른 CO2 변화

- 식품의약품안전처 축산물의 가공기준 및 성분규격(2016)에서는 pH 6.2-6.3일 때 부패초기로 의심으로 규정하고 있으며, 휘발성염기질소(TVBN)는 시료 100g 중 20mg 이하이면 신선한 것으로 규정하고 있음.

- 소고기의 pH와 VBN 발생량은 저장일이 지날수록 증가하였으며, 미생물수로 판정한 초기 부패 판정 구간(저장 9~10일차) 에서 식약처에서 규정한 pH와 VBN 부패 기준에 도달한 것을 알 수 있음.
- 모든 샘플의 포장 내부 headspace의 CO₂ 농도는 저장일이 지날수록 증가하였으며 이는 미생물 활동 때문인 것으로 판단됨⁹⁰⁾.
- 초기 부패 판정일인 저장 9~10일차에서 CO₂ 농도는 'laser 0' 샘플이 12 %, laser 3, 5, 7 샘플이 각각 8.5, 8.4, 6.4 % 발생하였음. 그러나 laser 3, 5, 7 샘플의 경우 편차가 크게 발생하였음.

③ 인디케이터 색변화

90) Rukchon, C., Nopwinyuwong, A., Trevanich, S., Jinkarn, T., & Suppakul, P. (2014). Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. *Talanta*, 130, 547-554.

표 X. 소고기에 적용한 인디케이터 시제품의 저장기간에 따른 색변화 (BTB/TBA)

	laser 0	laser 3	laser 5	laser 7
Day 0				
Day 2				
Day 4				
Day 6				
Day 8				
Day 10 (부패)				
Day 12				
Day 15				

표 X. 소고기에 적용한 인디케이터 시제품의 저장기간에 따른 색변화 (CR/TOA)

	laser 0	laser 3	laser 5	laser 7
Day 0				
Day 2				
Day 4				
Day 6				
Day 8				
Day 10 (부패)				
Day 12				
Day 15				

- BTB/TBA 인디케이터의 경우 저장기간 동안 미세한 색변화를 보였으나, 소고기 부패 판정일에 육안으로 구분할 수 있는 색변화는 발생하지 않았음.

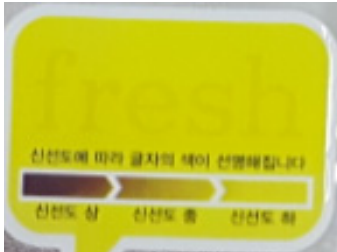
- 반면 CR/TOA 인디케이터의 경우 저장기간 동안 모든 조성에서 'fresh'글자의 색 변화 나타났으며, 특히 소고기 부패판정일인 저장 10일차에 laser 0, 3 샘플에서 육안으로 구분 가능한 색변화가 발생하였음.

■ 결론

- 개선된 인디케이터의 경우 불투명도가 향상되어, 포장된 소고기의 붉은색의 영향을 받지 않아 인디케이터의 시인성이 확보된 것을 확인할 수 있음.

	BTB/TBA	CR/TOA
개선 전		
개선 후		

- 식품의 품질 변화에 상응하는 인디케이터의 색변화가 확인되었으며, 따라서 개선된 인디케이터는 소고기 품질을 모니터링하는 신선도 인디케이터로써 적용 가능하다고 판단됨.

	신선한 상태 (저장 0일차)	부패한 상태 (저장 10일차)
CR/TOA		

■ 인디케이터 코팅 방법을 이용한 포장재 연구

(1) 다공성 기재를 이용한 닭가슴살 신선도 인디케이터

- Tyvek®은 high-density polyethylene (HDPE)가 무작위로 배향된 흰색의 스펀 본드 부직포(spun-bonded fabric)의 일종으로, gas와 습기는 투과하지만, 높은 수분 차단성을 갖고 있음⁹¹⁾.
- 따라서, 휘발성 지표물질의 투과가 가능하면서도 높은 수분차단성으로 인디케이터 코팅액의 용출을 방지할 수 있으며, 필터페이퍼와 같은 흰색의 기재로써 인디케이터의 색변화를 관찰하기 용이하게 할 수 있는 인디케이터 내층 기재로써 검토하였음.

1) 실험 방법

① 인디케이터의 코팅액 제조

- [표 X]의 조성으로 bromocresol green (BCG)와 에탄올 및 ethylene vinyl acetate (EVA) 에멀전 (고형분 54%)을 혼합한 용액을 교반

표 X. BCG함량에 따른 인디케이터 조성

Code	BCG (g)	Ethanol (g)	EVA (g)
BCG 0.5%	0.2	2	40
BCG 1.0%	0.4	2	40
BCG 1.5%	0.6	2	40

② 인디케이터 제조

- 제조된 코팅액을 LDPE 필름에 지름 12 mm 크기의 원모양으로 코팅한 후 60°C에서 12시간 동안 건조하였으며, 최종 코팅층의 두께는 45±2 µm로 조절.
- 건조 후 다공성 기재인 Tyvek®과 합지 및 20 mm × 세로 20 mm 크기로 절

③ 인디케이터 시뮬레이션

- 조성별로 제조한 인디케이터를 유리병 내부에 부착하고 유리병은 실리콘캡터와 파라필름으로 밀봉
- 밀봉된 유리병에 CO₂ 기체를 주입하여 내부의 CO₂ 농도를 20%로 맞췄으며, 이는 헤드스페이스 가스분석기를 통해 측정
- 이후 TMA 표준용액을 이용하여 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg%의 농도로 유리병 내부에 주입하고 농도 변화에 따른 인디케이터의 색변화를 관찰

91) Blocher, J. 2009. The effect of relative humidity on the microbial barrier properties of porous packaging materials used in the medical device industry. Master degree dissertation, Clemson University.

④ 닭가슴살 저장실험

- 닭가슴살은 PP 트레이(225 mm × 170 mm × 40 mm)에 450±10 g씩 담은 뒤, 인디케이터가 부착된 PET/CPP 필름으로 씰링 하였음.
- 각각의 샘플은 4°C와 10°C에서 저장되었으며, 총 8일 동안 미생물학적 분석(총균수, 슈도모나스균 수)과 이화학적 분석(VBN, CO₂)을 실시하였고, 닭가슴살 품질변화에 따른 인디케이터 색변화를 측정하였음.
- 인디케이터의 색변화는 스마트폰으로 촬영한 인디케이터 디지털이미지의 RGB(red, green, blue)값을 추출하여 다음 식 (1)을 사용하여 계산하였음;

$$\text{Color difference (RGB)} = [(\Delta R)^2 + (\Delta G)^2 + (\Delta B)^2]^{1/2} \quad (1)$$

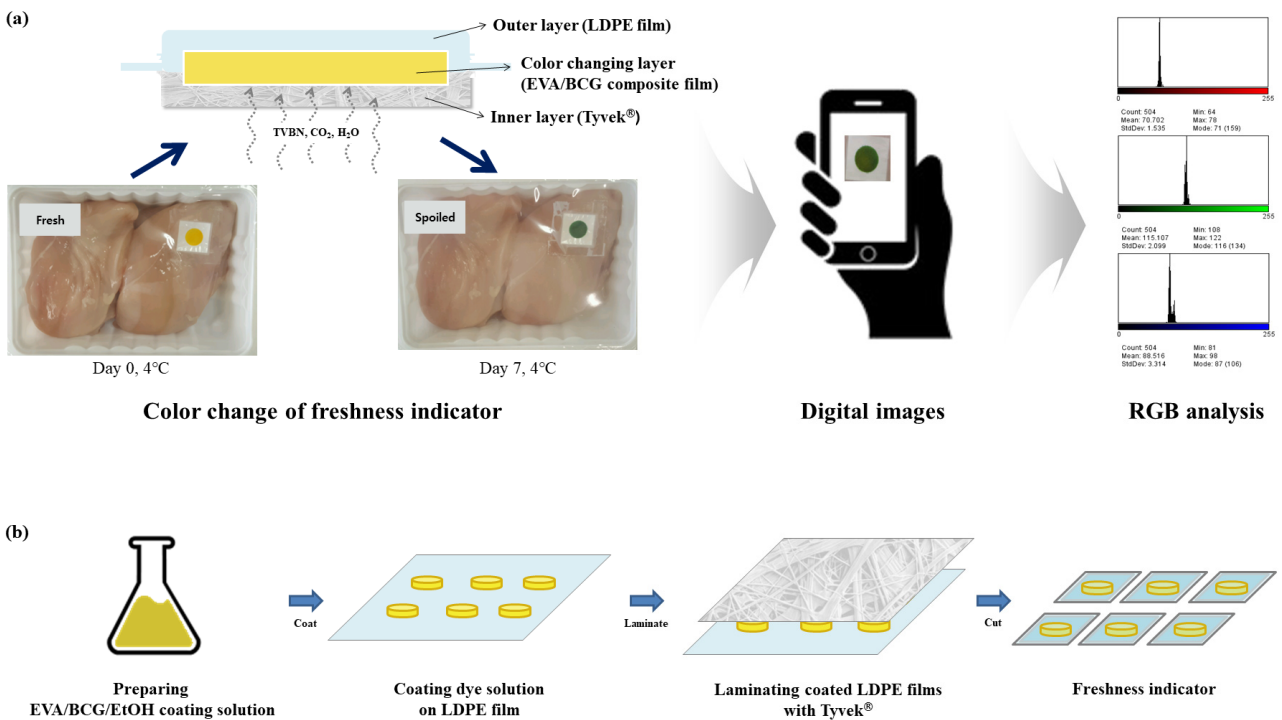


그림 2363. (a) 개발된 인디케이터의 구조와 색분석(RGB) 개략도 및 (b) 인디케이터 제조 공정

























2) 실험 결과

① 인디케이터 시뮬레이션

- 제조한 인디케이터의 닭가슴살 부패에 따른 색변화 성능을 시험하기 위하여 CO₂ 농도는 20%로 고정하고, TMA 농도를 조절하여 인디케이터의 색변화에 대한 시뮬레이션을 진행하였으며, 그 결과를 표 X 에 나타내었음.
- 제조한 인디케이터의 모든 조성의 초기 색은 노란색이며, TMA의 농도가 증가할수록 초록색으로 변하는 것을 확인하였음.

- 특히 BCG 함량이 증가할수록 인디케이터의 색변화가 더 늦게 나타나는 것을 확인할 수 있었음. 따라서 pH 지시약 함량 조절을 통해 인디케이터 색변화 구간을 조절 할 수 있을 것으로 판단됨.
- 시뮬레이션 결과, BCG 1.0% 인디케이터가 TMA 20~25 mg%에서 육안으로 확인할 수 있는 뚜렷한 색변화(노란색→초록색)를 보였으며, 따라서 이는 닭가슴살 신선도 판정 인디케이터로서 가장 최적의 조성이라 판단됨.

표 X. TMA 농도에 따른 인디케이터 조성별 색변화

Code \ TMA(mg%)	0	10	15	20	25	30	35	40
BCG 0.5%								
BCG 1.0%								
BCG 1.5%								

* The concentration of CO₂ was maintained at 20%.

② 닭가슴살 저장실험

- 그림 X. 에서 4℃ 샘플은 저장 7일차에, 10℃ 샘플은 저장 3~4일차에 변색이 발생한 것이 육안으로 확인 되었으며, 그림 Y.에서도 정량적으로 확인 가능함.
- 이는 미생물 및 VBN, CO₂ 농도로 판단한 초기부패구간과 일치함.
- 따라서 제조한 인디케이터를 닭가슴살 신선도 판정 인디케이터로써 적용할 수 있을 것으로 판단됨.

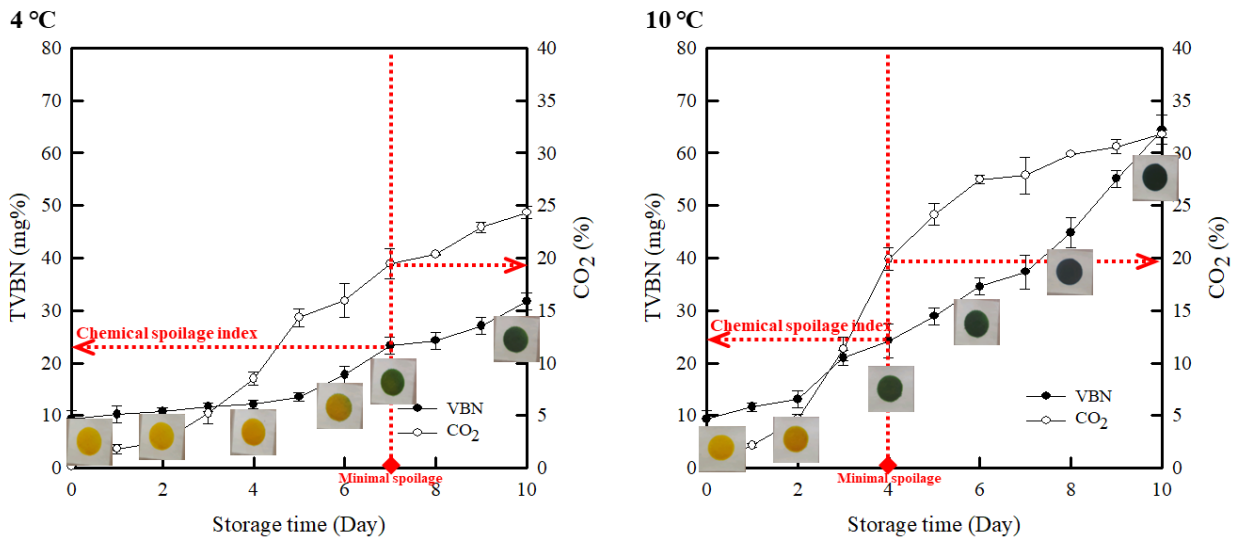


그림 2365. 온도별 저장 기간에 따른 닭가슴살의 이화학적 변화 및 인디케이터 색변화

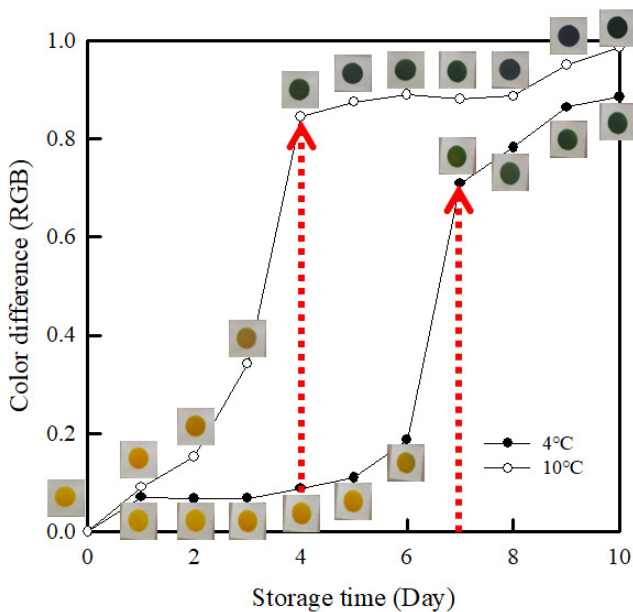


그림 2366. 저장 기간에 따른 인디케이터 색변화 (RGB)

■ 친수성 소재를 이용한 김치 인디케이터

- poly(ether-block-amide)(PEBA)는 결정성의 폴리아미드 블록이 하드 세그먼트를 이루고, 유리전이온도가 낮은 고무상의 폴리에테르 또는 폴리에스터 블록이 소프트 세그먼트를 이루고 있는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)임.
- 분자량과 두 block간의 구성비에 따라 투과 특성 및 기계적 특성 등이 달라지며, 폴리아미드 함량이 상대적으로 높은 친수성 grade를 사용할 경우, 높은 수분 투과도를 가지면서도 waterproof한 성질을 가지기 때문에 선택적 가스 분리막, 스포츠웨어, 의료기기 분야 등에서 다양하게 활용되고 있는 소재임 92)93).

92) Kim, J. H., S. Y. Ha and Y. M. Lee. 2001. "Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer".

- PEBA의 모폴로지에 의한 투과 특성을 이용하여 인디케이터의 코팅 및 내층 기재로 활용하여 PET/PEBA+dye/PEBA의 삼중 구조를 갖는 인디케이터를 설계 및 제조하고 김치 인디케이터로써 적용성 평가를 실시하였음.

1) 실험 방법

① PEBA 필름 제조

- 물과 에탄올 (3:7) 혼합용액에 PEBA resin을 10wt% 넣고, mechanical stirrer를 이용하여 교반하면서 80℃에서 3시간 중탕
- Teflon plate에 제조된 PEBA 용액을 film applicator를 이용하여 casting 한 후 dry oven에 넣어 80℃에서 6시간 건조

② PET/ PEBA + dye 코팅

- 물과 에탄올 (3:7) 혼합용액에 PEBA resin을 10wt% 넣고, mechanical stirrer를 이용하여 교반하면서 80℃에서 3시간 중탕
- 제조한 PEBA 용액에 PEBA 함량 대비 1% 로 Methyl red (MR) 와 Bromothymol Blue (BTB) 각각 1:9, 3:7, 5:5 혼합 비율로 혼합한 후 Polyethyleneimine (PEI)를 5% 넣어준 다음 교반

③ 인디케이터 제조

- PET 필름 위에 25mm×25mm 크기의 인디케이터 코팅 영역을 제외한 부분은 masking tape로 덮어준 후 앞에서 제조한 코팅용액을 bar coater를 이용하여 코팅한 후 masking tape를 제거함.
- 인디케이터가 코팅된 필름을 dry oven에 넣고 80℃에서 6시간 건조
- 앞에서 제조한 PEBA 필름과 PET/PEBA+dye 코팅 필름을 Hot press를 이용하여 90℃, 60초 조건에서 라미네이션시킨 후 인디케이터 모양에 따라 자름

④ 지표물질에 따른 인디케이터 색 변화 시뮬레이션

- 예비실험을 통해 맛김치 200g이 담긴 PET/PE/VMPET/PE/LLDPE 파우치를 4℃에서 저장한 후 파우치 내에 축적되는 지표물질의 농도를 측정하여 발효단계에 따른 지표물질 발생량을 확인함.
- 적숙기에 진입하면서 CO₂는 60%-80%로 증가하고, acetic acid농도가 80mg%이상 급격히 증가하는 예비 실험 결과에 따라 인디케이터를 유리병 내부에 부착한 후 실리콘 섀타 뚜껑으로 밀폐한 다음, CO₂ (0-80%)와 적숙기 진입 시 지표물질의 농

Journal of Membrane Science, 190(2) : 179-193.

93) Nguyen, Q. T., Y. Germain, R. Clement and Y. Hirata. 2001. "Pervaporation, a novel technique for the measurement of vapor transmission rate of highly permeable films". Polymer Testing, 20(8) : 901-911.

도 조건에 따른 색 변화 확인을 위해 CO₂ 60%인 조건에서 acetic acid 농도 (0-160mg%)에 따른 인디케이터의 색 변화를 관찰하고, 색차를 측정함.

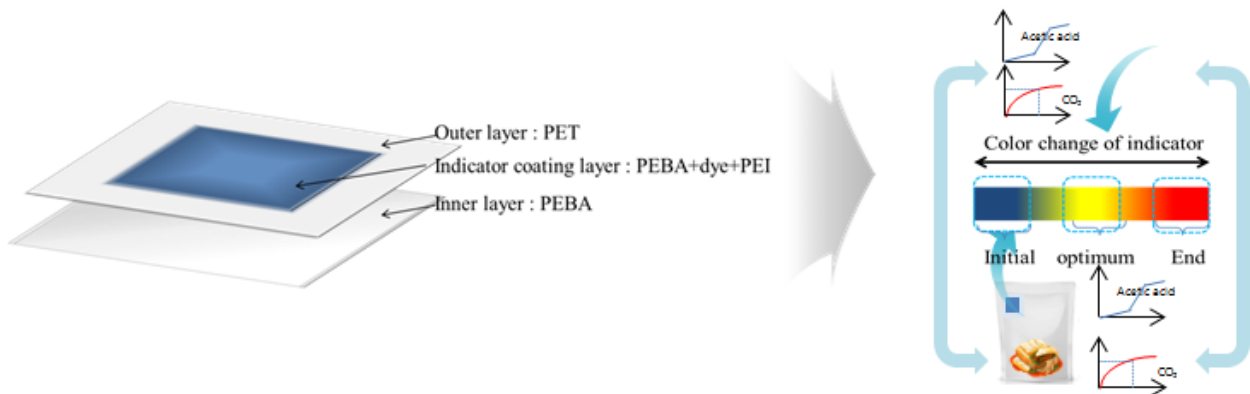


그림 2367. PEBA를 이용한 인디케이터의 제조 및 성능평가

⑤ 김치 저장 실험

- 당일 김치 공장에서 담근 김치를 PET/PE/VMPET/PE/LLDPE 파우치에 200g씩 넣고 4°C에서 저장함.
- 김치의 저장 기간에 따라 변화하는 이화학적 특성 (pH, 산도), 미생물 변화(Lactic acid bacteria (LAB), 헤드스페이스(headspace) 내 CO₂, acetic acid 농도를 측정함.
- 김치 포장 내 부착된 인디케이터의 색 변화를 관찰하기 위해 김치 포장을 개봉한 후 부착된 인디케이터를 꺼내 확인함.
- 저장기간에 따라 변화하는 인디케이터의 색 변화는 사진촬영 및 색차계(L*,a*,b*)로 측정하여 각 조성별 색차 (Total color difference, TCD)를 비교함.

■ 실험 결과

① 인디케이터 제조

- 제조한 PEBA 필름(30 μ m)의 산소 및 수분투과특성을 산소투과도(Oxygen Transmission Rate, OTR)(Oxygen Permeation Analyzer 8001, Systech Illinois, UK)와 수분투과도 (Water Vapor Transmission Rate, WVTR)(Water Vapor Permeation Analyzer 7001, Systech Illinois, UK) 장비를 이용하여 확인한 결과, OTR값은 7903 cc/m²·day, WVTR 값은 69.2 g/m²·day로 같은 두께의 LDPE, PP, PET에 비해 상대적으로 높은 산소 및 수분 투과도를 보였음.
- PEBA film의 수분 흡습도 (water sorption)을 Dynamic vapor sorption (DVS)(Surface Measurement System, London, UK) 장비를 이용하여 25°C±0.1°C, 98% RH조건에서 측정하였음. PEBA는 33.2(%)의 water uptake 값을 가짐.
- 따라서, 이러한 PEBA의 특성은 지표물질의 투과가 용이하고, 발생하는 수분이 이동을 빠르게 함으로써 지표물질에 대한 민감도를 높임으로써, dye의 고정화 하고

및 용출(migration)을 방지할 수 있을 것이라 판단되었음.

② 인디케이터 시플레이션

- CO₂와 acetic acid 농도에 따른 인디케이터의 색 변화를 표X과 X에 각각 나타내었음.
- 선명한 단계별 색 변화를 위해 선행 연구를 따라 두 가지 pH-dye (Methyl red는 pH 4.4(red)- pH 6.2(yellow), Bromothymol blue는 pH6.0(yellow)-pH7.6(blue))를 혼합하여 사용하였음.
- PEI(Polyethyleneimine)는 인디케이터의 초기색 조절을 위해 사용하였으며, 그 결과가 파랑-노랑-빨강의 뚜렷한 색변화를 가졌음.

표 X. CO₂농도에 따른 인디케이터의 색 변화























































	Initial	CO ₂ concentration (%)							
	Color	10	20	30%	40%	50%	60%	70%	80%
PET/PEBA + dye (MR + BTB (1:9)) + PEI 5%/PEBA									
PET/PEBA + dye (MR + BTB (3:7)) + PEI 5%/PEBA									
PET/PEBA + dye (MR + BTB (5:5)) + PEI 5%/PEBA									

표 X. CO₂ 60% 조건에서 아세트산 농도에 따른 인디케이터의 색 변화

	Initial	CO ₂ 60% + Acetic acid concentration (mg%)							
	color	20	40	60	80	100	120	140	160
PEBA+dye(MR+BTB (1:9))+ PEI 5%									
PEBA+dye(MR+BTB (3:7)) + PEI 5%									
PEBA+dye(MR+BTB (5:5)) + PEI 5%									

③ 김치 저장 실험

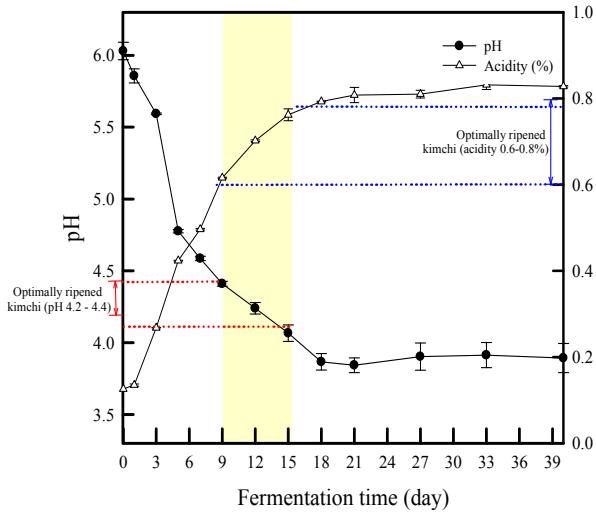


그림 2422. 김치 저장 중 pH와 산도의 변화

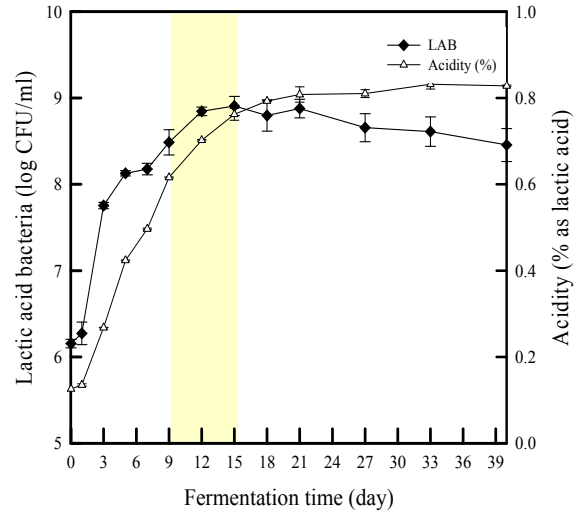


그림 2423. 김치 저장 중 미생물(LAB) 수 변화

- PET/PE/VMPET/PE/LLDPE 파우치에 4°C 조건에서 저장한 김치의 발효 단계는 pH와 산도에 따라 발효초기 (0~9일), 적숙기 (9~15일), 발효 후기 (15~18일) 세 단계로 구분할 수 있었음.

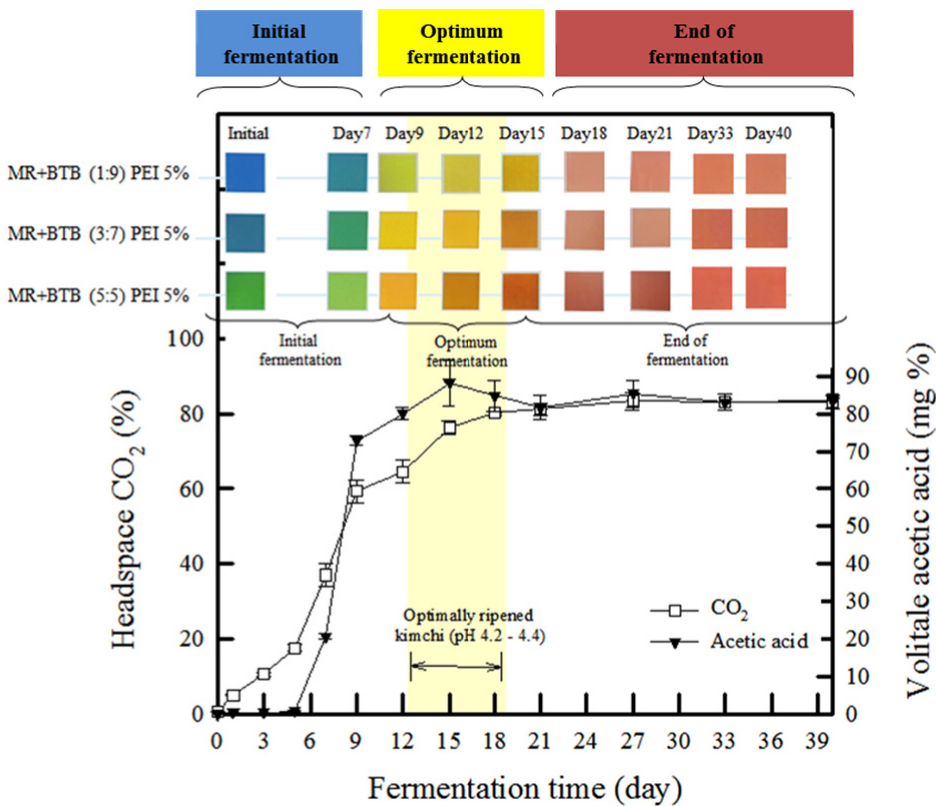


그림 2424. 김치 저장 중 CO₂, acetic acid 농도 변화 및 인디케이터의 색 변화

- CO₂농도가 60%정도로 증가하고, 적숙기에 가까워질 때 acetic acid농도가 급격히 증가하며, 적숙기에는 CO₂농도가 60~80%, 아세트산 농도가 80mg%까지 증가함.
- 제조한 인디케이터의 저장기간에 따른 색 변화를 그림x에 나타내었음.
- 인디케이터는 CO₂와 acetic acid 농도 증가에 따라 발효초기(파란색), 적숙기(노란색), 발효후기(붉은색)을 띄였으며, 색 변화를 통해 김치의 발효 단계를 지시할 수 있었음.

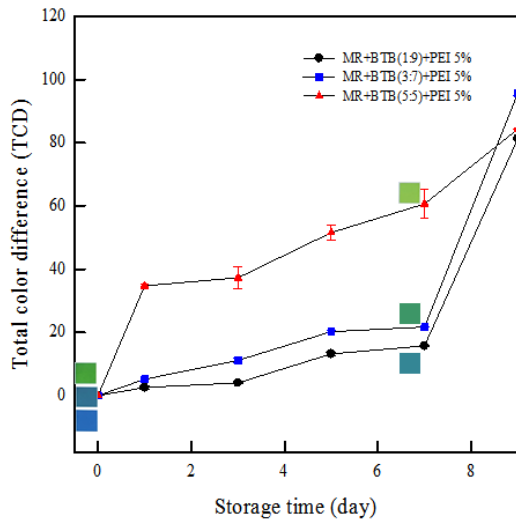


그림 2425. 인디케이터의 TCD값 변화(day0 →10)

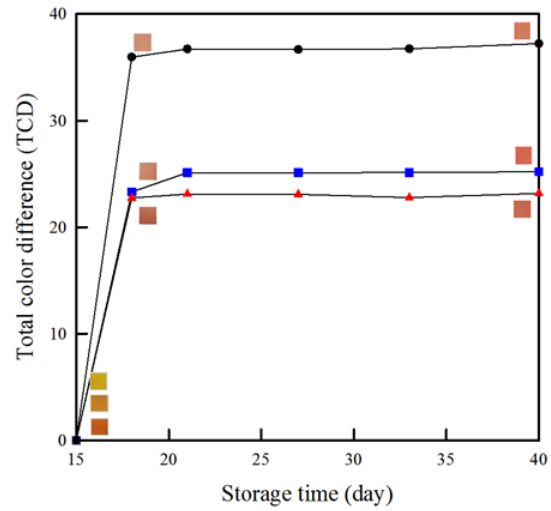


그림 2426. 인디케이터의 TCD값 변화(day15→40)

■ 스마트 식품 포장재 기술 육성 및 기능성 식품 포장산업 활성화

▪ 산업체 교육

- 기능성 식품 포장재 적용에 대한 관심 및 접근 유도를 위하여 기능성 식품 포장재 적용 사례 및 성능에 대한 식품 포장 산업체 교육을 실시함.
- 유제품용기, 필름 및 인쇄업체 실무자 대상으로 인디케이터 적용 가능성 및 방법에 대한 논의를 실시함.



그림 2427. [㈜Packsol (주)이일화학, (주)하이팩코리아, (주)With 등] (2017.01.07)

포장 트렌드 및 스마트 포장

2017.01.07

김도완 박사 Ph.D.

포장(패키징)의 정의

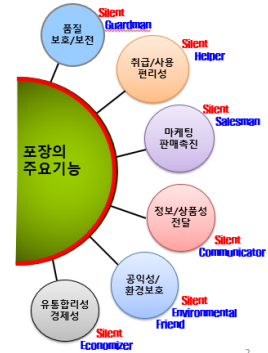
KS T 1001:2009

• 포장 (Packaging)

물품의 수송, 보관, 취급, 사용 등에 있어서 그것의 가치 및 상태를 보호하기 위하여 적절한 재료, 용기 등을 물품에 부여하는 기술 또는 그 상태.

• 적정 포장 (Optimum packaging)

합리적이면서 공정한 포장. 수송포장에서는 유통과정에서의 진동, 충격, 압축, 수분, 온도, 습도 등에 의해 물품의 가치, 상태의 저하를 가져오지 않는 유통 상태에 적응한 포장. 소비자 포장에서 과대, 과잉 포장, 속임 포장 등을 시정하고, 동시에 결함 포장을 없애기 위해 보호성, 안정성, 단위, 표시, 용적, 포장비, 폐기물 처리성 등에 대하여도 적절한 포장



http://www.mt.co.kr/common/vod_vprcenter.htm?gid=0&vid=1595

2

2014년 KISTEP 10대 미래유망기술의 하나로 "식품 스마트패키징"이 선정

→ 인디케이터 기술

<https://www.youtube.com/watch?v=cvpcgNqUlmw>
<https://www.youtube.com/watch?v=SlLqCtZoxos>

1) 온도, 압력, 빛과 같은 외부의 환경변화를 시각적 (시각적)으로 구현하는 기술
 대표적인 예: Time-Temperature Indicator (TTI)

○ 라벨과 비슷한 모양으로 포장지 표면에 부착되는 시간-온도 지시계 (TTI)는 저장과 유통과정 중 상품이 겪는 온도 이력에 따라 변화하는 물질지표 변화에 상응하여 색이 변화
 → 온도관리가 제대로 안될 경우 경고를 보여주는 유용한 역할을 수행

○ 식품의 유통기한 및 저장-유통과정 중 상품이 겪는 온도이력을 나타내지만 보다 구체적이고 실질적인 품질 지표를 제공하지 못하는 것이 단점

2) 선도시시계

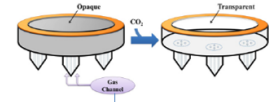
포장된 제품의 품질 변화로부터 발생하는 대사물질(이산화탄소, 휘발성 아민, ATP 분해산물, 유효화합물 등)을 실시간 측정을 통하여 품질 변화 및 상태를 실시간 측정 및 이력을 시각적으로 확인할 수 있는 기술.

Ex) 우유

• CO₂, O₂

- 우유에 미생물 증식 → 포름 대사산물의 농도변화
 : 우유 속의 용존산소량(O₂) 감소, CO₂ 증가

• pH 및 산도 변화



• CO₂가 물을 만나면 최종 산물로 H+를 생성됨. → pH가 변함.
 • 생성된 H+와 pH민감성 물질(pH6.6변색 구간)이 반응을 하면 색이 변하게 됨.

Ref) Carbohydrate Polymers 116 (2015) 237-242 ; Food Chemistry 135 (2012) 2170-2174

그림 2428. 교육지도 자료 (일부 발췌)

- 인디케이터 포장의 시장성 확보를 위한 마케팅 조사
 - 인디케이터 포장의 시장성 확보와 본 연구에서 개발한 인디케이터 식품포장재 (pH 인디케이터, CO₂인디케이터, 습도인디케이터)의 활성화를 위한 최종 소비자 및 관련 업체를 대상으로 설문 조사를 실시하였음 [별첨 X].

(1) 조사 개요

- 기능성 식품 포장재 적용에 대한 소비자 인식, 적정 가격, 디자인 선호도 조사에 대한 내용을 조사하였음.

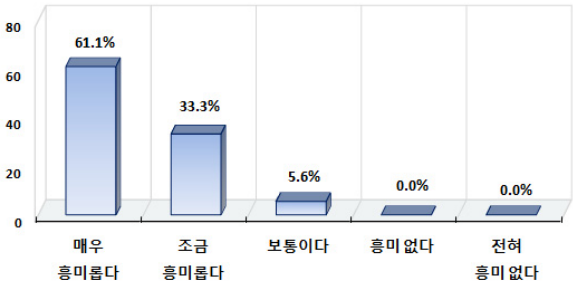
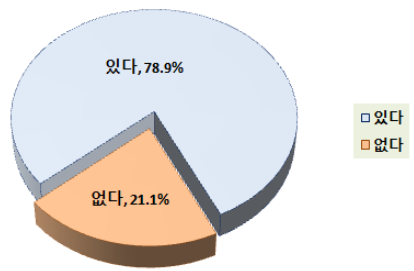
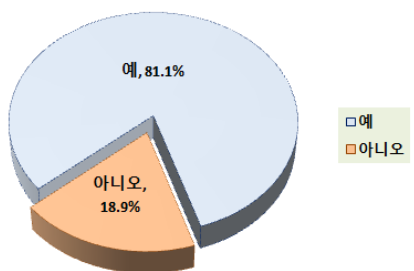
구 분	내 용
조사대상	소비자 [주부/포장 업계 종사자]
표본크기	총 표본 수 290명
조사방법	구조화 된 설문지를 통한 응답자 자기 기입 방식 (Self administrated survey)
조사기간	2017년 8월 16일 부터 2017년 9월 20일 까지
의뢰 기관	

(2) 조사 결과 (요약)

1) 포장업계 종사자

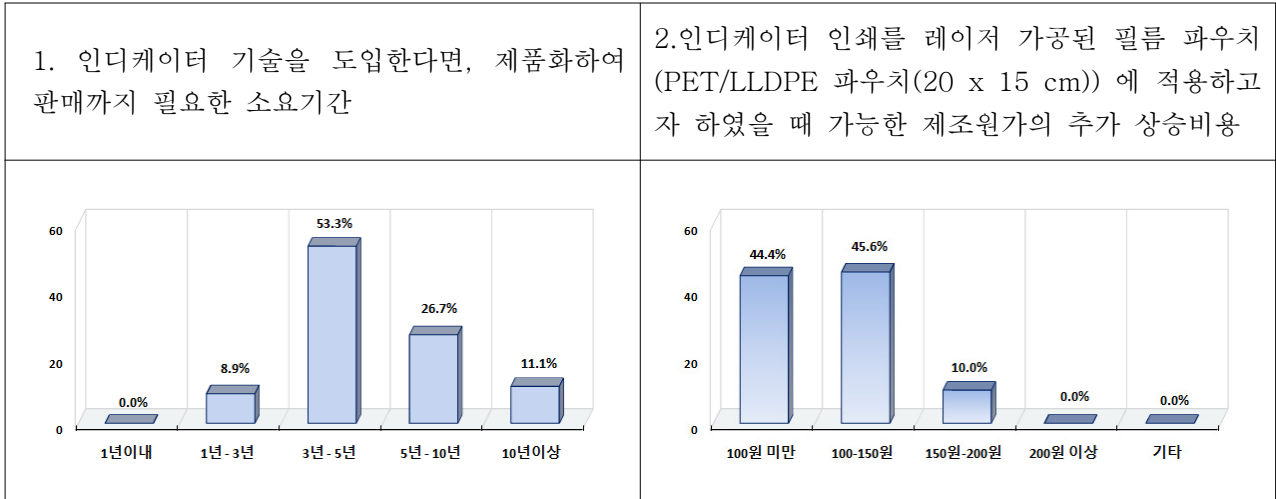
① 인디케이터에 대한 인식

- 포장업계 종사자의 식품 신선도 인디케이터에 대한 긍정적인 반응을 확인하였음

1. 식품 신선도 인디케이터 기술에 대한 생각	2. 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품, 구입 의사
	
3. 인디케이터를 적용한 식품 포장재를 구입하거나, 기술을 이용하여 자사의 제품 생산 및 개발에 도입해 볼 의사	
	

② 인디케이터 적용 방안

- 인디케이터 기술을 도입한다면, 제품화하여 판매까지 필요한 소요기간은 3년-5년이라는 답변이 가장 많았음.
- 인디케이터 인쇄를 레이저 가공된 필름 파우치 (PET/LLDPE 파우치(20 x 15 cm))에 적용하고자 하였을 때 가능한 제조원가의 추가 상승비용은 100-150원이 45.6%와 100원 미만 44.4%로 전체 응답의 90%로 나타났음.



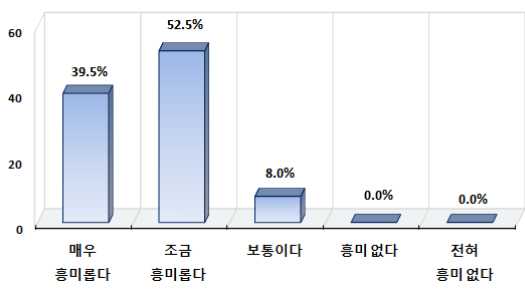
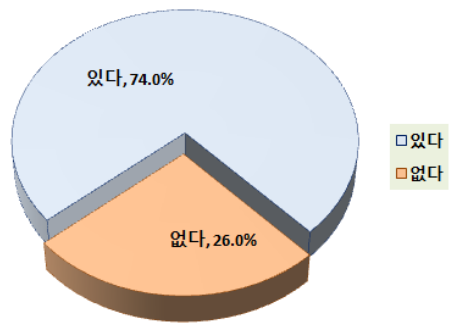
③ 인디케이터 포장의 활성화를 위해 포장 적용 방안 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 사항

- 신선도 인디케이터의 정확도 입증
- FDA 승인 가능한 안전한 기술 여부
- 인디케이터 가격 절감
- 다양한 식품을 표준화된 인디케이터로 적용가능한지 여부
- 포장재 종류, 크기에 대한 영향 검증

2) 주부




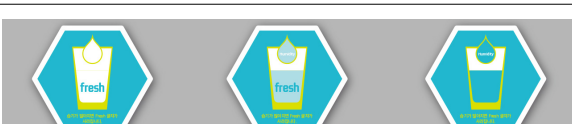
① 인디케이터에 대한 인식

- 주부의 식품 신선도 인디케이터에 대한 긍정적인 반응을 확인하였음

1. 식품 신선도 인디케이터 기술에 대한 생각	2. 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품, 구입 의사
	

3) 습도인디케이터 디자인 선호도

- 개발된 4종의 습도인디케이터 디자인 중, 각 식품군(건강보조식품, 밀가루 및 전분류, 김, 버섯)에 적용 시 가장 선호하는 디자인 선정을 질문하였으며, 그에 대한 응답은 다음과 같음 (1순위만 표기).

습도인디케이터 디자인	응답자	
	포장업계 종사자	주부
	버섯	버섯
	밀가루 및 전분류	건강보조식품, 밀가루 및 전분류
	김	김
	건강보조식품	-

- 개발 기술의 포장 업계 보급 확산을 통한 연구보고서 [주관기관과 논의 후 진행]
 - 개발된 인디케이터 (pH인디케이터, CO2인디케이터, 습도인디케이터)에 대한 기술의 우수성, 산업체에서 적용가능한 분야 (식품, 의약품 등), 적용했을때 기여도, 타 산업군과의 협력방안, 기대효과 등에 대한 성과북 작성을 진행함 [별첨 Y].

- 협동연구기관[(주)대하맨텍]

- 포장용 인디케이팅 잉크의 신뢰성을 확보
- 포장용 인디케이팅 잉크의 양산 제조기술을 개발
- 양산품 포장재의 특성평가 및 포장용 인디케이팅 잉크의 상용화 기반 기술 점검
 - 인디케이팅 물질로 BTB(Bromothymol blue)/TBA(Tetrabutyl ammonium chloride), CR(Cresol red)/TOA(Tetraoctyl ammonium)를 적용하여 개발한 포장재용 인디케이팅 잉크의 신뢰성을 확보
 - 포장용 인디케이팅 잉크의 양산 제조기술을 개발하여 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 양산화 기술 개발 및 양산품 포장재의 특성평가와 포장용 인디케이팅 잉크의 상용화 기반 기술의 점검을 실시

표 1-2-1. 최종(3차년도) 개발목표

평가항목(평가방법)	단위	1차년도 개발목표치	2차년도 개발목표치	최종 (3차년도) 개발목표치	평가방법
1. 광투과율	%	> 60	> 70	> 80	KS M ISO 13468-1
2. 헤이즈(Haze)	%	< 20	< 15	< 10	KS M ISO 14782
3. 부착력	100/100	80/100	90/100	100/100	KS M ISO 2409
4. 내열내습성	hr	300	400	500	60℃, 90% 조건평가

■ 포장용 인디케이팅 잉크의 신뢰성 확보

- 포장용 인디케이팅 잉크의 신뢰성 확보를 위하여 2차년도 잉크(IIP-TD LP-2, IIP-UV LP-2)를 생산라인에 적용하여 시제품 생산.
- 생산된 시제품을 TG/DTA 열분석 및 내구성등의 시험을 통해 잉크의 문제점과 원인을 파악하여, 제조온도 및 시간, 교반속도 제어 등을 통해 잉크의 조성을 최종적으로 선정하고, pilot 생산함.
- 생산 규모는 100~200kg/batch.

■ 열경화형 잉크의 고장해석 및 잉크 조성 최적화

1) 열경화형 잉크의 고장해석

- 2차년도 열경화형 잉크(IIP-TD LP-2)를 적용하여 생산한 시제품을 60℃/RH.90%하에서 400시간과 500시간 내구성 테스트를 진행 후 물성을 측정하여 표 2-1-1에 나타냄.

표 2-1-1. 열경화형 잉크(IIP-TD LP-2) 적용 시제품의 내구성테스트 후 물성

	광투과율(%)	헤이즈(Haze,%)	부착성(100/100)
60℃/RH.90%, 400hr	82.5	1.38	100/100
60℃/RH.90%, 500hr	81.4	1.57	90/100

- 표 2-1-1의 결과를 보면 60℃/RH.90%, 500시간 내구성 시험에서 광투과율과 헤이즈는 만족하나 부착성이 떨어짐.
- 이는 포장기재와 인쇄 잉크의 결합력이 부족해서 부착력이 좋지 않은 것으로 판단됨.

■ 열경화형 잉크의 조성 최적화 : 내구성 개선

① 열경화형 바인더(Poly acrylate) 합성

- 현재 시중에 시판되고 있는 아크릴 모노머를 표 2-1-2에 나타내었고, 인디케이팅 잉크에서 열경화형 잉크를 제조하기 위하여 하기의 아크릴 모노머를 사용하여 내약품성, 내열성, 내후성 등의 내구성이 우수한 아크릴 고분자(Poly acrylate)를 합성하였으며, 이를 바인더로 사용하였음.

표 2-1-2. 바인더 합성에 사용한 아크릴 모노머의 종류

Type	Monomer		Tg(℃)	Type	Monomer		Tg(℃)
경질 Monomer	MMA	Methyl metacrylate	105	연질 Monomer	MA	Methyl acrylate	10
	EMA	Ethyl metacrylate	65		EAM	Ethyl acrylate	-24
	n-BMA	n-Butyl metacrylate	20		n-BAM	n-Butyl acrylate	-54
	SMo	Styrene	100		2-EHA	2-Ethyl hexyl	-53
	CHMA	Cyclohexylmetacrylate	83		LMA	Lauryl metacrylate	-65
Carboxylic Monomer	AA	Acrylic acid	106	Hydroxyl Monomer	2-HEA	2-Hydroxyethyl acrylate	-15
	MAA	Metacrylic acid	228		2-HEMA	2-Hydroxyethyl metacrylate	55

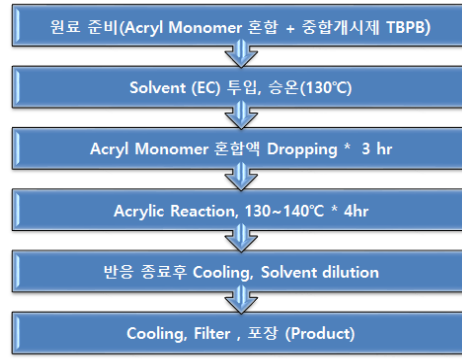


그림 2441. 바인더(Poly acrylate) 합성장치 및 합성공정

- 내구성 개선을 통해 잉크조성을 최적화하기 위해서, 표 2-1-2의 다양한 모노머를 사용하여 그림 2-1-1의 공정에 따라 열경화형 잉크의 바인더(Polyacrylate)를 합성하였으며, 기재와의 부착력을 향상시키기 위하여 Polymer의 Tg(유리전이 온도, °C)를 조절한 설계로서 Polyacrylate 바인더 합성을 진행하였으며, 그 바인더설계 배합을 아래 표 2-1-3에 나타내었음.

표 2-1-3. 바인더(Poly acrylate) 합성배합-I : 내구성 개선을 위한 Tg 조절 Polyacrylate

합성 배합	PAR-6 (2차년도 polyacryl polymer)	PAR-7	PAR-8	PAR-9
MMA	65	67	70	75
n-BAM	5	5	5	5
2-HEMA	30	27	25	20
Total	100	100	100	100
-OH %	20%	18%	15%	10%
Polymer Tg(°C)	80.31	81.44	83.44	85.21

② 열경화형 잉크의 제조시험 및 물성평가

- 먼저 열경화형 잉크를 제조하기 위하여 다양한 조성으로 합성된 바인더(Poly acrylate)를 사용하여 시험 배합을 설계하였고, 이를 토대로 열경화형 잉크를 제조하였음.
- 잉크는 표 2-1-4의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였고, 잉크의 물성평가를 위하여 제조한 시험 잉크를 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하고 60°C에서 1분간 경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름으로 물성을 평가하였음.

표 2-1-4. 열경화형 잉크의 시험배합

성분	IIP-TD LP-2	EXP-1	EXP-2	EXP-3
바인더	PAR-6, 45%	PAR-7, 45%	PAR-8, 45%	PAR-9, 45%
용매	EC : 40~50% , MEK : 10~20%			
레벨링제	BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%			
고형분(Solid, %)	17~18 %	17~18 %	17~18 %	17~18 %

* EC : Ethylene glycol monoethyl ether

* MEK : Methyl ethyl ketone

표 2-1-5. 열경화형 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	IIP-TD LP-2	EXP-1	EXP-2	EXP-3
1. 광투과율	88.67	88.72	89.10	89.57
2. 헤이즈 (Haze)	1.28	1.27	1.05	1.08
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	80/100
내열내습 내구성, 60℃ 90%, 500hr				
1. 광투과율	81.45	82.97	84.12	84.91
2. 헤이즈 (Haze)	1.57	1.50	1.26	1.24
3. 부착력	90/100	100/100	100/100	0/100

- 표 2-1-5의 결과를 보면, PAR-8의 바인더를 적용한 잉크 시험배합 EXP-2를 적용하였을 때 광학물성이 우수하고 포장재 PET film과의 부착력이 좋았으며, 내열내습 내구성(60℃*90%, 500hr)을 만족하는 결과를 나타내었음.
- 상기 결과로부터 15%의 하이드록실기(-OH)를 갖으며, Polymer의 Tg(℃)가 83℃인 Polyacrylate 바인더를 잉크에 적용하였을 때, 부착성 및 광학물성, 내열내습 내구성(60℃ 90%, 500hr)을 충족시킨 잉크를 얻을 수 있었으며, 이로써 얻어진 인쇄적합성을 갖는 열경화형 잉크를 편의상 IIP-TD LS-3 이라 명명함.

■ UV 경화형 잉크의 고장해석 및 잉크 조성 최적화

1) UV 경화형 잉크의 고장해석

- 2차년도 UV 경화형 잉크(IIP-UV LP-2)를 적용하여 생산한 시제품을 60℃/RH.90% 하에서 400시간과 500시간 내구성 테스트를 진행 후 물성을 측정하여 표 2-1-6에 나타냄.

표 2-1-6. UV 경화형 잉크(IIP-UV LP-2) 적용 시제품의 내구성테스트 후 물성

	광투과율(%)	헤이즈(Haze,%)	부착성(100/100)
60℃/RH.90%, 400hr	91.5	1.20	100/100
60℃/RH.90%, 500hr	91.4	1.22	80/100

- 표 2-1-6의 결과를 보면 60°C/RH.90%, 500시간 내구성 시험에서 광투과율과 헤이즈는 만족하나 부착성이 떨어짐.
- 이는 포장기재와 인쇄 잉크의 결합력이 부족해서 부착력이 좋지 않은 것으로 판단됨.

■ UV 경화형 잉크의 조성 최적화 : 내구성 개선

① UV 경화형 잉크의 제조시험 및 물성평가

- 내구성 시험에서 고장의 원인이 되는 포장기재와의 인쇄 잉크의 결합력을 높이기 위해 시판되고 있는 다양한 종류의 자외선 경화형 올리고머와 모노머를 적절하게 배합 설계하여 평균 관능기 수를 높이고, 내부경화를 도입함으로써, 부착성 및 내구성을 개선할 수 있었음. 이를 토대로 UV 경화형 잉크를 제조하여 인쇄시험을 실시하였음. 잉크 조성내 내부경화를 위해서 장과장의 광개시제 Mono acyl phosphine계 및 Bis acyl phosphine계 화합물을 도입함.
- 표 2-1-7에 잉크내 바인더로 사용한 UV경화형 Monomer 와 Oligomer를 나타내었고 잉크는 표 2-1-8의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였음.
- 제조된 잉크를 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하여 60°C에서 1분간 건조하고 500mJ/cm² 광량으로 UV경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였으며, 그 결과를 표 2-1-9에 나타내었음.

표 2-1-7. UV경화형 Monomer & Oligomer

Type	Monomer		F	Type	Monomer & Oligomer		F
단관능 Monomer	2-HEA	2-hydroxyethyl acrylate	1	다관능 Monomer	DPETA	DipentaerythritolTetraacrylate	5
	2-HPA	2-hydroxypropylacrylate	1		DPHA	DipentaerythritolHexaacrylate	6
2관능 Monomer	HDDA	1,6-Hexanedioldiacrylate	2	다관능 Oligomer	EB-284	Aliphatic Urethane acrylate	2
	TPGDA	Tripropylene glycol diacrylate	2		EB-1290	Aliphatic Urethane acrylate	6
3관능 Monomer	TMPTA	Trimethylolpropane	3		EB-9656	Epoxy acrylate	6
	PETA	Pentaerythritol	3		EB-80	Polyester acrylate	6
다관능 Monomer	PETTA	PentaerythritolTetraacrylate	4	SU-520	Aliphatic Urethane acrylate	10	

표 2-1-8. UV 경화형 잉크의 시험배합

성분	IIP-UV LP-2	EXP-4	EXP-5	EXP-6	EXP-7	EXP-8	EXP-9	EXP-10
바인더								
DPHA (F=6)	15~20	15~20	15~25	15~25	15~25	15~25	15~25	15~25
Oligomer1 (urethane acrylate F=6)	5~10		1~5		1~5	1~5	1~5	1~5
Oligomer2 (urethane acrylate F=10)	-	5~10	10~15	10~15	10~15	10~15	10~15	10~15
Oligomer3 (urethane acrylate F=4)	10~15	10~15	5~10	10~15	5~10	5~10	5~10	5~10
광개시제								
α-hydroxykeone 계	3	3	3	3	1.5	1.5	1	1
Mono acyl phosphine 계					1.5		2	
Bis acyl phosphine 계						1.5		2
용제	EC : 25~30 % , PM : 20~25 %							
레벨링제	BYK 社의 Byk-300 Series 0.1%							
평균관능기수(F)	5.6	6.0	6.2	6.4	6.2	6.2	6.2	6.2
고형분(Solid, %)	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %	약 15 %

* EC : Ethylene glycol monoethyl ether

* PM : Propylene glycol monomethyl ether

표 2-1-9. UV 경화형 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	IIP-UV LP-2	EXP-4	EXP-5	EXP-6	EXP-7	EXP-8	EXP-9	EXP-10
1. 광투과율	91.5	91.5	91.6	91.4	91.6	91.6	91.6	91.5
2. 헤이즈(Haze)	1.15	1.33	1.13	1.23	1.12	1.13	1.24	1.20
3. 부착력	100/100	80/100	90/100	80/100	95/100	100/100	95/100	100/100
4. 경도	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
습열내구성, 60°C 90%, 500hr								
1. 광투과율	91.4	91.4	91.6	91.4	91.5	91.5	91.5	90.5
2. 헤이즈(Haze)	1.22	1.50	1.27	1.34	1.23	1.20	1.52	2.22
3. 부착력	60/100	80/100	80/100	90/100	90/100	100/100	90/100	100/100
4. 경도	-	-	-	-	-	2H	-	2H

- 표 2-1-9의 결과를 보면 평균관능기 수를 늘려 가교밀도를 높이고 장파장의 광개시제를 도입하여 내부경화를 보완함으로써 화학결합도를 높인 잉크 EXP-8이 광투과율 및 헤이즈와 같은 광학물성뿐만 아니라, 부착성 및 내구성을 충족시킬 수 있었음.
- 이는 UV 경화시 반응에 참여한 관능기수가 늘어날수록 가교밀도가 높아져 부착력이 우수한 것으로 판단되고, 특히, 잉크내 바인더의 평균관능수(F)가 6.2이고 Bis acyl phosphine계의 장파장 광개시제를 도입한 잉크 EXP-8일 때 내열내습 내구성(60°C*90%, 500hr)을 충족시킨 UV 경화형 잉크를 얻을 수 있었으며, 이와같이 포장재(12μm, PET film)와 인쇄적합성이 맞는 UV경화형 잉크를 편의상 IIP-UV LS-3라 명명함.

■ 결론

- 이의 시험결과로부터 식품포장재로 사용되는 12 μ m PET film 소재에 부착성, 내구성을 충족시켜 인쇄적합성을 갖는 열경화형 잉크 IIP-TD LS-3와 UV경화형 잉크 IIP-UV LS-3등 2종류의 잉크를 개발 완료하였음.

■ 포장재용 잉크내 인디케이팅 물질의 적용

■ 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크(IIP-TD)의 제조

1) 인디케이팅 소재의 함량 시험

- 2-1에서 개발완료된 열경화형 잉크(IIP-TD LS-3)에 한국생산기술연구원에서 제조한 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 사용하여 인디케이팅 잉크를 제조하였음.
- 이 때, BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용한 인디케이팅 잉크의 색상은 황색 계열을 나타내고, 그 잉크가 인쇄된 필름의 색상도 황색 계열로 인쇄되는데, 포장재 내의 식품이 변질되어 산성으로 변한다고 하더라도 산성조건에서 색상이 황색 계열이므로 색상의 변화 유무를 알 수 없음.
- 이에 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용한 잉크에 KOH 50wt% 용액으로 잉크의 pH를 14로 조절하여 인디케이팅 잉크의 색상을 청색과 보라색으로 변화시킨 후 포장재 PET film에 인쇄하였고 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 함량에 따른 잉크의 시험배합을 표 2-2-1에, 배합에 따라 제조된 인디케이팅 잉크의 상태를 표 2-2-2에 나타내었음.

표 2-2-1. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 열경화형 인디케이팅 잉크의 시험배합

	EXP-11	EXP-12	EXP-13	EXP-14	EXP-15	EXP-16
열경화형 잉크 (IIP-TD LS-3)	98.50	98.25	98.00	98.50	98.25	98.00
입자	BTB/TBA 1.50 %	BTB/TBA 1.75 %	BTB/TBA 2.00 %	CR/TOA 1.50 %	CR/TOA 1.75 %	CR/TOA 2.00 %
pH조절	KOH 50wt% 용액으로 pH를 14로 조절					

표 2-2-2. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 열경화형 잉크의 pH변화

BTB/ TBA 함량	BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크		CR/ TOA 함량	CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크	
	잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)		잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)
1.50 %			1.50%		
1.75 %			1.75%		
2.00 %			2.00%		

- 위의 시험배합에 따라 만들어진 인디케이팅 잉크는 포장재 PET 12 μ m film에 #2 bar coating(wet : 4.57 μ m)하여 60 $^{\circ}$ C에서 30초간 경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였음.

표 2-2-3. BTB/TBA, CR/TOA입자 적용 인디케이팅 잉크의 물성 평가결과

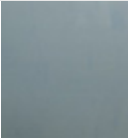


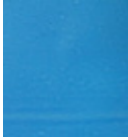
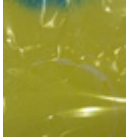

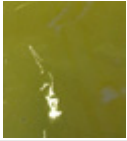

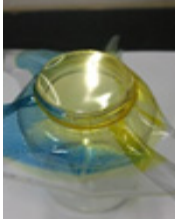

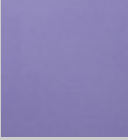
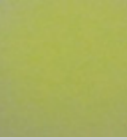


	EXP-11	EXP-12	EXP-13	EXP-14	EXP-15	EXP-16
인디케이팅 잉크	BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크			CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크		
1. 광투과율	84.3	82.6	75.4	86.6	83.4	78.7
2. 헤이즈(Haze)	1.71	1.94	3.44	1.79	1.96	3.11
3. 부착력	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100	80/100

- 표 2-2-3을 보면 인디케이팅 소재인 BTB/TBA와 CR/TOA 입자의 함량이 많아질수록 광투과율은 낮아지고 헤이즈는 높아지는 경향을 보임.
- 또한, 인디케이팅 소재인 BTB/TBA와 CR/TOA입자의 함량이 각각 2%(EXP-13, EXP-16) 일 경우, 포장재 필름과의 부착력이 약화되었음.

2) 열경화형 인디케이팅 잉크가 인쇄된 필름의 인디케이팅 성능 평가

- 위에 제조된 인디케이팅 필름의 인디케이팅 성능을 판단하기 위하여 1 L PET 병에 아세트산 1g을 넣고 인쇄된 필름을 노출시키는 시험을 진행하였음.

표 2-2-4. BTB/TBA와 CR/TOA입자 적용 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크	1.50%		 1L PET 병 Acetic acid 1g	
	1.75%			
	2.00%			
CR/TOA입자 적용 열경화형 잉크	1.50%			
	1.75%			
	2.00%			


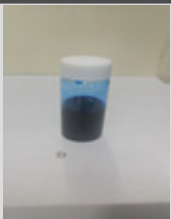









- 표 2-2-4의 결과에서 보면, 제조된 BTB/TBA 입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름은 BTB/TBA입자의 함량이 1.75% 이상 일 때에는 전체적으로 청색 계열의 색을 나타내 눈으로 확인이 가능하지만, 1.5%에서는 청색이 약해 눈으로 식별이 어려웠음.
- 또한, 아세트산에 노출시켜 인디케이팅 성능을 확인하였는데, 아세트산 노출시 인쇄된 필름이 산성으로 변하게 되어 황색 계열로 변하는 것을 볼 수 있었음.
- BTB/TBA 입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름은 BTB/TBA 입자의 함량이 1.75% 이상 일때에는 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능을 확인할 수 있지만, 1.5%에서는 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능을 확인하기 어려웠음.
- 같은 방법으로, 제조된 CR/TOA 입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름은 CR/TOA 입자의 함량이 1.75% 이상 일 때, 전체적으로 보라색 계열의 색을 나타내 시인성 확인이 가능하였으며, 인디케이팅 성능 확인 시험에서도 아세트산 노출 시 인쇄된 필름이 산성으로 변하여 황색으로 변하는 것을 볼 수 있었음.

- CR/TOA 입자 적용 열경화형 잉크의 인쇄필름 역시 CR/TOA 입자의 함량이 1.75% 이상일 때, 인디케이팅 성능을 확인할 수 있었음.
 - 표 2-2-3과 표 2-2-4의 결과로 부터 BTB/TBA와 CR/TOA 입자의 함량이 1.75% 일 때, 부착력이 우수하면서도 인디케이팅 성능이 충분히 발휘되었으며 모든 물성을 만족한 잉크 EXP-12, EXP-15를 편의상 각각 TD LS - BTB, TD LS - CR이라 명명함.
- 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크(IIP-UV)의 제조
- 1) 인디케이팅 소재의 함량 시험
- 2-1에서 최적화된 UV경화형 잉크(IIP-UV LS-3)에 2-2. 가와 같이 인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 사용하여 인디케이팅 잉크를 제조하였음.
 - 가-1) 시험과 동일한 방법으로 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용한 잉크에 KOH 50wt% 용액으로 UV경화형 잉크의 pH를 14로 조절하여 인디케이팅 잉크의 색상을 청색으로 변화시킨 후 포장재 PET film에 인쇄하였고 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 함량에 따른 잉크의 시험배합을 표 2-2-5에, 배합에 따라 제조된 인디케이팅 잉크의 상태를 표 2-2-6에 나타내었음.

표 2-2-5. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 인디케이팅 잉크의 시험배합

	EXP-17	EXP-18	EXP-19	EXP-20	EXP-21	EXP-22
UV경화형 잉크 (IIP-UV LS-3)	99.25	99.00	98.75	99.25	99.00	98.75
입자	BTB/TBA 0.75 %	BTB/TBA 1.00 %	BTB/TBA 1.25 %	CR/TOA 0.75 %	CR/TOA 1.00 %	CR/TOA 1.25 %
pH조절	KOH 50wt% 용액으로 pH를 14에 맞춤					

표 2-2-6. BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 인디케이팅 잉크의 pH변화

BTB/ TBA 함량	BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크		CR/ TOA 함량	CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크	
	잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)		잉크(pH조절전)	잉크(pH 14)
0.75 %			0.75%		
1.00 %			1.00%		
1.25 %			1.25%		

- 위의 시험배합에 따라 만들어진 인디케이팅 잉크는 포장재 PET 12 μ m film에 #6 bar coating(wet : 13.7 μ m)하여 60 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조하고 500mJ/cm 2 광량으로 UV경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름을 분석하여 잉크의 물성평가를 진행하였음.

표 2-2-7. BTB/TBA, CR/TOA입자 적용 인디케이팅 잉크의 물성 평가결과



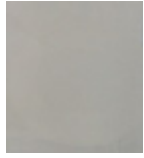

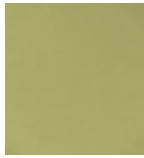

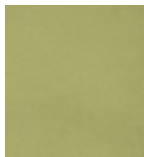
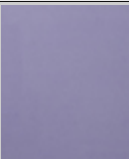
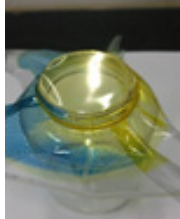
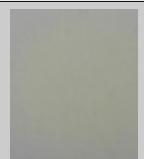
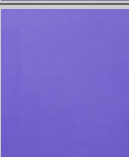


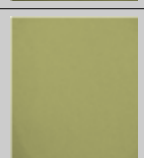
	EXP-17	EXP-18	EXP-19	EXP-20	EXP-21	EXP-22
인디케이팅 잉크	BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크			CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크		
1. 광투과율	89.6	85.2	78.1	88.3	84.2	77.7
2. 헤이즈(Haze)	1.74	1.77	1.95	1.75	1.79	1.92
3. 부착력	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100	80/100

- 표 2-2-7의 물성평가 결과를 보면 UV경화형 잉크의 경우에 있어서도 인디케이팅 소재인 BTB/TBA와 CR/TOA 입자의 함량이 많아질수록 광투과율은 낮아지고 헤이즈는 높아지는 경향을 보였으며, 입자의 함량이 1.25% 이상 일 때 필름과의 부착력이 약화되는 경향을 알 수 있었음.

2) UV경화형 인디케이팅 잉크가 인쇄된 필름의 인디케이팅 성능 평가

- 위에 제조된 UV경화형 인디케이팅 필름의 인디케이팅 성능은 가-2)와 같은 방법으로 평가하였음.

표 2-2-8. BTB/TBA와 CR/TOA입자 적용 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
BTB/TBA입자 적용 UV경화형 잉크	0.75%		 500ml PET 병 Acetic acid 1g	
	1.00%			
	1.25%			
CR/TOA입자 적용 UV경화형 잉크	0.75%		 500ml PET 병 Acetic acid 1g	
	1.00%			
	1.25%			

- 표 2-2-8의 결과로부터, 제조된 BTB/TBA 입자 적용 UV경화형 잉크의 인쇄필름은 BTB/TBA 입자의 함량이 1.00% 이상 일 때 전체적으로 청색 계열의 색을 나타내 눈으로 식별이 가능하였으며, 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능도 확인할 수 있었음.
- 같은 결과로서, 제조된 CR/TOA 입자 적용 UV경화형 잉크의 인쇄필름은 CR/TOA 입자의 함량이 1.00% 이상 일 때에는 전체적으로 보라색 계열의 색을 나타내 시인성 확인이 가능하였고 황색으로 변화하는 인디케이팅 성능도 확인할 수 있었음.
- 표 2-2-7과 표 2-2-8의 결과로부터 BTB/TBA와 CR/TOA 입자의 함량이 1.00% 일

때 부착력이 우수하면서도, 인디케이팅 성능이 충분히 구현되었으며, 모든 물성을 만족한 잉크 EXP-18, EXP-21를 편의상 각각 UV LS - BTB, UV LS - CR이라 명명함.

■ 결론

- 열경화형 잉크 및 UV경화형 잉크 내에 pH인디케이팅 소재 BTB/TBA, CR/TOA 입자를 적용하였으며, 그 적정 함량은 각각 1.75%, 1.00%임을 알 수 있었음.

■ 포장재용 잉크내 인디케이팅 물질의 분산안정성 연구

■ 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크(IIP-TD)

1) 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크의 분산

- 내구성이 확보된 열경화형 잉크(IIP-TD LS-3)내에 인디케이팅 소재를 균일하게 분산시키기 위하여 이에 적합한 분산제 평가를 실시하였음.
- 표 2-3-1의 시험배합과 같이 열경화형 인디케이팅 잉크 TD LS - BTB, TD LS - CR에 카복실산계, 변성 폴리 우레탄계, 변성 폴리 아크릴계, 폴리에스테르 인산염계, 고분자형과 같은 5종의 분산제를 0.1% 적용하고 포장재 PET film에 Bar-coater #2(wet 4.57 μ m) 으로 인쇄하여 그 물성평가 결과를 표 2-3-2에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 2-3-1에 나타내었음.

표 2-3-1. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 선정 시험

성분	EXP-23	EXP-24	EXP-25	EXP-26	EXP-27	비고
카복실산계 분산제	0.1%	-	-	-	-	Byk-P Series 외
변성 폴리우레탄계 분산제	-	0.1%	-	-	-	Efka Series 외
변성 폴리아크릴계 분산제	-	-	0.1%	-	-	Disperbyk Series
폴리에스테르 인산염계	-	-	-	0.1%	-	Disperbyk Series
고분자형 분산제	-	-	-	-	0.1%	Disperbyk Series
열경화형 인디케이팅 잉크	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	TD LS-BTB, TD LS-CR
합계	100	100	100	100	100	

표 2-3-2. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 시험배합의 물성평가

TD LS-BTB 1.75%	EXP-23(BTB)	EXP-24(BTB)	EXP-25(BTB)	EXP-26(BTB)	EXP-27(BTB)
1. 광투과율	75.4	79.6	83.1	81.5	80.2
2. 헤이즈(Haze)	4.87	5.51	1.90	2.23	2.99
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

TD LS-CR 1.75%	EXP-23(CR)	EXP-24(CR)	EXP-25(CR)	EXP-26(CR)	EXP-27(CR)
1. 광투과율	74.9	78.2	82.9	80.2	81.2
2. 헤이즈(Haze)	4.90	5.56	1.89	2.44	2.42
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

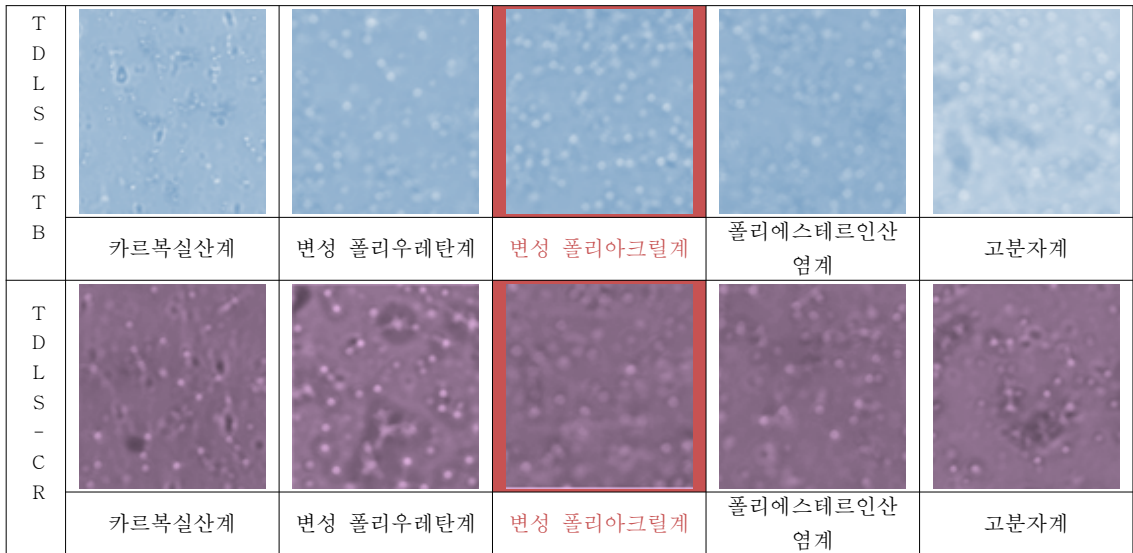


그림 2-3-1. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표 2-3-2와 그림 2-3-1의 결과에서 투과율 및 헤이즈 등의 광학물성이나 인쇄면의 사진에서 분산상태를 보면 모두 변성 폴리아크릴계 분산제를 사용한 EXP-25(BTB), EXP-25(CR) 열경화형 인디케이팅 잉크가 분산안정성이 가장 우수한 것으로 판단됨.

■ 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크의 분산안정성

- 또한, 위의 분산성이 가장 좋은 EXP-25 시험배합(인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크)의 분산성이 제조 후 경과시간에 따라 저하되는 문제가 발생하여 이를 개선하기 위하여, 통상적으로 생산현장에서 잉크 사용이 충분하다고 판단되는 시간(Pot life)인 72시간을 목표로 하고, 목표시간 동안 정치시키면서 아래 그림 2-3-2의 DSA(Drop Shape Analysis) 분석기기를 사용하여, 잉크내의 입자거동을 Transmittance intensity 및 Back scattering intensity 로 정량화하여 입자의 분산안정성을 분석하였음.



<Multiple light scattering theory>

$$BS \approx \left[\frac{1}{I^*} \right]^2, \quad T \approx \exp \left[-\frac{r}{I} \right]$$

(From MIE theory)

$$I^* = \left[\frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \right], \quad I = \left[\frac{2d}{3\Phi Q_s} \right]$$

BS = Backscattering ,
 T = Transmittance
 g = assymetry factor
 Qs = scattering efficiency factor
 Φ = volume fraction
 d = particle diameter

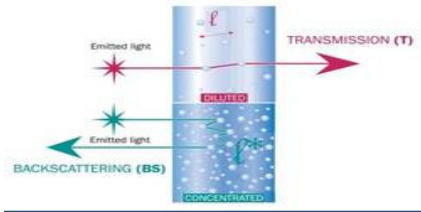


그림 2-3-2. DSA(Drop Shape Analysis), Turbiscan 분석 : 입자의 분산안정성 분석

- 먼저, 분산 안정성이 확인된 자사(自社)의 silica 입자분산 잉크를 기준물질로 하고, 인디케이팅 소재(BTB/TBA 입자 적용)를 적용한 열경화형 잉크 TD LS - BTB 를 비교물질로 하여 DSA 분석을 실시하여, DSA(Drop Shape Analysis)에 의한 대한 분산안정성 Data 를 그림 2-3-3과 그림 2-3-4에 나타내었음.

• scanning condition: 20min/72hr

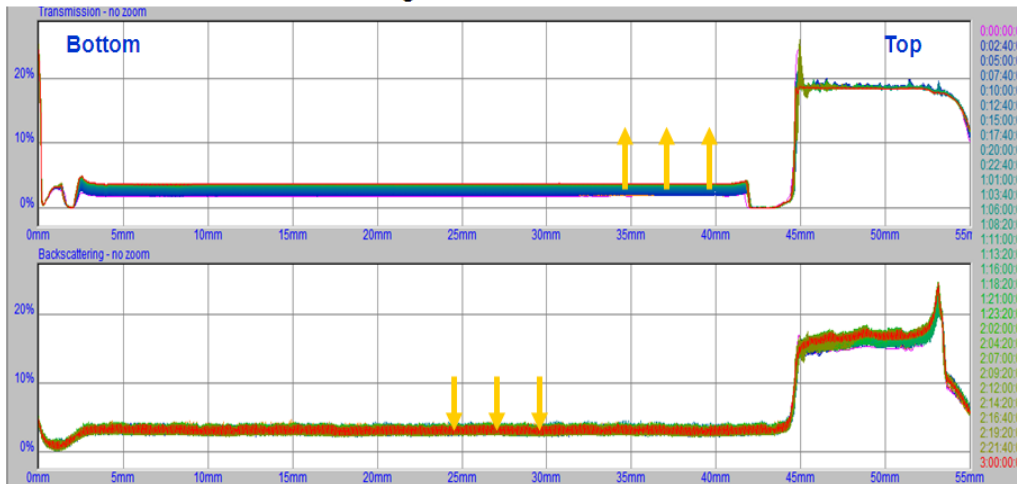


그림 2506. 기준물질 silica 분산 잉크의 DSA 분석

•scanning condition: 20min/72hr

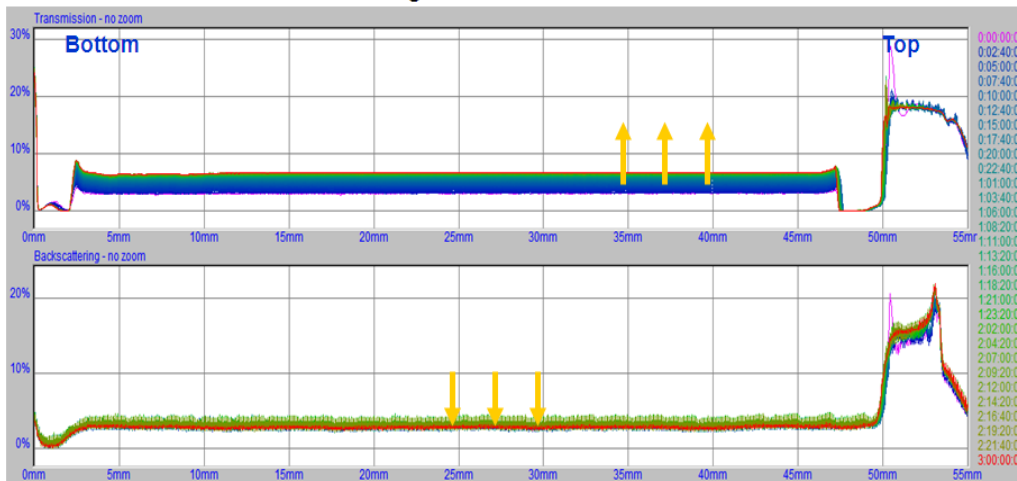
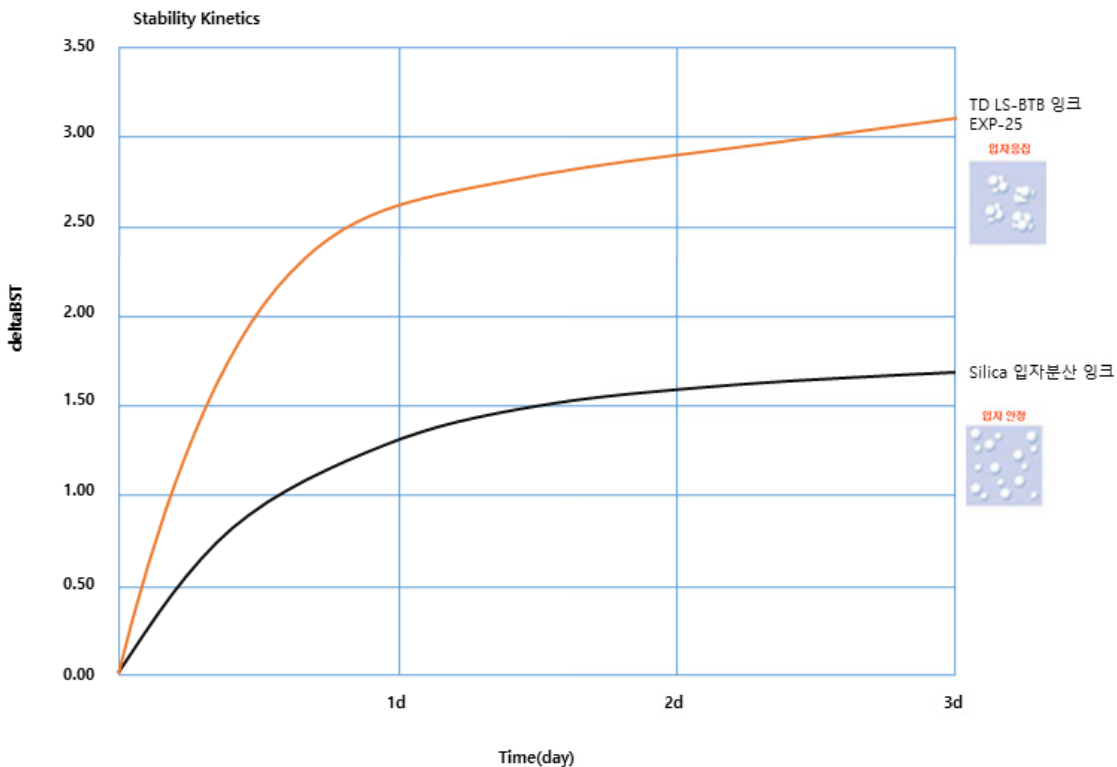


그림 2507. 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크 TD LS-BTB의 DSA 분석

- 위의 Data 로부터 얻어진 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 graph를 그려보면 그 기울기의 정도에 따라 입자의 분산 안정성을 알 수 있음. 아래 그림 2-3-5에 시간에 따른 미분값을 graph로 나타내었음.



- 그림 2-3-5. Silica 입자분산 잉크와 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크 TD LS - BTB의 분산안정성 분석 Data

- 위의 결과에서 알 수 있듯이, 기준물질 Silica 입자분산 잉크는 시험시간 72시간(3일)까지 급격한 기울기 없이 안정성 있는 경향을 보이고 있으나, 인디케이팅 소재를 적용한 열경화형 잉크 TD LS - BTB는 초기의 기울기도 클 뿐만 아니라, 시간이 경과함에 따라 계속 해서 증가하고 있음을 알 수 있음.
 - 이는 열경화형 잉크 TD LS - BTB의 입자가 계속 침전하여 그 안정성이 현저히 떨어지는 것을 보여주고 있고, 이것은 양산시 일정하고 양품의 물성을 가진 열경화형 인디케이팅 잉크를 얻을 수 없다는 것을 의미함.
 - 따라서, 인디케이팅 소재(BTB/TBA 입자)를 적용한 열경화형 잉크에 대하여 최소 사용가능시간(Pot Life) 72시간을 확보하여 양산성을 확보하고, 잉크의 광학물성에 있어서 양호한 결과를 얻기 위해서는 입자의 분산안정성을 개선해야 함.
- 열경화형 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 분산제 함량 선정
- 분산안정성이 양호한 변성 폴리아크릴계 분산제를 적용한 인디케이팅 잉크에서 분산제를 0.1%~2.0%로 조절하여 얻어진 열경화형 인디케이팅 잉크(표 2-3-3)를 72시간 경과후 포장재 PET film에 13.7 μ m의 두께로 인쇄하여 그 물성평가 결과를 표 2-3-4에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 2-3-6에 나타내었음.

표 2-3-3. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량 선정

성분	EXP-28	EXP-29	EXP-30	EXP-31	EXP-32
열경화형 잉크(IIP-TD LS-3)	98.15%	97.75%	97.25%	96.75%	96.25%
BTB/TBA, CR/TOA 입자	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%
변성 폴리아크릴 계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%

표 2-3-4. 열경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량별 시험배합의 물성평가

TD LS-BTB 1.75%	EXP-28(BTB)	EXP-29(BTB)	EXP-30(BTB)	EXP-31(BTB)	EXP-32(BTB)
1. 광투과율	63.1	66.4	81.2	80.8	80.1
2. 헤이즈(Haze)	6.72	4.51	1.63	1.95	2.03
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

TD LS-CR 1.75%	EXP-28(CR)	EXP-29(CR)	EXP-30(CR)	EXP-31(CR)	EXP-32(CR)
1. 광투과율	64.2	65.3	82.1	80.5	80.6
2. 헤이즈(Haze)	5.72	4.40	1.89	2.02	2.21
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

폴리아크릴계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%
B T B / T B A					
C R / T O A					

그림 2-3-6. 열경화형 인디케이팅 잉크(72hr 경과후):분산제의 함량별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표 22와 그림 7의 결과에서 포장재 인쇄면의 분산상태 사진을 보면 BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 잉크 모두 변성 폴리아크릴계 분산제가 1.0%보다 적으면 분산안정성이 떨어져 광투과율이나 헤이즈 등의 광학물성이 저하됨을 볼 수 있고, 분산제가 1.0% 이상이면 분산안정성이 우수함을 알 수 있었음.
- 여기서, 얻어진 여러가지 열경화형 인디케이팅 잉크 시험배합 중 최종(3차년도) 개발목표에 도달한 것은 EXP-30, EXP-31, EXP-32 인디케이팅 잉크였으며, 이 가운데에서도 모든 물성이 가장 우수한 EXP-30 잉크를 편의상 IIP-TD LS-3(BTB), IIP-TD LS-3(CR)이라 명명함.
- 이렇게 선정된 IIP-TD LS-3(BTB), IIP-TD LS-3(CR)의 분산 안정성을 확인하기 위하여 DSA 분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 2-3-7와 그림 2-3-8에 나타내었음.

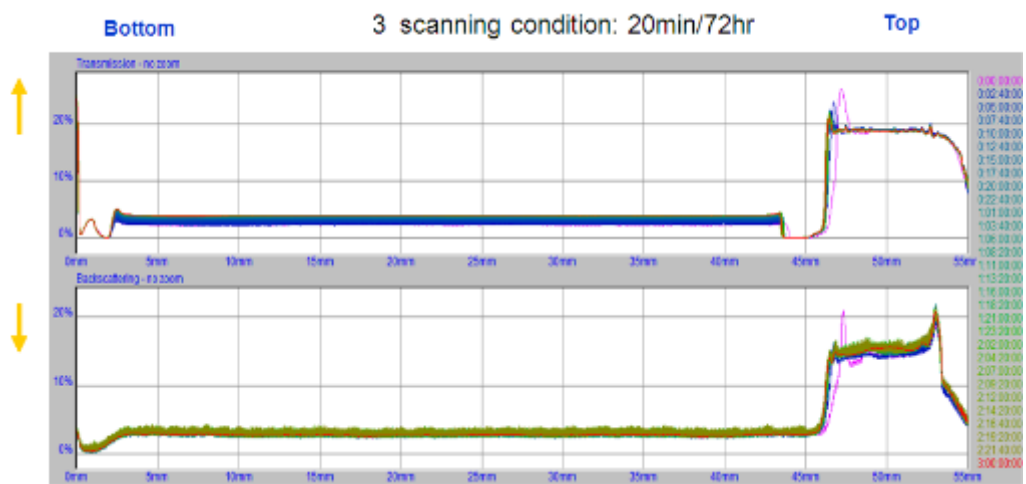


그림 2-3-7. IIP-TD LS-3(BTB)의 DSA 분석

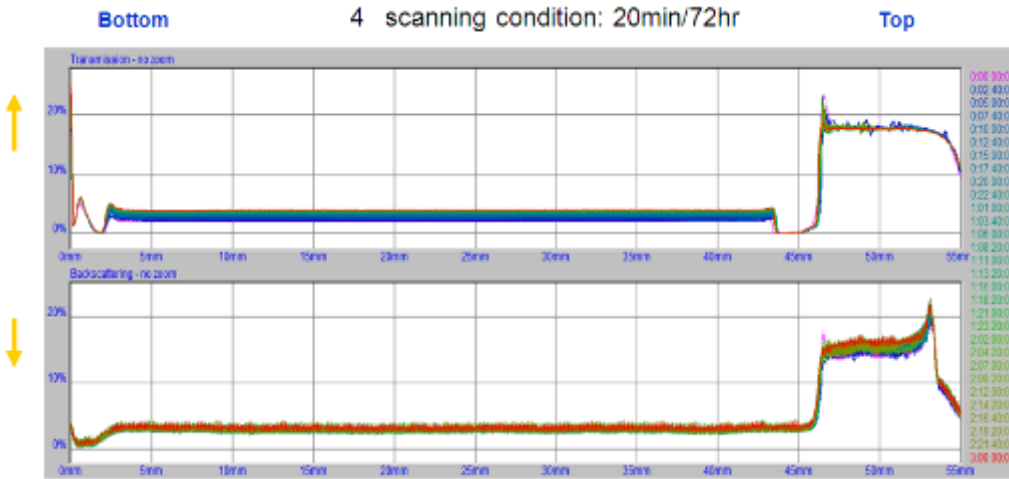


그림 2-3-8. IIP-TD LS-3(CR)의 DSA 분석

- 또한, 분산안정성의 경향을 파악하기 위하여, 위의 Data 로부터 얻어진 IIP-TD LS-3(BTB), IIP-TD LS-3(CR)의 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 아래 그림 2-3-9에 나타내었음.
- 아울러, 분산안정성의 기준이 되는 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 graph도 그림 2-3-5를 근거로 하여 비교하였음.

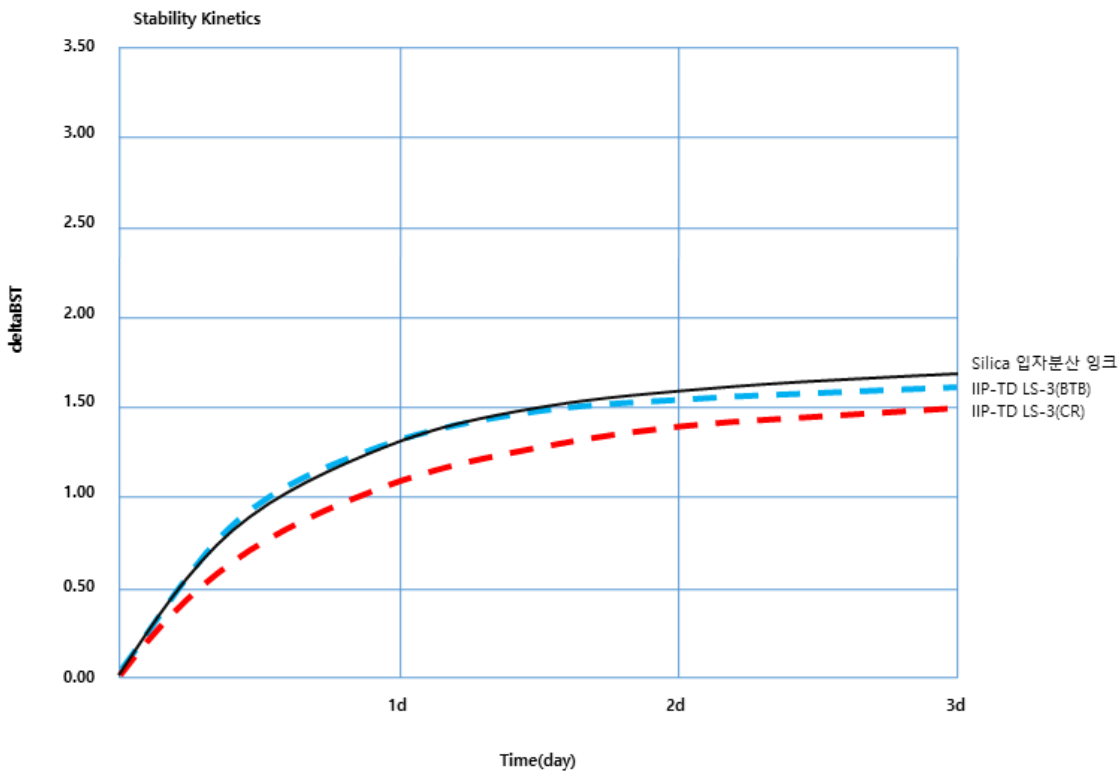


그림 2-3-9. Silica 입자분산 잉크와 IIP-TD LS-3(BTB), IIP-TD LS-3(CR)의 분산안정성

- 위의 그림 2-3-9에서 DSA(Drop Shape Analysis) 분석결과를 보면 IIP-TD

LS-3(BTB), IIP-TD LS-3(CR)가 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 분산안정성과 비교하여, 좀더 우수하거나 양호함을 알 수 있었음.

■ 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크(IIP-UV)

1) 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크의 분산

- 내구성이 확보된 UV 경화형 잉크(IIP-UV LS-3)내에 인디케이팅 소재를 균일하게 분산시키기 위해, 이에 적합한 분산제 평가를 실시하였음.
- 가-1)의 시험과 같이 표 2-3-5의 배합으로 UV 경화형 인디케이팅 잉크 UV LS - BTB, UV LS - CR에 카르복실산계, 변성 폴리 우레탄계, 변성 폴리 아크릴계, 폴리 에스테르 인산염계, 고분자형과 같은 5종의 분산제를 0.1% 적용하고, 포장재 PET film에 Bar-coater #6(wet 13.7 μ m)의 두께로 인쇄하여 그 물성 평가결과를 표 2-3-6에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 2-3-10에 나타내었음.

표 2-3-5. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 선정 시험

성분	EXP-33	EXP-34	EXP-35	EXP-36	EXP-37	비고
카르복실산계 분산제	0.1%	-	-	-	-	Byk-P Series 외
변성 폴리우레탄계 분산제	-	0.1%	-	-	-	Efka Series 외
변성 폴리아크릴계 분산제	-	-	0.1%	-	-	Disperbyk Series
폴리에스테르 인산염계	-	-	-	0.1%	-	Disperbyk Series
고분자형 분산제	-	-	-	-	0.1%	Disperbyk Series
UV경화형 인디케이팅 잉크	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	UV LS-BTB, UV LS-CR
합계	100	100	100	100	100	

표 2-3-6. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 시험배합의 물성평가

UV LS-BTB 1.0%	EXP-33(BTB)	EXP-34(BTB)	EXP-35(BTB)	EXP-36(BTB)	EXP-37(BTB)
1. 광투과율	82.8	80.1	73.6	79.8	75.5
2. 헤이즈(Haze)	0.89	1.03	3.41	5.11	4.22
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

UV LS-CR 1.0%	EXP-33(CR)	EXP-34(CR)	EXP-35(CR)	EXP-36(CR)	EXP-37(CR)
1. 광투과율	82.5	81.3	74.2	70.4	76.2
2. 헤이즈(Haze)	0.84	0.88	3.45	5.72	3.09
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

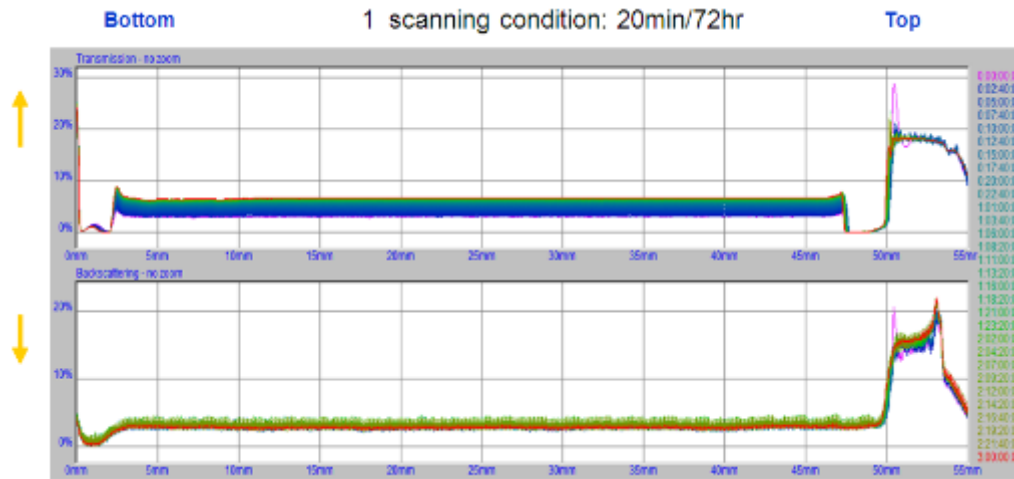
U V L S - B T B					
	카르복실산계	변성 폴리우레탄계	변성 폴리아크릴계	폴리에스테르인산 염계	고분자계
U V L S - C R					
	카르복실산계	변성 폴리우레탄계	변성 폴리아크릴계	폴리에스테르인산 염계	고분자계

그림 2-3-10. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 종류별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표 2-3-6과 그림 2-3-10의 결과에서 투과율 및 헤이즈 등의 광학물성이나 인쇄면의 사진에서 분산상태를 보면 모두 카르복실계 분산제를 사용한 UV 경화형 인디케이팅 잉크가 분산안정성이 가장 우수한 것으로 판단됨.

2) 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크의 분산안정성

- 또한, 열경화형 잉크의 경우와 마찬가지로 위의 분산성이 가장 좋은 EXP-33 시험 배합(인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크)의 분산성이 제조 후 경과시간에 따라 저하되는 문제가 발생하여 이를 개선하기 위하여 가-2)와 동일한 방법으로 생산현장에서 잉크 사용이 충분하다고 판단되는 시간(Pot life)인 72시간을 목표로 하고, 목표시간 동안 정치시키면서 그림 2-3-2의 DSA(Drop Shape Analysis) 분석기기를 사용하여, 잉크내의 입자거동을 Transmittance intensity 및 Back scattering intensity 로 정량화하여 입자의 분산안정성을 분석하였음.
- 가-2)와 같이, 분산 안정성이 확인된 자사(自社)의 silica 입자분산 잉크를 기준물질로 하고, UV경화형 인디케이팅 잉크 UV LS - BTB를 비교물질로 하여 DSA 분석을 실시하였고, DSA에 대한 분산안정성 Data를 그림 2-3-11에 나타내었음.



그림

2-3-11. 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 인디케이팅 잉크 UV LS-BTB의 DSA 분석

- 위의 Data 로부터 얻어진 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 graph를 그려보고 입자의 분산 안정성을 확인하였음. 아래 그림 2-3-12에 시간에 따른 미분값을 graph로 나타내었음.

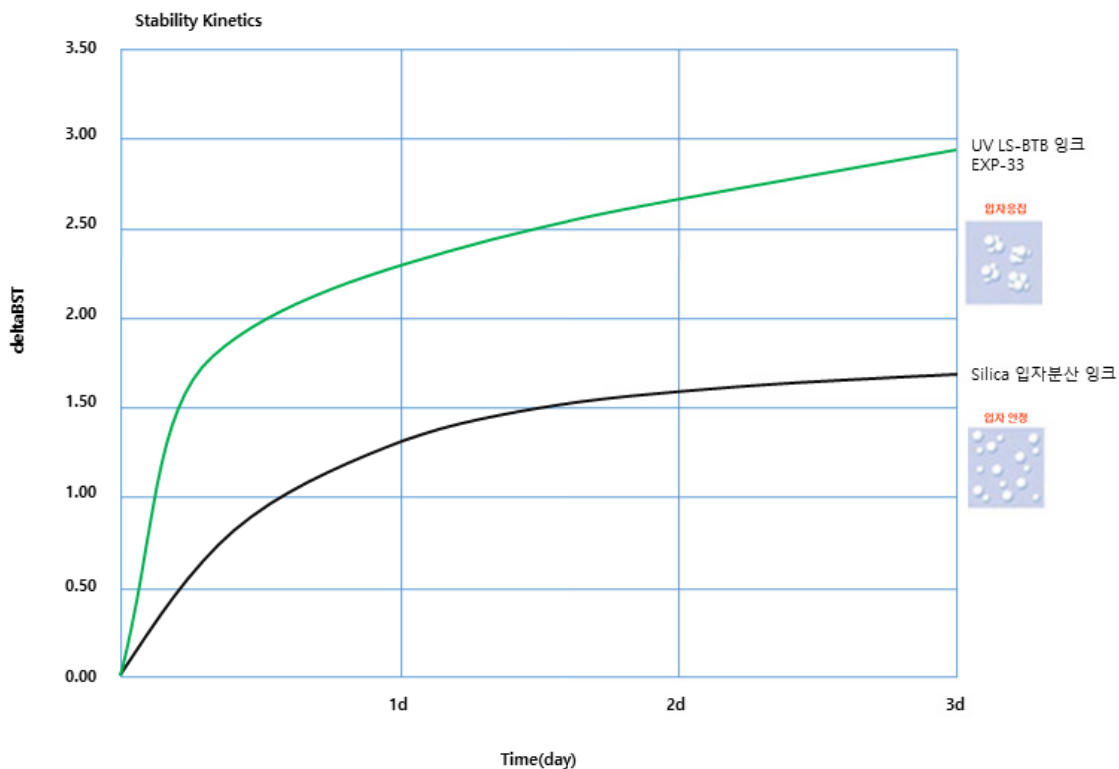


그림 2-3-12. Silica 입자분산 잉크와 인디케이팅 소재를 적용한 UV경화형 잉크 UV LS-BTB의 분산 안정성 분석 Data

- 위의 결과와 같이, 기준물질 Silica 입자분산 잉크와 비교하여 UV 경화형 잉크 (EXP-33)는 시간이 경과함에 따라 분산안정성이 나빠지고 있음을 알 수 있음.

- 따라서, EXP-33 잉크의 분산안정성을 보완하기 위하여 가-3)과 같은 방법으로 개선 시험을 진행하였음.

■ UV 경화형 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 분산제 함량 선정

- 분산안정성이 양호한 카르복실산계 분산제를 적용한 인디케이팅 잉크에서 분산제를 0.1%~2.0%로 조절하여 얻어진 UV 경화형 인디케이팅 잉크(표 2-3-7)를 72시간 경과후 포장재 PET film에 13.7 μ m 두께로 인쇄하여 그 물성 평가결과를 표 2-3-8에, 포장재 인쇄면의 분산상태를 그림 2-3-13에 나타내었음.

표 2-3-7. UV 경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량 선정

성분	EXP-38	EXP-39	EXP-40	EXP-41	EXP-42
UV 경화형 잉크(MP-UV LS-3)	98.9%	98.5%	98.0%	97.5%	97.0%
BTB/TBA, CR/TOA	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
카르복실산계 분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%

표 2-3-8. UV경화형 인디케이팅 잉크 : 분산제 함량별 시험배합의 물성평가

UV LS-BTB 1.0%	EXP-38(BTB)	EXP-39(BTB)	EXP-40(BTB)	EXP-41(BTB)	EXP-42(BTB)
1. 광투과율	70.1	75.1	81.1	80.1	79.2
2. 헤이즈(Haze)	8.51	4.02	0.82	0.97	1.23
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

UV LS-CR 1.0%	EXP-38(CR)	EXP-39(CR)	EXP-40(CR)	EXP-41(CR)	EXP-42(CR)
1. 광투과율	72.4	77.7	80.9	80.2	79.5
2. 헤이즈(Haze)	6.41	3.66	0.81	0.95	1.19
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
4.인디케이팅 성능	OK	OK	OK	OK	OK

분산제	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%
UVLS-BTB					
UVLS-CR					

그림 2-3-13. UV 경화형 인디케이팅 잉크(72시간 경과후)
 : 분산제의 함량별 포장재 인쇄면사진(×200)

- 표 2-3-8와 그림 2-3-13의 결과에서 포장재 인쇄면의 분산상태 사진을 보면 BTB/TBA, CR/TOA 입자 적용 잉크 모두 카르복실계 분산제가 1.0%보다 적으면 분산안정성이 떨어져 광투과율이나 헤이즈 등의 광학물성이 저하됨을 볼 수 있고, 분산제가 1.0% 이상이면 분산안정성이 우수함을 알 수 있었음.
- 여기서 얻어진 여러가지 UV 경화형 인디케이팅 잉크의 시험배합 중 최종(3차년도) 개발목표에 도달한 것은 EXP-40, EXP-41, EXP-42 인디케이팅 잉크였으며, 이 가운데에서도 모든 물성이 가장 우수한 EXP-40 잉크를 편의상 IIP-UV LS-3(BTB), IIP-UV LS-3(CR),이라 명명하였음.
- 이렇게 선정된 IIP-UV LS-3(BTB), IIP-UV LS-3(CR)의 DSA 분석을 실시하여 분산안정성을 확인하였고, 그 결과를 그림 2-3-14와 그림 2-3-15에 나타내었음.

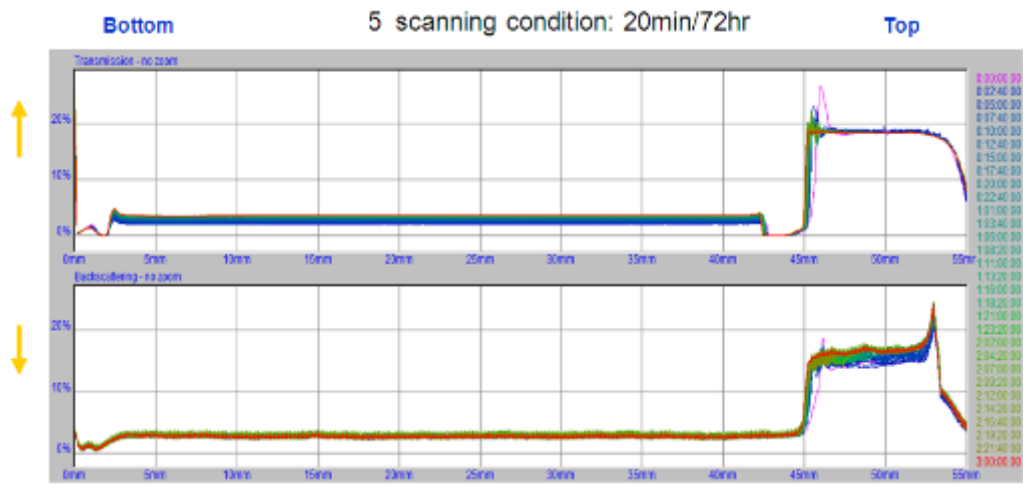


그림 2-3-14. IIP-UV LS-3(BTB)의 DSA 분석

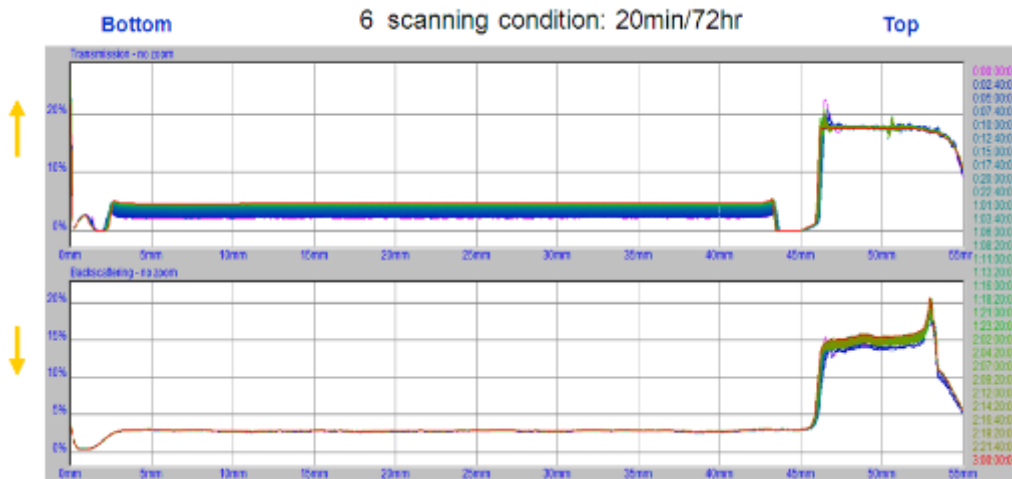


그림 2-3-15. IIP-UV LS-3(CR)의 DSA 분석

- 또한, 분산안정성의 경향을 파악하기 위하여, 위의 Data 로부터 얻어진 IIP-UV LS-3(BTB), IIP-UV LS-3(CR)의 Back scattering intensity 값을 시간에 따라 미분하여 아래 그림 2-3-16에 나타내었음.
- 또한, 분산안정성의 기준이 되는 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 graph 도 그림 2-3-5을 근거로 하여 비교하였음.

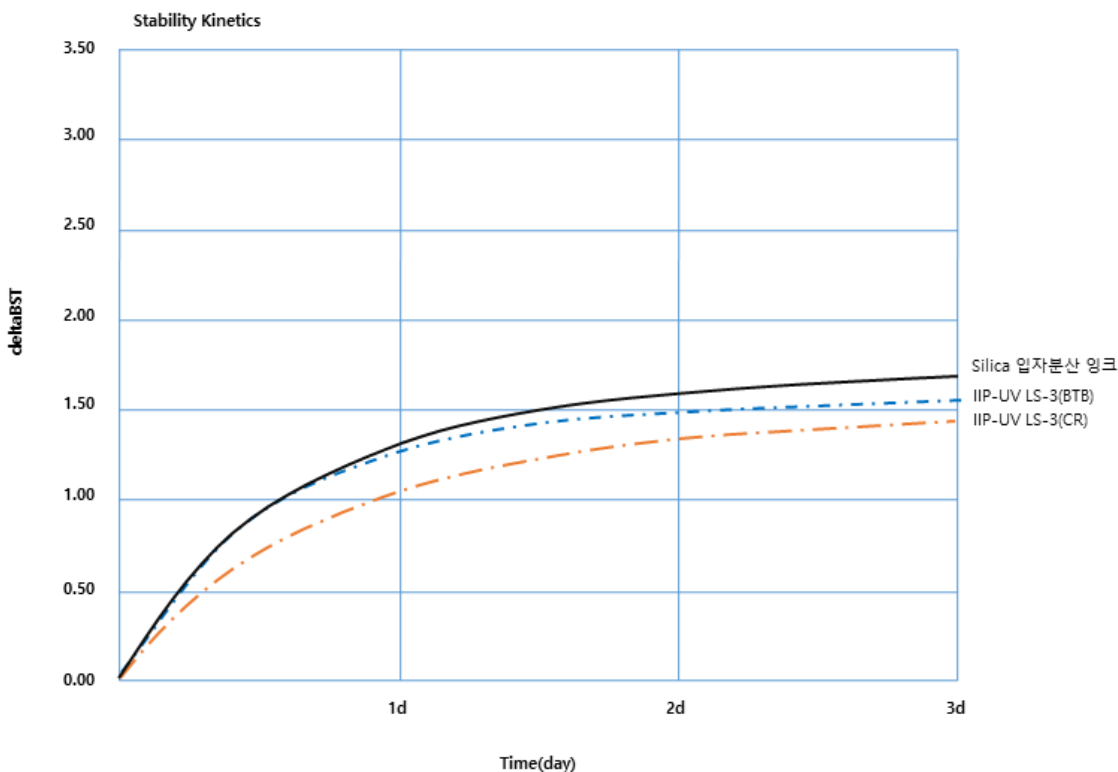


그림 2-3-16. Silica 입자분산 잉크와 IIP-UV LS-3(BTB), IIP-UV LS-3(CR)의 분산안정성

- 위의 그림 2-3-16에서 DSA(Drop Shape Analysis) 분석결과로 부터 IIP-UV

LS-3(BTB), IIP-UV LS-3(CR)가 기준물질 Silica 입자분산 잉크의 분산안정성과 비교하여 좀 더 우수함을 알 수 있었음.

■ 결론

- 잉크내 BTB/TBA, CR/TOA 입자의 인디케이팅 물질을 적용함에 있어서 분산안정성을 확보하기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크에서는 폴리 아크릴계 분산제를, UV 경화형 인디케이팅 잉크에서는 카르복실계의 분산제를 선택 사용함으로써 최적의 잉크 조성을 설계할 수 있었음. (열경화형 인디케이팅 잉크 IIP-TD LS-3(BTB, CR), UV경화형 인디케이팅 잉크 IIP-UV LS-3(BTB, CR))

■ 포장재용 잉크내 인디케이팅 잉크의 신뢰성 확보

■ 포장재용 인디케이팅 잉크의 내구성 시험

- 최적 설계된 인디케이팅 잉크의 객관적 물성평가를 얻기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크를 사용한 IIP-TD LS-3(BTB)과 UV경화형 인디케이팅 잉크를 사용한 IIP-UV LS-3(BTB)의 인쇄필름을 제작하여 물성 데이터를 획득하였으며 그 결과를 표 2-4-1에 나타내었음.

표 2-4-1. 인디케이팅 잉크의 특성 평가 결과

평가항목(평가방법)	단위	최종(3차년도) 개발목표치	IIP-TD LS-3(BTB) film	IIP-UV LS-3(BTB) film
1. 광투과율	%	> 80	81.2	81.1
2. 헤이즈(Haze)	%	< 10	1.64	1.82
3. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100
4. 내열내습성 평가 후 60℃, 90%, 500hr				
1-1. 광투과율	%	> 80	81.1	81.1
2-1. 헤이즈(Haze)	%	< 10	1.53	1.64
3-1. 부착력	100/100	100/100	100/100	100/100

표 2-4-1의 결과에서 보듯이, 최종(3차년도) 목표로 하였던 물성을 모두 달성하였음,

■ 결론

- 열경화형 인디케이팅 잉크 IIP-TD LS-3(BTB), UV경화형 인디케이팅 잉크 IIP-UV LS-3(BTB)의 내구성 시험 결과 최종(3차년도) 목표로 하였던 물성을 모두 달성함.

- 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 양산화 기술 개발 및 양산품 포장재의 특성 평가
- 열경화형 인디케이팅 잉크의 양산 최적화 : 실시기업(대룡포장산업) 생산 라인 최적화
 - 포장용 인디케이팅 잉크의 양산품 제작을 위해 앞서 시험을 통해 최종(3차년도) 개발목표를 달성한 열경화형 잉크 IIP-TD LS-3(BTB)를 참여기업인 대룡포장산업(주)의 양산 라인 조건에 맞게 잉크를 설계하였는데, 대룡포장산업(주)의 라인 조건을 표 2-5-1에 나타내었으며, 이를 바탕으로 잉크를 설계하여 표 2-5-2에 표시하였음.

표 2-5-1. 대룡포장산업(주)의 라인 조건

Substrate	PET 12 μ m (540mm X 2000m)
Printing method	Gravure printing(rol Φ : 730mm)
Printing thickness	#150 (wet 3g/m ²)
Line speed	104m/min
Drying zone(°C)	약 50°C, 열풍
Drying time(s)	약 5sec
Viscosity(cps)	25.7 cps

표 2-5-2. 대룡포장산업(주)의 라인 조건에 맞는 잉크의 조성

성분	함량
바인더	EXP-2 사용 binder 45%
용제	MEK : 40~50%, EC : 10~20%
고형분	17~18 %
레벨링제	BYK-333(silicone 계) 0.1%
인디케이팅 소재	TD-BTB 1.75%
PH 조절	KOH 0.1%
viscosity(cps)	25.0 cps

- 표 2-5-2에서 보면 대룡포장산업(주)의 라인에서는 인쇄두께가 #150 (wet 3g/m²)이고 건조시간이 약 5초로 빠른 시간 안에 잉크 도막이 형성되어야 하므로 휘발속도가 빠른 MEK를 주 용제로 선정하였으며, 라인에서 인쇄하기 위한 잉크의 적정 점도가 25.7cps 이므로 열건조형 잉크의 바인더 함량을 45%로 조정 후, 점도를 25.0 cps로 하여 잉크를 제조하였음.
- 포장용 인디케이팅 잉크의 최종(3차년도) 개발목표를 달성한 열경화형 인디케이팅 잉크의 양산품 생산을 위해, 표 2-5-2의 배합으로 인디케이팅 잉크를 제조하였으며, 이를 적용한 인디케이팅 인쇄필름 제조 공정을 그림 2-5-1와 그림 2-5-2에 나타내었음.



그림. 2-5-1 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제조공정 모식도

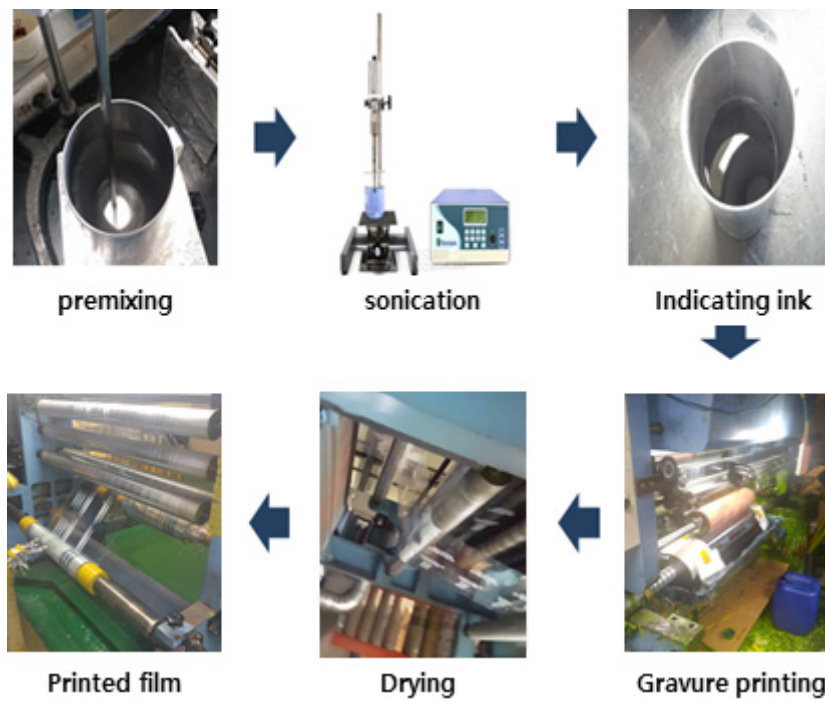


그림 2-5-2. 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제작과정

- 인쇄공정을 통한 열경화형 인디케이팅 잉크의 양산품에 대하여 특성평가를 진행하였고, 그 결과를 표 2-5-3에 나타내었음.

표 2-5-3. 인쇄공정을 통한 열경화형 인디케이팅 잉크의 특성평가

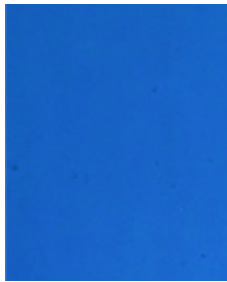

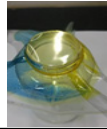
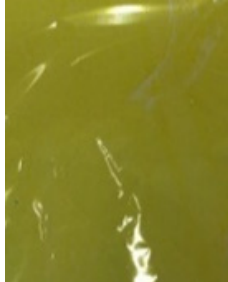
평가항목	단위	최종(3차년도) 개발 목표치	측정치	달성 여부	비고
1. 광투과율	%	80이상	81.8	OK	Haze METER (NDH-5000)
2. 헤이즈(Haze)	%	10이하	1.57	OK	
3. 부착력	%	100/100	100/100	OK	3M tape
4.내열내습성	H	500	500	OK	60℃, 90%RH

- 상기 결과로부터 최종(3차년도) 개발 목표를 달성한 양산용 최종 잉크 조성물을 IIP-TD LP-3라 명명하고, 잉크의 객관적인 특성 평가를 위해 잉크를 적용한 IIP-TD LP-3 인쇄필름을 공인시험기관인 한국산업기술 시험원(KTL)에 의뢰하여 물성 데이터를 획득하였으며 그 결과를 표 2-5-4에 나타내었음.
- 아울러, 양산시작품 IIP-TD LP-3 인쇄필름에 대한 인디케이팅 성능 평가를 표 2-5-5에 나타내었음.

표 2-5-4. 열경화형 인디케이팅 잉크의 양산품 특성 평가 결과

평가항목(평가방법)	단위	최종(3차년도) 개발목표치	IIP-TD LP-3
1. 광투과율	%	> 80	80.9
2. 헤이즈(Haze)	%	< 10	1.63
3. 부착력	100/100	100/100	100/100
4. 내열내습성 평가 후 60℃, 90%, 500hr			
1-1. 광투과율	%	> 80	80.8
2-1. 헤이즈(Haze)	%	< 10	1.40
3-1. 부착력	100/100	100/100	100/100

표 2-5-5. BTB/TBA 입자 적용 열경화형 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
BTB/TBA 입자 적용 열경화형 잉크	1.00%		 500ml PET 병 Acetic acid 1g 	

- 표 2-5-4와 표 2-5-5에서 볼 수 있듯이 시작품의 물성평가를 위해 공인기관에 시험 의뢰하여 획득한 시험성적서를 근거로 IIP-TD LP-3 film이 최종(3차년도) 개발 목표치에 도달하였음.

■ UV경화형 인디케이팅 잉크의 양산 최적화

- 포장용 인디케이팅 잉크의 시작품 제작을 위해 앞서 시험을 통해 최종(3차년도) 개발목표를 달성한 UV경화형 잉크 IIP-UV LS-3(BTB)를, M.K.T 社의 UV pilot line의 조건에 맞게 잉크를 설계하였는데, M.K.T 社의 라인 조건을 표 2-5-6에 나타내었으며, 이를 바탕으로 잉크를 설계하여 표 2-5-7에 표시하였음.

표 2-5-6. M.K.T 社의 UV pilot line의 조건

Substrate	PET 38 μ m (300mm X 30m)
Printing method	Microgravure
Printing thickness	wet 10 μ m
Line speed	20m/min
Drying zone(°C)	60, 80, 70°C 총 3회, 단계별 건조
Drying time(s)	60sec
UV 경화 조건	1) UV lamp : - Metal Fe Lamp(장파장) - High pressure mercury lamp(단파장) 2) UV energy : 약 500mJ/cm ²

표 2-5-7. M.K.T 社의 UV pilot line 조건에 맞는 잉크의 조성

성분	함량
바인더	EXP-8 사용 binder 15%
용제	EC : 50~60%, PM : 10~20%
레벨링제	BYK-333(silicone 계) 0.1%
인디케이터	UV-BTB or UV-CR 1.0%
PH 조절	KOH 0.1%

- 표 2-5-6에서 보면 M.K.T 社의 UV line 조건을 보면 인쇄두께가 wet 10 μ m이고 건조온도는 60~80 $^{\circ}$ C, 건조시간이 60초로 길기 때문에 비점이 높은 EC를 주 용제로 선정하여 잉크를 제조하였음.
- 포장용 인티케이팅 잉크의 최종(3차년도) 개발목표를 달성한 UV 경화형 인티케이팅 잉크의 양산품 생산을 위해, 표 2-5-7의 배합으로 인디케이팅 잉크를 제조하였으며, 이를 적용한 인디케이팅 인쇄필름 제조 공정을 그림 2-5-3와 그림 2-5-4에 나타내었음.

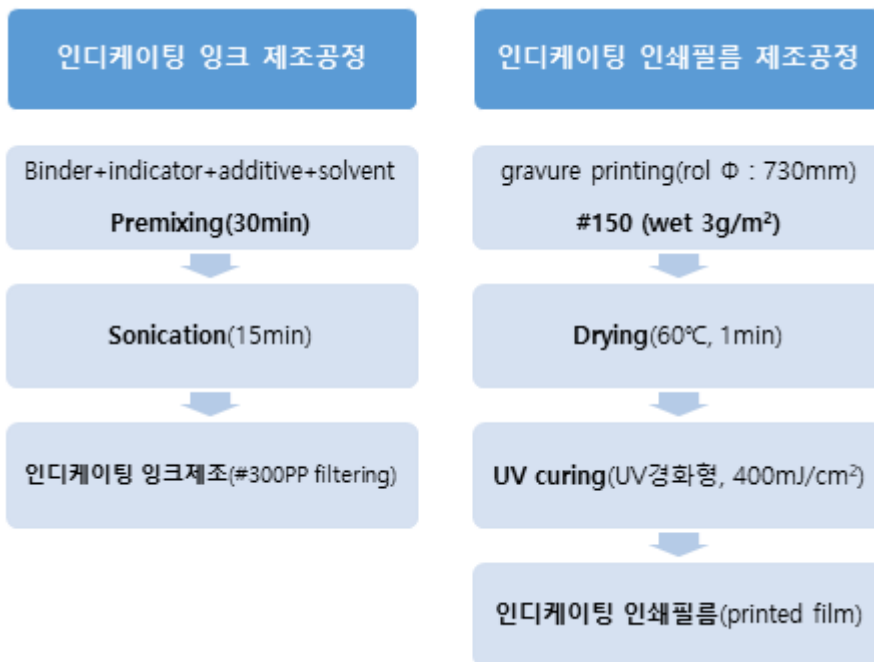


그림. 2-5-3 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제조과정 모식도

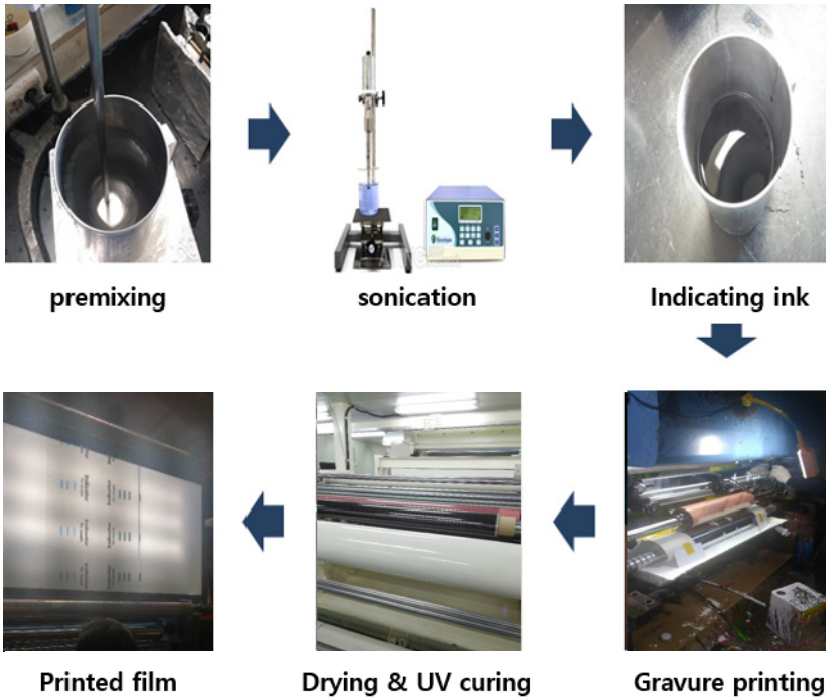


그림 2-5-4. 인디케이팅 잉크 및 인쇄필름 제작과정

- 상기의 UV pilot line 인쇄공정을 통해 UV경화형 인디케이팅 잉크의 특성평가를 진행하였고, 그 결과를 표 2-5-8에 나타내었음.

표 2-5-8. 인쇄공정을 통한 UV 경화형 인디케이팅 잉크의 특성평가

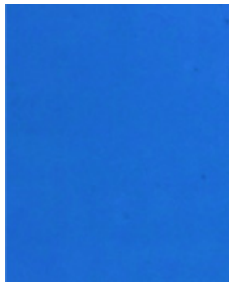


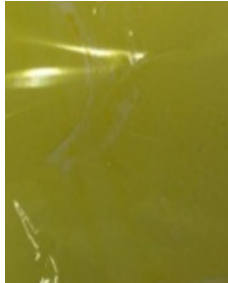
평가항목	단위	최종(3차년도) 개발 목표치	측정치	달성 여부	비고
1. 광투과율	%	80이상	81.4	OK	Haze METER (NDH-5000)
2. 헤이즈(Haze)	%	10이하	1.56	OK	
3. 부착력	%	100/100	100/100	OK	3M tape
4.내열내습성	H	500	500	OK	60℃, 90%RH

- 상기 결과로부터 최종(3차년도) 개발 목표를 달성한 양산용 최종 잉크 조성물을 IIP-UV LP-3라 명명하고, 잉크의 객관적인 특성평가를 위해 잉크를 적용한 IIP-UV LP-3 인쇄필름을 공인시험기관인 한국산업기술 시험원(KTL)에 의뢰하여 물성 데이터를 획득하였으며 그 결과를 표 2-5-9에 나타내었음.
- 아울러, 양산 시작품 IIP-UV LP-3 인쇄필름에 대한 인디케이팅 성능평가를 표 2-5-10에 나타내었음.

표 2-5-9. UV경화형 인디케이팅 잉크의 양산품 특성 평가 결과

평가항목(평가방법)	단위	최종(3차년도) 개발목표치	IIP-UV LP-3
1. 광투과율	%	> 80	80.6
2. 헤이즈(Haze)	%	< 10	1.63
3. 부착력	100/100	100/100	100/100
4. 내열내습성 평가 후 60℃, 90%, 500hr			
1-1. 광투과율	%	> 80	80.5
2-1. 헤이즈(Haze)	%	< 10	1.96
3-1. 부착력	100/100	100/100	100/100

표 2-5-10. BTB/TBA 입자 적용 UV 경화형 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인

인디케이팅 잉크	함량(%)	인디케이팅 필름	아세트산에 노출	노출 후 변화필름
BTB/TBA입자 적용 열경화형 잉크	1.75%		 500ml PET 병 Acetic acid 1g 	

- 표 2-5-9와 표 2-5-10에서 볼 수 있듯이 시작품의 물성평가를 위해 공인기관에 시험 의뢰하여 획득한 시험성적서를 근거로 IIP-UV LP-3 film이 최종(3차년도) 개발 목표치에 도달하였음.

■ 결론

- 최종(3차년도) 개발목표를 갖는 포장용 인디케이팅 잉크 제조기술을 성공적으로 개발 완료할 수 있었음. 참고로 아래에 최종(3차년도) 개발 목표하였던 포장용 인디케이팅 잉크의 인쇄필름인 IIP-TD LP-3 film과 IIP-UV LP-3 film의 품질 획득을 위해 공인기관에 시험 의뢰한 시험성적서를 첨부하였음.

■ 포장용 인디케이팅 잉크의 상용화 기반 기술 점검

▪ 포장재용 인디케이팅 잉크의 수명 평가

- 포장용 인디케이팅 잉크의 3차년도 개발목표를 달성한 열경화형 인디케이팅 잉크 (IIP-TD LP-3(BTB))와 UV경화형 인디케이팅 잉크(IIP-UV LP-3(BTB)) film의 경제성 평가를 위해 수명평가를 진행하였으며, 수명 평가 방법과 평가항목을 표 2-6-1와 표 2-6-1에, 평가 기기를 그림 2-6-1에 나타내었음.

표 2-6-1. 인디케이팅 잉크 양산품 film의 수명 평가 방법

1. 평가방법	축진 내후성 시험(QUV test)
2. 온도	50℃
3. UV 조사 조건	UV-B 500mW
4. 시간	200hr

표 2-6-2. 인디케이팅 잉크 양산품 film의 수명 평가 항목

평가항목	단위	최종(3차년도) 개발목표치	결과치
1. 광투과율	%	> 80	최초 물성의 90% 이상
2. 헤이즈(Haze)	%	< 10	최초 물성의 90% 이상
3. 부착력	100/100	100/100	100/100



<축진 내후성 시험기>

<Test 조건>

그림 2-6-1. 인디케이팅 잉크 양산품 film의 수명 평가 기기

- 최종(3차년도) 개발목표를 달성한 인디케이팅 잉크의 수명 예측을 위하여 축진 내후성 시험을 표 2-6-1의 조건으로 진행하였으며 그 결과를 표 2-6-3과 표 2-6-4에 나타내었음.

표 2-6-3. 열경화형 인디케이팅 잉크(IIP-TD LP-3(BTB)) 양산품 film의 촉진 내후성 시험 결과

평가항목	단위	최종(3차년도)) 개발 목표치	0hr	50hr	100hr	150hr	200hr	비고
1. 광투과율	%	80이상	81.1	81.0	80.6	80.1	78.0	Haze METER (NDH-5000)
2. 헤이즈 (Haze)	%	10이하	1.58	1.67	1.82	1.89	2.21	
3. 부착력	%	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	3M tape

표 2-6-4. UV경화형 인디케이팅 잉크(IIP-UV LP-3(BTB)) 양산품 film의 촉진 내후성 시험 결과

평가항목	단위	최종(3차년도)) 개발 목표치	0hr	50hr	100hr	150hr	200hr	비고
1. 광투과율	%	80이상	80.9	80.8	80.6	80.2	79.5	Haze METER (NDH-5000)
2. 헤이즈 (Haze)	%	10이하	1.62	1.75	2.43	3.58	7.18	
3. 부착력	%	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	3M tape

- 표 2-6-3과 표 2-6-4에서 볼 수 있듯이 인디케이팅 잉크 양산 film은 150시간에서는 양호, 200시간에서는 NG가 낮으며, 통상 촉진 내후성 시험 시 100시간은 1년, 200시간은 2년의 수명을 가진다고 판단하므로 인디케이팅 잉크 양산품 film은 약 1.5년의 수명을 가질 것으로 예측됨.

■ 포장재용 인디케이팅 잉크의 원가 산정

- 인디케이팅 잉크의 경제성 평가를 위해 원재료 비용, 인건비, 공정비용을 고려하여 제조비용을 계산하여 표 2-6-5에 나타내었음.

표 2-6-5. 인디케이팅 잉크의 제조 비용

항목	제조비용	세부내용	
1. 인디케이팅 입자	BTB	₩ 32,025,000/kg	- BTB, TBA, 용제 등 원재료 : ₩ 32,000,000/kg
	CR	₩ 7,725,000/kg	- CR, TOA, 용제 등 원재료 : ₩ 7,700,000/kg
	Crystal violet	₩ 965,000/kg	- Crystal violet, PVA, 용제 등 원재료 : ₩ 940,000/kg - 코팅액 제조 10kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 24hr 공정비 : ₩ 25,000/kg
2. 잉크 코팅액	열경화형잉크	₩ 6,500/kg	- 코팅액 원료 binder, 용제, 첨가제등 코팅액 원재료 : ₩ 5,000/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg
	UV경화형잉크	₩ 9,500/kg	- 코팅액 원료 binder, 용제, 첨가제, 개시제등 코팅액 원재료 : ₩ 8,000/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg
3. 인디케이팅 잉크	열경화형잉크(BTB)	₩ 567,900/kg	- BTB 입자 1.75%, 열경화형 잉크 등 : ₩ 566,400/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg
	열경화형잉크(CR)	₩ 142,900/kg	- CR 입자 1.75%, 열경화형 잉크 등 : ₩ 141,400/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg
	UV경화형잉크(BTB)	₩ 330,900/kg	- BTB 입자 1.00%, 열경화형 잉크 등 : ₩ 329,400/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg
	UV경화형잉크(CR)	₩ 88,150/kg	- CR 입자 1.00%, 열경화형 잉크 등 : ₩ 86,650/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg
	Humidity잉크	₩ 14,150/kg	- Crystal violet 입자 1.00%, 용제, 경화제 등 : ₩ 12,650/kg - 코팅액 제조 200kg/batch, 2인 인건비, 제조시간 8hr 공정비 : ₩ 1,500/kg

- 인디케이팅 적용 잉크 필름의 원가 산정
 - 포장재용 인디케이팅 잉크를 (주)대룡포장산업에서 김치파우치에 적용 시 예상 적용 단가를 계산하여 표 2-6-6에 나타내었고, 가격 비교를 위해 시중에 판매되고 있는 TTI(Time Temperature Indicating) Labels 제품을 그림 2-6-2에 나타내었음.

표 2-6-6. 인디케이팅 잉크의 김치파우치에 적용 시 예상 단가

적용 항목	단가	세부내용						
김치파우치	₩ 771/m ²	1. 김치파우치 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr><td>LLDPE 65μm</td></tr> <tr><td>PE 20μm</td></tr> <tr><td>AL 6μm</td></tr> <tr><td>PE 20μm</td></tr> <tr><td>인디케이팅 잉크 - 열경화형(CR)</td></tr> <tr><td>PET 12μm</td></tr> </table> ₩ 571/m ²	LLDPE 65μm	PE 20μm	AL 6μm	PE 20μm	인디케이팅 잉크 - 열경화형(CR)	PET 12μm
LLDPE 65μm								
PE 20μm								
AL 6μm								
PE 20μm								
인디케이팅 잉크 - 열경화형(CR)								
PET 12μm								
		2. 레이저 가공 ₩ 200/m ²						
코팅비(임가공)	₩ 100/m ²	30,000~50,000 m ² /月 제조시						
총 비용		₩ 871/m ²						



그림 2-6-2. 시중에 판매중인 TTI 제품과 가격

- 표 2-6-6과 같이 포장용 인디케이팅 잉크를 김치파우치에 적용 시 필름, 레이저 가공 및 임가공 비용을 고려하여 계산한 김치파우치의 원가는 약 ₩871/m²임.
- 그림 2-6-2를 보면 시중에 판매되고 있는 TTI(Time Temperature Indicating) Labels 의 장당 가격은 \$ 1.50 ~ \$ 2.95로 약 ₩1,600~3,100 수준임.
- 따라서, 적용군과 비교군의 차이가 있으나 시장에서 충분한 가격 경쟁력이 있다고 판단됨.

■ 결론

- 최종(3차년도) 개발목표를 달성한 포장용 인디케이팅 잉크 양산품 film은 약 1.5년의 수명을 가질 것으로 예측됨. 열경화형(CR) 인디케이팅 잉크를 적용한 김치과우치의 원가는 약 ₩871/m²으로 시중에 판매되고 있는 TTI(Time Temperature Indicating) Labels의 장당가격과 비교했을 때 시장에서 충분한 가격경쟁력이 있다고 판단됨.

■ Humidity 인디케이팅 잉크의 개발

■ Humidity 인디케이팅 잉크 조성 설계

1). Humidity 인디케이팅 잉크의 구성 성분

- Humidity 인디케이팅 잉크 개발을 위한 구성성분을 표 2-7-1 에 나타내었음.

표 2-7-1. Humidity 인디케이팅 잉크의 구성성분

구성성분	기능
바인더 (Binder, vehicle)	인쇄 도막형성 / 인쇄 도막의 주요물성을 좌우(경도 및 부착성)
용매 (Solvent)	바인더용해 / 기능성 입자분산 / 인쇄성 구현
인디케이팅 소재 (Indicating material)	인디케이팅 성능을 구현 / Crystal violet 입자
첨가제 (Additive)	인쇄 평활도 조절 / 인디케이팅 소재 분산성확보 / 표면결함방지

- 바인더는 인쇄 도막을 이루는 주요 성분으로 포장재 위에 인쇄층을 형성하여 경도 및 부착성 등의 주요 물성을 좌우하고 대부분이 polymer, oligomer의 형태임.
- 용매는 바인더를 용해하고 인쇄성을 구현하며, 인쇄 후 건조 및 경화를 거치면 소멸되어 버리는 성분임.
- 인디케이팅 소재는 인디케이팅 성능을 구현하는 입자로서 생산기술연구원에서 개발한 Humidity 인디케이팅 물질인 Crystal violet 입자를 사용하여 인디케이팅 성능을 구현할 수 있음.
- 첨가제로 사용되는 Phosphoric acid는 바인더와 결합하여 기능성 바인더로 만들어 습도에 의해 수소이온을 전달하는 매개체로써 작용하고, 레벨링제는 인쇄도막의 평활도를 조절하여 표면 결함을 방지할 수 있음.

■ Humidity 인디케이팅 잉크의 제조 및 물성평가

- 잉크는 각각의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였음.

- 제조된 잉크의 물성평가를 위하여 인쇄필름은 100 μ m PET film에 #10 bar coating(wet : 22.8 μ m)하여 120 $^{\circ}$ C에서 5분간 경화하여 얻어진 인쇄필름으로 것으로 평가하였음.

■ 인디케이팅 소재 소개 : Crystal violet

- 본 잉크 개발에 사용한 인디케이팅 소재인 Crystal violet은 한국생산기술연구원에 서 개발한 Humidity 인디케이터로써 수분을 흡수하여 색상이 변하는 소재로, 습도에 따라 황색에서 청색으로 색상이 변하게 됨.

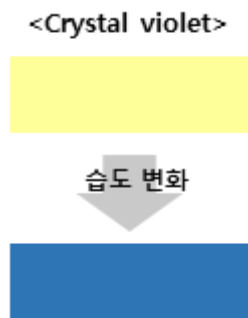


그림 2-7-1. Crystal violet의 색상 변화

■ Humidity 인디케이팅 잉크의 제조시험 및 물성평가

- 먼저 Humidity 인디케이팅 잉크를 제조하기 위하여 Crystal violet과 잘 섞이는 용매를 사용하여 시험 배합을 설계하였고, 이를 토대로 Humidity 인디케이팅 잉크를 제조하였음.
- 잉크는 표 2-7-2의 시험배합에 따라 30분간 pre-mixing하고 15분간 초음파 분산하여 잉크를 제조하였고, 잉크의 물성평가를 위하여 제조한 시험 잉크를 100 μ m PET film에 #2 bar coating(wet : 4.6 μ m)하고 100 $^{\circ}$ C에서 3분간 경화하여 인쇄필름을 얻었으며, 이 인쇄필름으로 물성을 평가하였음.

표 2-7-2. Humidity 인디케이팅 잉크의 시험배합

성분	EXP-43
바인더	Poly(vinyl alcohol), 1~2%
용매	Water, 95~98%
첨가제	Phosphoric acid, 1~2%
인디케이팅 소재	Crystal violet, 0.1~0.2%

표 2-7-3. Humidity 인디케이팅 잉크 시험배합의 물성평가 결과

	EXP-43
1. 광투과율	89.45
2. 헤이즈(Haze)	1.00
3. 부착력	80/100

- 표 2-7-3의 결과를 보면 광투과율과 헤이즈 등 광학물성은 만족하였으나, PET film 과의 부착력이 좋지 못한 결과를 나타내었음.
- 또한, 인디케이팅 소재로 사용된 Crystal violet의 함량이 적어 시인성이 좋지 못했으며, 용매로 사용한 water의 비율이 높아 코팅성도 좋지 못한 결과를 나타내었음.

■ Humidity 인디케이팅 잉크의 최적화 설계

1) Humidity 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 도막 두께 선정

- Humidity 인디케이팅 잉크의 시인성 확인을 위해 표 2-7-2의 배합으로 제조된 인디케이팅 잉크를 Bar coater를 이용하여 도막 두께 별로 코팅을 실시하였고, 도막 두께가 두꺼워 질수록 도막 형성에 높은 온도와 긴 시간이 필요하였음.
- 이렇게 얻어진 결과를 표 2-7-4에, 인쇄면의 상태를 그림 2-7-2에 나타내었음.

표 2-7-4. Humidity 인디케이팅 잉크 : 도막 두께별 물성평가

	EXP-44	EXP-45	EXP-46	EXP-47	EXP-48
1. 도막 두께	wet 6.8 μ m	wet 13.7 μ m	wet 18.3 μ m	wet 22.8 μ m	wet 59.4 μ m
2. 건조온도&시간	100 $^{\circ}$ C, 1min	100 $^{\circ}$ C, 3min	120 $^{\circ}$ C, 3min	120 $^{\circ}$ C, 5min	120 $^{\circ}$ C, 10min
3. 광투과율	90.02	89.45	87.15	85.45	75.68
4. 헤이즈(Haze)	1.02	1.10	1.33	1.45	2.54
5. 부착력	90/100	90/100	90/100	90/100	70/100
6.인디케이팅 성능	X	X	OK	OK	OK

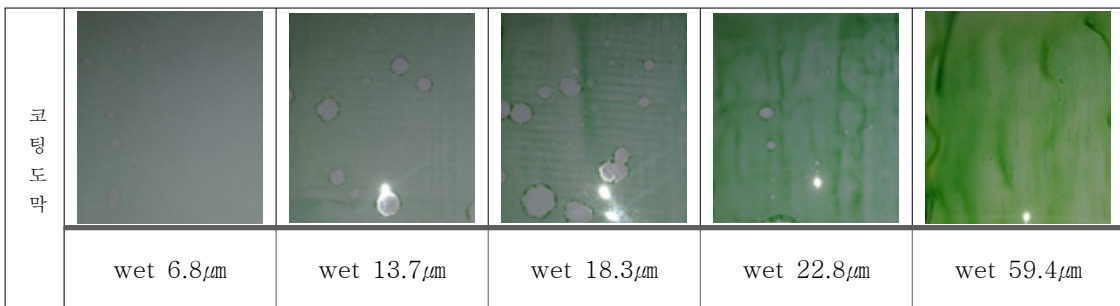


그림 2-7-2. Humidity 인디케이팅 잉크 도막 두께별 인쇄면 사진

- 표 2-7-4와 그림 2-7-2의 결과에서 도막 두께가 얇으면 낮은 건조온도에서 빠른 도

막형성이 가능하고, 광투과율 및 헤이즈 등의 광학물성은 좋으나 시인성이 좋지 못하고, 도막 두께가 두꺼우면 도막형성에 걸리는 온도와 시간이 높고, 광투과율과 헤이즈 등의 광학물성이 나빠지는 것을 알 수 있었음.

- 여기서, 시인성과 광투과율 및 헤이즈 등에서 가장 양호한 것은 EXP-47(wet 22.8 μm)이나, 그림 2-7-2의 인쇄면 사진을 보면 코팅성(평활도, Leveling)이 좋지 못하다는 것을 알 수 있었음.

2) Humidity 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 첨가제 선정

- Humidity 인디케이팅 잉크를 코팅을 하면 그림 2-7-2에서 보는바와 같이 코팅성(평활도, Leveling)이 좋지 못하기 때문에 코팅성 개선을 위해, 이에 적합한 첨가제 평가를 실시하였음.
- 표 2-7-5의 시험배합과 같이 Humidity 인디케이팅 잉크에 aqueous dispersion계, modified alkoxyolate계, modified polysiloxane계, hyperbranched polyether wetting agents계와 같은 4종의 첨가제를 0.01% 적용하고, PET film에 Bar-coater #10(wet 22.8 μm) 으로 인쇄하여 그 인쇄면의 상태를 그림 2-7-3에, 물성 평가 결과를 표 2-7-6에 나타내었음.

표 2-7-5. Humidity 인디케이팅 잉크 : 첨가제 선정 시험

성분	EXP-49	EXP-50	EXP-51	EXP-52	비고
aqueous dispersion	0.01%	-	-	-	Byk-P Series 외
modified alkoxyolate	-	0.01%	-	-	Efka Series 외
modified polysiloxane	-	-	0.01%	-	Efka Series 외
hyperbranched polyether wetting agents	-	-	-	0.01%	Byk Series 외
Humidity 인디케이팅 잉크	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	Crystal violet
합계	100	100	100	100	

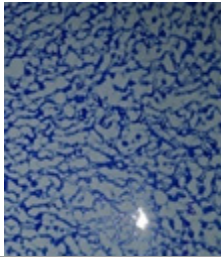


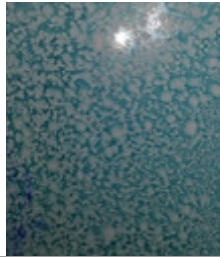
코 팅 도 막				
	aqueous dispersion	modified alkoxyolate	modified polysiloxane	hyperbranched polyether wetting agents

그림 2-7-3. Humidity 인디케이팅 잉크 : 첨가제 종류별 코팅 도막

표 2-7-6. Humidity 인디케이팅 잉크 : 첨가제 종류별 시험배합의 물성평가

	EXP-49	EXP-50	EXP-51	EXP-52
1. 광투과율	65.4	71.8	81.5	51.2
2. 헤이즈(Haze)	5.65	4.21	1.53	10.91
3. 부착력	50/100	70/100	90/100	0/100

- 위의 그림 2-7-3과 표 2-7-6의 결과를 보면 Modified alkoxyate계(EXP-9) 첨가제를 사용 시 Humidity 인디케이팅 잉크 코팅 도막이 양호하고, 광투과율과 헤이즈가 우수하지만, 부착력이 좋지 못하다는 것을 알 수 있었음.

3) Humidity 인디케이팅 잉크의 최적화 설계 : 가교제 선정

- 코팅성이 확보된 Humidity 인디케이팅 잉크의 부착력 개선을 위해, 이에 적합한 가교제 평가를 실시하였음.
- 표 2-7-7의 배합으로 Humidity 인디케이팅 잉크에 Melamine 계, Urea 계, Urea-melamine 계, Aziridine 계와 같은 4종의 가교제를 01.% 적용하고, PET film 에 Bar-coater #10(wet 22.8 μ m) 으로 인쇄하여 그 물성 평가 결과를 표 2-7-8에 나타내었음.

표 2-7-7. Humidity 인디케이팅 잉크 : 가교제 선정 시험

성분	EXP-53	EXP-54	EXP-55	EXP-56	비고
Melamine 계	0.1%	-	-	-	MW Series 외
Urea 계	-	0.1%	-	-	MW Series 외
Urea-Melamine 계	-	-	0.1%	-	MW Series 외
Aziridine	-	-	-	0.1%	Aziridine crosslinkre Series 외
Humidity 인디케이팅 잉크	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	Crystal violet
합계	100	100	100	100	

표 2-7-8. Humidity 인디케이팅 잉크 : 가교제 종류별 시험배합의 물성평가

	EXP-53	EXP-54	EXP-55	EXP-56
1. 광투과율	85.7	81.0	75.5	71.2
2. 헤이즈(Haze)	1.35	1.67	2.93	3.12
3. 부착력	100/100	80/100	90/100	80/100


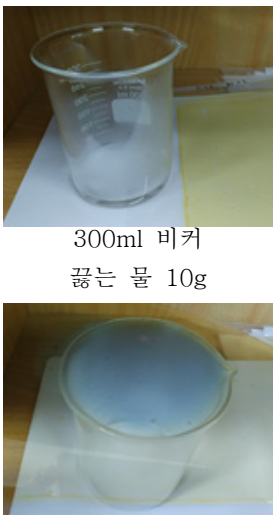
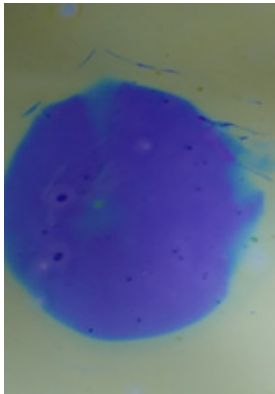
- 표 2-7-8의 결과를 보면 잉크내 사용된 가교제 중 시험 배합 EXP-53과 같이 Melamine 계 가교제를 적용하였을 때, 식품포장재 PET film과의 부착력이 좋았으며, 광투과율과 헤이즈 등 광학물성을 만족하는 결과를 나타내었음.

- 이와 같이 식품포장재 PET film과 부착력이 좋고, 광투과율 및 헤이즈 등의 광학 물성을 만족하는 Humidity 인디케이팅 잉크를 편의상 IIP-HD 잉크라 명명함.

▪ Humidity 인디케이팅 잉크가 인쇄된 필름의 인디케이팅 성능 평가

- 개발완료된 Humidity 인디케이팅 잉크(IIP-HD)를 적용한 인쇄 필름의 Humidity 인디케이팅 성능을 판단하기 위하여 300ml 비이커에 끓는 물 10g을 넣고 인쇄된 필름을 노출시키는 시험을 진행하였음.

표 2-7-9. Humidity 인디케이팅 인쇄필름의 성능확인


인디케이팅 잉크	인디케이팅 필름	습기에 노출	노출 후 변화필름
Crystal violet 입자 적용 Humidity 인디케이팅 잉크 (IIP-HD)		 300ml 비커 끓는 물 10g	

- 표 2-7-9의 결과에서 보면, Crystal violet 입자 적용 Humidity 인디케이팅 잉크의 인쇄 필름은 습도에 노출 시 인쇄필름이 청색으로 변하는 것을 볼 수 있었음.

- 최종(3차년도) 개발목표를 갖는 Humidity 인디케이팅 잉크의 제조기술을 성공적으로 개발 완료할 수 있었으며, Humidity 인디케이팅 잉크 인쇄 필름의 시제품을 첨부하였음.

별첨 1. 공인기관 시험성적서


시험성적서 (TEST REPORT)



한국산업기술시험원
Korea Testing Laboratory

성적서 번호 : 17-061307-01-1
Report No.

페이지 (1) / (총 6)
Page of Pages



1. 의뢰자 (Client)
 기관명 (Name) : (주)대하멘텍
 주소 (Address) : 경기도 안산시 단원구 별망로 516(원시동,반월공단8블럭 3호)
 의뢰일자 (Date of Receipt) : 2017. 09. 29.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) : 과제 제출용

3. 시험대상품목/물건/시료명 (Test Sample)
 제품명 (Description) : 열건조형 인디케이팅 잉크 필름
 제작회사 (Manufacturer) : 의뢰자가 제시한 시험품
 모델명 (Model Name) : IIP-TD LP-3
 제조번호 (Serial Number) : ***
 기타 (Remark) : ***



4. 시험기간 (Date of Test) : 2017년 09월 29일 ~ 2017년 11월 07일

5. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 후면참조


6. 시험환경 (Testing Environment)
 온도 (Temperature) : (23.0 ± 3.0) °C, 습도 (Humidity) : (40 ± 30) % R.H.

7. 시험결과 (Test Results) : 후면참조

비고 (Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 대한 시험결과이며,
 (The test results contained apply only to the test sample(s) supplied by the client)
 2. 우리 원의 사전 동의 없이 본 성적서의 전부 혹은 일부를 복사할 수 없습니다.
 (This test report shall not be reproduced in full or in part without approval of the KTL in advance.)

화인 Affirmation	작성자 (Tested by) 성명 (Name): 최요민  (Signature)	기술책임자 (Technical Manager) 성명 (Name): 이경미  (Signature)
-------------------	---	---

2017. 11. 07.



한국산업기술시험원장

경기도 안산시 상록구 해안로 723(723, Haean-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA) Tel.031-500-0475 Fax. 031-500-0478

FP204-01-03

※ 위 마크는 주위 전자확인용 다소 프로그램에서 원본다소시 사용되는 2D코드입니다.

시험 결과 (Test Results)

1. 시험품 및 시험항목

1.1 시험품 구분

시험품명	모델명	Lot No.	시험품 수
열건조형 인디케이팅 잉크 필름	IIP-TD LP-3	***	5 ea

1.2 시험품 사진

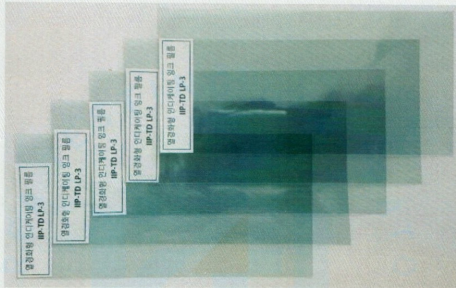


사진 1. 시험품(열건조형 인디케이팅 잉크 필름)

1.3 시험 항목 : 광투과율, 헤이즈, 부착성 및 고온고습시험

2. 시험 규격/방법

2.1 시험규격

- 2.1.1 광투과율 : KS M ISO 13468-1:2007 플라스틱-투명 재료의 광 투과율의 측정
- 제1부 : 단일광 기기
- 2.1.2 헤이즈 : KS M ISO 14782:2008 플라스틱-투명 재료의 흐림도 측정
- 2.1.3 부착성 : KS M ISO 2409:2013 도료의 밀착성 시험방법
- 2.1.4 고온고습시험 : KS C IEC 60068-2-78:2002 환경 시험 방법(전기·전자)
-안전 상태의 내습성 시험

FP204-02-02



*위 마크는 추후 전자확인용 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

2.2 시험방법

2.2.1 광투과율

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 입사광 대비 시험품을 투과한 전광선의 비율을 측정

2.2.2 헤이즈

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 시험품에 의한 산란으로 인해 입사광으로부터 0.044 rad(2.5°) 이상의 편차를 가지고 투과된 광의 비율을 측정

2.2.3 부착성

- 도막을 직각 격자 무늬로 잘라 소지까지 관통한 후, 접착 테이프를 붙였다 떼어 내는 작업을 통해 도막의 박리 저항을 측정

2.2.4 고온고습시험

- 시험품을 60 °C, 90 %R.H.의 항온항습 챔버에서 500시간 동안 노출시킴

3. 시험결과

3.1 광투과율

시료명	구분	광투과율(%)		비고
		고온고습시험 전	고온고습시험 후	
열건조형 인디케이팅 잉크 필름	1	80.9	80.9	각 시료의 광투과율은 3회 측정의 평균값임
	2	81.0	80.9	
	3	80.9	80.8	
	4	80.9	80.9	
	5	80.8	80.7	

FP204-02-02



* 위 마크는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

3.2 헤이즈

시료명	구분	헤이즈(%)		비고
		고온고습시험 전	고온고습시험 후	
열건조형 인디케이팅 잉크 필름	1	1.62	1.33	각 시료의 헤이즈는 3회 측정의 평균값임
	2	1.84	1.26	
	3	1.56	1.23	
	4	1.58	1.57	
	5	1.53	1.63	

3.3 부착성

시료명	구분	부착성		비고
		고온고습시험 전	고온고습시험 후	
열건조형 인디케이팅 잉크 필름	1	100/100	100/100	-
	2	100/100	100/100	
	3	100/100	100/100	
	4	100/100	100/100	
	5	100/100	100/100	

4. 시험장비

장비명	제조사	모델
Haze meter	BYK additives & Instruments	haze-gard i
다중날 절단용 칼	ERICHSEN	Multi-Cross Cutter Model 295
항온항습기	ESPEC	SH-641

FP204-02-02



*위 마크는 후후 전자측인측 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

5. 부록

5.1 항온항습 챔버 온도 그래프

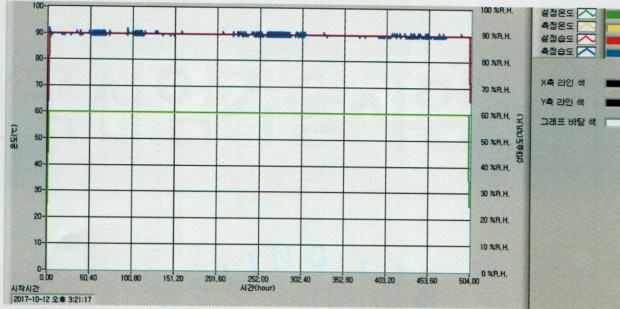


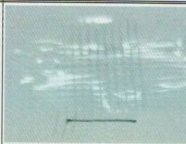
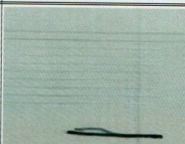


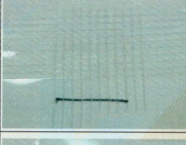





그림 1. 항온항습기 온도 그래프

FP204-02-02



*위 마크는 추후 전자확인용 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

5.2 부착성 시험 사진

시료명	구분	고온고습시험 전	고온고습시험 후	비고
열건조형 인디케이팅 잉크 필름	1			
	2			
	3			
	4			
	5			

이상 끝.

FP204-02-02



*위 마크는 추후 전자확인용 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

시험 성적서 (TEST REPORT)



성적서 번호 : 17-061307-01-2
Report No.
페이지 (1) / (총 6)
Page of Pages



1. 의뢰자 (Client)

기관명 (Name) : (주)대하맨텍
주소 (Address) : 경기도 안산시 단원구 별망로 516(원시동,반월공단8블럭 3호)
의뢰일자 (Date of Receipt) : 2017. 09. 29.

2. 시험성적서의 용도 (Use of Report) : 과제 제출용

3. 시험대상품목/물질/시료명 (Test Sample)

제품명 (Description) : UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름
제각회사 (Manufacturer) : 의뢰자가 제시한 시험품
모델명 (Model Name) : IIP-UV LP-3
제조번호 (Serial Number) : ***
기타 (Remark) : ***

4. 시험기간 (Date of Test) : 2017년 09월 29일 ~ 2017년 11월 07일

5. 시험규격/방법 (Test Standard/Method) : 후면참조

6. 시험환경 (Testing Environment)

온도 (Temperature) : (23.0 ± 3.0) °C, 습도 (Humidity) : (40 ± 30) % R.H.

7. 시험결과 (Test Results) : 후면참조

비고 (Note) : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제출한 시료에 대한 시험결과이며,
(The test results contained apply only to the test sample(s) supplied by the client)
2. 우리 원의 사전 동의 없이 본성적서의 전부 혹은 일부를 복사할 수 없습니다.
(This test report shall not be reproduced in full or in part without approval of the KTL in advance.)

확인 Affirmation	작성자 (Tested by)	기술책임자 (Technical Manager)
	성명 (Name): 최요민	성명 (Name): 이경미

2017. 11. 07.

한국산업기술시험원장



경기도 안산시 상록구 해안로 723 (723, Haean-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, KOREA) Tel.031-500-0475 Fax. 031-500-0478

FP204-01-03



* 위 QR코드는 추후 전자확인증 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

시험결과 (Test Results)

1. 시험품 및 시험항목

1.1 시험품 구분

시험품명	모델명	Lot No.	시험품 수
UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름	IIP-UV LP-3	***	5 ea

1.2 시험품 사진

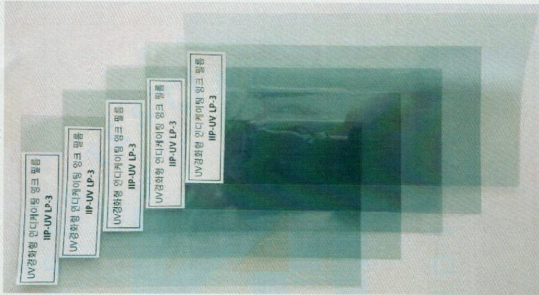


사진 1. 시험품(UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름)

1.3 시험 항목 : 광투과율, 헤이즈, 부착성 및 고온고습시험

2. 시험 규격/방법

2.1 시험규격

- 2.1.1 광투과율 : KS M ISO 13468-1:2007 플라스틱-투명 재료의 광 투과율의 측정
- 제1부 : 단일광 기기
- 2.1.2 헤이즈 : KS M ISO 14782:2008 플라스틱-투명 재료의 흐림도 측정
- 2.1.3 부착성 : KS M ISO 2409:2013 도료의 밀착성 시험방법
- 2.1.4 고온고습시험 : KS C IEC 60068-2-78:2002 환경 시험 방법(전기·전자)
-안전 상태의 내습성 시험

FP204-02-02



* 위 마크는 추후 전자확인용 (다소 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.)

2.2 시험방법

2.2.1 광투과율

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 입사광 대비 시험품을 투과한 전광선의 비율을 측정

2.2.2 헤이즈

- 세계조명기구(CIE) 표준광원 D65를 이용하여 시험품에 광원을 조사하였을 때 시험품에 의한 산란으로 인해 입사광으로부터 0.044 rad(2.5°) 이상의 편차를 가지고 투과된 광의 비율을 측정

2.2.3 부착성

- 도막을 직각 격자 무늬로 잘라 소지까지 관통한 후, 접착 테이프를 붙였다 떼어 내는 작업을 통해 도막의 박리 저항을 측정

2.2.4 고온고습시험

- 시험품을 60 °C, 90 %R.H.의 항온항습 챔버에서 500시간 동안 노출시킴

3. 시험결과

3.1 광투과율

시 료 명	구분	광투과율(%)		비 고
		고온고습시험 전	고온고습시험 후	
UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름	1	80.8	80.2	각 시료의 광투과율은 3회 측정의 평균값임
	2	80.8	80.8	
	3	80.4	80.5	
	4	80.6	80.7	
	5	80.3	80.6	

FP204-02-02



* 위 마크는 후후 전자확인증 다운로드 과정에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

3.2 헤이즈

시료명	구분	헤이즈(%)		비고
		고온고습시험 전	고온고습시험 후	
UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름	1	1.63	2.60	각 시료의 헤이즈는 3회 측정의 평균값임
	2	1.54	1.34	
	3	1.77	2.19	
	4	1.67	1.42	
	5	1.56	2.24	

3.3 부착성

시료명	구분	부착성		비고
		고온고습시험 전	고온고습시험 후	
UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름	1	100/100	100/100	-
	2	100/100	100/100	
	3	100/100	100/100	
	4	100/100	100/100	
	5	100/100	100/100	

4. 시험장비

장비명	제조사	모델
Haze meter	BYK additives & Instruments	haze-gard i
다중날 절단용 칼	ERICHSEN	Multi-Cross Cutter Model 295
항온항습기	ESPEC	SH-641

FP204-02-02



※ 위 마크는 추후 전자확인용 대조 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

5. 부록

5.1 항온항습 챔버 온도그래프

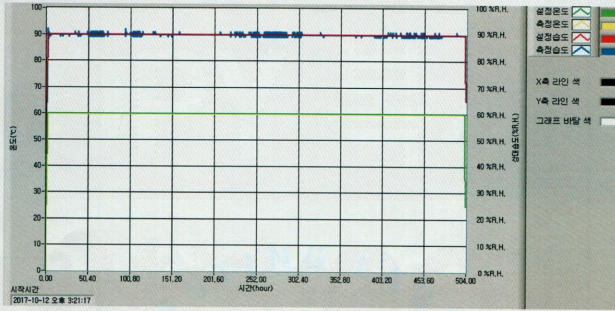


그림 1. 항온항습기 온도 그래프

FP204-02-02



*위 마크는 주위 전자확인중 다소 프로그램에서 원본대조시 사용되는 2D코드입니다.

5.2 부착성 시험 사진

시료명	구분	고온고습시험 전	고온고습시험 후	비고
UV 경화형 인디케이팅 잉크 필름	1			
	2			
	3			-
	4			
	5			

이상 끝.

FP204-02-02



* 위 마크는 주위 전자책인용 다소 프로그램에서 원본다조시 사용되는 2D코드입니다.

별첨 2. 포장용 인디케이팅 잉크 양산품 적용 예



별첨 3. Humidity 인디케이팅 잉크 인쇄 필름



- 협동연구기관[대룡포장산업(주)]

■ 습도 표시물질 인쇄 공정 개발

- 생산기술원에서 개발한 습도 표시물질 개발 관련 제조된 잉크 적용하여 생산공정
규격화

■ 습도 표시물질 포장 구성에 맞는 원단 PET12 μ m 필름으로 인쇄 공정 개발
(식품, 의약품, 산업용, 육가공 등 사용하고 있는 필름)

※ PET의 장점

- 열가소성 수지 가운데 최고의 내열성(260 $^{\circ}$ C)을 갖고 있음.

- 인장강도가 강하고 적당한 신도를 갖고 있어 최량의 기계적 성질을 갖고 있음.

- 강알칼리를 제외하고 대개의 약품의 침투가 불가능함.
 - 투명성이 높고 표면이 평활하며 광택성이 우수함.
 - 흡습성이 극히 적고 습도치수 안정성이 크며 내수성도 좋음.
 - 산소, 탄소가스, 수증기 등의 투과가 어렵고 기체 배리어성이 좋음.
- 습도 표시물질 인쇄방법으로 PET필름 내면인쇄 사양으로 진행.
 - 합지 제품의 경우 필름 내면에 인쇄하여 2급지 필름 표면에 부착하는 방식으로 설계 (인쇄 표면으로 설계 시 잉크가 외부에 접촉 되어 습도 표시물질 잉크가 변형이 될 수 있으므로, 내면으로 인쇄하는 방식으로 설계함)
 - 습도 표시물질 최종 형태 봉투타입으로 진행, 2급지 합지원단 CPP(Casting Polypropylene Film) 사용하여 삼방봉투 가로120mm * 세로180mm 제작
 - 습도 표시물질 동판 제작 : (둘레)480mm * (폭)1,000mm, 目170으로 제작
 - 판의 目수 사항으로 대룡포장산업(주)에서 사용하고 하고 있는 目수 관리 사항으로 인쇄색상 선명도 및 인쇄 작업 용이성, 잉크 건조성을 고려하여 동판을 제작함.
 - 인쇄 작업 속도 100rpm으로 생산, 각 인쇄 도수 챔버(건조) 온도 55~65℃ 하여 습도 표시물질 잉크 건조 인쇄물 생산.
 - 습도 표시물질 그라비아 인쇄공정에서 생산하는 방식과 동일하게 하여 규격화함.
 - 습도 표시물질 인쇄 시 색상 및 인쇄적성 확인



그림 1. 습도 표시물질 인쇄 생산 과정 및 인쇄물 확인.

- 습도 표시물질 규격화된 인쇄 방법으로 PET12 μ m * 760mm * 6,000M 원단으로 습도 표시물질 인쇄 작업을 하여 색상 및 인쇄적성 등 확인.
 - ①색상 : 필름에 전이된 인쇄 색상 확인 시 이상없음.
 - ②건조성 : 습도 표시물질 인쇄물 건조성 확인 시 이상없음.
(잉크가 건조가 되지않을 시 앞필름으로 전이되어 불량 발생.)

③인크점도 : 습도 표시물질 잉크 농도 및 점도 확인 시 이상없음.

④그외 인쇄물 품질 확인 시 이상없음.

검사항목		관리기준	습도잉크	비고
인쇄	색상	◇ 제조사양서의 표준견본과 대조	합격	
	PINT	◇ 30cm이격후 정위치를 벗어나 보여서는 않된다.	합격	
	Knife줄	◇ 인쇄불량(Knife줄/잉크틈/잉크번짐/미인쇄)	합격	
	잉크틈		합격	
	잉크번짐		합격	
	미인쇄		합격	
	색상	◇ 색상재현은 한도견본 이내	합격	
	아이마크	◇ 지정된 위치에 선명하게 인쇄되어야 한다.	합격	
	인쇄 생산성	◇ Line SP 100RPM/Min 생산 가능 여부	합격	

※습도표시물질 잉크 검사 항목 및 인쇄 품질 점검표

- 습도 표시물질의 인쇄 후 래미네이트(laminate) 시 박리 및 적합성 개발



그림 2. 습도 표시물질 Dry Laminating(합지) 공정 흐름

- 인쇄된 습도 표시물질 PET12 μ m * 760mm * 6,000M로 인쇄된 표시물질 시제품을 Dry Laminating방법으로 접합하였으며, 2급지 CPP(Casting Polypropylene Film) 두께 30 μ m * 폭 760mm의 원단을 사용하여 접합함.
- 접착제는 TM-319(폴리우레탄계) 속경화 접착제 사용함.
- 그림 2. 과 같이 Dry Laminating 작업을 진행하였으며, Line Speed는 120RPM/Min, 접착판 175目を 사용, 도포량 2~2.4g 올렸으며, 건조 온도 60~70 $^{\circ}$ C 설정하여 작업을 진행함.

- 접합 후 필름의 접착성으로 높이기 위해 높은 온도에서 숙성을 진행하였으며, 숙성온도 조건 40~45℃, 숙성시간 24hr 보관하여 습도 표시물질 합지 필름을 생산함. (필름 접합 후 숙성온도와 숙성시간을 거치지 않을시 벗겨지는 문제가 발생함으로 합지필름 구성에 맞게 숙성온도와 숙성시간을 설정해야함.)

- Dry Laminating 생산된 습도 표시물질 합지필름 품질 점검표를 활용하여 검사함

검사항목		관리기준	습도잉크	비고
합지상태	잉크변화	◇ 표시물질 색상 표준견본과 대조	합격	
	기포	◇ 크기 0.5mm이하 5개 이하(300m × 300m)	합격	
	주름	◇ 주름현상 없을것	합격	
	터널	◇ 절대 흡인불가	합격	
	이물질 흡인	◇ 절대 흡인불가	합격	
Aging (경화)	Tacky유.무	◇ FILM층간 박리후 접착제부분 Tacky가 없어야한다.	합격	
	딜라미 발생	◇ FILM을 심하게 구긴후 24hrs경과후 적임부분에 딜라미가 없어야한다.	합격	

※습도 표시물질 Dry Laminating 품질 점검표

- ① Dry Laminating 품질 점검표 검사한 결과, 표시물질 잉크의 변화, 기포, 원단 주름 등 문제가 없었음.
- ② 습도 표시물질 원단 박리성 확인 시 이상없음.
- ③ 습도 표시물질 Dry Laminating 공정 생산성 등 확인 시 문제가 없으며, 추후 연속 작업을 하여도 문제가 없을 것으로 판단됨.

- 습도 표시물질 잉크사 제조 , 5원색(청색, 적색, 황색, 흑색, 백색) 잉크적용 가능성 및 특정색 지정하여 개발
- 습도 표시물질 잉크사에 5원색 생산 문의를 했으나, 업체에서 생산하는 량의 기준의 맞지 않아 어려움을 나타냄.
 - 습도 표시물질 잉크 사용하여 인쇄 생산 진행, 인쇄 시 색상 구현
 - 최종 습도 표시물질 잉크 이용 생산성 확보
- 습도 표시물질 최적화를 위한 레이저 가공 최적화 기술개발
 - 개발된 기술을 바탕으로 습도 표시물질 최적의 기술 상용화 및 연속 공정 제조 기술 개발
- 습도 표시물질 제품 레이저 비천공 가공 투과도 최적화 개발



그림 3. 습도 표시물질 레이저 가공 공정 흐름.

- 그림 3. 와 같이 습도 표시물질이 합지된 원단 PET12 μ m+CPP30 μ m 필름을 가지고 비천공 가공 연구를 진행함.
 - ① PET12 μ m+CPP30 μ m 습도 표시물질 원단 내면으로 레이저 가공 진행.
 - ② 습도 표시물질 표시된 사각 이미지에 비천공 레이저 가공 진행.
(사각 이미지 size 가로 75mm * 세로45mm)



그림 4. 습도 표시물질 레이저 가공 방법

- ③ 필름 내면으로 가공하여, 광학현미경으로 Hole 형상, Hole size 대해 연구를 진행함.
 - ㉠ 광학현미경을 통해 Hole 형상 확인 및 Hole size 측정.
 - ㉡ Hole 형상 분석으로 레이저 가공 일관성 확인.
 - ㉢ Hole size 측정하여 레이저 가공 편차 확인.

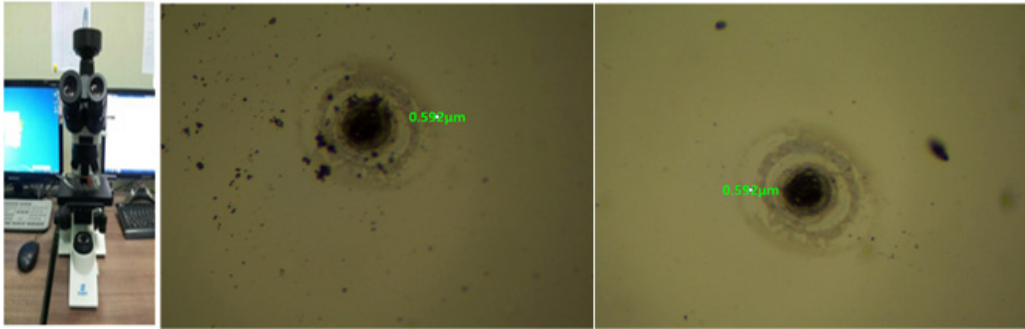


그림 5. 광학현미경 및 Hole size 측정.

- ④ 레이저 가공 후 산소투과도 기기로 측정하여 습도 표시물질 필름 투과성 확인.
- ㉠ 광학현미경 측정 후 산소투과도 기기로 투과성 확인.
 - ㉡ 레이저 가공 전 필름과 레이저 가공 후 필름 2가지 투과도 확인 및 비교
 - ㉢ 2가지를 비교하여 레이저 비천공 가공 여부 확인 및 레이저 Hole 개수 조절

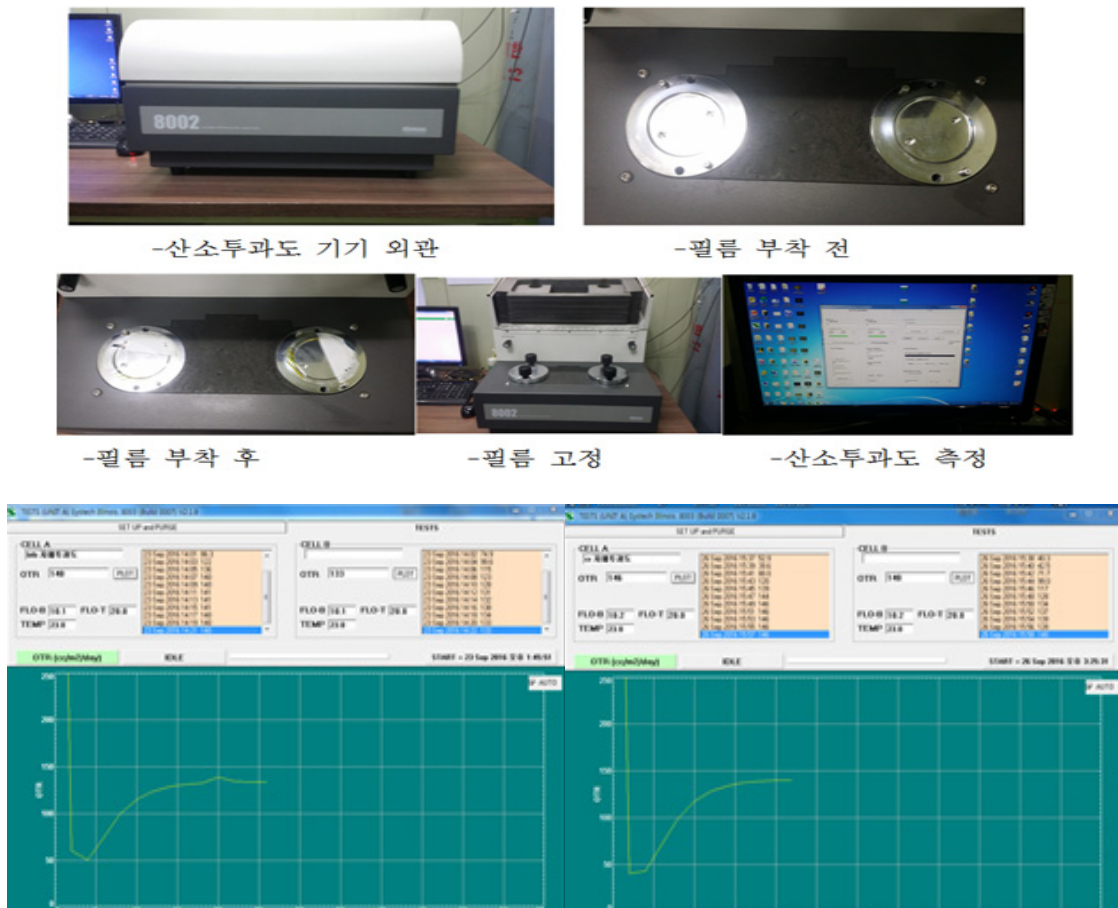
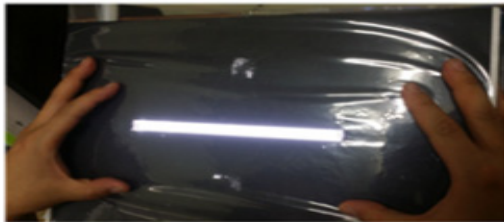


그림 6. 산소투과도 측정 장비 및 투과도 측정.

⑤ 레이저 비천공 가공 관능검사

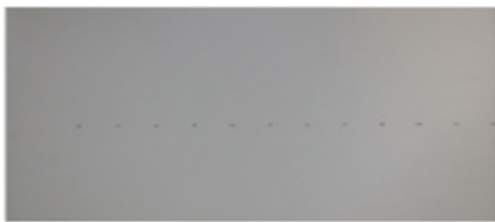
- ㉠ 레이저 가공 부위에 A4에 부착하고 잉크펜으로 레이저 가공 부위를 긁었을 때 잉크가 A4용지에 묻었는지 확인하는 방법



-레이저 hole 확인



-레이저 hole 매직 확인 관능검사



-천공 시 매직 묻어 나옴.



-비천공 시 종이 흔적 없음

그림 7. 비천공 레이저 가공 관능검사

- ⑥ 위 3가지의 방법으로 최적의 레이저 가공 펄스를 연구하였으며, 이를 바탕으로 레이저 비천공 가공 기술을 개발함.

- 연속 공정을 위한 레이저 홀수, 펄스(pulse) 등의 요인들 조절을 통한 상용화 기술 최적화
- 습도 표시물질 합지필름 레이저 펄스별 가공을 하여 비천공 여부 확인.
 - 합지필름 내면인 CPP(Casting Polypropylene Film) 쪽으로 레이저 펄스별 가공
 - 레이저 1펄스 가공 후 관능검사 방법으로 확인 시 이상없음.
 - 레이저 2펄스 가공 후 관능검사 방법으로 확인 시 A4용지에 잉크 묻어남-천공
 - 1차 관능검사로 정리된 필름 광학현미경으로 측정 하였으며 Hole size $0.52\mu\text{m}$ Hole 형상 동일하게 나옴.

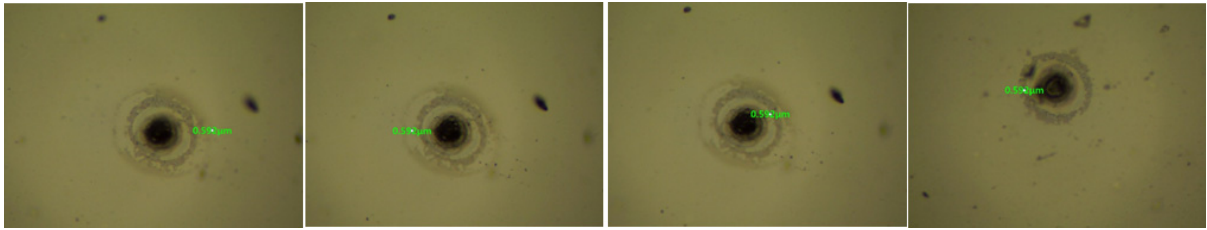
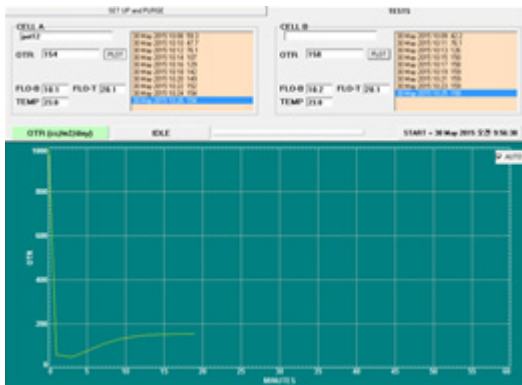
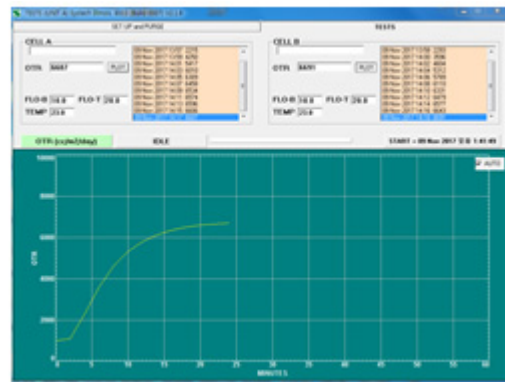


그림 8. 습도 표시물질 레이저 가공 1펄스 광학현미경 측정 형상.

- 레이저 1펄스로 가공한 필름 산소투과도 측정 및 무가공 합지필름 비교



-레이저 미가공 필름 150cc
(산소투과도 단위 cc/m2*day)



레이저 비천공 가공필름 6,600cc

- 표시물질 합지필름 기본 산수투과도 150cc 이며, 레이저 비천공 가공필름 6,600cc 산소투과도가 측정됨, 필름이 천공인 경우 산소투과도가 측정이 안됨.
- 윗 산소투과도 측정 결과와 광학현미경으로 관찰한 Hole 형상 관능검사로 확인 방법 등으로 레이저 가공 펄스 조절과 레이저 홀개수 조절을 할수 있는 최적화 시스템을 개발함.
- 표시물질 비천공 레이저 가공 후 특수 장비 활용 홀 사이즈, 투과도 확인 및 상용화

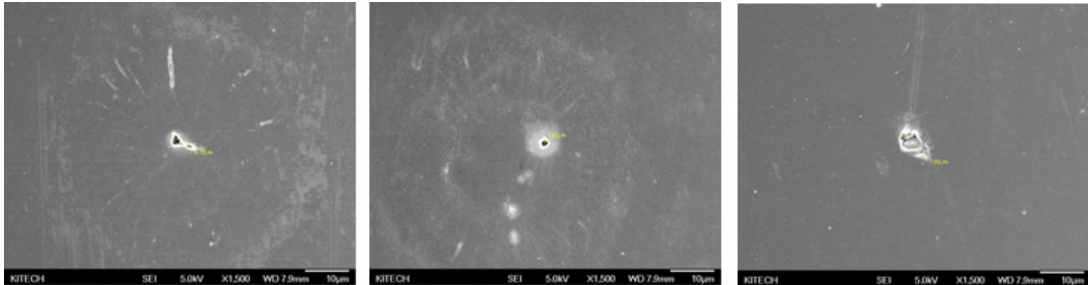
■ 공정 규격화

- 습도 표시물질 레이저 비천공 가공 최적화된 방법으로 3가지 타입의 샘플 진행.
 - 레이저 펄스 1펄스 기준으로 하여 습도 표시물질 사각마크 가로75mm*세로45mm 부위에 레이저 가공 진행.
 - 샘플별 레이저 줄수 * Hole 개수를 조절하여 레이저 가공 진행
 - ㉠ 습도 표시물질 1번 레이저 4줄 * hole 개수 7ea
 - ㉡ 습도 표시물질 2번 레이저 6줄 * hole 개수 7ea

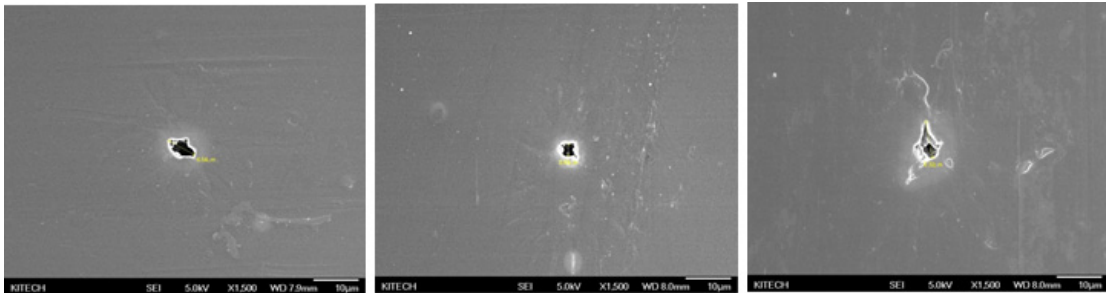
㉔ 습도 표시물질 3번 레이저 6줄 * hole 개수 7ea

- 3가지 습도 표시물질 레이저 비천공 가공 샘플 SEM(주사전자현미경)으로 Hole 형상 및 Hole size 확인.(측정배율 X1,500)

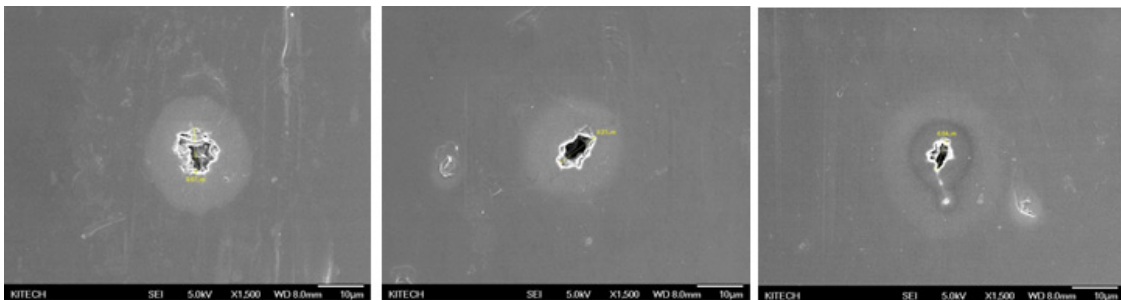
① 습도 표시물질 1번 레이저 4줄 * hole 개수 7ea, Hole size 6.55 μ m



② 습도 표시물질 2번 레이저 6줄 * hole 개수 7ea, Hole size 4.43 μ m



③ 습도 표시물질 3번 레이저 6줄 * hole 개수 7ea, Hole size 8.3 μ m



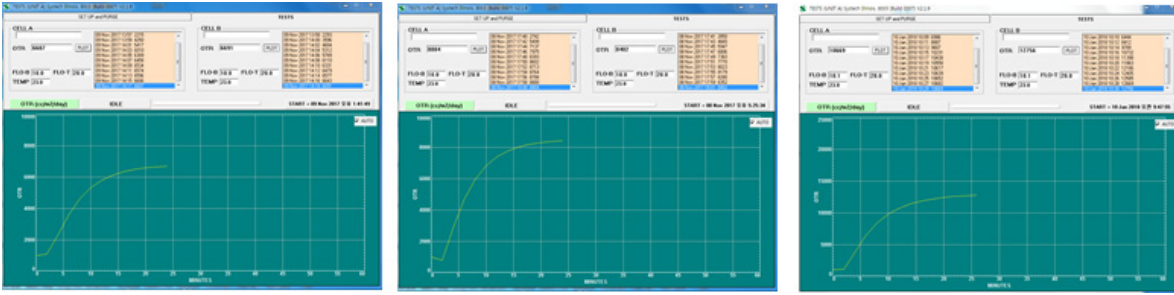
④ 습도 표시물질 1번~3번 샘플 SEM(주사전자현미경) X1,500 배율로 측정 결과 레이저 Hole 형상과 size 다양한 형상을 확인할수 있음. 위 3가지 샘플을 가지고 산소투과도와 깊이 측정 진행.

- 3가지 습도 표시물질 레이저 비천공 가공 샘플 산소투과도 결과.

① 습도 표시물질 1번 레이저 4줄 * hole 개수 7ea, 산소투과도 6,649cc

② 습도 표시물질 2번 레이저 6줄 * hole 개수 7ea, 산소투과도 8,603cc

③ 습도 표시물질 3번 레이저 6줄 * hole 개수 7ea, 산소투과도 11,712cc



-1번 6,649cc

-2번 8,603cc

-3번 11,712cc

④ 산소투과도 측정결과 레이저 줄수와, Hole 개수 차이로 인해 투과도 측정값이 다르게 나오는걸 확인할수 있으며, 1번 샘플과 3번 샘플 레이저 가공 hole개수 2배 차이가 나는 사항에서 투과도 비교 시 약 2배정도 차이가 나타나는 것을 확인 할수 있음.

- 3가지 습도 표시물질 레이저 비천공 가공 샘플 깊이 측정 결과

- ① 습도 표시물질 봉투 4줄 1번 레이저 깊이 20.2 μ m
- ② 습도 표시물질 봉투 6줄 2번 레이저 깊이 19.1 μ m
- ③ 습도 표시물질 봉투 8줄 3번 레이저 깊이 18.3 μ m

■ 3D Profile

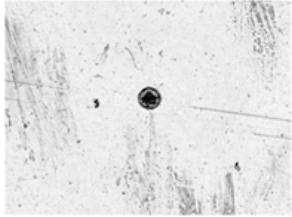
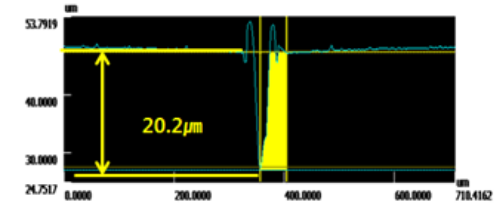
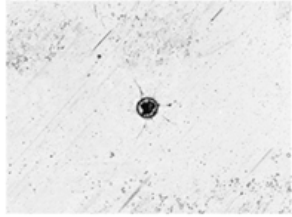
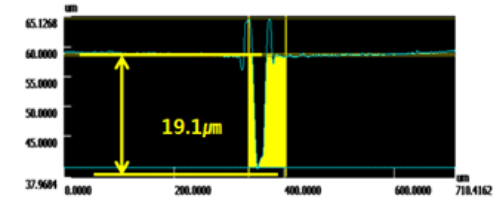
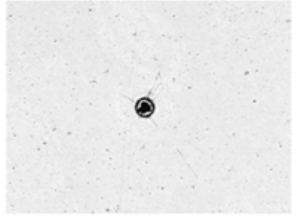
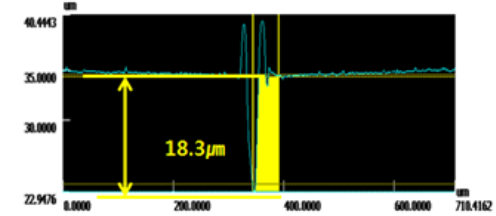
비고	3D Profile	
습도 봉투 4줄		
습도 봉투 6줄		
습도 봉투 8줄		

그림 9. 습도 표시물질 깊이 측정 결과.

- ④ 습도 표시물질 샘플 레이저 1펄스 작업하여 깊이 측정 결과 샘플별 약 20 μ m 깊이가 형성 된 것을 확인할수있음. 또한 깊이 측정으로 확인 내용으로 레이저 비천공 가공된 것을 확인할수 있음.

- 습도 표시물질 시제품 제작

- ① 최종 개발된 레이저 가공 기술을 바탕으로 습도 표시물질 봉투 제작함.
- ② 봉투 Size 120mm * 180mm / 봉투형태 삼방봉투



그림 10. 습도 표시물질 봉투 제품.

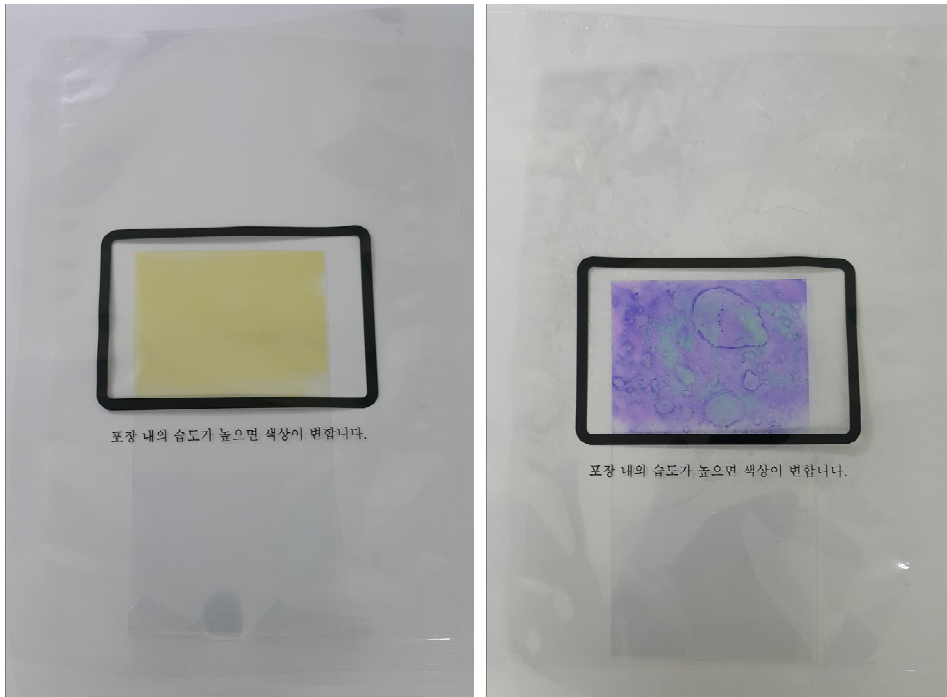


그림 11. 습도 표시물질 인쇄 봉투의 습도 노출 전과 후

- 개발된 표시물질 인쇄 필름의 식품 포장 적용 및 시제품 제작
- 최종 개발된 제품 식품 포장지 적용하여 다양한 제품 시제품 제작
 - 최종 개발된 BTB/TBA잉크와 CR/TOA잉크를 사용하여 김치파우치, 소고기리드 시제품 제작 진행.
 - 김치파우치 표시물질 BTB/TBA, CR/TOA 잉크 사용하여 시제품 제작
 - ① 김치파우치 제작 과정

- ② 김치파우치 생산공정 : 인쇄 > Extrusion lamination > 레이저 > 봉투 가공
- ③ 원단재질사양 : PET12+PE20+AL6+PE20+LLDPE65 μ m / 원단폭 560mm
- ④ 인쇄 도수 : 흑색, 적색, 청색, 황색, 백색 + BTB/TBA, CR/TOA
- ⑤ 동판 규격 : 510mm * 700mm
- ⑥ 인쇄 규격 : Line Speed 100rpm/min/건조 조건 55 ~ 65 $^{\circ}$ C
- ⑦ 합지 조건 : Line Speed 100rpm/min/Extrusion lamination 2액형
- ⑧ 숙성 조건 : 40 ~ 45 $^{\circ}$ C 48Hr \uparrow 이상 보관
- ⑨ 레이저 규격 : 표시물질 mark 부분가공/size 40mm * 20mm(레이저 가공)
- ⑩ 봉투 규격 : 170 * 250 * M45mm/삼방스텐드 파우치

- BTB/TBA, CR/TOA 잉크 사용하여 인쇄, 합지 후 레이저 비천공 레이저가공 김치 파우치 샘플 3가지 타입 생산.

- ① BTB/TBA, CR/TOA 표시물질 mark 부분가공/size 40mm * 20mm(레이저 가공)
- ② 레이저 비천공 가공 1번 5줄 * Hole 4ea
- ③ 레이저 비천공 가공 2번 7줄 * Hole 4ea
- ④ 레이저 비천공 가공 3번 10줄 * Hole 4ea
- ⑤ 레이저 비천공 후 각각의 투과도, Hole Size, 레이저 가공 깊이 등 측정

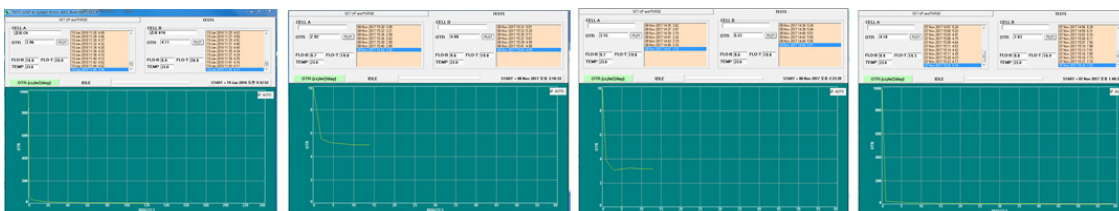
품목	레이저	무레이저 필름 투과도(cc)	레이저가공 BTB 투과도(CC)	레이저가공 CR 투과도(CC)	홀사이즈 (μ m) BTB	홀사이즈 (μ m) CR	필름 총 두께 (μ m)	가공깊이(μ m) BTB	가공깊이(μ m) CR
김치 파우치	5줄 * 4ea	0	3.9	3.9	27	25	123	95	84
	7줄 * 4ea	0	4.3	4.2	28	26	123	109	97
	10줄 * 4ea	0	6.0	5.2	28	27	123	87	101

※김치파우치 레이저 가공 후 측정값.

⑥ 각각의 측정기로 통해 측정값 확인, 레이저 줄수와 hole수 차이로 인해 투과도 값의 차이를 확인할수있으며, 레이저 가공 깊이 확인 시 84~101 μ m 비천공가공 된 것을 확인할수 있음.

⑦ 김치파우치 BTB/TBA, CR/TOA 측정 세부내용

㉠ BTB/TBA 투과도 측정값



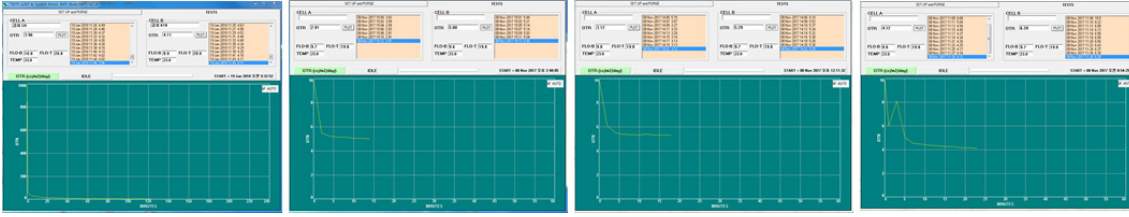
-무가공 0cc

-5줄 3.9cc

-7줄 4.3cc

-10줄 6.0cc

㉞ CR/TOA 투과도 측정값



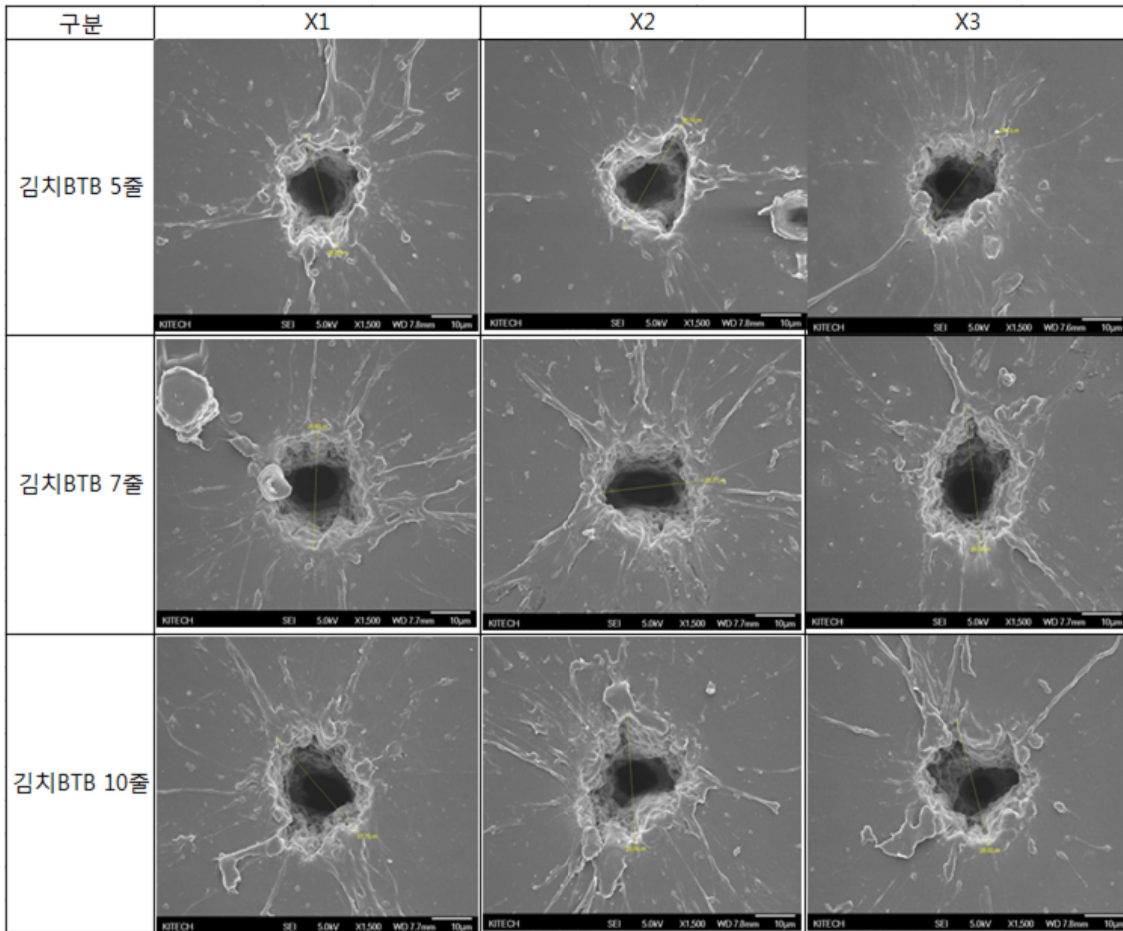
-무가공 0cc

-5줄 3.9cc

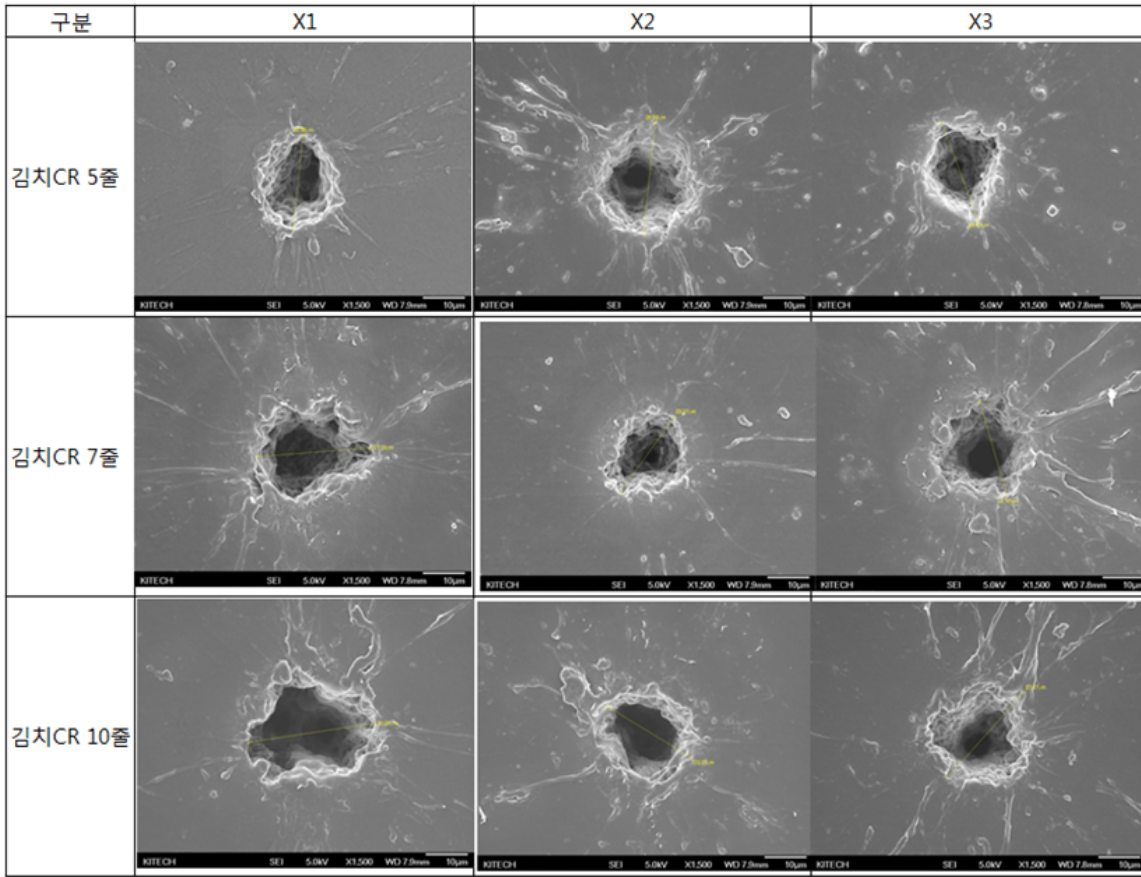
-7줄 4.2cc

-10줄 5.2cc

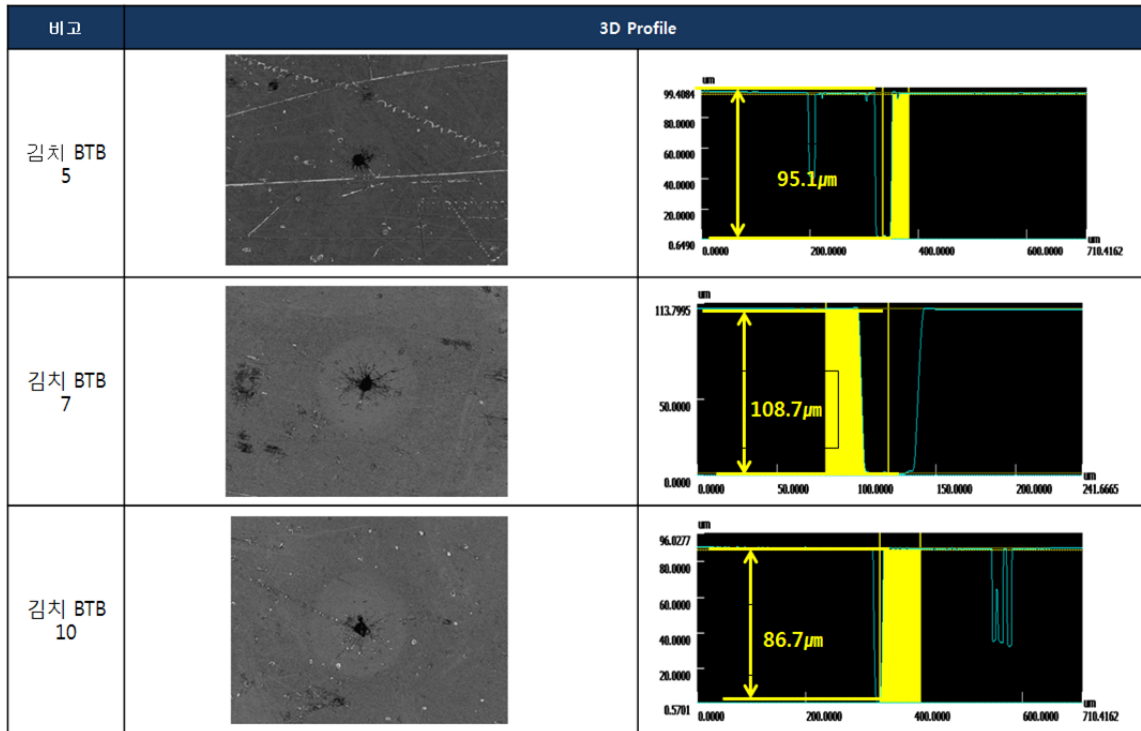
㉔ BTB/TBA SEM(주사전자현미경) hole 형상 측정



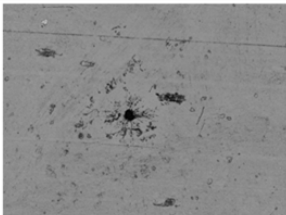
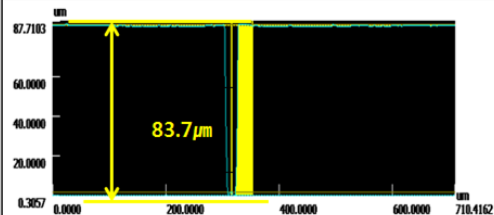
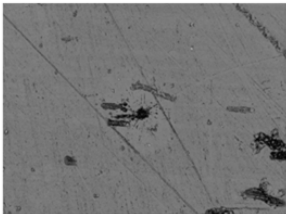
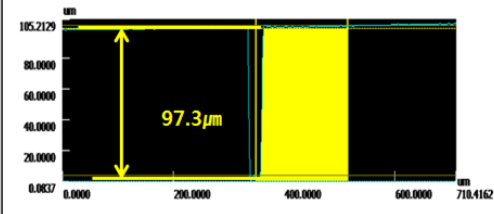
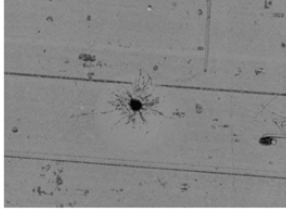
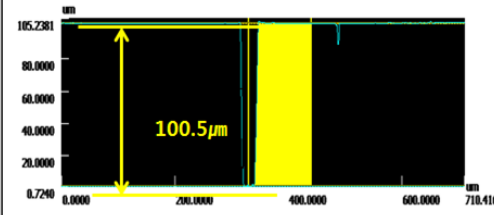
㉔ CR/TOA SEM(주사전자현미경) hole 형상 측정



㉕ BTB/TBA hole 깊이 3차원 측정



㉔ CR/TOA hole 깊이 3차원 측정

비고	3D Profile	
김치 CR 5		
김치 CR 7		
김치 CR 10		

- 최종 김치파우치 BTB/TBA, CR/TOA 봉투 제작



그림 11. 최종 김치파우치 BTB/TBA, CR/TOA 파우치

- 소고기 리드지 표시물질 BTB/TBA, CR/TOA 잉크 사용하여 시제품 제작
 - ① 소고기 리드지 제작 과정
 - ② 소고기 리드지 생산공정 : 인쇄 > Dry Laminating > 레이저 > 슬리터
 - ③ 원단재질사양 : PET12+CPP20 μ m / 원단폭 500mm
 - ④ 인쇄 도수 : 흑색, 청색(적색), 황색, 백색 + BTB/TBA, CR/TOA
 - ⑤ 동판 규격 : 520mm * 800mm
 - ⑥ 인쇄 규격 : Line Speed 100rpm/min/건조 조건 55 ~ 65 $^{\circ}$ C
 - ⑦ 합지 조건 : Line Speed 100rpm/min/Dry Laminating/접착제 P-285
 - ⑧ 숙성 조건 : 40 $^{\circ}$ C 24Hr 보관
 - ⑨ 레이저 규격 : 표시물질 mark 부분가공/size 50mm * 40mm(레이저 가공)
 - ⑩ 자동롤 규격 : 225mm * 500M * Pitch 173mm
- BTB/TBA, CR/TOA 잉크 사용하여 인쇄, 합지 후 레이저 비천공 레이저가공 소고기 리드지 샘플 3가지 타입 생산.
 - ① BTB/TBA, CR/TOA 표시물질 mark 부분가공/size 50mm * 40mm(레이저 가공)
 - ② 레이저 비천공 가공 1번 5줄 * Hole 3ea
 - ③ 레이저 비천공 가공 2번 5줄 * Hole 5ea
 - ④ 레이저 비천공 가공 3번 5줄 * Hole 7ea
 - ⑤ 레이저 비천공 후 각각의 투과도, Hole Size, 레이저 가공 깊이 등 측정

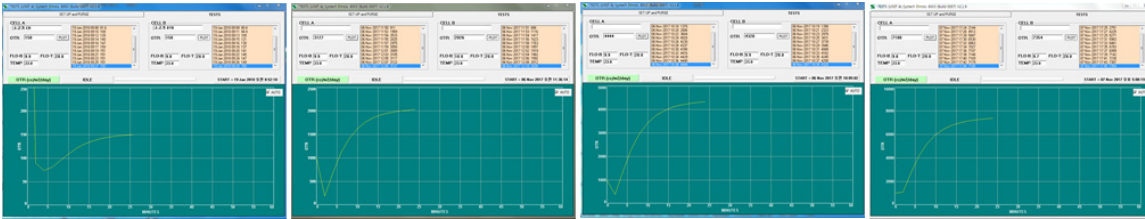
품목	레이저	무레이저 필름 투과도(cc)	레이저가공 BTB 투과도(CC)	레이저가공 CR 투과도(CC)	홀사이즈 (μ m) BTB	홀사이즈 (μ m) CR	필름 총 두께 (μ m)	가공깊이(μ m) BTB	가공깊이(μ m) CR
소고기 리드지	5줄*3ea	150	2,576	3,216	17	16	32	16	21
	5줄*5ea	150	4,382	4,671	16	16	32	24	18
	5줄*7ea	150	7,267	7,231	14	15	32	20	18

※김치파우치 레이저 가공 후 측정값.

- ⑥ 각각의 측정기로 통해 측정값 확인, 레이저 줄수와 hole수 차이로 인해 투과도 값의 차이를 확인할수있으며, 레이저 가공 깊이 확인 시 18~21 μ m 비천공가공된 것을 확인할 수 있음.

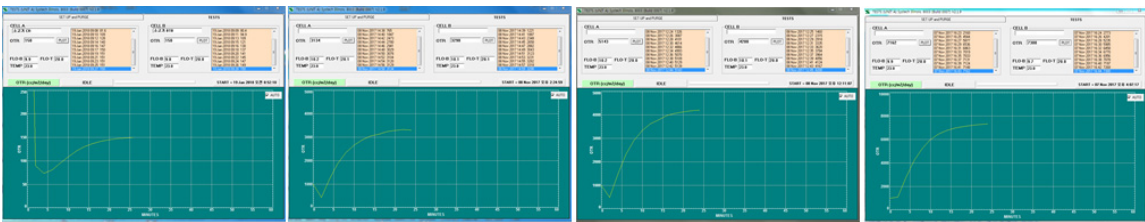
㉞ 소고기리드지 BTB/TBA, CR/TOA 측정 세부내용

㉞ BTB/TBA 투과도 측정값



-무가공 150cc -L5 * 3ea 2,576cc -L5 * 5ea 4,382cc -L5 * 7ea 7,267cc

㉞ CR/TOA 투과도 측정 값

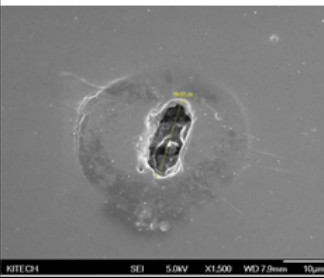
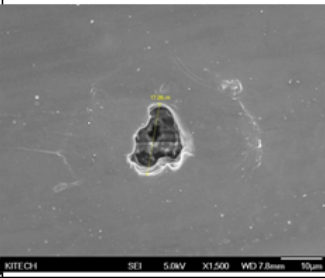
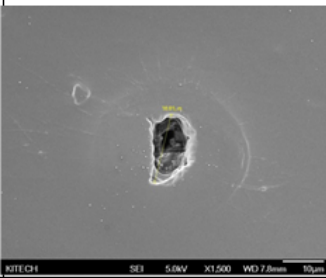
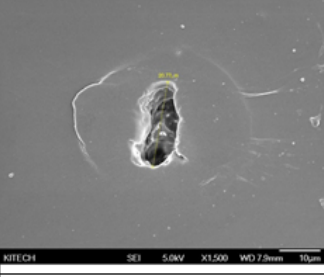
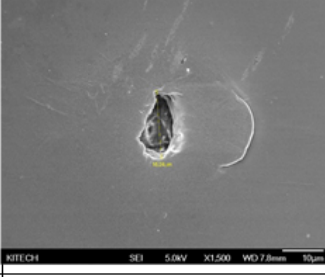
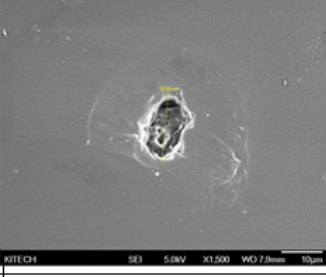
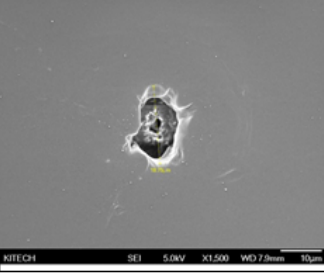
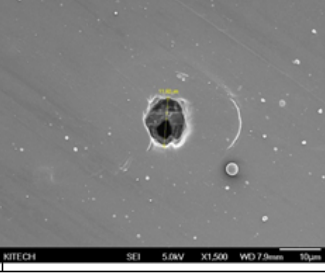
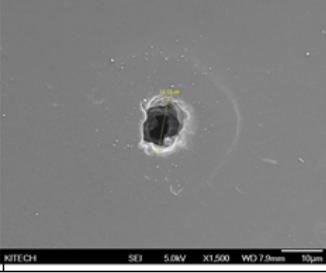


-무가공 150cc -L5 * 3ea 3,216cc -L5 * 5ea 4,671cc -L5 * 7ea 7,231cc

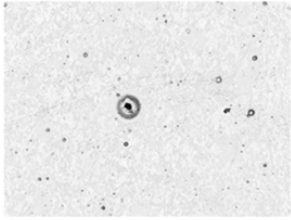
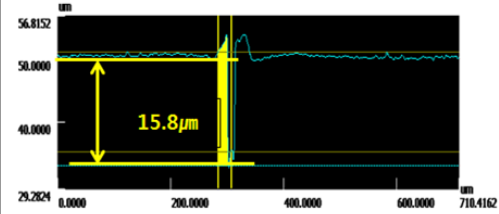
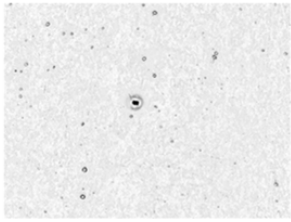
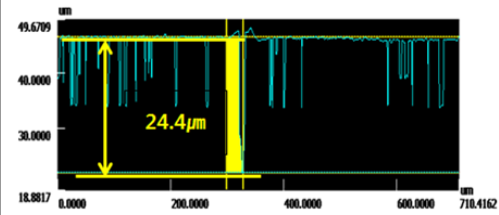
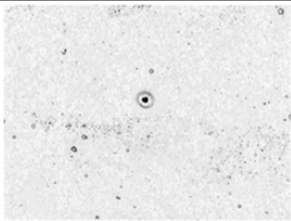
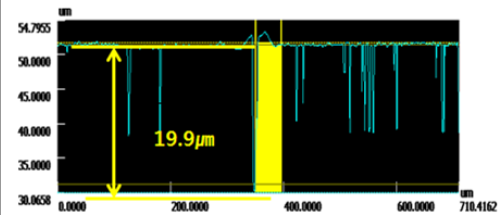
㉞ BTB/TBA SEM(주사전자현미경) hole 형상 측정

구분	X1	X2	X3
소고기BTB 3줄			
소고기BTB 5줄			
소고기BTB 7줄			

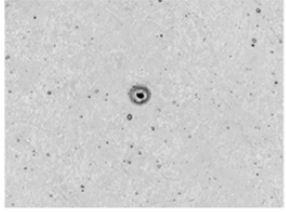
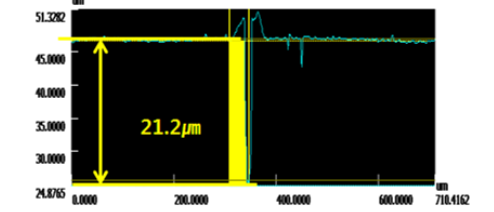
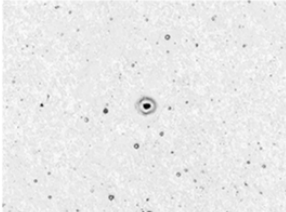
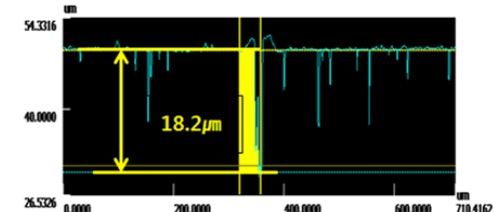
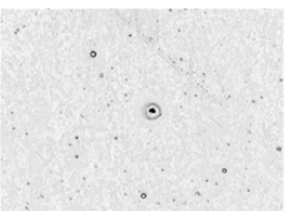
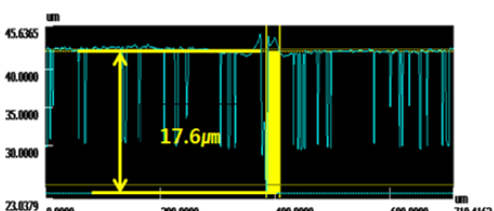
㉔ CR/TOA SEM(주사전자현미경) hole 형상 측정

구분	X1	X2	X3
소고기CR 3줄			
소고기CR 5줄			
소고기CR 7줄			

㉕ BTB/TBA hole 깊이 3차원 측정

비고	3D Profile	
소고기 BTB 3		
소고기 BTB 5		
소고기 BTB 7		

㉔ CR/TOA hole 깊이 3차원 측정

비고	3D Profile	
소고기 CR 3		
소고기 CR 5		
소고기 CR 7		

- 최종 소고기리드지 BTB/TBA, CR/TOA 자동롤 제작

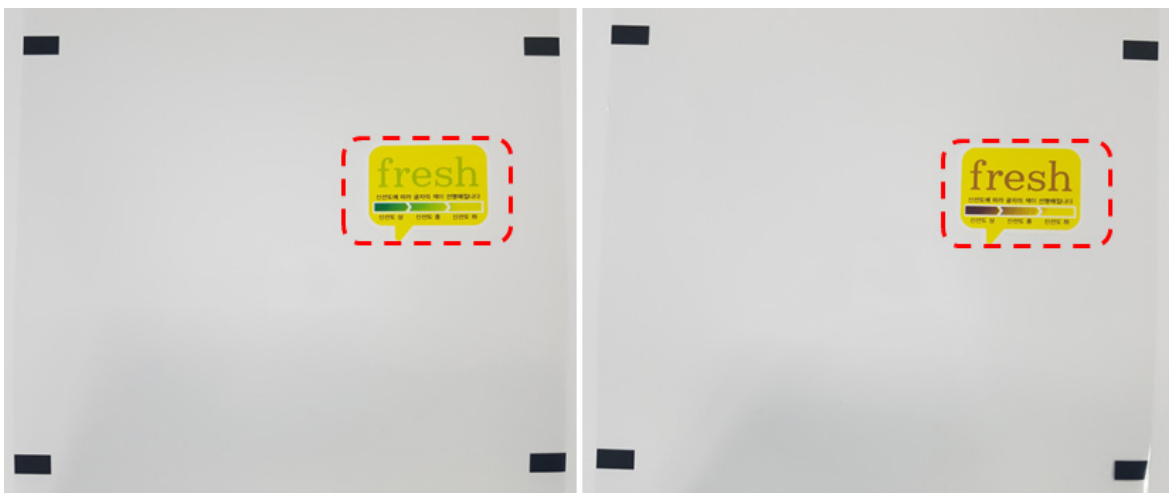


그림 12. 최종 소고기 리드지 BTB/TBA, CR/TOA 자동롤

- 최종 개발된 제품 식품 포장지 내면 재질 공인기관시험의뢰

① PP(Polypropylene)재질 용출 및 잔류시험 의뢰 결과

the way to trust **KCL**

6564-1228-8602-1007

시험 · 검사성적서

the way to trust **KCL**

한국건설생활환경시험연구원
153-803 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199(가산동)
TEL : 02-2102-2500 / FAX : 02-856-5618

접 수 번 호 : FP17-03798	발 급 번 호 : 170103780
의뢰업체 : 대흥포장산업(주) [대표자:김영한(연락처:031-798-3924)]	발급일자 : 2017.12.20.
소재지 : 경기도 광주시 초월읍 선장동길 45-9	검사완료일 : 2017.12.20.
검사목적 : 자가품질위탁검사	접수일자 : 2017.12.11.
제품명 : PP	제조일자 : 2017.12.07.
재질유형 : Polypropylene	

시험 · 검사결과

첨부 시험 · 검사분석결과표와 같음

▶ 시료 :



시험검사원: 이미래 *Mon.* 시험검사책임자: 남궁연 *Udol*

「식품·의약품분야 시험·검사 등에 관한 법률」 제 11조 제 2항 및 같은 법 시행규칙 제 12조 제 4항 제 1호에 따라 위와 같이 시험·검사성적서를 발급합니다.

식품의약품안전처지정 식품 등 시험·검사기관

한국건설생활환경시험연구원장



비고 1. 위 판정은 의뢰된 시험·검사 항목만을 대상으로 한 것입니다.
2. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.

- Page 1 of 2 -





PP(Polypropylene)재질 용출 및 잔류시험 의뢰 결과 - 앞표지

발급번호 : 170103780

시험·검사항목	단위	시험·검사항준	시험·검사결과	항목판정
잔류 납(Pb)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
잔류 카드뮴(Cd)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
잔류 수은(Hg)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
잔류 6가크롬(Cr ⁶⁺)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	불검출	적합
용출 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	1	적합
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	4	적합
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	2	적합
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	150 이하	8	적합
종합판정	적합			
시험·검사방법	식품용 기구 및 용기포장 공전			

- 이하 여백 -

KCL

복사본 COPY

COPY 복사본



PP(Polypropylene)재질 용출 및 잔류시험 의뢰 결과 내용 - 이상없음.

② PE(Polyethylene)재질 용출 및 잔류시험 의뢰 결과

the way to trust **KCL**

6694-3733-9343-9541

시험 · 검사성적서

the way to trust **KCL**

한국건설생활환경시험연구원
 153-803 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199(가산동)
 TEL : 02-2102-2500 / FAX : 02-856-5618

접수 번호 : FP17-03799 의뢰 업체 : 대흥포장산업(주) [대표자:김영한(연락처:031-798-3924)] 소재지 : 경기도 광주시 초월읍 선장동길 45-9 검사 목적 : 자가품질위탁검사 제품명 : PE 재질 유형 : Polyethylene	발급 번호 : 170103781 발급 일자 : 2017.12.20. 검사 완료일 : 2017.12.20. 접수 일자 : 2017.12.11. 제조 일자 : 2017.12.07.
---	--

시험 · 검사결과

첨부 시험 · 검사분석결과표와 같음

▶ 시료 :



시험검사원: 이미래

Mon.

시험검사책임자: 남궁연

Udol

「식품·의약품분야 시험·검사 등에 관한 법률」 제 11조 제 2항 및 같은 법 시행규칙 제 12조 제 4항 제 1호에 따라 위와 같이 시험·검사성적서를 발급합니다.

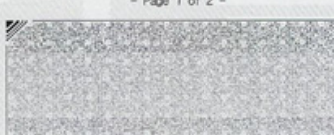

식품의약품안전처지정 식품 등 시험·검사기관

한국건설생활환경시험연구원장



비고 1. 위 판정은 의뢰된 시험·검사 항목만을 대상으로 한 것입니다.
 2. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.

- Page 1 of 2 -

PE(Polyethylene)재질 용출 및 잔류시험 의뢰 - 앞표지

발 급 번 호 : 170103781

시험·검사항목	단 위	시험·검사기준	시험·검사결과	항 목 판 정
잔류 납(Pb)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
잔류 카드뮴(Cd)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
잔류 수은(Hg)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
잔류 6가크롬(Cr ⁶⁺)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	불검출	적합
용출 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	1	적합
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	4	적합
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	2	적합
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	150 이하	9	적합
용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	불검출	적합
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	불검출	적합
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	불검출	적합
용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	불검출	적합
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	불검출	적합
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	불검출	적합
종합 판 정	적합			
시험·검사방법	식품용 기구 및 용기포장 공전			

- 이 하 여 백 -



PE(Polyethylene)재질 용출 및 잔류시험 의뢰 결과 내용 - 이상없음.

■ 최종 개발된 제품 식품 포장지 홍보 전시회 참가

- 제주국제컨벤션센터 2017년 6월 21일 ~ 6월 23일 인디케이터 포장지 홍보



- 제작된 시작품의 제품을 바탕으로 시험 실시

- ph, 이산화탄소, 습도 표시물질 포장재의 변화 관찰

❖ 최종 결론

1. pH 인디케이터로 광결정 나노 구조체를 형성하는 poly(styrene-b-2-vinyl pyridine)을 이용하여 산의 종류 및 pH에 따라 색이 변하는 필름 구조 형성 소재 개발
2. BTB/TBA와 CR/TOA를 이용한 ion pair CO₂ 인디케이터 소재 개발
3. Polydiacetylene과 Methylene blue를 이용한 습도 인디케이터 소재 개발
4. 개발된 인디케이터 물질을 바탕으로 UV 경화 및 열 경화 잉크 조성물 개발
5. 파우치, 리드지 형태의 필름에 인디케이터 잉크 조성물의 인쇄 공정 개발
6. 최적 레이저 가공 공정을 통한 식품의 부패 시기 인디케이터 변색 시점 조절 공정 개발
7. pH, CO₂, 습도에 따른 식품 품질 변화 특성 파악을 위한 다양한 식품군 기초 자료 확보
8. 김치, 소고기, 닭가슴살, 발포 비타민 등의 식품에 개발된 인디케이터 포장 필름 적용 후 성능 평가 실시
9. 인디케이터 포장 필름의 안전성 분석 실시
10. 인디케이터 포장 필름의 경제성 분석 결과 기존 필름의 가격 대비 약 150원/m² 상승으로 TTI 기존 제품의 가격인 1,600원~3,000원과 비교하여 상업화 가능성 증대
11. 주부 등의 소비자와 포장 필름 사용자인 식품 업체에 대한 호감도 설문조사 실시 결과 74% (소비자 81%) 구입 및 적용 의사 확인

4. 목표달성도 및 관련분야 기여도

4-1. 목표달성도

구분	연도	연구개발의 목표	달성도	평가의 착안점 및 기준	연구개발 수행 내용
1차 년도	2014 년	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH indicator를 함침할 수 있는 Porous Matrix 개발 ▪ pH 지시 능력을 갖춘 Porous Matrix로부터 pH 거동 분석 및 평가 ▪ 식품 포장 내 이산화탄소 농도에 따른 표시물질 개발 ▪ 식품별 식품의 품질 변화 요인 (지표물질) 특성 분석 ▪ 지표물질에 따른 식품군 분류 및 DB화 	100	<ul style="list-style-type: none"> • 150 m²/g 이상의 표면적 matrix 개발 • pH변화에 따라 연속적인 흡광도 변화 UV-vis. 이용 평가 (10 nm 간격 측정) • 이산화탄소 농도 증가에 따라 흡광도 변화 UV-vis. 이용 평가 (10 nm 간격 측정) • 대상 식품군의 지표물질 특성 분석 • 지표물질에 따른 식품 분류 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Graphene : pH sensor based on graphene oxide (GO) ▪ Graphene : Graphene oxide-wrapped particle ▪ Graphene : 3D graphee based bulk materials ▪ Silica : Core-shell silica nanoparticle ▪ Silica : Surface modification ▪ Polymer : pH sensor based on Polymer materials ▪ 이상의 Porous material 탐색 ▪ 3차원 구조의 Graphene oxide (GO) 나노 구조체 합성 ▪ 3차원 구조의 Graphene oxide (GO) 나노 구조체 담지 ▪ pH 거동 분석 실시 ▪ CO₂ 농도가 10%에서 온도 및 시간에 따른 표시물질의 색변화 관찰 ▪ 육류의 pH 변화, 휘발성 염기 질소(VBN) 함량 변화, CO₂ 공기조성변화 특성 분석 ▪ 어류의 일반적인 품질 변화 특성 분석 ▪ 유제품의 pH 변화 특성 분석 ▪ 발효식품의 pH 변화, CO₂ 공기조성변화 등의 일반적 특성 분석 ▪ 시간에 따른 pH 변화, CO₂ 공기조성변화, 휘발

			<p>성 염기 질소(VBN) 함량 변화, H₂S 변화를 품질 변화 특성으로 갖는 식품군 분류</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ pH 변화를 확인할 수 있는 방법 확인 ▪ CO₂ 변화를 확인할 수 있는 방법 확인 ▪ 휘발성 염기 질소 함량 변화(VBN)을 확인할 수 있는 방법 확인 ▪ H₂S 변화를 확인할 수 있는 방법 확인
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 식품의 품질 변화를 직접 인디케이션(Indication)할 수 있는 주요 지표물질(미생물, 부산물 등)에 대한 비유해성 표시소재 물질 DB화 ▪ 주요 지표물질의 농도와 표시소재의 반응 민감도의 상관관계 조사를 통한 적정 검출 수준 설정 ▪ 표시물질 포장적용 공정을 위한 표시소재의 기초 물성 분석 	<p style="text-align: center;">100</p> <ul style="list-style-type: none"> • 식품의 품질 변화를 직접 인디케이션(Indication)할 수 있는 주요 지표물질(미생물, 부산물 등) 및 지표물질별 비유해성 표시소재 물질 DB화 ▪ 대상 식품의 지표물질 3종류 (pH, 이산화탄소 농도, 습도) 이상에 대해 상관관계 조사 및 적정성 분석 • pH, 이산화탄소 농도 표시물질의 기초물성 분석 • 열안전성 (-45~60 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 육류, 어류, 김치, 우유, 과일의 부패메커니즘 확인을 통한 지표물질 확인 ▪ pH 민감성 dye와 이를 이용한 인디케이터에 대한 조사 ▪ pH 민감성 고분자를 이용한 인디케이터 조사 ▪ 인디케이터 기술에 대한 특허조사 (O₂, CO₂, Water, TVBN, 미생물, pH, 신선도 유지, 감광성, 감온변색성, 인디케이터 제조공정) ▪ pH-dye의 전이(Migration) 방지를 위한 고 흡수성 물질에 대한 특허조사 ▪ pH2 ~ pH12의 buffer solution을 지표물질로 하여, 지표물질의 함량 변화에 따른 표시소재 (Thymol Blue, Bromocresol Green, Methyl Red, Bromophenol Blue, Phenol Red, Cresol Red)의 색변화 민감도 확인 ▪ 포장소재 제조공정 (압출, 코팅) 적용을 위한 pH-dye의 기초물성분석, 	

				<p>공정안정성 분석</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ pH-Dye를 이용한 시트 제조 공정 검토 ▪ pH-Dye를 이용한 코팅, 제품구조 설계(Kit)를 통한 제품 (삼겹살, 닭가슴살) 적용 성 검토 ▪ pH민감성 고분자 제조 검토
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 포장용 인디케이팅 잉크 조성 설계 ▪ 포장용 잉크내 인디케이팅 물질의 분산안정성 연구 ▪ 포장용 인디케이팅 잉크의 Lab scale 시제품 제작 및 특성 평가 	100	<ul style="list-style-type: none"> • 잉크의 포장재 PE, PP와의 인쇄 적합성 평가 • 박리 현상 없음 • 잉크 내 인디케이팅 물질의 분산 안정성 평가 (48시간) • 잉크의 열적 안전성 평가 • 분산 안전성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 자체적으로 합성한 Polyacrylate 고분자를 이용하여 UV(감광소재) 및 온도 인디케이팅(감온소재)를 적용하기에 적합하도록 투과율, 부착성, 300시간의 내구성을 갖는 열경화형 잉크의 조성 설계를 완료. ▪ 자외선 경화가 가능한 Urethane Acrylate 화합물을 바인더로 이용하여 UV(감광소재) 및 온도 인디케이팅(감온소재)를 적용하기에 적합하도록 투과율, 부착성, 300시간의 내구성을 갖는 UV 경화형 잉크의 조성 설계를 완료. ▪ 잉크내 인디케이팅 물질 감광, 감온 입자의 분산을 위하여 열경화형 잉크에는 Polyacryl 계의 분산제를 및 UV 경화형 잉크에는 Carboxyl 계의 분산제를 각각 2% 정도 함량을 적용하여 잉크내 분산안정성을 갖는 인디케이팅 제조 설계 기술을 확보함. ▪ 포장재에 적합한 인디케이팅 잉크로 열경화형 잉크 및 UV경화형 잉크 2가지를 선정하였고, 선정된 잉크로 Lab scale

				<ul style="list-style-type: none"> 시작품을 제작하였으며, 이 잉크로 포장재 PET Film 에 인쇄하고 그 특성평가를 실시하였음. 그 결과 1차년도 개발목표치의 모든 물성 물성을 충족하였음. 	
		<ul style="list-style-type: none"> 다층 필름의 레이저 가공을 통한 가스 및 수분 투습도 조절 기술 개발 수지별 레이저 가공 공정 기술 개발 상용 수지 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화 	100	<ul style="list-style-type: none"> 1 hole 당 가스 투과도 2,000 cc//m²·day 이상 설정 3종 이상의 수지별 레이저 pulse 가공 깊이 내면층 까지 천공 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하 	<ul style="list-style-type: none"> 수지 종류별, 식품 포장 대상 별 가스 수분 투과도 측정 제품의 재질별, 두께별 비천공 레이저 적합성 확인 상용화 내면 필름 중금속 물질 공인성적서, 시험기관 한국생활환경시험연구원이며, 내용 확인 시 잔류물질, 중금속 불검출 되었으며, 내면필름의 포장재 사용 가능
2차 년도	2015 년	<ul style="list-style-type: none"> 나노구조를 활용한 pH indicator 개발 상대 습도에 따른 표시 물질 개발 표시물질 포장적용 공정 (고온, 고압 등)을 위한 표시소재의 기초 물성특성 (열 안정성, 휘발성 등)특성 분석을 통한 공정 적용가능성 확보 표시물질 (indicator)이 식품에 미치는 영향 	100	<ul style="list-style-type: none"> 나노 구조체 이용 pH 변화에 따른 색변화 물질 개발 상대습도 범위 10~90 % 이내의 색 연속적 변화 표시물질 개발 열적 안전성 (-45~60 ℃) 확보 및 고압 안전성 (2 bar)확보 표시물질 이행에 관한 식품공전과 식품위생법에 의한 평가 	<ul style="list-style-type: none"> Block Copolymer의 자기조립 현상을 이용하여 나노구조 제조 pH 변화에 따라 색을 발현하는 광결정체 기반의 pH indicator 제조 최종 발현되는 색상의 조절 및 다양한 형태의 산을 측정할 수 있는 indicator 제조 PDA의 말단 작용기 도입과 알칼리 부가에 의한 상대습도 센서 개발 제3협동 기관인 (주)대륙 포장산업에서 실제 양산 라인 시험 실시 표시물질 이행에 관한 식품 공전 또는 식품용 기구 및 용기·포장 공전 조사 표시물질의 자발적 물

			<ul style="list-style-type: none"> 리·화학 반응에 의한 indicator film 의 변화 조사 표시물질의 주변 환경에 따른 식품에 끼치는 영향 조사 (이행량)
<ul style="list-style-type: none"> 적용 제품선정에 따른 포장구조 디자인 검토 (주관기관과 연계) 	100	<ul style="list-style-type: none"> 포장 제품 디자인 개발 	<ul style="list-style-type: none"> PVA 코팅 조성물 이용 인디케이터 개발을 통한 적용대상 식품, 인디케이터 적용 시 고려사항 및 제조공정 검토 적용 대상 후보군 제품 (소고기, 우유, 어묵, 김치)의 포장 현황 조사 및 인디케이터 적용 아이디어 검토 선정된 적용 대상 제품 (김치, 소고기)의 저장 중 품질 변화 조사 소비자들이 직접 표시물질 색 변화를 관찰 비교할 수 있는 디자인 개발 산소 및 수분투과성 확인 지표물질 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색 변화 측정 제품후보군과 시제품의 색변화/품질변화 상관관계 확인 시제품의 안정성 검토
<ul style="list-style-type: none"> 시제품에 대한 기초물성 분석 		<ul style="list-style-type: none"> 시제품의 표시물질 특성 분석 	
<ul style="list-style-type: none"> 포장용 인디케이팅 잉크 개발 	100	<ul style="list-style-type: none"> 잉크 인디케이팅 잉크의 분산 안정성, 열적안전성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> 식품포장재용 잉크로부 착성, 투과율, 400시간의 내구성등의 인쇄적합성을 충족하는 열경화형 잉크 및 UV(자외선)경화형 잉크 조성 설계 시험 인쇄적합성을 갖는 열경화형 잉크, UV 경화형 잉크등 2종의 잉크에

		<ul style="list-style-type: none"> 포장용 인티케이팅 잉크의 인쇄 공정 개발 포장용 인티케이팅 잉크의 시작품 제작 및 특성 평가 		<ul style="list-style-type: none"> 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 안전성 평가 코팅두께, 건조속도, 경화속도 등 코팅조건 측정 포장재와 부착성, 투명성, 흐림도(Haze), 도막강도 측정 	<ul style="list-style-type: none"> pH 인디케이팅 소재 적용 시험 제조 기술이 확보된 2종의 잉크에 대하여 실제 포장재 라인의 인쇄 공정 적용 시험 및 분석 열경화형 잉크 및 UV경화형 잉크를 적용한 식품 포장재 시작품 제작 및 특성평가
		<ul style="list-style-type: none"> pH 및 이산화탄소 농도 표시물질의 인쇄 공정 개발 pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 기능 최적화를 위한 레이저 가공기술 최적화 레이저 가공 후 가스 투과도 및 수분 투습도 최적화 기술 	100	<ul style="list-style-type: none"> pH 및 이산화탄소 농도 표시물질 인쇄 공정 개발 최적 인쇄 횟수, 인쇄 층 설정 등 표시물질 성능 발현을 위한 투과도 최적화 기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> BTB/TBA잉크와 CR/TOA 잉크 그라비아 인쇄 적용 BTB/TBA와 CR/TOA 합지필름 레이저의 강도, 조사 시간 등에 따른 필름의 식각 형상 분석 레이저 조사량에 따라 형성된 식각 정도를 산소, 투습도 등 가스의 투과도 측정
3차 년도	2016 년	<ul style="list-style-type: none"> 광결정성을 가지는 나노구조체를 활용한 pH indicator 제조 공정 기술 개발 PDA를 이용하여 Humidity Sensor 개발 인디케이터의 식품포장 적용 시 식품으로의 이행(migration) 및 이행 거동 분석 실제 식품 포장 적용 시 인디케이터와 식품 저장성과의 상관관계 검토 유통 조건에 따른 적용 포장제품 평가 및 인디케이터 성능 평가 	100	<ul style="list-style-type: none"> pH 및 기타 지표물질에 대한 표시 기능의 광결정 구조체 개발 PDA를 이용하여 Humidity Sensor 개발 GC/MAS를 이용하여, 표시물질의 식품 이행 여부 파악 실제 제품 3종 이상에 적용하여 실증 실험 유통 조건별 (온도, 습도 등)에 따른 식품 저장성 시험 (식품 군의 유통기한 이상) 적용 제품군을 선정하여 인디케이터의 작동성과 식품 저장성 평가 비교 	<ul style="list-style-type: none"> PS-b-2VP를 이용하여 산의 종류 pH에 따른 색변화 관찰 PDA를 이용한 humidity 센서 개발 및 코팅 공정 개발 methylene blue를 이용한 humidity 센서 코팅 기술 개발 식품 공전에 의거 GC/MS를 이용한 표시물질 이행 여부 파악 결과 불이행 김치, 소고기, 닭가슴살, 발포 비타민 4종의 실증 실험 실시 김치, 소고기, 닭가슴살, 발포 비타민 4종의 온도 및 유통 기한에 따른 저장성 시험 실시 김치, 소고기, 닭가슴살, 발포 비타민 4종의 인디케이터 작동성과 식품
		<ul style="list-style-type: none"> 적용 제품군을 선정하여 인디케이터의 성능평가 	100		

	<ul style="list-style-type: none"> 표시물질 적용제품의 경제성 분석 (주관기관 연계) 		<ul style="list-style-type: none"> 검증 표시물질의 상용화 가능한지 여부에 대한 경제성 분석 실시 	<ul style="list-style-type: none"> 저장성 평가 실시 기존 인디케이터 미 포함 포장재와 비교하여 m² 당 150원 가격이 상승하나, 기능성을 더하여 경제성이 있음을 확인
	<ul style="list-style-type: none"> 포장용 인티케이팅 잉크의 신뢰성 확보 포장용 인티케이팅 잉크의 양산 제조기술 개발 포장용 인티케이팅 잉크의 인쇄 공정 양산화 기술 개발 및 양산품 포장재의 특성평가 포장용 인티케이팅 잉크의 상용화 기반 기술 점검 	100	<ul style="list-style-type: none"> 인티케이팅 잉크의 내구성 평가 및 고장해석 인티케이팅 잉크의 수명 평가 잉크 인디케이팅 잉크 제조의 양산성 평가 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정의 양산화 특성 평가- 수율, 경제성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> 인디케이터 표시물질의 잉크 조성물 내 분산 안전성 평가 잉크 조성물의 시간에 따른 분산 안전성 및 코팅성 평가 양산을 위한 경제성 검토 및 양산 시험 실시 양산된 인디케이터 포장재의 성능 평가 실시 양산을 위한 경제성 검토 및 양산 시험 실시
	<ul style="list-style-type: none"> 습도 표시물질 인쇄 공정 개발 습도 표시물질 최적화를 위한 레이저 가공 최적화 기술개발 개발된 표시물질 인쇄 필름의 식품 포장 적용 및 시제품 제작 	100	<ul style="list-style-type: none"> 습도 표시물질 인쇄 공정 개발 최적 인쇄 횟수, 인쇄 층 설정 등 표시물질 성능 발현을 위한 투과도 최적화 기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> methylene blue를 이용한 humidity 표시물질의 인쇄 공정 개발 및 양산 시험 실시 인쇄는 1회로 성능이 만족하며, 투과도 조절을 통해 표시물질의 성능 향상 레이저 가공 1줄 7회 실시 후 가스 투과도 최적화 확보
최종 평가	<ul style="list-style-type: none"> 식품 신뢰성 인디케이터 포장기술 개발 	100	<ul style="list-style-type: none"> 식품 신뢰성 인디케이터 포장기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 4종의 식품 신뢰성 인디케이터 포장지 개발

4-2. 관련분야 기여도

- 한국생산기술연구원에서 개발한 BTB/TBA 및 CR/TOA dye 이산화탄소 감지 염료, PS-b-2VP pH 감지 필름, PDA 및 methylene blue를 이용한 humidity 감지 소재는 구내외 연구 개발 동향과 비교하여 차별성을 지님과 동시에 상업화 가능성이 높은 물질로 평가되고 있음. 고분자 필름에 코팅 가능한 감지 소재 연구는 학술부에서 일부 이뤄지고 있으나, 상업적 목적으로 진행한 사례는 거의 드물며, 레이저 가공을 통한 가스 투과도 조절 방식의 식품 신뢰성 평가 방법은 조사한 바에 따르면 유일함
- 연세대학교 패키징학과에서 수행한 연구 결과는 본 연구 결과의 활용 증대를 위한 방안과 소재의 실용화 방안 및 검증으로, 차별성은 부각할 수 없으나, 본 연구 결과

를 다양한 식품군에 적용 가능하도록 기술 전파 등이 가능함

- (주)대하맨텍에서 개발한 잉크 조성물은 표시물질의 특성과 식품 포장재의 이해가 높은 단계에서 가스 투과도 및 식품의 저장 시 발생하는 화학적 변화에 대한 지식이 필요함. 이에 독창적인 표시물질의 분산 안전성과 적절한 가스 투과도를 가지는 표시물질 개발에 기여도가 높음
- 대륜포장산업(주)에서 개발한 식품 신뢰성 indicating 식품 포장재는 대륜포장산업(주)에서 가장 잘할 수 있는 가스 투과도 제어 기술을 바탕으로, 식품 포장재 필름의 가스투과도 개질 연구가 독창적임. 이에 표시물질이 분산된 잉크 조성물이 주요 식품 신뢰성 평가 물질을 감지할 수 있도록 하고 있으며, 본 기술은 세계적으로 독창적인 기술임

5. 연구결과의 활용계획

○ 연구개발결과의 활용방안

- 식품의 품질은 국민의 건강과 관련 산업에 직접적으로 연관되어 있고, 언론 등의 매체에서 식품에 대한 뉴스는 항상 모든 국민이 관심을 가짐
- 이에 포장 식품의 품질을 포장 해체 전 소비자가 식품의 상태를 인지할 수 있도록 하는 표시물질 (indicator)이 적용되어 있으면, 안전하게 소비할 수 있을 것으로 판단됨
- 현재 가장 널리 사용되고 있는 식품 품질 확인 방법으로는 유통기한이며, 이는 소비자들로 하여금, 소비기간과 유통 기한을 혼동 시켜 음용 가능한 식품임에도 폐기되는 현상들이 발생되고 있어, 이러한 문제점을 극복할 수 있을 것으로 판단됨
- 이에 따라 관련 산업의 식품 폐기 비용 절감과 국민 건강 증대에 큰 효과를 가져올 것으로 보임
- 또한 본 연구를 바탕으로 pH, 이산화탄소 농도, 습도 등의 표시물질을 식품 포장 분야뿐 만 아니라, 관련 농업, 축산업에도 활용이 가능하리라 생각됨
- 다양한 식품군을 위한 포장재 개발과 본 연구 개발과제에서 제안한 pH 변화, 이산화탄소 농도 변화 및 상대습도 변화 이외의 다양한 지표물질들 (예, VBN, 과산화지질 등)이 있으며, 이들 모두 만족시키기에는 현실적으로 어려움이 있으나, 합리적인 방안으로 많은 식품군에 해당하는 지표물질을 선정하여 널리 보급시키고자 함

○ 기대성과

(1) 기술적 측면

- 국내 표시물질 산업에 새로운 기술을 선보이며, 세계적으로도 앞선 기술 확보
- 기존의 라벨 또는 스티커 형이 아닌 잉크 형으로 필름 등에 인쇄하여 사용 가능한 표시물질
- 잉크 형의 표시물질로 원하는 다양한 형태의 적용이 가능

- 필름의 투과도 제어를 통해 식품의 변질 기간에 따라 다양하게 적용 가능
- 포장재용 기능성 잉크 제조 기술 확보
- 인디케이팅 기능성 잉크 제조 기술을 통해 식품산업 분야 뿐만 아니라 IT, NT, BT 등의 다양한 산업분야에 응용 가능성 확대
- 현재 개발 계획인 인디케이팅 포장필름은 필름 내부의 층을 천공 또는 식각하여 투과도를 조절하는 기술로, 기존 포장 제품에 적용은 어려우나, 작은 크기의 투과도 조절이 된 인디케이터 표시 필름을 기존 포장재 내부에 열접합의 방식을 채택하여 접목한다면, 널리 적용이 가능한 기술임
- 신소재 기술 발전 및 나노 복합 소재 응용 활성화에 기여

(2) 경제적·산업적 측면

- 현재 국내는 유통기한을 설정하여 판매가 실시가 되고 있으나, 이는 단순 유통할 수 있는 기간을 말하며, 소비 기간은 특정되어 판매되지 않아 소비자는 유통 기한 내에만 소비를 하고 있는 문제점 해결 가능
- 유통기한을 기준으로 소비하던 소비자들에게 식품의 상태를 눈으로 확인할 수 있는 방법을 제시함으로써, 소비자들의 신뢰도 증가와 관련 기업의 유통기한 만료에 따른 폐기 비용 절감 등의 효과를 기대
- 육류, 수산물 및 김의 변질 및 산패 시 소비자들은 구매를 꺼리고, 소비자 건강에 위해가 될 가능성이 크기 때문에 이를 예방하는 기술은 반드시 필요하며 이에 대응 가능
- 표시물질 관련 산업에서 다양한 적용 가능 물질을 제시함으로써, 여러 형태의 제품에 사용 가능하며, 특히, 농업 및 축산업 분야 등에 적용이 가능함
- 잉크 형의 표시물질 개발로 인쇄가 가능한 모든 재료에 적용이 가능하여, 다양한 산업에 적용 가능
- 가격 상승 요인은 분명 존재하나, 소비자들에게 신뢰도 증대를 통하여 더 많은 선택을 받을 수 있는 기술로, 고부가가치 식품 포장 기술이라 사료됨
- 신소재 기술 확보에 따른 식품산업 분야에 새로운 지표 제시
- 국민들의 식품 선택 및 소비 시기의 식별 능력 증대

6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보

- Smart Polymers and their Applications, Maria Rosa Aguilar and Julio San Roman, Woodhead Publishing, UK, ISBN 978-0-85709-695-1 외 참고문헌 등

7. 연구개발결과의 보안등급

○ 일반과제

- 「국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정」 제24조의4에 해당하지 않음

8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

- 관련 없음

9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적

[주관기관: 한국생산기술연구원]

1. 연구실 안전 점검 체계 및 실시

1) 연구실 안전 점검

위험등급	점검주기	분류 기준
A등급	매일 1회	가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 위험성이 높은 기계장비
B등급	주 1회	일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생
C등급	월 1회	이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터

2) 연구실 정밀안전진단 실시:

연구실안전관리규정에 의거 연구실의 위험정도에 따라, A,B,C로 관리등급을 분류하여, 연구실환경안전점검을 실시하며, 안전점검실시 결과 실험실의 재해예방과 안전성 확보 등을 위하여 필요하다고 인정되는 경우에는 전문기관에 의뢰하여 정밀 안전진단을 실시함. 그 외 한국생산기술연구원 내부 규정(연구실안전보건관리 규정 제3장 제14조)에 의거 원내 자체 정밀안전점검 분기별 시행함

2. 교육 훈련

1) 관련근거 : 연구실 안전환경 조성에 관한 법령 제 18조, 동법 시행령 제 17조 및 동법 시행규칙 제 9조 실험실 안전관리 규정 제 16조(안전교육), 제 17조(안전교육의 관리)

2) 교육대상 : 연구실을 출입하는 모든 이용자 (수석연구원, 선임연구원, 전문가, 연구별정, 학생연구원, 이 외 연구실을 정기적으로 출입하는 이용자)

3) 안전교육 시간 및 수료인정기간

- 한국생산기술연구원 내부 규정(연구실 안전 보건 관리 규정 제 3장 제 18조)에 의거 안전교육을 받아야 하며, 1년에 8시간 이상 교육이수 필수
- 수료인정기간은 수료증의 수료인정기간 까지(유효기간이 지나면 재교육 이수)

3. 보험 현황

- 한국생산기술연구원 내부 규정(연구실 안전 보건 관리 규정 제 3장 제 16조)에 의거 연구활동 종사자는 원으로부터 일괄적으로 보험 적용

4. 안전관리추진계획

- 연구실 내부 점검실시 후 실험등급 지정 표찰 부착
- 시약의 보건안전수칙 비치 및 위험물 표시 부착
- 위험요소가 있는 기기 및 장비의 주의 표시 부착 및 사용 설명서 비치

[제1협동: (연세대)]

1. 연구실 안전 점검 계획

1) 일상점검 실시

- 대상: 연구개발 활동에 사용되는 기계·기구·전기·약품·병원체를 취급하는 연구·실험실
- 실시: 연구개발 활동을 시작하기 전에 매일 1회 실시

2) 정기안전점검 실시

- 대상: 연구개발 활동에 사용되는 기계·기구·전기·약품·병원체를 취급하는 연구·실험실
- 실시: 매년 1회 이상 실시(매년 11~12월 실시)

3) 정밀안전진단 실시

- 대상: 연구개발 활동에 유해화학물질 관리법 제2조 제8호에 따른 유해화학물질을 취급하는 연구·실험실 산업안전보건법 제39조에 따른 유해인자를 취급하는 연구/실험실, 교육과학기술부령이 정하는 독성가스를 취급하는 연구·실험실
- 실시: 2년마다 1회 실시하여 교육과학기술부에 보고

※ 위험등급별로 안전점검을 실시하므로 체계적인 관리(관리등급 지정)

- A등급: 가연성가스, 인화성시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 생물 및 동물 방사성 동위원소, 위험성이 높은 기계장비가 설치된 연구·실험실
- B등급: 일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생 연구·실험실
- C등급: 이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 관련 연구·실험실

2. 교육·훈련 계획

- 1) 개요: 연구·실험실의 안전을 확보하고 연구활동종사자의 안전사고 예방 및 안전하고 쾌적한 연구환경에 기여하며, 연구실 안전환경조성에 관한 법률에 의거하여 연구/실험실의 안전교육이 의무화됨에 따라 과학기술분야의 연구활동종사자 전원 의무적으로 안전환경교육 수강
- 2) 교육대상: 교수, 대학원생, 실험조교, 전문직원, 소속연구원, 실험참여 학부생 및 업체직원 등
- 3) 교육방법: 온라인 교육 및 집체교육
- 4) 교육구분

교육 과정	교육 대상	교육 시간	교육 시기
정기교육	연구활동종사자	반기별 6시간 이상	5월, 10월
신규교육	신규 연구활동종사자 (계약직 포함)	8시간 이상	수시
	신규 연구개발 참여 연구활동종사자	2시간 이상	수시
특별교육	중대 연구실사고 발생 및 연구내용 변경, 연구주체의장이 필요하다고 인정하는 연구활동종사자	2시간 이상	수시

3. 보험가입 현황

보험명	보상내용	대상	주관부서
재산종합보험 (종합패키지보험)	재산종합위험 : 3조2천3백4십1억5천8백8십2만3천8백4십6원 대인대물일괄 : 20억원-사고당 구내치료비 담보 : 1천만원/인당, 8천만원/사고당	피보험자	총무팀
		피보험자	“
		피보험자	“
신종단체상해보험	의사상자 상해담보 : 1억원 캠퍼스 생활중 상해, 사망, 후유장해 : 2억원 연구활동 중 상해, 후유장해(특별약관)	학부생, 대학원생	총무처

4. 건강검진 계획

- 1) 개요: 연구활동 종사자의 건강상태를 확인함으로써 질병을 예방하고 또 질병을 조기에 발견하여 더 이상 진전되지 않도록 하는데 있음.
- 2) 실시대상: 연구·실험실내 유해인자를 취급하는 상시 연구활동 종사자 (산업안전보건법 시행규칙 별표 12-2 특수건강진단 대상 유해인자)
- 3) 검진시기: 매년 10~11월 실시

5. 추가 이행 계획

순번	내용
1	안전점검강화 및 안전시설 확충
2	안전문화 정립 활성화
3	안전교육 실시 및 안전교육 참여 상승 방안 수립
4	안전보호장비 및 안전표지 시설 보완
5	연구·실험실 공기질 관리(환기대책 수립)
6	고압가스 안전시설물 확충
7	비상기구함 시설물 확충
8	안전교육 미 이수자에 대한 대책 수립

[제2협동: 대하맨텍]

- 1) 총괄담당 및 담당자 : 경영지원팀 / 윤선희 과장
- 2) 안전조치 이행사항
 - 연구실 안전관리규정 비치
 - 법령, 안전관리규정, MSDS, 비상연락망, 연구실 안전수칙 비치 및 게시
 - 대상 : 연구소 연구원 전원 및 연구소 출입하는 모든사람.
- 3) 연구실 안전점검 실시
 - 연간 2회 이상 의무적으로 실시
 - 자체 안전점검 실시 후 연구실 위험 요소, 전기시설 등 보완설치
- 4) 연구실 정밀안전진단 실시
 - 2년에 1회 이상 의무적으로 반드시 실시
 - 정밀안전진단 진단 결과에 의거 전기 및 안전시설 등 보완설치 진행
- 5) 연구실 안전교육 실시
 - 모든 연구활동 연구자는 2개월에 1시간 이상 안전교육 실시
 - 교육내용 : 연구실 안전환경 조성에 관한 법률 연구실 유해, 위험요인 등
- 6) 연구활동 연구원 보험 가입
 - 연구실 안전환경 조성에 관한 법률 제14조 제1항 및 시행령 제15조 제1항에 의거
의무적 가입
- 7) 연구실 안전시설 보완
 - 연구실 출입문 위험물 안전표시 부착

[제3협동: 대룡포장산업(주)]

* 생산 현장 및 부설연구소 내 안전 확보를 위하여 중소기업 실험실 안전조치를 아래와 같이 시행

- ① 각 화학약품별 MSDS를 비치하고 작업자 및 연구원들에게 약품별 특성과 응급조치 사항 등 교육을 실시
- ② 각종 화학약품은 성상별(인화성, 급수성, 독성 등)로 분류하여 보관하고 특히 독성 약품은 별도 보관함에 시건하여 보관
- ③ 유리병에 든 화학약품과 유리플라스크 등은 1.5m 이하 높이에 보관하고 보관대에는 가이드를 설치하여 실수로 떨어뜨려 깨지는 일이 없도록 조치

10. 연구개발과제의 대표적 연구실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문게재지/ 특허등록국 가	코드번호		D-12	
						Impact Factor	논문게재일 /특허등록일	사사여부 (단독사사 또는 중복사사)	특기사항 (SCI여부/인 용횟수 등)
1	특허	이산화탄소 감지용 조성물, 그를 이용한 이산화탄소 감지용 인디케이터 필름 및 그의 제조방법, 10-2016-0118289	한국생산 기술연구 원	발명인	대한민국		2017.09.13	단독	
2	특허	이산화탄소 발생을 감지하는 식품 포장재 및 그의 제조방법, 10-1771224	한국생산 기술연구 원	발명인	대한민국		2017.08.18.	단독	
3	논문	Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato	고려대학 교	교신저 자	Food chemistry	4.529	2017.03	단독사사	SCI/ 9회인용
4	논문	Development of Biopolymer Composite Films Using a Microfluidization Technique for Carboxymethylcellulo se and Apple Skin Particles	고려대학 교	교신저 자	Internatio nal Journal of Molecular Sciences	3.226	2017.06	단독사사	SCI/ 1회인용
5	논문	Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato	연세대학 교	교신저 자	Food chemistry	4.529	2016.09.09.	단독사사	SCI/ 9회인용

11. 기타사항

없음

12. 참고문헌

- Adam Hulanicki, Staniseaw Geab, Folke Ingman, Chemical Sensors Definitions and Classification, Pure & Appl. Chern, 1991, 63, 1247-1250
- iri. Janata, Mira. Josowicz, and D. Michael. DeVaney, Chemical Sensors, Anal. Chem., 1994, 66, 207-228
- Dario Compagnone, Girolamo Di Francia, Corrado Di Natale, Giovanni Neri, Renato Seeber, Antonella Tajani, Chemical Sensors and Biosensors in Italy: A Review of the 2015 Literature, Sensors, 2017, 17, 1-22
- Bartosz Szulczynski, Jacek Gebicki, Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air, Enviromentals, 2017, 4, 1-15
- Daniel R. The ´venot, Klara Toth, Richard A. Durst, George S. Wilson, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, Biosensors and Bioelectronics, 2001, 16, 121-131
- Basudam Adhikari, Sarmishtha Majumdar, Polymers in sensor applications, Progress in Polymer Science, 2004, 29, 699-766
- Yoshinobu, H Ecken, A..B Md. Ismail, H Iwasaki, H Lüth, M.J Schöning, Chemical imaging sensor and its application to biological systems, Electrochimica Acta, 2001, 47, 259-263
- T. DuV. Desai, Chemical mechanical planarization of copper: pH effect, Materials Science Letters, 2003, 22, 1623-1625
- Jatinder S. Randhawa, Kate E. Laflin, Natasha Seelam, David H. Gracias, Microchemomechanical Systems, Advanced Functional Materials, 2011, 21, 2395-2410
- Russell J. Erickson, James M. McKim, Gregory J. Lien, Alex D. Hoffman, Uptake and elimination of ionizable organic chemicals at fish gills: II. Observed and predicted effects of pH, alkalinity, and chemical properties, Environmental Toxicology and chemistry, 2006, 25, 1522-1532
- Wang, SG, Wu D, Sun YH, Zhong B, A high-yielding synthesis of MCM-48, Acta Chimaca Sinica, 2001, 59, 1150-1152
- Shanmuganayagam D, Johannes D, Beahm M, Goff A, Folts JD, Effect of the pH of purple grape juice on its platelet inhibitory property, FASEB, 2001, 15, 286-286
- Luan WL, Gao L, Guo JK, Effect of pH value on the property of BaTiO₃ nano powder, Journal of Inorganic Materials, 1999, 14, 287-290
- Shibin Wang, Hongbiao Tang, Jianchun Guo, Kunjie Wang, Effect of pH on the rheological properties of borate crosslinked hydroxypropyl guar gum hydrogel and

hydroxypropyl guar gum, *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147, 455–463

- Jung-Lung Chiang, Ying-Chung Chen and Jung-Chuan Chou, Simulation and Experimental Study of the pH-Sensing Property for AlN Thin Films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40, 5900–5904
- Robert A. Alberty, Changes in the Standard Transformed Thermodynamic Properties of Enzyme-Catalyzed Reactions with Ionic Strength, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111, 3847–3852
- Karen D. Bradham, Elizabeth A. Dayton, Nicholas T. Basta, Jackie Schroder, Mark Payton, Roman P. Lanno, Effect of soil properties on lead bioavailability and toxicity to earthworms, *Environmental Toxicology and chemistry*, 2006, 25, 769–775
- B.Effera, E. Figueroaa, A. Augsburgerb, I. Valdebenito, Sperm biology of *Merluccius australis*: Sperm structure, semen characteristics and effects of pH, temperature and osmolality on sperm motility, *Aquaculture*, 2013, 408, 147–151
- Tonni Agustiono Kurniawan, Gilbert Y.S Chana, Wai-Hung Lo, Sandhya Babelb, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118, 83–98
- Spiro M, Griffith WP, The mechanism of hydrogen peroxide bleaching, *Textile Chemist and Colorist*, 1997, 29, 12–13
- Takashi Kakiuchi, Salt bridge in electroanalytical chemistry: past, present, and future, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15, 1661–1671
- Arthur K. Covington, Peter D. Whalley, William Davison, Procedures for the measurement of pH in low ionic strength solutions including freshwater, *Analyst*, 1983, 108, 1528–1532
- Lin Gan, ZhiYuan Li, Photonic crystal cavities and integrated optical devices, *Science China*, 2015, 58, 1–12
- Rajesh V.Nair, R.Vijaya, Photonic crystal sensors: An overview, *Progress in Quantum Electronics*, 2010, 34, 89–134
- John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, Robert D. Meade, *Photonic Crystals Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, 2007, 1–65
- Sukhoivan. I.A., Guryev. I.V., *Photonic Crystals Physics and Practical Modeling*, Springer, 2009, 1–12
- Mirko Dinulović, Boško Rašuo, Dielectric Properties Modeling of Composite Materials, *FME Transactions*, 2009, 37, 117–121
- Young In Lee, Various Dielectric Constants, *Ferroelectrics*, 2015, 482, 54–59
- Jorge Castro-Ramos¹, Salvador Alejandro Juárez-Reyes, Mariana Marcelino-Aranda, Paula Ortega-Vidals, Gilberto Silva-Ortigoza, Ramón Silva-Ortigoza, Román

- Suárez-Xique, The refraction and reflection laws from a complete integral of the eikonal equation and Huygens' principle, *Journal of Optics*, 2015, 17, 015601
- N. Yu, P. Genevet, M. A. Kats, F. Aieta, J. P. Tetienne, F. Capasso, and Z. Gaburro, Light propagation with phase discontinuities: generalized laws of reflection and refraction, *Science*, 2011, 334, 333-337
 - J. B. Pendry, A. MacKinnon, Calculation of Photon Dispersion Relations, *Physical Review Letters*, 1992, 69, 2772-2775
 - Enders Robinson, Dean Clark, Basic seismology 2: A wave at a boundary; reflection, transmission/refraction, and diffraction, *The Leading Edge*, 1987, 6, 38-42
 - R. M. A. Azzam, Relationship between the p and s Fresnel reflection coefficients of an interface independent of angle of incidence, *J. Opt. Soc. Am.*, 1986, A3, 928-929
 - Alexander I. Lvovsky, Fresnel Equations, *Encyclopedia of Optical Engineering*, 2013, 5, 1-12
 - Pochi Yeh, Amnon Yariv, and Emanuel Marom, Theory of Bragg fiber, *Journal of the Optical Society of America*, 1978, 68, 1196-1201
 - Steven R. A. Dods, Bragg reflection waveguide, *Journal of the Optical Society of America A*, 1989, 6, 1465-1476
 - Barkovsky L M, Feranchuk Ilya Davydovich, Shnir Yakov M, *Etudes On Theoretical Physics: Collection Of Works Dedicated To 65th Anniversary Of The Department Of Theoretical Physics Of Belarusian State University*, World Scientific, 2004, 325-327
 - Po-Jui Chiang, Shu-Wei Chang, Frequency-domain formulation of photonic crystals using sources and gain, *Optics Express*, 2013, 21, 1972-1985
 - J. J. P. Veerman, Mauricio M. Peixoto, André C. Rocha, Scott Sutherland, On Brillouin Zones, *Commun. Math. Phys*, 2000, 212, 725-744
 - Jean-Michel Lourtioz, Henri Benisty, Vincent Berger, Jean-Michel Gerard, Daniel Maystre, Alexei Tchelakov, *Photonic Crystals: Towards Nanoscale Photonic Devices*, Springer Science & Business Media, 2008, 21-33
 - Alzahrani, Mohammed, Simultaneous Photonic and Phononic Band Gap Defect States and Waveguides in Silicon-Polymer Composite, Carleton University, 2012, 15-44
 - A. Petcu, L. Preda, The Optical Transmission of One-dimensional Photonic Crystal, *Rom. Journ. Phys.*, 2009, 54, 539-546
 - Charalambos C. Katsidis, Dimitrios I. Siapkas, General transfer-matrix method for

optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference, *Applied Optics*, 2002, 41, 3978-3987

- J. B. Pendry, A. MacKinnon, Calculation of photon dispersion relations, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69, 2772-2775
- Dongyun Lee et al., Microbial population dynamics and temperature changes during fermentation of kimjang kimchi (2008). *The Journal of Microbiology* 46(5). p. 590-593
- Jinhee Cho et al., Microbial population dynamics of kimchi, a fermented cabbage product(2006). *FEMS Microbiology Letters* 257. p.262-267
- Seok-in Hong, Wan-Soo Park. Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation(2000). *Journal of Food engineering* 46(1) p.67-72
- TI Mheen et al ., Effect of Temperature and Salt Concentration on Kimchi Fermentation (1984). *Korean Journal of Food Science and Technology* 16(4) p.443-450
- JW Lee et al., Effects of CO₂ absorbent and high-pressure treatment on the shelf-life of packaged Kimchi products(2003). *International Journal of Food Science and Technology* 38. p.519-524
- Hong, Yeun et al., Comparison of bacterial community changes in fermenting kimchi at two different temperatures using a denaturing gradient gel electrophoresis analysis(2013). *J. Microbiol. Biotechnology* 23(1), p.76-84
- IY Cho et al., The quality changes of less salty kimchi prepared with extract powder of fine root of ginseng and *Schinzandra chinensis* juice(2005). *Journal of the Korean Society of Food Culture* 20(3). p.305-314
- KH Ku et al., Effects of ingredients on the its quality characteristics during kimchi fermentation(2005). *The Korean Society of Food Science and Nutrition* 34 (2). p.267-276
- HK Cho et al., Effect of the garlic on the fermentation and quality of kimchi (2001). *Journal of the Korean Society of Food Culture* 16(5). p.470-477

부록 1

<부록>

신선도 인디케이터
- 성과북 최종 보고서 -

[보고서 목록]

1. 지시계 필요성
2. 지시계의 역사
3. 국내외 기술개발 동향
 - 1) 시간-온도 이력지시계 (time-temperature indicators)
 - 2) 가스 지시계 (gas indicators)
4. 최신 국내 개발 지시계 개발 현황 및 추가 연구 필요 분야
 - 1) 산소 지시계 개발 및 적용 분야
 - 2) 이산화탄소 지시계 개발 및 적용 분야
 - 3) 신선도 지시계 개발 및 적용 분야
 - 4) 위해 미생물 지시계 개발
5. 이번 연구 결과의 우수성
 - 1) 잉크 방식의 적용을 통한 우수한 정밀성 확보
 - 2) 잉크의 안전성 확보
 - 3) 지시계 색 변화의 다단계성 및 명확성
6. 지능형 농식품 포장을 위한 시간-온도 이력 지시계 개발 및 적용 분야
 - 1) 식빵 및 과자류
 - 2) 육가공 제품
 - 3) 발효 식품
 - 4) 어묵류 제품
7. 경제적, 산업적 기대 효과
8. 최종 결론
 - 1) 잉크 방식의 적용을 통한 우수한 정밀성 및 안전성 확보
 - 2) 지시계 색 변화의 다단계성 및 명확성

1. 지시계 필요성

- 고품질로 생산된 농식품이 적절한 포장과 유통을 통하여 품질 변화 없이 소비자에게 전달되도록 하는 연구 개발이 꾸준히 진행되고 있음
- 소비자 측면에서는 최종적으로 구매되는 농식품의 안전성과 유통 조건 및 품질 확인 필요성이 커지고 있으며 이러한 필요를 만족시키는 수단으로 농식품의 품질 수명을 연장시키고 각 유통 단계에서 정보를 전달하여 소비 시에 편의성을 제공하는 지능형 포장관련 기술 중의 하나가 지시계 기술임
- 이러한 기술의 핵심은 지시계(식품 포장 외부 및 내부에 색이 변하는 소형 라벨로 포장 식품의 신선도 및 보존 상태를 나타내는 장치)부착 포장 기술임
- 그러나 국내 지시계 개발 및 투자 진행 상황은 매우 열악하여 산학연 협동의 추가적인 연구가 필요함
- 개발이 필요한 지시계로는 TTI 식품포장, 신선도 가스지시계 식품 포장, 센서형 TTI 개발, 센서형 가스지시계 개발 그리고 active 포장재 개발 등이 있음
- 여기에는 포장된 농식품이 품질과 잔여 유효 기간을 알려주는 시간-온도이력 지시계 그리고 지표가스(휘발성생성물질, 산소, 이산화탄소) 기반의 식품 품질을 알려주는 가스 지시계를 개발하는 것을 포함함
- 소비자들은 보다 안전하고 높은 품질의 농식품을 소비하려는 욕구가 강하여 고품질로 생산된 농산물과 식품이 적절한 포장과 유통을 통하여 품질 변화 없이 소비자에게 전달하고 그러한 품질 변화와 유통 조건의 실제 준수 여부를 소비자에게 육안으로 확인할 수 있도록 하는 것이 매우 중요함
- 유통 과정 중에 품질을 관리하고 실시간적으로 판단하여 처리하는 것이 중요한 관심사이며 실제의 품질을 소비자에게 알려주고 앞으로 남아있는 품질의 잔존 여부까지 예측하도록 하는 것이 중요함
- 첨단 포장 개발의 방향 및 적용은 미국 및 유럽을 비롯한 선진국에서는 저장 온도 관리 및 물류의 자동화에서 RFID 사용이 확대되고 있으나 지시계의 개발 및 적용은 다소 미흡한 실정임
- 다만 선진국 소비자 조사 결과(Use of freshness indicators on perishable food product: An assessment of consumer attitudes in the united states and belgium)를 보면 응답자의 80% 이상이 안전, 품질 그리고 유통 조건에 대한 정보

를 지시계 부착 식품 구매 의향을 보여주는 데 이것은 앞으로 국내에서 지시계 부착 제품의 구매 가능성을 높게 보는 근거가 되고 있으며 더구나 지시계 부착 식품이 어린이의 식품 안전에 도움이 된다고 응답한 사람이 93%임

- 실제로 미국에서는 지능형 포장의 시장은 매년 8.3% 증가율을 보이고 있으며 2013년에는 13억 달러에 달한 것으로 한 경제 분석보고서는 예측하고 있음 (active and intelligent packaging to 2013- Demand and sales forecasts, market share, market size, market leaders, company profiles, industry trends. The Freedonia group, Inc., Cleveland OH)
- 지시계를 포함한 지능형 포장 규모에 대한 국내 시장 규모에 대한 명확한 자료는 없지만 국내에서도 건강에 대한 높은 관심으로 소비자들은 신선하고 품질 좋은 식품을 찾고 있는데 이를 충족시키기 위해 기업체들은 기능성/지능형 포장에 많은 비중을 두고 있으며 가공 식품의 고가화 및 유기농 식품의 확대는 지시계의 사용 가능성을 높여주고 있음
- 2010년에 발표된 식품 및 음료의 기능성 및 지능형 포장의 미래(The future of active and intelligent packaging in food and drinks)라는 보고서에 따르면 기능성 및 지능형 포장의 초점이 유통기한과 제품변질 같은 제조업자의 관점에서 신선함과 품질 등과 같은 소비자 중심으로 이동되고 있음.
- 앞으로 식품 포장 분야에서 가장 중요한 혁신의 대상이 신선함을 알려주는 지시계를 전문가들이 선정하였으며 소비자들은 기능성 및 지능형 포장 제품에 대한 건강, 안전성 등이 가장 중요한 속성으로 선정되었음

2. 지시계의 역사

- 지능형 포장의 핵심 기술로는 지시계와 RFID 기술을 들 수 있음.
- 지시계는 품질을 색깔의 변화로 나타내 주는 기술로 온도와 시간의 이력을 알려주는 시간-온도 지시계 (time-temperature indicator)와 선도지시계(freshness indicator)가 대표적임
- 2011년 4월 독일 프라운호퍼 연구소는 포장 자체에 통합될 수 있고 식품의 품질 변화를 시각적 변화로 알려주는 필름을 개발하였는데 음식이 상하면 이 사실을 알려주기 위해 필름의 색상이 즉시 변하게 됨. 이 방법의 원리는 포장 내부에서 유기물에 의해 생긴 아민이 있는데 아민은 육류와 생선이 부패될 때 많이 발생하여 이취를 유발한다. 아민이 공기 중에 배출되면 센서 필름에 있는 지시염료는 아민과 반응하여 색상이 노란색에서 파란색으로 변함
- 이 시스템은 비교적 저렴하여 센서 필름을 둘러싼 차단막은 가스인 아민만이 통과할 수 있지만 자시 화학물질은 통과할 수 없어 안전함
- 국내에서는 신선 식품의 선도 감지용 지시계 및 그 제조 방법을 개발하였으며 이 제품은 유통 중 포장된 식품의 품질 영향 인자와 직접 상호 반응해서 이를 정량화된 지표로 나타내주는 방식임.
- 밀봉 포장된 과일, 채소류 신선 식품의 품질에 직접적으로 영향을 미치는 요소인 알코올류 및 알데하이드류의 이취 성분을 신속하고 정확하게 감지함으로써 다양한 과일, 채소류 신선 식품의 신선도를 소비자 인식에 쉽게 인지하도록 도와줌
- 농식품의 포장 및 유통과정에서 품질 상태의 변화를 나타내주는 선도지시계는 농식품의 품질 변화를 감지하여 표시한다. 식품의 품질 변화 과정에서 나타나는 많은 선도표지 물질 중 암모니아를 비롯한 질소계 화합물은 단백질의 부패 과정에서 나타나는 대표적인 물질임
- 기존의 질소계 휘발성 화합물의 지시계는 기체 농도의 변화에 따른 pH 변화를 측정하는 단순한 지시약 수준이며 낮은 민감도가 문제점으로 지적되고 있음. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 적은 양으로 발생하는 기체와의 반응을 민감하게 증폭시킬 수 있는 지시계의 개발이 필요함
- 이러한 필요로 등장한 것이 포장 내부 대기 중의 산소, 이산화탄소의 분압이다. 예를 들면 산소는 세균의 증식에 의한 식품의 부패에 주요한 인자이고 견과류, 육류,

유제품의 지방 산패에 관여할 뿐 만 아니라 녹차 폴리페놀, 비타민류의 산화변질 등을 초래함

- 포장 내 이산화탄소의 분압 프로파일은 저장 시간에 따라 변하여 식품의 종류, 호흡 특성, 포장재, 포장 크기, 헤드스페이스와 식품의 비율, 저장 조건 등에 영향을 받는다. 포장팩 내 헤드스페이스에 있는 기체 성분의 변화 이력을 감지하고 이 결과를 색의 변화로 나타내는 지시계는 식품의 품질을 모니터링 할 수 있게 해 줌으로써 안전하고 품질 좋은 식품을 소비자에게 공급할 수 있는 가능성을 제공함
- 그러나 지금까지 개발한 지시계는 몇 가지 심각한 문제를 안고 있어 상용화에 어려움을 가지고 있음. 대부분의 이산화탄소 지시계는 가역성이며 포장 유류에 상관없이 활성화되는 문제점을 가지고 있음. 실제로 식품이 미생물에 오염되면 포장재 내 산소를 소모하고 이산화탄소를 생성하게 되어 이산화탄소 농도를 높게 유지함. 결국 산소 및 이산화탄소 지시계는 정상을 표시하고 있으나 이 식품은 더 이상 안전하지 않음.
- 이처럼 이산화탄소 지시계의 품질은 민감도와 신뢰성 측면에 심각한 문제를 가지고 있음. 특히 지시계가 제조 된 이후 식품 포장에 이용되기 전까지의 기간 동안 지시계는 주변 환경과 반응하며 식품과 관련 없는 환경 정보를 지시계에 축적되는 문제점이 있음. 따라서 식품 포장에 이용될 시점에서의 지시계의 초기 품질은 관리가 어려우며 이러한 요인으로 유발되는 정보의 오류 때문에 식품 품질에 대한 정확한 정보를 얻기 어려움
- 따라서 비가역적이고 포장 시에만 활성화되고 그리고 내용물의 실제적인 품질 변화와 일치하는 지시계의 개발이 필요함

3. 국내의 기술개발 동향

1) 시간-온도 이력지시계 (time-temperature indicators)

① 국외 현황

- 현재 상업적으로 이용되는 제품으로는 확산형(diffused base)TTI, 고분자형(polymer based)TTI, 효소형(enzyme-based)TTI, 미생물형TTI 그리고 광색성형(solid state photochromic)TTI 가 있다.
- 우선 확산형은 미국 3M의 모니터 마크 사의 점성물질이 종이 패드의 공극을 통하여 확산되는 속도의 온도 의존성에 기초하여 제조된 대표적인 확산형 TTI이다. 최근에 개발된 Avery Demmions의 TT 센서는 두 개의 고분자층 사이에 있는 극성 물질이 농도차이에 의하여 온도 의존적으로 확산하는 원리를 이용하는 것으로 지시 라벨이 투명 활성화 라벨을 붙여서 활성화시켜서 온도에 따라 노란색에서 분홍색으로 비가역적 색 변화를 나타냄
- 고분자형 TTI는 미국의 라이프라인사의 프레쉬 체크와 같이 diacetylenic monomer가 중합되는 반응이 온도에 따라 속도가 달라지며 반사율이 감소되는 원리에 기초하여 개발된 대표적인 고분자형 TTI이다. 색 변화 판정은 제품 중앙의 붉은색 반점과 반점을 둘러싼 회색 고리의 색을 비교한다. 사용전의 고분자형 TTI는 고분자의 중합 반응을 방지하기 위하여 반드시 냉동 보관을 해야 함
- 효소형 TTI는 스웨덴의 Vistab사에 의하여 개발된 체크포인트 제품이 대표적이며 가수분해에 의해 발생하는 pH 저하에 의하여 녹색에서 노란색을 걸쳐 주황색으로 변하는 반응을 이용하였다. 사용 전에 효소와 기질은 각각 분리되어 있으며 분리 격막을 제거함으로써 효소-기질 반응이 시작된다. 효소형 TTI는 기질 및 효소의 영과 종류를 달리하여 온도 의존성을 조절할 수 있는 장점이 있음
- 미생물형 TTI는 미생물형 TTI는 pH 지시약의 색 변화를 점증적으로 유도하는 특정 유산균의 성장에 따른 산성화에 기반을 둔 비가역적 지시계이다. 이들은 미생물의 생육에 의하여 발생하는 식품의 변질 정도를 지시계의 반응계에 존재하는 특정 미생물 생육이나 대사산물로 지시계의 비가역적 변화를 나타낼 수 있도록 고안되었음
- 광색성형 TTI는 스위스의 Ciba chemicals는 고체 상태의 유기 안료의 색 변화가 온도에 따라 속도가 달라지는 원리에 기초하여 광색성형 TTI인 OnVu을 개발하였

다. 고체 상태의 유기 안료는 자외선이 조사되면 활성화되어 색 변화가 시작된다. 그러나 색 변화 시 자외선에 의한 재활성화를 방지하기 위하여 반드시 필터가 필요하다. OnVu TTI는 자외선을 조사하면 중앙의 색이 짙은 파란색으로 활성화되어 자외선 차단 필름을 필터로 이용하여 재활성화를 방지하면서 색 변화를 유도한다. 현재 OnVu TTI는 라벨 형태 및 포장재에 직접 프린트하여 생산하고 있음

② 국내 현황

- ARCzyme TTI는 Laccase와 기질의 산화 환원 반응을 적용한 새로운 형태의 효소형 TTI로써 pH 저하에 의한 효소 반응이 저해를 받지 않으며 효소-기질 반응 및 TTI 보관 중 효소의 안정화를 위하여 새로운 기변을 사용하였다. 식품의 유통 저장 중 발생하는 품질 변화를 TTI를 이용하여 정확하게 예측하기 위하여 식품의 활성화 에너지와 TTI의 활성화 에너지가 일치하여야 한다. ARCzyme TTI는 기질 및 효소의 변화를 통하여 다양한 활성화 에너지를 창출할 수 있으며 이를 이용하여 소고기, 돼지고기 및 닭고기 등의 저장 중 품질변화 예측에 활용되었다. TTI는 효소와 기질이 압력에 의하여 손쉽게 파열되는 격막에 의하여 각각 분리된 공간에 존재하고 있으며 사용 전 격막을 파열시켜 효소-기질 반응이 유도되며 무색에서 녹색으로 점진적 색 변화를 나타낸다.
- CUS MT-1 TTI는 온도 의존성이 있는 식품 유리 내생성 유산균의 포도당 소비에 따른 pH 저하를 지시약의 비가역적 색 변화로 식품의 품질을 예측하는 인쇄 기법을 적용한 새로운 형태의 미생물형 시간-온도 이력지시계이다. 유산균은 산성 환경, 동결 및 냉장 보관 중 사멸 또는 생육에 영향을 받기 때문에 CUS MT-1 TTI는 미세고정화로 유산균을 안정화시켜 보관 및 사용 시 TTI의 정확한 반응을 유도할 수 있게 되었음
- 인쇄형 TTI는 산화-환원 염료의 산화형과 환원형의 색깔이 다른 점을 원리로 하는 시간-온도 이력지시계로서 산소에 의하여 반응하는 산화-환원 염료는 환원 상태로 유지된 염료가 주변 환경의 산소에 의해 산화되어 원래 가지고 있던 색이 아닌 다른 색으로 변화되는 메커니즘을 이용한다. 인쇄용 TTI의 반응 속도는 cover film의 종류 및 두께를 이용하여 조절됨

2) 가스 지시계 (gas indicators)

① 국외 현황

- 지질 산화 및 미생물 뉘폐 등으로 생성되는 기체는 포장 내부의 기체 조성을 변화시킬 수 있다. 따라서 라벨 형태 또는 포장 필름에 대한 인쇄 된 가스 지시계는 포장 내부의 가스 변화를 모니터링하고 식품의 안전성과 품질에 대한 정보를 제공할 수 있다. 이러한 가스 지시계는 화학적 또는 효소적 반응으로 인해 색이 바뀌어 산소 또는 이산화탄소의 유무에 대한 정보를 제공한다. 가스지시계는 일반적으로 포장 내부에 인쇄되거나 고정되어 식품의 품질 변화 중에 생성되는 가스와 직접 접촉함
- 아래 표는 식품 포장에 사용되는 산소 및 이산화탄소 지시계임.

제조사 및 제품명	기체 성분	지시계 원리
미쯔비시/agless eye	산소	색변화
Toppan printing	산소	색변화
Toagosei chemical Co.	산소	색변화
Finetec Co	산소	색변화
OxySense Inc	산소	발광
Visual spoilage indicator	이산화탄소	색변화
Sealed Air	이산화탄소	색변화

- 산소는 호기성 미생물의 생육, 과일 및 야채의 효소적 갈변, 비타민 C 지질 및 다양한 향기 성분의 산화 등에 영향을 주기 때문에 대부분의 식품에서 부패를 일으키는 주요 요인이다. 이러한 이유로 다양한 유형의 가스 지시계 중에서 산소지시계가 식품 포장에 가장 많이 이용되고 있다.
- 대부분의 일반적인 산소 지시계의 작동 기작은 산소결합, 산화-환원 반응 또는 광활성화 산화-환원 반응이며 라벨, 인쇄 레이어 또는 타블렛 형태로 사용하거나 폴리머 필름에 직접 라미네이트 할 수 있다.
- IMPAK Co.는 Tell-Tab으로 알려진 알약 형태의 산소 지시계를 개발하였다. 이 산소 지시계는 산소 흡수 패킷 처리가 되어 있으므로 사용 전에는 낮은 온도의 암실에 보관하면 된다. 포장 내부에 산소가 있는 경우 청색에서 보라색으로 변하고

산소 레벨이 감소하면 원래의 핑크 색상이 복원된다.

- 또한 산소 제거 제품인 ageless eye는 미쯔비시에 의하여 개발되었는데 산소가 포장 시스템에 0.1% 이하로 존재하면 분홍색이고 산소가 시스템에 존재하면 청색으로 변함
- 이산화탄소 지시계의 경우 최근에 개발된 지능형 색변화 이산화탄소 지시계는 이산화탄소의 농도 변화에 따른 식품 품질 변화를 감지할 수 있는 가능성을 제시한다. 이 지시계는 pH 변화에 민감한 bromothymol blue 및 methyl red 지시약을 이용하여 이산화탄소 농도 변화에 상응한 색 변화를 유발하였다. 이러한 이산화탄소 농도 변화는 실시간 색변화로 감지되었으며 이 정보를 이용하여 식품 품질의 상태를 추적할 수 있다.
- 실제로 화학 염료를 기반으로 한 가시적 이산화탄소 지시계가 고분자 필름 형태로 개발되어 김치 포장에 적용되었다. 이 같은 비파괴형 필름은 김치 포장 내의 이산화탄소 농도에 대한 정보를 제공할 뿐 아니라 초기 부패의 정도를 감지할 수 있다. 이 시스템은 온도와는 관계없이 pH 의존적인 색 변화를 기반으로 이산화탄소 농도가 변화함에 따라 pH가 변하여 결과적으로 지시계의 색 변화가 유도됨

② 국내 현황

- 어류 제품용 가스 지시계는 국내의 어류 발효 식품의 소비를 촉진시키고 품질에 대한 정보를 쉽게 접할 수 있게 제공함으로써 소비자의 신뢰를 높이기 위하여 개발된 가스 지시계로 홍어가 발효되면서 생성되는 암모니아 검출에 기반을 두고 있다. Bromothymol blue-phenol red 혼합 염료를 흡수시킨 패드를 PET 기질에 부착하여 홍어의 발효 과정에서 생성되는 암모니아 양을 정량적으로 검출하는 가역적 가스 지시계로 재사용이 가능하여 경제적임
- On/off 키토산 기반 비가역 이산화탄소 지시계는 키토산 기반의 이산화탄소 지시계로 pH 의존적으로 용해도가 변하는 키토산을 기반으로 제작되었다. 키토산은 고체 상태에서 semicrystalline 상태이기 때문에 중성 용액에 분산되어 탁한 용액을 만드는 반면 산성의 조건에서 양성자화 정도가 증가하기 때문에 쉽게 용해되는 경향이 있다. 이러한 이유로 식품 포장 내부에서 이산화탄소가 발생되면 중성의 키토산 분산액은 pH가 낮아짐에 따라 투과도가 증가하며 이산화탄소를 감지하는데 사용할 수 있다. 따라서 식품 품질의 실시간 모니터링은 이산화탄소 농도에 의한 pH

의 변화에 따라 키토산 수용액의 투과도의 변화를 통해 인식할 수 있다. 키토산으로 색소를 encapsulation 하는 과정을 통해 키토산 기반 이산화탄소 지시계의 비가역화와 시각적 신호 강화를 이루었으며 AMP 및 NaCl 첨가를 통하여 반응 속도를 조절하여 이산화탄소 지시 성능을 조절하였다. 현재 김치 및 막걸리 등 발효 식품의 품질 변화를 파악하기 위하여 이용되고 있음

4. 최신 국내 개발 지시계 개발 현황 및 추가 연구 필요 분야

1) 산소 지시계 개발 및 적용 분야

(1) 산소 지시계의 필요성 및 개발 현황

- 대부분 식품의 부패는 산소가 원인이다. 포장 안에 산소가 있음에 따라 그 산소가 호기성균이나 곰팡이들의 성장을 도와주게 되면서 식품의 부패로까지 이어지는 산화 반응이 시작되거나 가속화됨
- 산화반응은 식품의 냄새나 색, 영양학적 품질을 떨어뜨리는 결과를 초래하며 따라서 많은 식품의 경우 포장내 산소를 제거함으로써 신선도를 높일 수 있음
- 산소를 제거하기 위해서 기체 치환포장이나 산소제거제/산소흡수제 등을 사용하고 있음
- 그러나 포장자재의 불합리한 사용, 저 품질 산소제거제/흡수제의 사용, 포장팩 접합 문제로 인해 밀봉 상태가 나쁘거나 유통 중 포장의 파손 및 훼손 등의 원인으로 인해 포장 내에 산소 농도가 증가함으로써 식품이 변질되는 현상이 항상 발생하고 있다. 따라서 포장 내 산소가 없다는 것을 소비자가 눈으로 쉽게 확인할 수 있어야 하며 이를 위해 산소 지시계가 필요하다. 그러나 현재 개발된 산소 지시계는 여러 가지 문제점을 가지고 있는데 이상적인 산소 지시계가 가져야 할 주요 성질은 산소에 대해 비가역적 반응을 보여야 하며 일반적인 환경에서 긴 보관 수명을 가지도록 포장시에서만 활성화되어야 하며 물에도 녹지 않아야 하며 물론 무독성이어야 함

① 비가역성 in-pack activation 산소 지시계(자외선 활성화형 산소 지시계)

- 비가역 UV-activated 산소 지시계의 주요 구성 성분은 UV-감광제(TiO₂, SnO₂, ZnO 등), 산화환원 지시약(methyl blue, thionine, safranin, phenosafranin, neutral red, potassium indigosulfonate, indigo carmine 등), 전자공여체(글리세롤, triethanolamine), EDTA, glycine, L-tyrosine, D-fructose, D-galactose, sodium citrate 등)을 사용하였음
- 비가역 UV-activated 산소 지시계의 작동 기작은 먼저 탈색 과정에서 반도체 내의 밴드 갭 에너지보다 높은 에너지를 갖는 자외선에 노출 시, 반도체는 전자와 정공(hole) 쌍을 만들면서 빛을 흡수하는 감광제로서 작용한다. 전자와 정공 쌍이 형성된 뒤에 정공은 즉시 비가역적으로 외부의 전자 공여체로부터 전자를 공급받고 빛

에 의해 만들어진 반도체의 자유 전자는 색을 띠는 산화된 형태의 염료로 전달되어 색이 없는 환원된 형태를 만들어준다.

- 환원된 형태는 산소에 노출되었을 때 즉시 산화된 형태로 되어 다시 색을 띠게 됨
- 이러한 모든 구성 요소는 캡슐화 고분자에 분산되어 있거나 녹아 있으며 이러한 형태의 산소 지시계는 UV 조사시에만 작동되고 산화환원 지시약이 환원된 색이 없는 상태로 돌아가는 비가역적 지시계임

② 비이온성 탄수화물 고분자 기반 내수성 자외선 활성화형 산소 지시계

- 겔 형성 이온성 탄수화물 고분자인 알지네이트 및 카라기난을 이용한 내수성 자외선 활성화형 산소 지시계가 이 부류에 속하며 이 산소 지시계는 수분과 접촉 시에도 산화환원 지시약의 누출이 없으며 빠르고 정확하게 산소 검출이 가능하여 안전한 식품을 제공하는데 유용하게 이용될 수 있음
- 또한 기존의 내수성 자외선 활성화형 산소 지시계에 비해 발색 속도가 빠른 장점을 가지고 있음
- 최근 들어 저탄소 친환경 성장 관련 기술과 첨단 IT 기술을 접목한 새로운 형태의 기술 개발 수요가 증가하고 생산 및 수확 직후의 신선한 상태의 식품을 소비자에게 안전하게 전달 할 수 있는 기술 개발이 부상되고 있음
- 지능형 포장은 포장의 기본 기능인 담은 기능, 제품 보호, 편의성 증진 이외에도 제품의 정보 그 중에서도 실제 식품의 품질 정보 및 식품의 안전 정보를 제공하는 기술로 저장, 유통 환경에 반응하여 제품의 변화를 알려주는 포장 기술임
- 해외에서는 식품 유통에 있어서 식품의 신뢰성과 안전성 확보를 위한 기술이나 원료 농산물의 재배 생산 이력, 품질 인자 신속 계측, 효율적인 고품질 식품 유통 등 시장의 요구에 맞는 다양한 기술을 개발하고 있다. 식품 포장에서 품질의 지표로서 가장 중요한 것 중의 하나는 포장 내부 대기 중의 산소 분압이다. 예를 들면 산소는 세균의 증식에 인한 식품의 부패에 주요한 인자이고 견과류, 육류, 유제품의 지방 산패에 관여할 뿐 만 아니라 녹차 폴리페놀, 비타민류의 산화 변질 등을 초래한다. 포장 내 산소 분압 프로파일은 저장시간에 따라 변하며 식품의 종류, 호흡 특성, 포장재, 포장 크기, headspace와 식품의 비율, 저장 조건 등에 영향을 받는다. 포장 용기 내 존재하는 산소 기체 성분의 변화 이력을 감지하고 이 결과를 색

의 변화로 나타내는 산소 지시계는 식품의 품질을 모니터링 할 수 있게 해 줌으로써 안전하고 품질 좋은 식품을 소비자에게 공급할 수 있는 기능을 제공함

- 현재까지 개발된 산소 지시계는 가역성이며 포장에 사용되기 전에도 활성화되는 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 최근 자외선 활성화 색차 기반 산소 지시계가 개발되고 있으며 그 작동 기작은 다음과 같다. 반도체는 밴드 갭 에너지보다 높은 에너지를 가진 빛을 흡수함으로써 활성화되어 정공과 전자를 생성한다 (1단계). 생성된 정공은 주위의 전자공여체를 비가역적으로 산화시킴으로써 전자를 공급받는다 (2단계). 한편 광 생성된 전자는 산화환원 지시약으로 전달되며 (3단계), 이렇게 환원된 산화환원 지시약(일반적으로 무색)은 산소가 존재시 산화된 원래 형태로 돌아가면서 색을 다시 띠게 된다 (4단계). 반도체로는 TiO_2 , SnO_2 등을 사용할 수 있고 전자 공여체와 산화환원 지시약으로는 주로 글리세롤과 메틸렌 블루를 사용함
- 이러한 형태의 자외선 활성화 산소 지시계는 빛을 비추지 않는 한 활성화되지 않아 포장 시에만 활성화시킬 수 있으며 역반응도 불가능하여 기존 산소 지시계의 문제점을 해결할 수 있음
- 세 가지 구성 성분(SC, SED, D)과 코팅용 고분자(주로 제인)를 유기 용매에 분산시킨 후 필름에 코팅하여 자외선 활성화 산소 지시계를 제조하게 된다. 그러나 이런 기준의 산소 지시계는 물과 접촉시 필름에 코팅된 산화환원 지시약이 누출되는 문제점이 제기되었다. 산소 지시계는 식품 포장내 위치하기 때문에 독성이 있을 수 있는 산화환원 지시약의 유출은 식품 안전성에 큰 문제를 일으킬 수 있다. 최근 영국에서는 소수성 합성 고분자의 폴리스티렌을 산소 지시계 코팅용 고분자로 사용하여 지시약 누출 문제를 해결하였으나 이렇게 제조된 산소 지시계는 공기 중에서 발색되는데 5일이 소요되는 등 산소 지시계로서의 성능이 크게 저하되었다. 이렇게 낮은 발색 속도를 향상시키고자 백금 촉매를 도입하였으나 여전히 대기 중 발색에 걸리는 시간은 길었으며 고가의 백금 사용으로 인해 경제성이 매우 낮은 치명적인 문제점을 가지고 있음
- 알지네이트는 갈조류의 세포벽에 널리 존재하는 음이온성 다당류로서 카르복실기가 있으며 보통은 나트륨염으로 처리한다. 화학 구조는 만누론산과 글루론산이 1-4결합으로 연결되어 있으며 분자 중에는 만누론산 만 또는 글루론산 만이 길게 결합된

곳이 있다. 만누론산과 글로론산의 비율은 해조류의 종류에 따라 다름

- 알지네이트 나트륨 염은 물에 잘 녹지만 이가나 다가의 양이온 존재시 양이온과 콤플렉스를 이루어 물에 녹지 않는 겔을 형성함.
- 카라기난은 홍조류에서 추출되는 황산기를 함유한 음이온성 다당류로서 식품산업에서 겔화제 및 안정화제로서 널리 사용되고 있다. 식품 단백질과의 강한 결합으로 인해 유제품 및 육류 제품에서 주로 이용되며 황산화 정도에 따라 세 가지 종류의 카라기난이 있다. 카파 카라기난은 이당류 당 하나의 황산기를 가지며, 이오타-카라기난은 이당류 당 두 개의 황산기를 가지며 람다 카라기난은 이당에 세 개의 황산기가 있다. 카라기난은 상온에서 양이온성 물질과 겔을 형성하는 성질을 가지고 있음
- 비이온성 탄수화물 고분자 기반 내수성 자외선 활성화형 산소 지시계에서는 이온성 탄수화물 고분자의 겔 형성 특성에 착안하여 코팅 고분자로서 알지네이트 및 카라기난을 사용해 양이온인 산화환원 지시약과 불용성 겔을 형성, 물속에서도 산화환원 지시약의 누출이 없는 내수성 산도 지시계를 개발하는 것이 가능함
- ③ 생체모방형 접착제 기반 내수성 자외선 활성화형 산소 지시계 개발
- 홍합은 젖은 상태의 모든 종류의 딱딱한 표면에도 거의 잘 붙어 있을 수 있다. 홍합의 이러한 접착 능력은 홍합 단백질의 아미노산 조성에 의한 것으로 생각된다. 도파민은 카테콜 그룹과 아민 그룹이 모두 포함되어 있기 때문에 3,4-디하이드록시-L-페닐알라닌과 라이신이 풍부한 홍합 단백질을 모방한 화학 물질을 생각할 수 있음
- 이런 이론을 바탕으로 산소에 민감한 식품의 포장 안에 산소가 존재하지 않는다는 것을 보장하는데 널리 사용되고 있는 색차계 산소 지시계 필름의 산화환원 염료 유출 문제를 해결하기 위해 생체모방형 접착제를 응용하였다. 도파민 용액에 식품 포장 필름을 담그면 폴리도파민이 침적되었고 이 때 필름의 물에 대한 접촉각은 105도에서 최대 65도까지 감소하였다. 폴리도파민 코팅은 도파민 용액의 pH, 코팅 시간 및 도파민 농도에 영향을 받았다. 폴리도파민 코팅을 한 내수성 필름은 5분간 자외선 노출에 의해 염료의 색이 사라졌고, 산소에 의해서 색이 나타나 자외선 활성화 산소 지시계로서 성공적으로 작동할 수 있음

- 파도가 쓸고 지나가는 해안가에 사는 해영 고착성 무척추동물은 그들의 접착 능력에 의존하여 살아간다. 이 생물들의 접착 능력은 영양이 풍부하지만 난류 바다 영역인 곳에서 살아갈 수 있게 하는데 유리하다. 그들이 붙어 있는 물질의 물성에 대해 알 수 없기 때문에 그들은 몇 분 이내에 모든 가능한 딱딱한 표면에 붙어 있게 할 수 있도록 생존을 위한 접착 전략이 진화되어왔음
- 홍합, 따개비 등의 접착 능력에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 가장 세부적인 연구로 홍합에 초점을 맞추고 진행되고 있으며 이 종은 어떠한 딱딱한 표면에도 붙을 수 있다. 이는 스스로의 몸에서 족사를 생산하여 표면에 강력히 매달려 있을 수 있고, 이 과정은 물속에서 일어난다. 사실, 젖음은 접착력에 필수적인 요소이며 접착제와 기질의 조합을 필요로 한다. 대조적으로 젖은 환경에 합성 접착제의 성공적인 접착력은 종종 화학 물질 전 처리 및/또는 건조한 부착물 입자를 필요로 함
- 손쉬운 다기능 코팅 방법이 전형적인 해양 환경의 pH를 지닌 완충 용액으로 만든 도파민 용액 안으로 물체를 담금으로써 개발되었다. 도파민의 자체 중합 과정은 거의 모든 종류의 물체 표면 위에 얇은 접착 고분자 필름을 형성할 수 있고 고분자 두께는 24시간 잠긴 후에 최대 50mm까지 성장할 수 있다. 이 홍합 단백질 모방형 접착제는 약물 전달, 의공학 및 코팅 기술 등 여러 분야에 응용되어 왔음
- 생체모방형 접착제 기반 내수성 자외선 활성화형 산소 지시계 개발 연구에서는 폴리도파민 코팅이 산소의 존재에 자신의 색이 변경되는 색차계 산소 지시계에서 염료의 유출을 줄이기 위해 도입되었다. 시각적인 산소 지시계는 대부분의 식품 변질의 주된 원인인 산소가 존재하지 않는 식품 포장을 보장하는데 널리 사용되고 있다. 여러 유형 가운데 자외선 활성화 색차계 산소 지시계는 작동을 조절 할 수 있고 비가역적이기 때문에 최근 몇 년간 많은 관심을 모으고 있다. 산화환원 염료, 희생 전자 공여체, 광촉매 반도체 및 캡슐화 고분자 중합체로 구성된 산소 지시계 잉크는 직접 식품 포장 필름의 내부 표면에 인쇄된다. 그러나 수용성 산화 염료(예를 들면 indigo tetrasulfonate, thionine, methylene blue)가 식품 속의 수분과 접촉 시에 밖으로 침출될 수 있는 큰 문제가 있음
- 해당 연구에서는 생체모방형 접착제를 처음으로 염료 누출 문제를 해결하기 위해 사용되었다. 폴리도파민의 코팅 시간, 도파민 용액의 pH 및 농도로 인한 필름 표면 특성과 자외선 활성화 산소 지시계의 염료 누출에 대해 이를 최소화하기 위해 진행

되었으며 더 나아가 폴리도파민 코팅 필름이 자외선 활성화 산소지시계로서 작동할 수 있는지를 확인하여 이를 실용화할 수 있는 방법을 개발하였음

④ 압력 활성형 산소 지시계 개발

- 산화환원 염료, 환원성 당류, 알칼리 용액으로 구성된 수용액 상태의 산소 지시계의 성분을 물리적으로 분리 및 밀봉하여 제조한다. 산소 투과성 고분자 필름 내 산화 환원 염료와 환원성 당을 포함한 수용액을 한 곳에 두고 여기와 조금 떨어지고 물리적으로 분리되어 있는 곳에 알칼리 수용액을 위치시킨다. 이렇게 함으로써 환원성 당과 염기성 물질이 서로 반응을 못해서 갈색화를 막을 수 있다. 또한 손으로 적당한 압력을 주면 두 용액을 가로막고 있는 필름막이 터짐으로써 분리된 성분들이 서로 섞여서 산소 지시계로서 작동을 시작하게 된다. 즉 필요한 시기 즉 포장시에만 산소 지시계를 활성화 시킬 수 있음
- 최근 식품의 유통과 소비에서 많은 변화가 있었다. 소비자들이 보다 많이 식품의 품질과 안전성에 관심을 가지게 되어 여러 포장 기술이 식품 보존의 편의성과 기능을 향상시키기 위해 도입되었음
- 전통적인 식품 포장의 기능에 보존적인 기능을 더한 기능성 포장, 정보 전달의 기능을 더한 지능형 포장 등이 있다. 포장 내 식품의 품질 지표로서 가장 중요한 것 중의 하나는 포장 내부 대기 중의 산소 분압이다. 산소는 세균 및 곰팡이를 발생시켜 식품의 부패를 일으키며 견과류, 육류, 유제품의 지방 산패에 관여할 뿐 만 아니라 비타민, 조미료, 색소 등의 산화 변질을 초래한다. 따라서 산소를 제거함으로써 식품의 품질 향상에 기여할 수 있음
- 진공 포장, 기체치환 포장, 탈산소제 또는 산소 흡수제 등을 사용하여 포장 내 산소를 제거할 수 있으나 잘못된 밀봉, 포장 필름을 통한 투과, 보관 및 운송 중 손상 등에 의해 포장 용기 내 산소가 존재할 수 있다. 이러한 측면에서 산소 기체의 유무를 색의 변화로 나타내는 비색 산소 지시계는 식품의 품질을 모니터링할 수 있게 해 줌으로써 안전하고 품질 좋은 식품을 소비자에게 공급할 수 있는 기능을 제공함
- 일반적으로 비색 산소 지시계는 산화환원 염료, 환원성 당류와 염기성 물질로 구성되어 있다. 산소 지시계는 환원 상태로 유지된 산화환원 염료가 주변에 있는 산소에 의해 산화되어 환원 상태와는 다른 색을 나타내는 기작을 이용하여 산소를 감지

하는 것이다. 따라서 산소 지시계는 산소 농도 변화에 수반하는 선명한 색의 변화가 요구됨

- 산화환원 염료는 산화 상태와 환원 상태에서 나타내는 색이 서로 다른 색소이다. 환원성 당류는 산소에 의해 산화된 염료를 환원 상태로 만들기 위하여 사용된다. 환원성 당류는 염기성 물질에 의해 염기성으로 조정된 산소 지시약 수용액 중에서 고리 결합이 끊어져 말단에 환원기를 가지는 사슬 구조가 되어 산화 환원 염료에 대한 환원 작용을 하게 된다. 지금까지는 사용되어온 환원성 당류로서 환원력이 큰 포도당 등의 단당류가 주로 이용되어 왔음
- 현재 사용되고 있는 비색 산소 지시계는 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 먼저 산소 지시계는 공기 중의 산소로 인해 포장지가 아닌 제조 시부터 활성화되는 치명적인 단점을 가지고 있음
- 즉 산소가 많은 상황에서 산소 지시계 내 환원성 당류를 모두 소비하게 됨으로써 정확한 산소 지시계의 역할을 할 수 없는 경우가 생긴다. 또한 환원성 당류의 갈색화 문제가 있음
- 환원성 당류의 갈색화는 수용액 중에서 긴 사슬의 구조로 바뀐 환원성 당류와 염기성 물질이 반응하여 환원기를 가지는 말단으로부터 분해되는 것에 기인함
- 특히 단당류는 환원력이 커서 반응성이 풍부하기 때문에 갈색화되는 현상이 발생하기 쉽다. 산소 지시약 수용액 중에서 환원성 당류가 갈색화 된 경우 산소 지시계의 변화되는 색도 갈색화되기 때문에 색의 변화 정도를 알아보기가 어려워진다. 따라서 압력 활성형 산소 지시계 개발을 통하여 활성화시기를 조절할 수 있고 알칼리에 의한 당류의 갈색화 문제가 없는 산소 지시계를 개발하였음
- 고분자 필름내 산소 지시계의 성분인 산화환원 염료와 환원성 당을 포함한 수용액과 알칼리 수용액을 물리적으로 분리 및 밀봉하여 제작하였다. 환원성 당과 염기성 물질을 분리함으로써 서로 반응을 못해 환원성 당의 갈색화 문제를 해결할 수 있음
- 또한 손으로 적당한 압력을 주면 분리된 두 용액을 가로막고 있는 필름막이 터짐으로써 성분들이 서로 섞여서 산소 지시계로서 작동을 시작하게 된다. 즉 필요한 시기 예를 들면 포장 시에만 산소 지시계를 활성화시킬 수 있으면 활성화 조절형 산소 지시계는 낮은 산소 농도에서도 발색하여 작동하는 결과를 보여주었음

⑤ 천연소재 기반 무독성 산소 지시계 개발

- 기존 산소 지시계에 사용되는 소재들은 대부분 화학 합성 물질이며 강한 알칼리 용액을 사용하게 된다. 그러나 이 연구에서는 천연 소재를 사용하고 약산성에서 작동하는 산소 지시계를 개발하였다. 촉매로는 생물 촉매인 laccase 효소를, 산화환원 염료로는 나무에서 유래한 guaiacol을, 환원제로는 아미노산인 cysteine를 이용하였음
- Laccase 효소의 pH 활성 및 안정성을 측정한 결과 pH 5에서 높은 활성과 안정성을 보여주었다. 산소 지시계의 이 세 가지 성분을 따로 분리해서 활성화시기를 조절할 수 있는 압력 활성형 산소 지시계가 개발되었으며 구성 성분의 조합 방법 및 각 성분의 농도에 따라서 산소 지시계의 성능을 조절할 수 있음
- 신선과일, 채소류의 저장성 연장 및 안전성 향상을 위해 포장재의 선택적 기체 투과성에만 의존하지 않고 내용물의 신선도를 저하시키는 인자들을 불활성화 시킬 수 있는 각종 기능성 물질들을 사용하는 기능성 포장 기술이 사용되고 있음
- 이에 사용되는 기능성 물질들은 포장 내부의 산소, 이산화탄소, 에틸렌, 미생물, 수분 등 내용물의 품질에 나쁜 영향을 미치는 인자들의 작용을 억제 또는 제거하는 물질들을 사용한다. 또한 화학 물질, 고분자, 효소 등을 이용하여 포장된 제품의 유통 중 품질 상태를 포장을 뜯지 않고서도 식별할 수 있도록 하는 지시계를 포장재에 부착하기도 함
- 현재까지 지시계는 유통 중 내용물의 품질 영향 인자와 직접 상허 반응하여 이를 정량화된 정보로 나타내주는 방식이라기보다는 상품의 유통 환경에 따라 반응이 진행되어 내용물의 품질 변화를 간접적으로 나타내 줄 수 있는 지시계가 대부분 차지함
- 한편 최근 들어 식품 산업에서 제품의 산패 방지를 위해 사용 빈도가 늘고 있는 탈산소제 또는 산소 흡수제의 경우 대기 산소에 매우 민감하게 반응하므로 자체의 유통 중 산화 여부를 감지하기 위하여 산소 지시계를 활용하고 있다. 또한 MAP 제품의 기체 누출 지시계로서 이용 가능성을 연구한 결과가 일부 보고되어 있음
- 산소 지시계는 일반적으로 환원당, 염기성 물질과 산화 환원성 색소를 포함하여 구성되어 있다. 환원 상태로 유지된 산화 환원성 색소가 주변 환경 상태의 산소에

의해 산화되어 원래 가지고 있던 색이 아닌 다른 색으로 변화되는 기작을 이용함

- 산소 기체의 유무를 색의 변화로 나타내는 비색 산소 지시계는 식품의 품질을 모니터링할 수 있게 해 줌으로써 주변 환경 상태의 산소를 감지하는 것이다. 따라서 주변 환경 상태의 산소량의 변화에 수분하는 선명한 색의 변화와 신속한 변색 응답성이 요구되며 안전하고 품질 좋은 식품을 소비자에게 공급할 수 있는 기능을 제공하여야 함
- 현재 사용되는 비색 산소 지시계는 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 먼저 환원당의 갈색화 문제가 있다. 환원당의 갈색화는 수용액 중에서 긴 사슬의 구조로 바뀐 환원당과 염기성 물질이 반응하여 환원기를 가지는 말단으로부터 분해되는 것에 기인함
- 특히 단당류는 환원력이 커서 반응성이 풍부하기 때문에 갈색화되는 현상이 발생하기 쉽다. 산소 지시약 수용액 중에서 환원당이 갈색화된 경우 산소 지시계의 변화되는 색도 갈색화되기 때문에 색의 변화 정도를 알아보기가 어려워짐
- 두 번째는 강한 알칼리 용액의 사용으로 인한 문제가 있다. 사용되는 염기성 용액은 환원당이 역할을 잘 할 수 있도록 해준 상태인데 강한 염기성이기 때문에 인체에 유해할 수 있음
- 또한 메틸렌 블루와 같은 일부 산화환원 염료는 염기성 용액 내에서 불안정해 문제를 일으킬 수 있음
- 마지막으로 공기 중이 산소로 인해 포장시가 아닌 제조 시부터 활성화되는 치명적인 단점을 가지고 있다. 즉 산소가 많은 상황에서 산소 지시계 내 환원당을 모두 소비하게 됨으로써 정확한 산소 지시계의 역할을 할 수 없는 경우가 생김
- 또한 사용된 소재들 특히 색소의 경우는 화학적 합성 물질로 식품과 접촉하게 된다면 식품 안전성에 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 갈색화를 방지할 수 있고 인체에 무해하여 산소 농도를 알려주는 능력이 우수하고 활성화 시기를 조절할 수 있는 산소 지시계의 개발에 대한 필요성이 절실히 요구되고 있음
- 앞선 문제들을 해결하기 위하여 천연소재 기반 무독성 산소 지시계 개발에서는 천연 소재를 이용한 압력 활성형 산소 지시계를 개발하였다. 먼저 화학 촉매인 NaOH 대신에 생물 촉매인 효소를 사용하였는데 효소를 이용하는 것은 여러 가지 면에서 장점을 가지고 있음

- 첫째는 효소가 자연 산물이기 때문에 생분해가 되며 중성에 가까운 pH에서 반응하므로 강한 알칼리가 문제가 되지 않는다는 것임
- 둘째로 효소는 기질 특이성을 가지고 있어서 매우 선택적으로 반응하므로 부반응을 일으키지 않음
- 셋째로 효소는 촉매로 반응에 참가하지 않기 때문에 소량으로도 그 효과를 볼 수 있으며 반응 속도가 빨라 발색 시간이 단축될 수 있는 장점을 가지고 있음
- 효소 중에서 산소와 반응하고 상업화된 저렴한 효소로는 laccase가 있다, 이 효소는 ABTS 등의 기질을 산소로 산화시킬 수 있는데 산화된 기질이 색을 가질 수도 있어 쉽게 반응 정도를 측정할 수 있음
- 본 연구에서는 laccase를 산소 지시계에 적용하였다. 여기서 사용되는 효소 기질은 guaiacol을 사용하였으며 환원제로는 아미노산인 cysteine을 이용하였다, Guaiacol은 식물에서 유래한 물질로 자연계에 이미 존재하는 성분으로 나무를 태울 때 나는 그 특유의 냄새임
- 이 성분은 나무를 나무처럼 단단하게 만들어주는 나무의 주요 구성 요소인 리그닌이 열에 의해 분해되면서 생성되는 물질이다. Guaiacol은 산화가 되면 tetraguaiacol로 갈색의 색을 띠는 물질로 변하게 된다. 이러한 인디케이터의 장점은 모두 천연 유래 소재를 사용하고 기존의 알칼리 용액이 아닌 중성 용액에서 작동할 수 있어 식품의 안전성을 충분히 보장할 수 있다는 것임

2) 이산화탄소 지시계 개발 및 적용 분야

- 발효 식품용 이산화탄소 지시계의 개발은 시각적으로 숙성 정도를 판매자와 소비자 모두 보다 쉽고 정확하게 판별할 수 있다는 장점을 가지고 있으며 김치와 막걸리 제품에 특히 효과적으로 적용할 수 있음
- 즉 김치 및 막걸리가 숙성될수록 이산화탄소량이 증가하게 되고 그에 따라 상응하는 색변화가 일어나게 된다. 따라서 과거 발효식품의 포장을 뜯어야만 평가가 가능했던 숙성 정도를 이산화탄소 지시계를 이용해 조금 더 객관적이고 쉽게 판별할 수 있게 할 수 있을 것이다. 이를 통해 소비자에게 자신이 직접 선택할 수 있는 기회를 주고 이는 과거 판매자가 부정확하게 제공할 수밖에 없었던 발효 식품의 숙성 정도를 좀 더 객관적으로 제시할 수 있는 효과가 있을 것임

- 식품 포장에서의 품질 지표로서 가장 중요한 것은 포장 내부 대기 중의 이산화탄소의 분압이다. 예를 들어 김치에 있어 저장 기간이 길어짐에 따라 이산화탄소의 발생량은 증가하는데 이산화탄소의 발생으로 인해 포장은 팽창하고 특정 임계 범위를 넘어서면 포장은 터지게 됨
- 이렇듯 포장 내 이산화탄소의 양은 저장 기간에 따라 변하여 식품의 종류, 호흡 특성, 포장재, 포장 크기, 헤드 스페이스와 식품의 비율, 저장 조건 등에 영향을 받음
- 따라서 식품 중 헤드 스페이스에 존재하는 이산화탄소의 양을 측정할 수 있는 시스템 또는 지시계의 개발이 매우 절실한 실정인데, 종래에 pH 변화에 민감한 브로모티몰 블루(bromothymol blue) 및 메틸 레드 지시약을 이용하여 이산화탄소 농도 변화에 반응하는 색 변화를 유발하는 이산화탄소 지시계가 개발되어 있음
- 이 지시계에서 이산화탄소 농도 변화는 실시간 색 변화로 감지되었으며 이 정보로부터 식품 품질의 상태를 추적할 수 있었다. 그러나 상기의 지시약 이용 이산화탄소 지시계를 포함하여 대부분의 이산화탄소 지시계 품질은 민감도와 신뢰성 측면에서 심각한 문제점이 있는데, 지시계가 제조된 이후 식품 포장에 이용되기 전에 이산화탄소와 무관한 주변 환경과 반응하여 이산화탄소와 관련 없는 환경 정보를 지시계에 축적하는 것이 이산화탄소 지시계의 문제점이고 해결해야 하는 문제점임

① 분리유청 단백질 기반 이산화탄소 지시계

- 이산화탄소 지시계는 1차 포장에 적합한 저가형의 안전한 지시계로 소비자에게 쉽고 빠르게 식품 품질 상태의 확인을 가능하게 하여 안전한 고품질의 식품을 소비자에게 공급할 수 있게 함
- 분리유청 단백질(whey protein isolate, WPI)을 기반으로 한 각각 다른 농도의 이산화탄소 조건에서 제조된 지시계를 평가하여 개발하였음
- 탁한 상태에서 맑아지는 키토산 기반의 이산화탄소 지시계와는 반대로 whey protein isolate (WPI) 기반의 이산화탄소 지시계는 맑은 상태에서 탁하게 변한다. 이 연구의 목적은 WPI 기반의 이산화탄소 지시계의 개발 및 이화학적 특성을 연구하여 키토산 기반의 이산화탄소 지시계와는 반대 타입의 지시계에 대해 연구하는 것임
- 증류수에 WPI를 현탁시켜 다양한 농도로 WPI 기반의 이산화탄소 지시계를 제조하

여 Spectrophotometer를 이용하여 pH 4.0-9.0 에서의 투과도를 측정하고 이산화탄소 100% 조건에서 저장 후 투과도를 측정하여 키토산 기반의 이산화탄소 지시계와 비교하였음

○ 1% WPI 지시계는 등전점인 pH 5.5에서 pH 6.0으로 오를 때 투과도가 5.7%에서 70%로 변하고 최대 투과도는 73.0%였고, 2% WPI 지시계는 동일한 pH 구간에서 투과도가 5.4%에서 57%로 변하고 최대 투과도는 60.3%이었으며, 4% WPI 지시계는 동일한 pH 구간에서 투과도가 4.6%에서 32.7%로 변하고 최대 투과도는 36.9%를 기록하였음

○ 키토산 기반의 이산화탄소 지시계와 비교하였을 때 투과도 변화의 폭은 비슷하나 투과도 변화의 기울기는 더 크고 변화 범위가 더 좁았다. 기존의 연구된 키토산 기반 이산화탄소 지시계와는 반대 타입의 작동 기작을 보여주었음

○ 제조된 각각의 농도의 지시계는 transition point에서 분명한 시각적 변화가 확인되었으며 지시계는 hysteresis behavior 때문에 비가역적으로 발생하며 투명성을 복원하지 않았음

○ 이산화탄소 지시계는 NaCl의 농도를 달리하여 transition point를 조절하였다. WPI 기반 CO₂ 지시계는 식품의 부패 및 음식의 과숙으로 인한 생성되는 CO₂ 지시계로서 발효식품에 적용될 가능성이 있음

○ 이산화탄소 지시계의 반응성 조절 기술을 개발함으로써 호흡작용 및 부패로 인해 식품에 따라 다양한 농도로 발생하는 이산화탄소를 측정하여 이를 지시하는데 이용할 수 있는 가능성을 보였음

○ WPI의 농도가 높을수록 pH가 천천히 감소되었고 투과도의 변화폭이 적었으며 WPI에 염을 첨가하였을 때에도 마찬가지로 농도가 높을수록 pH가 천천히 감소되고 투과도의 변화폭이 적었음

○ 농산물 및 가공 식품의 종류에 따라 호흡 작용 및 발효에 의한 이산화탄소 발생량이 다르기 때문에 WPI의 농도 조절이나 염의 첨가로 반응성을 조절함으로써 다양한 종류의 식품의 따라 유연하게 적용할 수 있는 가능성이 있음

② Dye-incorporated chitosan 기반 이산화탄소 지시계

○ 식품 포장에서 식품 품질의 지표로 사용될 수 있는 요인 중 하나는 포장 내부 이산화탄소 분압으로 이는 농산물의 수확 후 저장 및 유통 중의 호흡 작용에 따라 나타난다. 이산화탄소 지시계는 식품 포장 내부 헤드 스페이스에서의 이산화탄소 농도에 따라 시각적인 변화를 일으켜 전문적인 지식 없이도 손쉽게 구별이 가능하여 품질을 평가하고 고품질의 안전한 식품을 소비자에게 공급하는데 도움이 될 것으로 사료됨

○ 키토산은 키틴을 탈 아세틸화한 것으로 풍부한 천연 폴리머이고 고체 상태에서 semicrystalline 상태이기 때문에 중성 용액에 분산되어 탁한 용액을 만듦

○ 반면에 산성의 조건에서 키토산은 양성자화 정도가 증가하기 때문에 쉽게 용해되는 경향이 있다. 이러한 이유로 식품 포장 내부에서 이산화탄소가 발생되면 중성의 키토산 분산액은 pH가 낮아짐에 따라 투과도가 증가하여 이산화탄소를 감지하는데 사용할 수 있음

○ 포장 식품에서 생산된 이산화탄소는 물에 빠르게 용해되어 수용액의 pH를 감소시켜, D-glucosamine 단위로 이루어진 선형 다당류 키토산은 산성의 조건에서 용해되어 투명한 수용액의 결과를 나타내고 중성과 알칼리성의 조건에서는 불투명한 현탁액의 결과를 나타냄

○ 이산화탄소 감지 기작은 이산화탄소로부터 유래된 산성 조건의 수용액에서 키토산 분말의 용해도를 기초로 하였다. 이산화탄소의 농도가 증가하면 이산화탄소는 물에 용해되어 탄산이 형성되고 물 분자와 상호작용하여 수소 이온과 중탄산염 이온으로 분리됨

○ 분리된 수소이온은 키토산 분자의 아미노그룹과 양성자화 반응에 참여하게 된다. 그 결과 불투명한 현탁액은 키토산 분자의 용해로 인하여 투명한 수용액으로 변한다. 따라서 식품 품질의 실시간 모니터링은 이산화탄소 농도에 의해 pH의 변화에 따라 키토산 수용액의 투과도의 변화를 통해 인식할 수 있음

○ Dye-incorporated chitosan 기반 이산화탄소 지시계는 이산화탄소 농도에 따라 색 변화를 나타내는 키토산 기반하여 CO₂ 지시계를 개발하는 것임

○ 식품 포장의 헤드스페이스에 포함된 이산화탄소의 분압이 식품의 품질을 나타내는 지시계로 활용가능하다. 포장 내부의 헤드 스페이스에서 CO₂ 농도 증가에 따라 키토

산 현탁액에 이산화탄소가 용해되어 pH가 낮아지고 키토산 입자 내에 캡슐화된 blue dye가 방출되고 지시계의 투과성도 증가함

○ 이산화탄소 지시계의 제조를 위해 0.3% Brilliant Blue R-250 염료(BB)는 0.1M 염산 수용액에 키토산을 용해하여 이용하였다. 이산화탄소 지시계를 제조하기 위해 혼합 용액을 2시간 동안 교반하여 키토산 dye 혼합물을 pH 7.0로 조정하였음

○ 이산화탄소 지시계는 시간에 따라 나타나는 시각적 변화를 조사하기 위하여 CO₂ 가스가 충전된 인큐베이터에 보관하였으며 CO₂ 지시계 용액의 투명도 수준을 20분마다 측정하였음

○ 키토산은 중성 조건에서 불용성이므로 시작점에는 지시약은 불투명하였으며 점차 이산화탄소를 흡수하면서 지시계 용액에서 탄산을 생성하기 때문에 지시약의 pH가 감소하였음

○ 따라서 CO₂ 농도가 증가함에 따라 지시계 용액의 투명도가 증가하였고 점차 진한 파란색을 띄었다. CO₂ 지시계는 시간 의존적인 특징을 나타내었으며 100% CO₂ 조건에서는 pH 6.0 이하로 감소하였음

○ 따라서 CO₂의 농도에 따라 나타나는 지시계의 특징을 비교하여 발효 식품(막걸리)의 최적의 성숙의 표시 및 저장, 운송 및 배급 동안의 신선도/부패 등을 모니터링을 할 수 있는 광범위한 응용할 잠재력을 확인하였음

③ 헤드 스페이스 이산화탄소 농도 기반 김치 지시계

○ 식품 포장에서 이산화탄소의 분압은 중요한 품질의 지표 인자 중 하나이다. 식품은 포장 직후부터 발효와 부패가 진행되고 미생물 반응의 결과로서 이산화탄소가 발생됨

○ 식품 포장에서 이산화탄소 분압 프로파일은 저장 시간에 따라 변하며 식품 유형, 호흡 특성, 포장재료, 헤드 스페이스, 저장 조건 등에 영향을 받음

○ 포장 내부의 헤드 스페이스에서 이산화탄소 수준의 변화를 나타내는 지시계는 품질과 안전을 걱정하는 해법을 시각적으로 제공할 수 있다. 헤드 스페이스 이산화탄소 농도 기반 김치 지시계 개발은 식품 포장 내부의 이산화탄소 감지를 위한 지시계를 개발하기 위하여 비역적 시각 신호를 전달할 수 있는 키토산 기반 지시계를 개발하였음

○ 포장 김치를 다른 온도에서 저장하였을 때 유산균에 의한 발효가 일어나 김치의

pH와 산도는 20도에서 pH 3.7, 산도 2.0%로 변하였으며 10도에서 pH 4.0, 산도 1.0%까지 감소하는 결과를 보였음

○ 지시계는 김치가 숙성됨에 따라 큰 변화를 보였는데 25도 및 10도에서 pH는 각각 5.9, 5.8의 수준까지 감소하였다. 일반적으로 김치의 최적 숙기로 알려진 pH 4.2-4.4와 산도 0.4-0.8%는 25도에서 1일, 15도에서 5일차에 도달하였으며 지시계의 변화를 각각 25도는 1일, 15도는 4일차에서 변하는 것으로 보아서 키토산 기반 이산화탄소 지시계는 김치의 숙성 과정 중 최적 숙기의 시작점을 간접적으로 나타낼 수 있는 지시계로 적용될 가능성이 있음

④ 안전성 향상을 위한 지시계 염색약 식용색소 대체 연구

○ 기존 이산화탄소 지시계에 사용되어진 Brilliant blue(BB) 염색약은 자체 독성이 있어 식품용으로 사용에는 다소 어려움이 있어 직접 접하지 않는 제품에만 사용해야 하는 한계가 있다. 따라서 이를 대체할 수 있는 새로운 물질의 개발 및 적용 작업이 필요함

○ Brilliant blue(BB) 염색약을 포함한 키토산 지시계는 이산화탄소를 기반으로 하여 김치나 막걸리와 같은 발효 식품의 품질을 모니터링하기 위해 개발되었음

○ 각각의 pH에 따라 용해도가 변하게 되는데, 이 지시계의 현탁액은 저장 기간 동안 발효 식품에서 이산화탄소의 양이 증가하게 되는데 이에 따라 pH가 감소하게 되고 지시약의 투명도가 흐린 상태에서 점점 투명하게 변하게 된다. 그러나 BB 염색약은 자체의 독성 때문에 식품 포장 기술에 적용하는 것이 적합하지 않아 식용 색소인 Yellow #4와 #5 염색약과 키토산 혼합액이 이산화탄소 변화도를 나타내기 위한 대안으로 사용되었음

○ 식용 색소인 Yellow #4와 #5는 키토산 수용액에 넣어 키토산과 식용 색소의 혼합액(CEDC)을 준비하여 각각의 pH에 따른 지시계의 투명도 관찰을 통해 키토산은 염색약과 재결합하지 않는 특성을 보였고 지시약은 원래의 성질로 돌아가지 않았음

○ BB 염색약의 지시계에 비해 CEDC의 투명도는 10-18%에서 61-74%로 크게 증가하였고 pH는 7.0에서 약 5.3까지 감소하였다. CEDC를 통해 이산화탄소 지시계의 좋은 성능을 측정하였으며 이것은 BB 염색약을 대체할 수 있는 하나의 좋은 대안이 될 거라고 판단됨

3) 신선도 지시계 개발 및 적용 분야

- 식품 오염을 정밀하고 신속하게 감지하여 농식품 안전성 및 유통 효율성 제고, 농식품 소비자 보건 증진 기여, 농식품 고부가가치화, 농식품 안전성 입증을 통한 신선도 기반 지시계의 개발이 필요함
- 황색포도당구균은 널리 알려진 식중독균 중 하나이며 사람과 동물에게 화농성 질환 및 위장관계 질환을 일으키는 대표적 원인균이다. 이 균은 일반적으로 환경에 저항성이 강하며 건강한 성인의 비강, 피부, 구강 등에서도 존재하며 자연계에서도 널리 분포되어 있어 동물의 상처 부위를 통한 전염이나 식품을 취급하는 사람을 통해 식품을 오염시킬 기회가 많음
- 특히 식품에 오염된 황색포도상구균은 내열성의 장독소를 형성하여 구토, 설사, 위경련 등의 증상을 동반하는 독소형 식중독을 일으킨다. 이러한 황색포도상구균 식중독 원인 식품은 어패류, 가공 식품, 야채류, 곡류 등으로 다양하게 보고되고 있으며 특히 육제품(가공육, 돈육, 우육)과 우유, 치즈, 크림 등의 유제품에서의 황색 포도상구균 식중독 발생이 꾸준히 보고되고 있음
- 따라서 이러한 식중독을 일으키는 주 원인균 중 포도상구균을 감지하는 식품 포장 위해 미생물 항체 지시계에 대한 연구가 필요하며 적용 대상 품목은 매우 다양하게 적용될 수 있음
- 이런 사전 연구 성과를 바탕으로 농식품 신선도 및 위해성 측정을 위한 통합형 항체 지시계 원천 기술 개발로 해당 연구 결과를 활용할 수 있음
- 식품 포장용 위해 미생물 항체 지시계를 개발하여 구축된 성장 예측 모델을 기반으로 식품 유형별 항체 지시계의 최적화 연구 수향을 통해 최저 검출 한계량과 적용 가능한 식품균의 database를 확보하여 오염균에 의한 오염 정도를 육안으로 인식 및 식별 가능케 하여 식품 오염으로 인한 질병을 예방하는 것이 주된 목표임
- 소득 증대에 따라 소비가 증대되고 있는 신선 채소류, 즉석 편이 식품, 유제품 및 축산 식품의 보관 유통 중 발생 가능한 미생물학적 질병에 대한 소비자의 관심이 급증하고 있으며 실제 농식품 유해 미생물의 오염 사례가 미국 및 국내에서 보고되면서 농식품 안전성에 대한 실시간 측정법의 필요가 증대되고 있음

- 현재 식품에서 미생물의 존재를 알기 위한 분석 방법은 액체 배지에서 종균한 다음 여러 단계를 거쳐 선택배지에서 증식 여부를 알아보는 방법이 공인된 방법이지만 시간과 노력이 요구되고 결과가 명확하지 않을 경우도 종종 있음
- 이를 보완하기 위해 항원항체 반응을 이용한 면역에세이 방법이나 핵산 검출을 기반으로 하는 PCR 방법이 신속 검출법으로 이용되고 있다. 그러나 이런 방법 역시 현장에서 연속으로 측정하는 방법이 아니라 수거된 샘플을 대상으로 실험실에서 측정하는 방식으로 식품이력추적시스템에 이용되기에는 문제점이 있음
- 미생물의 대사산물을 검출하는 효소 반응을 이용하는 센서의 개발에 있어서 효소의 고비용에 따른 비경제적 측면과 효소의 불안정성이 문제가 되고 있으며 따라서 화학적으로 안정한 화학센서가 의료 및 환경 분야에서 유망하게 대두되고 있음
- 식품 안전성에 대한 소비자의 수요가 매우 큰 농수산물 시장에 있어서도 고도로 정밀하고 신속한 최첨단 바이오 센서 기술의 적용이 필요한 시점이다. 또한 식품의 신선도(미생물에 대한 부패 정도)에 대한 포장형 지시계에서 최근 유럽과 북미 지역에서 관심이 높아진 슈퍼박테리아와 같은 치명적인 식품유래 질병균에 대한 특이적 진단을 포함하는 포장형 식품지시계에 대한 수요가 확대되고 있음
- 바이오형 센서와 항체 센서와 같이 초소형으로 적용할 수 있는 기술이 농식품포장형 지시계에 적용될 수 있다. 따라서 특정 위해 미생물의 식품 오염을 민감하게 감지할 수 있는 미생물 항체 TTI계 개발의 적용성 연구를 통하여 농식품 포장형 지시계 개발이 필요함
- 식품포장형 위해미생물 항체지시계를 통해 대장균 등의 그람 음성균 전체를 감지할 수 있는 통합형 진단 센서를 개발하여 식품 유형별 성장 예측 모델을 기반으로 한 최적화 연구를 진행하여 식품오염에 따른 식인성 질병의 예방에 기여하는 것이 필요함
- 추가적으로 음식물은 부패과정에서 특정 휘발성 기체가 발생하며 이를 감지할 수 있는 많은 지시계들이 개발되었지만 기존에 개발된 휘발성 기체 화합물 지시계들은 부패가 상당히 진행된 경우에만 발색 반응이 진행되는 문제점이 있음
- 실제로 육가공 제품의 경우에는 검출 가능한 발색 반응이 진행되는 데 피14일 정도 걸려 그 이전에는 식품의 안전성을 확인하기 어렵다. 그러나 실제 이러한 제품들의 유효일은 이보다 짧으므로 더욱 더 반응을 증폭시켜 민감하게 반응할 수 있는 지시계 개

발이 요구되고 있음

○ 기존 지시계 시스템의 한계를 극복하기 위한 타깃 선택적 증폭 지시계를 개발을 위해 암모니아 의존성 효소인 NAD 합성 효소와 글루타민 합성 효소를 사용하여 육가공 식품에 적용하는 것을 고려하여 소비자 친화형 지시계 개발이 필요함

○ 육가공 식품은 전 세계적으로 소비자가 즐겨 찾는 먹거리이며 생산업자 및 유통업자는 식품을 소비자에게 안전하게 전달해야 할 의무를 지니고 있으며 소비자는 해당 식품을 안전성을 확인하고 구매할 권리를 가지고 있다. 이는 식품 포장의 정확성 및 안전성의 확립은 물론이고 더 나아가 포장 상태의 식품 상태의 정보를 실시간으로 전달해 줄 필요성이 있음을 의미함

○ NAD는 NADH와 더불어 세포에서 발견되는 중요한 조효소 중 하나로서 세포 호흡에서의 해당 과정과 TCA 회로에 널리 사용되며 NAD의 생합성 경로는 글루타민의 아미노기를 이용하거나 암모니아를 이용하여 NAD 전구체에서 NAD를 합성하는 방식이 있음

○ 글루타민 합성 효소는 글루타민을 합성하는데 사용되며 글루타민 합성 효소는 질산염의 환원, 기타 아미노산의 분해 등에 의해 생성된 암모니아를 글루탐산에 고정하여 글루타민을 합성하는 ATP 의존성 효소임

○ 식품의 신선도를 실시간으로 측정하기 위해서는 제품의 포장 및 유통 과정에서 나타날 수 있는 여러 생물학적 변화를 감지하는 센서의 개발이 필수적인데 시가품의 품질 변화 과정에서 나타나는 많은 선도표지 물질 중 암모니아를 비롯한 질소계 화학물은 단백질의 부패 과정에서 나타나는 대표적인 물질임

○ 암모니아를 기질로 하여 질소고정 반응 및 아미노산 대사 반응을 할 수 있는 생체 물질이나 부패 과정에서 발생하는 기타 휘발성 기체를 이용하여 효과적으로 신호를 증폭시킬 수 있는 바이오센서를 개발할 수 있을 것으로 생각됨

○ 이러한 방식으로 작동되는 지시계의 개발은 기체 성분에 대한 감도를 이용하는 방법으로서 이산화탄소 및 산소에 대한 감응도를 개선하는데 기반 기술로 사용될 수 있으며 이는 국내에서 많이 등장하는 가공 식품은 물론이고 발효 식품에 품질 관리에도 매우 효과적으로 사용될 수 있을 것임

● 미생물형 TTI(Microbial-based TTI)는 pH 지시약의 색 변화를 점증적으로 유도하는 특정 유산균의 성장에 따른 산성화에 기반을 둔 비가역적 지시계이다. 이들은 미생물의 생육에 의하여 발생하는 식품의 변질 정도를 지시계의 반응계에 존재하는 특정 미생물 생육이나 대사 산물로 지시계의 비가역적 변화를 나타내도록 고안되었다. 미생물형 시간-온도 이력 지시계에는 TRACEO, TRACEO RESTAURATION and 등이 있으며 다른 형태의 시간-온도 이력 지시계에 비하여 식품의 품질을 잘 대변할 수 있음

● 가스 지시계의 원리는 식품의 저장 과정에서 발생하는 기체의 특성을 이용하여 식품의 품질을 시각적으로 표시해 주는 지시계이다. 지질 산화 및 미생물 부패 등으로 인해 생성되는 기체는 포장 내부의 기체 조성을 변화시킬 수 있다, 따라서 라벨 형태 또는 포장 필름에 인쇄된 가스 지시계는 포장 내부의 가스 변화를 모니터링하고 식품의 안전성과 품질에 대한 정보를 제공할 수 있음

○ 이러한 가스 지시계는 화학적 또는 효소적 반응으로 인해 색이 바뀌어 산소 또는 이산화탄소의 유무에 대한 정보를 제공한다. 가스 지시계는 일반적으로 포장 내부에 인쇄되거나 고정되어 식품의 품질 변화 중에 생성되는 가스와 직접 접촉함

○ 가스치환포장은 진공 포장에 대한 개선책으로 개발된 방법으로 포장용기 내의 공기를 모두 제거한 후 인위적으로 조성된 가스를 주입하여 내용물의 호흡속도를 늦추고 미생물 성장을 감소시켜 저장 기간을 연장하는 포장 기법으로 주입 가스의 각 구성 요소의 비율은 고정되어 있지만 저장 중에 더 이상의 제어가 수행되지 않음

○ 산소와 이산화탄소는 MAP 제품에 주입되는 주된 가스이기 때문에 가스 지시계를 사용하면 저장 중 지속적으로 가스의 조성을 모니터링 할 수 있다. 산소는 호기성 미생물의 생육, 과일 및 야채의 효소적 갈변, 비타민 C, 지질 및 다양한 향기 성분의 산화 등에 영향을 주기 때문에 대부분의 식품에서 부패를 일으키는 주요 요인이며 이러한 이유로 다양한 유형의 가스 지시계 중에서 산소 지시계가 식품 포장에 가장 많이 이용되고 있음

● 어류제품용 가스 지시계는 우리나라의 오류 발효 식품의 소비를 촉진시키고 품질에 대한 정보를 쉽게 접할 수 있게 제공함으로써 소비자들의 신뢰를 높이기 위하여 개발

된 지시계임

○ 대표적으로 개발되어 실용화된 어류제품용 가스 지시계는 홍어가 발효되면서 생성되는 암모니아 검출에 기반을 두고 있음

○ Bromothymol blue-Phenol red 혼합 염료를 흡수시킨 패드를 PET substrate에 부착하고 hydrophobic gas permeable membrane을 코팅하여 홍어의 발효 과정에서 생성되는 암모니아의 양을 정량적으로 검출하는 가역적 가스 지시계로 재사용이 가능하여 경제적임

○ 혼합 염료의 색 변화는 용기 내부의 암모니아의 영과 높은 상관성이 있으며 온도 의존적으로 색이 변화기 때문에 홍어 제품 이외에도 다양한 어류 제품에 이용이 가능함

● 암모니아 의존성 NAD⁺ 합성 효소 기반 가스 지시계는 암모니아 의존성 효소가 NAD⁺를 합성하기 위해 필요한 질소계 화합물을 얻기 위해 특이적으로 암모니아만을 이용하는 것을 원리로 하는 가스 지시계임.

○ 질소 함유 유기물은 각종 세균으로 인한 부패에 취약하고 유통 기간이 지나 부패된 것을 섭취하는 경우 질병의 원인이 되므로 그 변질을 확인하여 안전한 섭취를 위한 정보를 제공하는 방법이 필요함

○ 암모니아 의존성 NAD⁺ 합성 효소 기반 지시계는 기존에 개발된 신선도 측정을 위한 화학적 반응의 개념을 넘어서서 생물학적 생화학 반응을 이용하여 높은 민감도로 적은 양의 암모니아를 선택적으로 감지할 수 있음

○ Alcohol dehydrogenase를 이용하여 couple reaction을 통하여 합성된 NAD⁺를 NADH로 전환시키는 산화-환원 반응은 비색적 소재(tetrazolium salt 계열의 산화-환원 indicator)의 도입으로 암모니아 검출 여부를 가시적으로 표현할 수 있으며 효소 반응을 통하여 미량의 암모니아 발생하여도 그 반응을 증폭시키는 효과를 얻을 수 있으며 이는 암모니아 발생원으로부터 지시계가 멀리 떨어져 있어도 충분히 색 변화를 일으킬 수 있음

● 신선도 지시계는 포장된 식품의 미생물학적 품질을 나타내는 대사 산물을 직접 감지하여 식품의 품질 변화를 실시간으로 나타낸다, 신선도와 관련되어서 감지도리 수

있는 물질은 포도당, 유기산(젖산, 초산 등), 에탄올, 휘발성 염기질소, 아민류, 이산화탄소, ATP 분해 산물, 유황화합물 등이 있음

○ 따라서 포장재가 통기성 또는 가스 투과성이 아닌 경우, 신선도 지시계는 일반적으로 식품 포장재 안에 배치해야 한다. 신선도 지시계를 성공적으로 개발하려면 품질 변화를 대변할 수 있는 대사 산물에 대한 지식을 갖추는 것이 중요하며 신선도 지시계는 이러한 화합물에 고감도 반응을 할 수 있어야 한다. 또한 신선도 지시계 시스템은 식품과 직접 접촉하거나 headspace와 접촉하므로 관련 법규를 준수해야 함

○ RipeSense는 배의 숙성 과정에서 방출되는 대사 산물인 aromas에 반응하여 배의 숙성도를 색 변화로 나타내는 세계 최초의 지능형 신선도 라벨이다. RipeSense의 초기 색은 빨간색으로 점차 주황색으로 바뀌고 마지막으로 노란색으로 바뀐다. 일단 지시계가 원하는 성숙한 색에 도달하면 과일을 냉장시켜 숙성 과정을 상당히 늦출 수 있다. 이 기술은 키위, 멜론, 망고, 아보카도 및 석류 등과 같은 다른 과일에도 적용되고 있음

○ Vanprob company에서 개발한 FOOD Fresh TM 신선도 지시계는 개봉한 식품을 일정 시간 내에 섭취하도록 설정할 수 있는 일종의 타이머로써, 개봉 후에 음식을 저장하는 문제에 대한 효율적인 해결책임

● 센서는 수용기와 변환기로 구성된 연속적인 출력 신호를 전송할 수 있는 장치이다. 수용기는 물리적 또는 화학적 정보를 에너지의 형태로 변환하는 반면, 변환기는 이 에너지를 유용한 분석 신호, 즉 전기적 신호로 변환시킨다. 센서는 생체 의학 및 환경 응용 분야에서 널리 사용되고 있으나 안전성 문제로 식품 포장에는 적용되지 않고 있다. 또한 높은 개발 비용과 제한된 수요는 센서의 광범위한 상업적 생산과 식품 포장 산업에서의 채택에 걸림돌이 되고 있음

● 가스 센서는 센서의 물리적 매개 변수를 변화시키면서 가스 분석물에 가역적이고 정량적으로 반응하는 장치로서 별도의 외부 장치를 이용하여 모니터링 됨

○ 인광성 염료(Phosphorescent reporter dye)와 비색 pH 지시약을 사용하는 광학적인 이산화탄소 센서는 이산화탄소에 대한 강력한 광학 반응을 보인다. 이러한 센서는 고기를 포장할 적용될 수 있도록 필름에 코팅되어 제작된다. 대부분의 가스 센서들은

분석물(예를 들어 산소)에 민감하며, 광학적인 산소 센서의 경우 금소 산화물 반도체 트랜지스터, 유기 전도성 고분자 및 압전결정체 등을 이용한 기존의 전기화학적 센서보다 뛰어남

○ 산소를 소모하지 않는 광학 산소 센서는 전자기 간섭을 받지 않고 높은 해상도를 가지며 원격 측정이 가능하며 위험 지역에서 이용되고 있으며 기체와 액체 상태에서도 측정이 가능함

○ 분자 형태의 산소에 의해 색이 변하는 인광성 염료를 이용하는 가역적인 광학 센서들이 MAP와 진공 포장에 적용한 고기 포장에 이용되고 있음

● 바이오 센서는 데이터 획득 및 처리 시스템에 연결된 생물학적 인식 요소(항체, 효소, 미생물 세포) 및 신호 전달 요소(광학 전류 측정, 음향 및 전기화학)로 구성되어 있으며 생물학적 인식 요소로부터의 신호는 전기 신호로 변환됨

○ 변환기는 전기 화학형(암페어, 전위차 또는 전도도/임피던스), 광학형, 압전형 또는 열량형이 이용된다. 이상적인 바이오 센서는 감도, 정밀도 및 정확성이 높아야 하며 경제적이고 크기가 작고 작동 및 해석이 용이해야 함

○ 바이오 센서는 식품 가공 산업, 환경 진단, 의료(임상 및 실험실 사용 모두), 보안 및 방위, 생명 공학 등과 같은 다양한 분야에 적용되고 있음

○ 바이오 센서는 식품 포장 산업에서 병원체 탐지 및 안전 시스템에 이용되며 특히 생선류 및 육류의 신선도 판정에 효과적으로 이용되고 있음

○ 바이오 센서는 생물학적 아민을 검출하기 위해 육류 포장에 이용될 수 있으며 또한 가금류의 보관 중 증가하는 디아민은 전류 측정용 과산화수소 전극과 결합된 reactor로 검출할 수 있음

● SIRA Technologies는 포장 육류에서 병원균 검출을 위하여 바코드 라벨 형태의 바이오센서인 Food Sentinel Systems을 개발하였다. 이 시스템은 특정 병원균의 항체가 바코드 시스템의 일부를 형성하는 막에 적용되어서 *Salmonella* spp., *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes* 같은 균에 노출되었을 때 막 위에 국부적인 dark bar를 형성하여 UPC(Universal Product Code)가 스캔되지 못하게 하는 원리임

- 형광 기반 산소 센서에서 특수 염료의 분자는 빛을 흡수하며 특정 파장에서 들뜬 상태가 되어 방사선을 방출한다. 이 들뜬 상태의 발광 염료의 quenching은 산소 분자와 충돌하는 동안 발생할 수 있음
- 이 에너지 전달 기작으로 인해 시간에 따라 발광 강도가 감소하고 이러한 원리로 개발되었다. 형광 기반 산소 센서는 고체 고분자 matrix에 형광성 또는 인광성 염료를 고정화시킨 후 광섬유와 같은 장치에 얇은 필름 형태로 부착되어 제작됨
- 포장재 내부의 산소 분자는 단순 확산에 의해 센서와 반응하고 산소 농도는 발광 파라미터의 변화 정도에 기초하여 측정된다. 이 과정은 가역적이며 광화학적 반응에서 염료나 산소의 소모가 없고 부산물도 발생하지 않음

4) 위해 미생물 지시계 개발

- ① 포도상 구균 감지 농식품포장 적용 지시계
- 위해 미생물에 의한 식품 오염을 정밀하고 신속하게 감지하여 농식품 안전성 및 유통 효율성 제고, 농식품 소비자 보건 증진 기여, 농식품 고부가가치화— 농식품 안전성 인증을 통한 수출 경쟁력 확보를 위하여 항체 기반 신선도 지시계를 개발하였음
- 식중독을 일으키는 주요 원인균인 포도상 구균의 SEB 독소에 대한 항원-항체 반응을 통하여 즉각적인 식품 오염 여부를 확인할 수 있는 식품 포장형 위해 미생물 항체 지시계의 개발을 위하여 식품 오염 경과시간에 따른 포도상 구균의 총균수와 식품 표면의 SEB 잔존량을 정량 분석하여 연관 관계를 규명하였음
- 그 결과 육류에서 경과 시간에 따른 총균수와 SEB 잔존량의 증가를 확인하였고 그 결과를 바탕으로 항체형 지시계의 농식품 포장 적용 위해 미생물 적용성을 입증하고 적용 범위를 제시하였음
- 황색포도상구균은 세계적으로 널리 알려진 식중독균 중 하나이며 사람과 동물에게 화농성 질환 및 위장관계 질환을 일으키는 대표적인 원인균이다. 이 균은 일반적으로 환경에 저항성이 강하며 건강한 성인의 비강, 피부, 구강 등에서도 존재하며 자연계에서도 널리 분포되어 있어 동물이 상처 부위를 통한 전염이나 식품을 취급하는 사람을 통해 식품을 오염시킬 기회가 있음
- 특히 식품에 오염된 황색포도상 구균은 내열성의 장독소를 생성하여 구토, 설사, 위경련 등의 증상을 동반하는 독소형 식중독을 일으킨다, 한국식품의약품안전청의 발표

에 의하면 *S. aureus*에 의한 연간 식중독 발생률은 노로 바이러스, 살모넬라, 병원성 대장균과 더불어 높은 수치를 나타내며 매년 완만한 증가 양상을 보이고 있음

○ 이러한 황색포도상구균 식중독 원인 식품은 어패류, 가공식품, 야채류, 곡류 등으로 다양하게 보고되고 있으며 특히 육제품과 우유, 치즈, 크림 등의 유제품에서의 황색포도상구균 식중독 발생 보고도 꾸준히 이루어지고 있음

○ 식중독을 일으키는 포도상 구균을 감지하는 식품 포장 위해 미생물 항체 지시계에 적용하기 위한 포도상 구균의 항원으로는 *Staphylococcal enterotoxin B*(SEB)를 선정하여 실험에 대한 정확성을 높여 주었으며 식품 오염시 신속하고 정확한 오염 감지를 위하여 식품 포장지 상에서 오염 여부를 판단할 수 있는 식품 포장 적용형 위해 미생물 항체 지시계에 대한 연구가 진행되었음.

○ 위 연구 수행을 통하여 위해 미생물에 의한 식품 오염시 항체 지시계를 통한 바코드 및 QR 코드의 변화로 구매자와 소비자간 오염을 인식할 수 있는 적용성 검증이 이루어졌다. *S. aureus*의 총균수는 식품 오염 경과 시간에 따라 증가하지만 SEB 분비량은 각 식품군에 따라 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었음

○ 이를 통해 식품 포장형 위해 미생물 항체 지시계의 적용 대상으로 부적합한 식품군의 특성과 적합한 식품군을 선별하였다. 식품 오염 경과 시간에 따른 SEB 분비량의 변화를 측정함으로써 위해 미생물 항체 지시계 적용 시 최소 검출 조건의 범위를 확립 하였음

② 독소 물질(BPT) 압타머 기반 센서시스템 개발

○ Toxicants 혹은 pollutants와 같은 독성 화학물질의 고 효율 검출을 위해 저분자 물질에 높은 특이도와 친화도를 가진 reagents의 개발이 중요하다. 이 reagents로 개발된 것이 압타머이고 압타머는 티켓 물질을 인식할 수 있는 single-stranded oligonucleotide임

○ 여기서 환경 호르몬인 Bisphenol A에 대한 압타머가 개발되었는데 선택되어진 압타머는 비스페놀 A에만 특이적으로 붙고 비스페놀 A와 2개의 메틸 그룹 차이가 있는 4,4-비스페놀 혹은 1개의 메틸 그룹 차이가 있는 비스페놀 B에는 결합하지 않음

○ 이 압타머를 이용하여 sol-gel based biochip 개발과 물에 존재하는 비스페놀 A를 검출하였으며 이 새로운 BPA 압타머-based detection 방법은 여러 분야에 다양하게

적용할 수 있음

○ 항체와 비교하여 압타머는 저분자 물질을 위한 더 나은 capturing agents이다. 그 이유는 압타머의 작은 사이즈 유사한 구조의 작용기를 더 정확하게 구별할 수 있다. 또한 저분자 물질을 표적으로 하는 압타머는 in vitro 상에서 선택되어질 수 있음

○ 비스페놀 A는 잠재적으로 동물이나 인간에게 위험한 작은 carcinogenic 분자이다. 비스페놀 A는 에스트로겐 호르몬의 작용을 모방하고 에스트로겐과 에스트로겐 수용체의 결합 과정을 방해하는 내분비 교란 화합물로서 정의된다.

환경과 인간 건강에 대한 비스페놀 A의 위협 때문에 BPA의 감시와 발견에 대한 필요가 증가하고 있음

○ 높은 친화력을 갖는 압타머를 이용함으로써 우리는 BPA를 검출하기 위한 sol-gel-biochip assay를 개발하였고 water sample안의 BPA 수준을 측정하였다. 그러므로 이 어댑터에 기초한 검출 방법은 저분자 물질 검출에 넓은 적용 범위를 갖는다. 이러한 혁신적인 기술은 의학 진단이나 환경오염 방지 기술 그리고 식품 안전과 같은 넓은 범위에 광범위한 적용을 위한 잠재적인 적합성을 가짐

○ 이 연구를 통하여 nM affinity level을 갖는 BPA를 표적으로 하는 압타머를 개발하였으며 발견된 압타머 중의 하나는 BPA와 높은 친화력을 갖는다. 그러나 BPB나 4,4-Bisphenol 또는 6F BPA는 친화력을 갖지 않는다. 높은 친화력을 갖는 압타머를 이용함으로써 우리는 BPA를 검출하기 위한 sol-gel biochip assay를 개발하였고 water sample 안의 BPA level을 측정하였음

○ 이것은 BPA 검출을 위한 압타머 기반 biochip assay의 성공적인 첫 번째 실험 결과이며 실용화이다. 이러한 혁신적인 기술은 의학 진단이나 환경오염 방지 그리고 식품 안전과 같은 넓은 범위에 적용하기 위한 잠재적인 적합성을 가짐

5. 이번 연구 결과의 우수성

1) 잉크 방식의 적용을 통한 우수한 정밀성 확보

- 기존에 연구되고 또는 이미 시제품으로 제작되고 지시계는 라벨형이 대부분이며 이것은 내부의 식품 성분과 직접적으로 반응하지 않고 지시계의 색 변화 정도를 열역학적으로 식품 내부위 품질 지표와 상호 연결하는 방법임
- 이러한 방법은 기본적인 내용물의 저장 중 일어나는 품질 변화를 정확하고 세밀하게 포착하여 지시계의 색 변화로 이끌어내는데 원천적인 한계를 가지고 있음
- 식품은 온도와 습도 그리고 다양한 식품 성분은 물론이고 수송이나 저장 중 가해지는 외부의 물리적 충격에 매우 예민하게 반응하여 품질 변화를 유발하는데 이러한 변화를 열역학적 그리고 물리적인 방법을 통하여 지시계에 사용되는 시약의 특성과 맞추는 것은 매우 어려움을 가지게 함
- 이러한 어려움은 결국 포장 내부의 식품 내용물의 변화를 제대로 읽어내지 못하여 품질 변화와 지시계 색 변화와의 상관관계를 제대로 연결하지 못하는 결과를 가져와서 지시계의 신뢰도에 항상 많은 문제점을 주고 있음
- 지시계의 이러한 낮은 정확성은 지시계의 원래의 사용 목적을 희석시키는 매우 중요한 문제로 이러한 근본적인 문제의 해결이 반드시 필요하였음

- 이번 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 직접적으로 내용물과 접촉할 수 있는 잉크 소재를 사용하여 지시계의 부정확성 문제를 해결하였음
- 잉크와 식품이 직접 접촉하여 지시계를 만드는 것이 효과적임에도 불구하고 이 방법을 사용하지 못한 가장 큰 이유는 포장재 가공 과정에서 생기는 잉크의 가공 적성 문제와 잉크와 식품 성분 간의 상호 반응으로 인한 안전성 문제에 있음
- 그러나 이번 연구를 통하여 이러한 문제를 해결하였으며 우선 가공 적성 부분에 대한 문제점을 다음과 같이 해결하였음
- 인디케이팅 잉크 제조를 위해서 식품 포장재로 사용되는 12 μ m PET film 소재에 부착성, 내구성을 충족시켜 인쇄 적합성을 갖는 열경화형 잉크와 UV경화형 잉크를 개발하여 그 효용성을 확인하였음
- 열경화형 잉크는 카르복실기(-COOH)를 갖는 Polyacrylate resin 을 자체 합성하여 이를 바인더로 잉크 배합설계에 활용함으로써 잉크적합성을 갖도록 하였고, UV(자외

선) 경화형 잉크는 UV경화형 올리고머 및 모노머로 구성하여 잉크 적합성을 갖도록 하였음.

○ 잉크내 감온, 감광소재의 인디케이팅 물질을 적용함에 있어서 분산안정성을 확보하기 위하여 열경화형 인디케이팅 잉크에서는 폴리 아크릴계 분산제를, UV 경화형 인디케이팅 잉크에서는 카르복실계의 분산제를 선택 사용함으로써 최적의 잉크 조성을 설계할 수 있었음

○ 개발된 인디케이팅 잉크는 열경화형의 경우 Gravure 인쇄라인에, UV경화형의 경우 Microgravure 방식의 인쇄 공정라인에 적용 가능하며 인쇄 도수는 3도로 일반적인 그라비아 인쇄잉크인 Polyurethane계열의 잉크 백색, 먹색과 개발된 인디케이팅 잉크 (BTBTBA, CR/TOA)로 구성되며 PET 12 μ m로 인쇄된 시제품을 30 μ m LLDPE film과 합지함

○ 레이저 가공은 내면 층에 레이저를 통해 표시물질이 인쇄된 부분까지 비천공 가공을 진행하며 분자 필름은 기본적으로 수분 및 가스 투과도를 어느 정도 갖고 있어, 얇은 두께에서는 더 많은 가스 및 수분이 투과 가능함

○ 이를 활용하여 레이저 가공을 통한 투과도 조절 기술 개발하였으며 다층 필름의 재질, 두께별 레이저 비천공 가공 깊이(내면 인쇄 층까지) 조절 기술 개발하였으며, 레이저 가공 시 레이저 펄스(pulse)를 조절하여 필름의 재질, 두께별 홀 크기, 깊이 조절 기술 개발함

2) 잉크의 안전성 확보

- 지시계에 사용하는 물질은 외부 환경 변화에 따라 색이 명확하게 변해야 하며 또한 가공 시에도 가지고 있는 기본적인 특징이 유지되어야 하는 것은 물론이고 안전해야 함
- 그러나 이러한 명확한 화학적 특징을 가지는 물질이 화학적으로 안전하기는 어려운 문제로서 이러한 한계로 인하여 식품과 직접 접촉하지 않고 외부에 포장재에 따로 라벨로 사용하는 이유가 되었음
- 이번 연구에서는 이러한 문제점을 해결하는 진일보한 결과를 가져왔음
- 개발된 물질은 두 가지로 BTB-(Bromothymol blue)/TBA+(Tetrabutyl ammonium chloride) ion pair와 CR-(Cresol red)/TOA+(Tetraoctyl ammonium) ion pair가 있음
- 인디케이터 안전성 검토는 개발된 pH 및 CO₂ 인디케이터 시제품의 식품포장재 적용을 위한 안전성 평가를 진행하였음
- 식품의약품안전처의 「기구 및 용기포장의 기준 및 규격」에 고시된 규격 중 ① 톨루엔 시험법과 ② 총 용출량 시험을 검토하였음
- 시험 결과를 보면 ① 톨루엔 시험법을 사용한 결과 BTB/TBA, CA/TOA에서 모두 톨루엔이 검출되지 않았음 → 인쇄 후 건조 및 최종 가공 공정에서 충분히 휘발되어 잔류하지 않은 것으로 판단됨
- 시험 결과를 보면 ② 총 용출량을 보면 BTB/TBA, CA/TOA 두 종류의 인디케이터 모두 네 가지 모사용매에서 기준치 이하로 검출됨 → 규정에 적합함을 확인함
- 지시계에 사용된 유기 용매의 용출량에 대한 안전성 확보는 지시계를 식품 포장에 사용하는데 매우 중요한 문제이며 특히 소비자의 안전성에 대한 높은 민감성을 감안하여 매우 중요한 문제로 이번 연구 결과를 통하여 지시계에 사용되는 유기 용제의 미검출은 지시계의 다양한 식품에의 폭 넓은 사용에 매우 중요한 역할을 할 수 있음
- 특히 식품과 직접 접촉을 통하여 지시계의 정확성을 높이기 위해서는 사용 유기 용매의 비용출성이 반드시 중요한 선결 요인이며 이러한 문제가 이번 지시계 개발을 통하여 해소되었음
- 지시계에 사용되는 유기 용매가 용출되면 가장 큰 영향을 주는 식품 종류는 고지방 식품인데 이러한 유기 용매의 비용출성으로 인하여 고지방 식품을 포함한 다양한 식품

에 지시계를 사용할 수 있어서 효과적인 사용 범위가 매우 넓어지는 장점을 가짐

3) 지시계 색 변화의 다단계성 및 명확성

- 지시계가 자신의 역할을 제대로 하기 위해서는 색 변화가 명확하고 뚜렷하게 일어나는 것이 가장 필요한 특성임
- 그러나 기존에 개발되거나 개발 중인 지시계의 경우 색 변화보다는 투명도의 정도에 따라 내용물의 품질 변화를 소비자에게 알려주는 방식이며 또한 색 변화를 유도한다고 하여도 색 변화가 2가지 색에 국한되어 있거나 색 변화의 경계가 명확하지 않아서 현장에서 완벽하게 사용하는 데는 다소 어려움이 있었음
- 그러나 이번 연구에서 개발한 김치 지시계의 경우 젖산발효과정으로 인해 젖산, 아세트산, 구연산 등의 유기산과 CO₂가 발생하므로, pH 또는 CO₂ 인디케이터의 적용이 가능함.
- 일반적으로 김치 적숙기의 최적 pH는 4.2, 발효 후기의 pH는 3.6정도이며 김치의 종류, 저장조건의 영향을 받으며 김치의 경우 부패구간이 설정되어있는 다른 식품과는 다르게 발표 정도에 따라 소비자의 기호에 초점을 맞춰 인디케이터를 설계하여 소비자 기호에 맞게 김치 숙성 정도를 선택할 수 있어야함.
- 따라서 신선한 맛(발효 초기), 알맞은 맛(적숙기), 익은 맛(과숙기) 세 단계에 대한 표기가 가능한 지시계를 개발하였으며 이러한 3 단계의 색 변화 및 그림에서 보듯이 명확한 색 변화는 지시계의 높은 정확성과 실용성을 보여주었음



- 소고기 지시계의 경우도 소고기의 품질 변화 정도를 3 단계로 나누어 평가하여 그

실용성을 높여 주었음

○ 육류는 미생물이 증식하면서 단백질을 분해하여 아미노산과 암모니아가 생성됨. 또한 아미노산의 탈카르복시화에 의해 CO₂, H₂S, 휘발성 아민류(TVBN)가 생성되며, pH가 상승하게 됨

○ TVBN은 단백질 식품의 부패과정에서 발생하는 미생물의 대사활동에 의해 생성되는 TMA (trimethylamine), 냉동 저장중의 자가 분해효소에 의해 생성되는 DMA (dimethylamine), 암모니아, 휘발성 염기질소를 의미함

○ 따라서 육류의 표면 pH, TVBN, CO₂, 미생물 총 균수는 육류의 신선도를 측정할 수 있는 기준 지표물질이 될 수 있음

○ 식품의약품안전처 축산물의 가공기준 및 성분규격(2016)에서는 pH 6.2-6.3일 때 부패초기로 의심으로 규정하고 있으며, 휘발성염기질소(TVBN)는 시료 100g 중 20mg 이하이면 신선한 것으로 규정하고 있음.

○ 선행 실험 결과, 위의 기준에 따른 소고기의 초기 부패 판정시 포장 내 발생한 이산화탄소의 농도는 8%로 확인되며 따라서 초기 부패시 발생한 지표물질의 농도를 기준으로 색변화를 통해 부패 유무를 확인할 수 있는 지시계를 개발하였음



○ 위의 그림에서 보는 것처럼 소고기의 신선 정도를 명확한 색 변화를 통하여 보여줌으로써 최상급 제품과 중급 제품 그리고 부패가 진행된 제품을 구분하여 판매하도록 할 수 있음

○ 또한 구입한 소비자도 가정에서 육류를 보관하면서 소비시기를 조절할 수 있어서 최적 조건의 소비를 소비자가 직접 결정하는 데 도움을 줄 수 있는 우수한 결과임

6. 지능형 농식품 포장을 위한 시간-온도 이력 지시계 개발 및 적용 분야

1) 식빵 및 과자류

○ 제과 제빵의 품질 지표는 크게 조직감과 산화를 포함한 부패 가능성에 기초하며 이런 현상은 기본적으로 제과 제빵 제품 포장의 외부 환경과의 수분 조절과 민감하게 관련되어 있음

○ 수분 조절 여부는 제과 제빵 제품의 호화 및 노화에 많은 영향을 가지며 수분 조절 여부에 따라 조직감과 저장 기간 유지가 결정됨

○ 따라서 수분 감지 지시계 개발은 제과 및 제빵 제품의 품질 유지 조건을 만족시키기 위해서 매우 중요하며 필요한 이유는 다음과 같다.

○ 제과 제빵 제품의 주요 원료인 전분은 대표적인 식물의 저장 탄수화물 (reserve carbohydrate)이며 수많은 포도당으로 이루어진 homopolysaccharide임

○ 전분은 입자의 형태로 존재하며 전분 입자 상호간에 많은 수소 결합을 통하여 강하게 결합되어 있다. 전분을 구성하고 있는 포도당 한 분자는 다른 포도당 한 분자와 수소 결합을 형성하는데 크게 2 가지 방향으로 수소 결합을 형성하고 있다.

○ 하나는 포도당과 1 번 탄소와 옆에 위치한 포도당 4번 탄소가 수소 결합을 형성하는 1,4 결합 방식이다. 또 다른 결합 방식은 포도당과 1번 탄소가 아래에 위치하고 있는 포도당 6번 탄소와 수소 결합을 형성하는 1,6 결합 방식임

○ 1,4 방식의 결합은 포도당과 포도당이 좌우로 병렬로 연결시키며 1,6 결합 방식의 결합은 포도당과 포도당이 상하로 수직으로 연결시키는 구조를 형성하게 된다. 일반적으로 전분 입자에 있어서 기본이 되는 결합은 1,4 결합 방식이며 전분의 저장 기간이 늘어날 수록 기존에 존재하고 있던 1,4 결합은 더욱 강해지는 반면에 1,6 결합은 점점 약해져서 결합이 와해되는 경우가 많이 발생함

○ 전분에 물과 함께 열을 가하면 물이 전분 입자사이로 침투하면서 전분 입자의 결정성 구조가 없어지는 것을 호화(gelatinization)라고 함

○ 전분을 물과 더불어 가열하면 처음에는 입자의 형태, 크기 등이 변화하지 않지만, 계속 가열하면 입자가 급속하게 물을 흡수하면서 팽윤 즉 팽창 또는 부풀어 오름을 시작하는데 이 온도를 호화 시작 온도라고 함

○ 팽윤이 시작되면서 전분의 결정성 구조가 와해되면서 부피가 늘어난다. 또한 빛이

다르게 굴절되는 복굴절성(birefringence)이 사라지면서 빛 투과율이 증가하는데 이것은 전분 입자가 가지고 있는 결정성이 파괴되는 것을 의미함

○ 호화 과정을 거치면서 전분은 용해도가 증가하며 점도가 높아지며 이로 인하여 맛과 소화율이 높아지는 특성을 보여주는데 전분 입자의 호화에 영향을 주는 요인들은 수분, 전분의 종류, 온도, pH 그리고 염류 등이 있는데 그 중에서 가장 큰 요인은 수분과 온도라고 할 수 있으며 일반적으로 수분이 많을수록 그리고 온도가 높을수록 호화 속도는 빨라짐

○ 전분의 수분 함량이 많을수록 호화는 잘 일어나는데 수분 함량이 많다는 것은 전분 입자 사이의 결합 부위 사이에 이미 수분 입자가 많이 침투해 있다는 것을 의미하고 전분 구성 성분인 포도당 사이의 결합력이 많이 와해되어 있다는 것을 의미함

○ 또한 수분이 가지고 있는 이동성은 전분 입자 사이를 더욱 벌어지게 만들 수 있으며 결국 이것은 외부 수분의 전분 입자 사이로의 접근과 침투를 보다 용이하게 할 수 있음

○ 이러한 수분의 접근 및 침투 용이성이 호화를 보다 쉽게 만들 수 있으며 반대로 건조 등의 현상으로 전분의 수분 함량이 너무 적으면 이것은 전분 구성 성분 포도당 사이의 결합이 촘촘해서 결합력이 강해서 입자 사이로 수분의 침투가 어렵게 되어 호화가 어려워지는 것임

○ 또한 적은 수분 함량은 전분 입자의 운동성을 감소시켜 전분 입자 사이를 벌어지게 하는데도 어려움을 주어 이 역시 호화를 어렵게 하는 요인이 될 수 있음

○ 자유수 함량의 증가는 여러 화학적 그리고 미생물학적 반응을 증가시켜 식품의 저장 기간을 감소시키는데 식품 성분들 상호간의 화학적 반응은 긍정적인 결과를 초래하기도 하지만 저장적인 면에서는 부정적인 경우가 많음

○ 이러한 화학적 반응은 주로 효소라는 매개체를 이용해서 식품 성분 상호간의 접촉을 유도하고 결과적으로 여러 화학 반응에 이르는 것임

○ 효소라는 매개체가 떨어져 있던 식품 성분들을 만나게 해주는 이동의 역할을 수행한다는 점에서 수분 특히 자유수도 자체적으로 가지고 있는 이동성의 성질과 전기 음성도의 차이가 큰 성질을 이용해서 다양한 식품 성분들을 만나게 해주는 역할 즉 화학 반응을 촉진할 수 있음

○ 이러한 역할은 주로 식품의 저장 기간을 단축하는 역할을 한다. 즉 수분 활성도의

증가는 저장 기간의 변화에 화학적으로 많은 영향을 주게 되는 것임

○ 가열과 같은 인공적인 건조가 아니더라도 식품은 저장 중에 자연스럽게 외부 환경과의 교류로 인하여 수분을 흡수하기도 하고 수분을 방출하기도 함

○ 이러한 수분의 양 즉 자유수의 변화는 식품의 저장 중 품질에 많은 영향을 줄 수 있는데 예를 들어 스낵 과자의 경우는 장마철에 수분을 흡수하면 특유의 조직 감을 상실하게 돼서 저장 기간에 부정적인 영향을 줌

○ 또한 반대로 쌀의 경우도 저장 중에 수분의 재흡수나 건조 과정을 거치면 쌀의 외형적인 파괴를 유발하여 밥맛을 떨어뜨리는 경우가 발생할 수 있음

○ 미생물의 번식 및 이로 인한 식품의 부패 그리고 저장 기간의 단축은 고전적인 의미에서 식품의 저장 기간을 단축시키기 대표적인 방법임

○ 식품에 존재하는 대부분의 미생물은 생육과 번식을 위해서 매우 높은 수준의 수분활성도 즉 자유수 값을 요구함

○ 일반적으로 요구되는 수분활성은 보통세균 0.91, 보통효모 0.88, 보통곰팡이 0.80, 내건성곰팡이 0.65 정도이며 따라서 수분활성도가 충분히 높을 경우에는 미생물의 생육이나 번식이 매우 활발하게 일어나서 식품의 저장 기간을 단축시키게 되는 것임

○ 노화 현상은 이론적으로 호화된 전분의 현탁액에서 전분이 자연 발생적으로 침전하여 불용성의 덩어리를 형성하면서 용해도가 떨어지는 과정을 말하는데 이 과정은 일종의 수분 증발 현상이라고 간단하게 설명할 수도 있는데 즉 과채류의 저장 중 발생하는 수분 증발 현상인 증산 작용처럼 호화된 전분의 저장 품질에 큰 영향을 주는 현상임

○ 호화 현상에서 언급한 것처럼 쌀을 예로 들면 쌀에 물을 넣고 가열하면 밥이 되는 현상을 호화라고 하였는데 노화는 호화된 쌀 즉 밥이 시간이 지나면서 수분이 제거되고 딱딱해지는 현상을 말함

○ 바로 만들어진 빵도 시간이 지나면 온도가 내려가면서 수분이 제거되면서 빵의 부드러움이 많이 감소하는 현상을 볼 수 있는데 이것도 노화의 한 예라고 할 수 있음

○ 이러한 노화는 호화된 전분 제품의 품질을 (조직감과 소화 능력) 저하시키는 요인으로 대부분 작용하고 있어서 노화를 억제하고 최소화하기 위한 많은 연구가 진행되고

있는데 기본적으로 전분 입자 사이에서 노화 현상이 일어나는 과정을 살펴보면 다음과 같이 설명할 수 있음

○ 가열 과정을 거치면서 운동성이 증가한 수분은 전분 입자 사이에 공간을 만들면서 침투한 수분은 전분의 온도가 내려가면서 운동성이 줄어들게 되는데 온도가 내려가면서 줄어든 수분의 운동성으로 인하여 전분 입자들이 다시 모이게 되면서 전분 입자 사이의 거리가 다시 줄어들음

○ 촘촘하게 거리를 좁힌 전분 입자들은 위아래로 서로 누르면서 압력을 주어서 수분을 전분 입자 밖으로 이동시키는데 이것이 바로 노화의 기작이며 이런 전분 입자들의 움직임 그리고 수분의 이동 현상 등이 전분의 노화에 영향을 미치는 현상이며 이런 현상을 최소화하는 것이 바로 노화 현상을 억제하고 최소화하는 방법이 되는 것임

○ 전분 입자의 저장 중 자연 발생적으로 발생하는 노화 현상은 전분의 소화 효율성과 조직감과 같은 품질을 떨어뜨리는 요인으로 작용할 수 있으며 이런 노화를 최대한 억제하는 방법은 전분의 효용 가능성을 높인다는 면에서 매우 중요하다고 할 수 있음

○ 이처럼 중요한 수분을 인지하여 소비자와 유통업자 및 판매업자에 알려주는 것은 매우 중요한데 건습 지시약인 염화코발트를 지시약으로 이용하여 개발될 수 있으며 염화코발트는 수분과 만나면 붉게, 건조해지면 푸른색으로 변하는 성질이 있어서 이를 활용할 수 있음

2) 육가공 제품

○ 육가공 제품의 저장 중 부패는 지방의 산화에 의하여 일어나며 이를 지시계를 통하여 포장지에 표시할 경우에 소비자의 올바른 제품 선택권을 줄 수 있음

○ 지방의 산패는 지방산을 발생시키며 결국 최종적으로 산가를 높이며 따라서 산가 즉 산도를 측정할 수 있는 방법이 효과적인 육가공 제품의 신선도 측정 방법임

○ 산화에 의한 산패는 유리 지방산이나 지방질 식품들이 공기 중의 산소를 자연적으로 흡수함으로써 생기는데 우리가 생활하면서 공기 즉 산소와의 접촉을 피할 수 없으므로 다른 산화에 비하여 훨씬 발생 가능성이 높으며 그 과정 자체가 자연 발생적으로 발생하고 조절이 어렵기 때문에 매우 중요하다. 이런 산화에 의한 산패에는 자동산화, 광선 산화 그리고 가열 산화 등이 있음

■ 자동 산화 과정 (autoxidation 과정)

- 유지가 가열됨이 없이 자발적으로 산소를 흡수하여 발생하는 반응으로 비교적 낮은 온도에서도 발생이 가능하며 공기 중의 산소에 의해서 서서히 그러나 일단 시작되면 급격히 진행되는 반응임
- 즉 일정 기간의 산화 유도 기간이 존재하여 이 기간 중에는 산화가 진행되지 않으나 일단 유도 기간을 지나 산화가 진행되면 매우 급격하게 산화가 진행되는 특징을 가지고 있음
- 여기서 유도 기간이란 유지의 자동 산화 과정에서 산소의 흡수 속도가 매우 적은 특정한 기간을 말하는데 따라서 자동 산화를 억제하기 위하여 투입되는 항산화제나 저온 저장과 저장 조건 변경 등은 유도 기간의 길이를 늘려서 산화를 억제하는 방법이라고 할 수 있음
- 자동 산화의 과정은 다음과 같이 보통 3 단계로 이루어지는데 일단 과산화물(hydroperoxide)이 만들어지면 산화에 의한 산패가 완료된 것으로 간주되며 과산화물 생성 이후에는 항산화제를 투입해도 큰 산화 지연 효과를 기대하기 어렵다.
- 1단계는 금속이온이나 불순물 또는 가열 등의 이유로 지방이 라디칼(radical)을 형성하는 과정이며 형성된 라디칼은 공기 중의 산소와 결합하여 퍼옥시 라디칼(peroxi radical)을 형성하는데 1단계에서 형성된 퍼옥시 라디칼(peroxi radical)은 또 다른 지방산과 반응하면서 proton을 얻어 과산화물(hydroperoxide)을 형성하는 연쇄 반응을 시작하게 됨
- 즉 유리 지방산은 퍼옥시 라디칼(peroxi radical)과 반응하면서 proton을 잃어버리고 또 다른 알릴 라디칼(allyl radical)을 형성하게 되며 형성된 알릴 라디칼(allyl radical)은 공기 중의 산소와 다시 반응하면서 퍼옥시 라디칼(peroxi radical)을 형성하면서 위 과정을 반복하게 됨
- 이러한 연쇄 반응의 특징 때문에 지방의 산패는 일단 일어나면 매우 빠른 속도로 진행되며 이를 억제하거나 속도를 줄이기가 매우 어려운 것이다. 연쇄 반응을 통해서 산화 과정을 거치면서 지방은 많은 라디칼(radical)을 만들어내는데 숫자가 늘어난 라디칼은 서로 만나면서 라디칼(radical)과 라디칼(radical)이 만나면서 종결 과정을 거침
- 앞에서 언급한 대로 자동 산화 과정은 유지가 가열됨이 없이도 산소만 존재하면 지방의 산패가 일어나는 반응이고 우리가 생활하는 과정에서 산소 없이 살아갈 수 없고

또한 식품의 산소와의 접촉을 완벽하게 차단할 수 없다는 면에서 식품 저장 중에 항상 자연스럽게 발생할 수 있는 중요한 반응이라고 할 수 있으며 실제로 지방 함량이 높은 제품의 보관 방법 중에 항상 제품 포장을 밀폐하는 문구가 있는데 이것은 바로 자동 산화를 최소화하기 위한 기본적인 조치임

■ 광선 산화 과정 (photosensitized oxidation)

- 광선 조사로 인하여 즉 햇빛에 노출됨으로 인하여 시작되고 산소에 의하여 반응이 촉진되는 식품 산화 과정을 광선 산화 과정이라고 함
- 기본적으로는 산소를 불안정하게 만들어 산패가 일어나게 하는 과정인데 자동 산화 과정에 비하여 광선 산화 과정은 억제에 상대적으로 용이하며 광선 산화 과정을 억제하기 위해서는 자외선 차단이 가능한 포장재에 제품을 담아 두거나 그늘진 곳에 저장하는 것이 좋은 방법이라고 할 수 있음
- 자외선 차단이 가능한 포장재로는 금속 용기나 컬러 필름으로 증착한 플라스틱 필름 또는 참기름 포장에 사용되는 검은색으로 증착한 유리 용기 등을 사용할 수 있음
- 또한 자외선 차단성이 높은 투명 PEN 용기도 자외선을 제품 저장 기간 동안 충분히 보호할 수 있을 것이다. 실제로 지방 함량이 높은 제품의 보관 방법 중에 그늘진 곳에 보관하라는 문구가 있는데 이것은 바로 광선 산화를 최소화하기 위함이다.

■ 가열 산화 과정

- 지방은 높은 온도에 노출 시에 지방 구조의 파괴 등으로 산패 과정을 거치게 되는데 높은 온도에 반복적으로 노출되는 것은 산화 현상을 촉진시킬 수 있으며 산소와의 접촉을 통해서 이취 발생 등의 과정을 거치게 됨
- 특히 가열 산화 과정은 섭씨 140 도에서 200 도 사이에서 가열할 때 지방이 산화되는 과정을 말하며 가열 후 산소와의 접촉을 통하여 산화 과정이 진행된다. 가열 산화 과정에서 지방에서 유리 발생하는 물질들도 자동 산화 과정처럼 이취를 발생시키고 색변화를 유발하게 됨
- 가열 산화 과정을 억제하는 방법은 지방 식품을 서늘한 곳에 보관하는 것과 한번 가열하여 사용한 기름은 바로 사용하지 않는다면 밀폐용기에 보관하여 서늘한 곳에 보관하거나 신속하게 폐기 처리하는 것이 가장 좋은 방법이다. 실제로 지방 함량이 높

은 제품의 보관 방법 중에 서늘한 곳에 보관하라는 문구가 있는데 이것은 바로 가열 산화를 최소화하기 위함

○ 이처럼 다양한 산패 과정을 거치는 육가공 제품은 앞서서 언급한 대로 저장 중 높아지는 산도 즉 산가를 측정하여 그 색 변화를 통하여 제품의 신선도 정도를 표시할 수 있음

○ 이것은 이번 실험에서 김치의 숙성 정도를 측정하는데 사용된 pH 인디케이터가 육가공 제품의; 신선도 측정에도 효과적으로 사용할 수 있다는 점을 보여주고 있음

3) 발효 식품

○ 김치 포장에 적용할 뿐 만 아니라 우리나라 고유의 발효 어류 제품에 적용하여 한국 전통 식품의 소비를 촉진시키고 신선도, 품질에 대한 정보를 쉽게 접할 수 있게 제공함으로써 소비자들의 신뢰를 높여줌

○ 어류 산업에 있어서 실시간으로 신속하게 어패류의 신선도를 측정하는 방법이 큰 관심사로 떠오르고 있는데 냄새는 어류의 신선도를 판단하는데 가장 중요한 품질 요소 중 하나임

○ 특히 대표적인 발효 어류인 홍어의 경우 가스 지시계 제조를 통하여 홍어의 저장 기간에 따른 암모니아의 발생량 및 pH 측정하고 어류에 반응하는 지시계의 반응성을 측정한 뒤 이를 바탕으로 가스 지시계의 적합한 시료의 무게와 용기 소재를 설정하여 사용할 수 있음

○ 기체 지시계로 적합한 물질로서는 pH 염색약인 Bromothymolblue- Phenolred mixture를 사용할 수 있으며 암모니아의 발생량에 맞춰서 순차적인 색 변화를 보여줄 수 있음

○ 기존의 식품 포장 지시계가 주로 외국 식품에만 적용되어 왔으나 이러한 연구를 통하여 우리나라 전통 발효 어류 제품에 대한 최신 과학 기술인 가스 지시계를 적용함으로써 한국 소비자들의 초점에 맞추어 발효 단계, 신선도의 단계를 제공할 수 있음

○ 이러한 지시계의 개발은 소비자들이 발효 식품을 구매함에 있어서 육안으로 쉽게 발효 단계를 확인하고 구입할 수 있도록 하여 주기 때문에 소비자 개개인의 기호에 맞는 발효 정도를 선택하여 구입할 수 있다. 이로 인해 제품에 대한 신뢰성을 부여하고 한국 전통 발효 식품의 소비를 촉진시키는 것에 기여할 수 있음

4) 어묵류 제품

○ 어묵류를 비롯한 가공 식품은 급성위장염증상을 일으키는 세균에 의한 식중독 증상을 유발할 수 있으며 식품 안에서 증식할 때 독소를 생성하여 식중독을 야기하는 독소형 식중독 세균인 황색포도당구균 그리고 보툴리누스(botulinus)균과 생균의 형태로 섭취되어 그 증식이 식중독을 야기하는 감염형 식중독세균인 비브리오, Salmonella, 그리고 설사 거인성대장균 등에 의한 오염을 유발할 수 있음

○ 어묵류에서 장관출혈성 대장균 O157 : H7은 독소의 생산을 통하여 용혈성 요독증 증후군(HUS) 등 특히 중태에 가까운 증상을 야기하는데 식중독세균은 welchii균, 코레라우스, vibrio, Campylobacter 등이 알려져 있음

○ 따라서 위해 미생물에 의한 식품 오염을 정밀하고 신속하게 감지하여 농식품 안전성 및 유통 효율성 제고, 농식품 소비자 보건 증진 기여, 농식품 고부가가치화— 농식품 안전성 인증을 통한 수출 경쟁력 확보를 위하여 항체 기반 신선도 지시계를 개발하는 것이 매우 중요함

○ 식중독을 일으키는 주요 원인균인 포도상 구균의 SEB 독소에 대한 항원-항체 반응을 통하여 즉각적인 식품 오염 여부를 확인할 수 있는 식품 포장형 위해 미생물 항체 지시계의 개발을 위해서는 식품 오염 경과시간에 따른 포도상 구균의 총 균수와 식품 표면의 SEB 잔존량을 정량 분석하여 연관 관계를 규명하는 것이 중요함

○ 이러한 지시계는 어묵류 뿐 아니라 어패류, 가공식품, 야채류, 곡류 등으로 다양하게 활용될 수 있으며 특히 육제품과 우유, 치즈, 크림 등의 유제품에서의 황색포도상구균 식중독 검출에 활용될 수 있음

7. 경제적, 산업적 기대 효과

- 소비자에게 지시계는 식품의 저장 및 유통 조건에 대한 믿음을 줄 수 있으며 이것은 가공 식품의 소비 증대로 이어질 수 있음
- 외부에 표시된 유통 기간에 따라 폐기되는 제품의 양을 줄여서 현명한 소비 생활을 가능하게 할 뿐 아니라 실제 품질이 저하된 제품의 소비를 줄여 줌으로써 소비자 건강에도 기여할 수 있음
- 유통 업계의 입장에서는 식품의 유통 기간별 소비자의 선택 소비 현상을 줄일 수 있어서 가공 식품의 재고 관리에 도움을 줌
- 생산자 입장에서는 저장 유통 조건 및 포장재 특성에 따른 실제 품질 유지 기간을 포장재 외부에 표시하게 됨으로써 제품의 품질이 충분하게 남아 있는 제품의 손실을 줄일 수 있으며 소비자에게 제품의 신뢰성을 줄 수 있음
- 국가적 관점에서는 식품 폐기물의 양을 줄일 수 있어서 환경에 대한 오염 및 재활용 비용을 줄일 수 있음

8. 최종 결론

1) 잉크 방식의 적용을 통한 우수한 정밀성 및 안전성 확보

○ 이번 연구에서는 기존의 지시계 개발 방법이 가지는 한계점은 내용물의 저장 중 일어나는 품질 변화를 정확하고 세밀하게 포착하여 지시계의 색 변화로 이끌어내는데 가지는 어려움을 해결하여 직접적으로 내용물과 접촉할 수 있는 잉크 소재를 사용하여 지시계의 부정확성 문제를 해결하였음

○ 즉 잉크와 식품이 직접 접촉하여 지시계를 만드는 것이 효과적임에도 불구하고 이 방법을 사용하지 못한 가장 큰 이유는 포장재 가공 과정에서 생기는 잉크의 가공 적성 문제와 잉크와 식품 성분 간의 상호 반응으로 인한 안전성 문제에 있었는데 이번 연구를 통하여 이러한 문제를 해결하였으며 우선 가공 적성 부분에 대한 문제점을 해결하였음

○ 특히 이번 연구를 통하여 개발 적용한 열경화형 잉크는 카르복실기(-COOH)를 갖는 Polyacrylate resin 을 자체 합성하여 이를 바인더로 잉크 배합설계에 활용함으로써 잉크적합성을 갖도록 하였고, UV(자외선) 경화형 잉크는 UV 경화형 올리고머 및 모노머로 구성하여 잉크 적합성을 갖도록 하였음.

○ 또한 내용물과 인쇄 용제와의 직접 접촉에 가장 핵심적인 요구 사항인 지시계에 사용하는 물질의 외부 환경 변화에 따라 명확한 색 변화 그리고 가공 시에도 기본적인 특징이 유지되어야 하는 것은 물론이고 안전해야 한다는 점을 만족하였음

○ 개발된 물질은 두 가지로 BTB-(Bromothymol blue)/TBA+(Tetrabutyl ammonium chloride) ion pair와 CR-(Cresol red)/TOA+(Tetraoctyl ammonium) ion pair가 있으며 식품의약품안전처의 「기구 및 용기포장의 기준 및 규격」에 고시된 규격 중 ① 톨루엔 시험법과 ② 총 용출량 시험을 검토하였으며 모두 톨루엔이 검출되지 않았으며 인쇄 후 건조 및 최종 가공 공정에서 충분히 휘발되어 잔류하지 않은 것으로 판단됨

○ 지시계에 사용되는 유기 용매가 용출되면 가장 큰 영향을 주는 식품 종류는 고지방 식품인데 이러한 유기 용매의 비용출성으로 인하여 고 지방 식품을 포함한 다양한 식품에 지시계를 사용할 수 있어서 효과적인 사용 범위가 매우 넓어지는 장점을 가질 수 있는데 이번 연구는 이와 같은 요구 사항을 만족하였음

2) 지시계 색 변화의 다단계성 및 명확성

○ 기존에 개발되거나 개발 중인 지시계의 경우 색 변화보다는 투명도의 정도에 따라 내용물의 품질 변화를 소비자에게 알려주는 방식이며 또한 색 변화를 유도한다고 하여도 색 변화가 2가지 색에 국한되어 있거나 색 변화의 경계가 명확하지 않아서 현장에서 완벽하게 사용하는 데는 다소 어려움이 있었음

○ 그러나 이번 연구에서 개발한 김치 지시계의 경우 색 변화가 명확하고 뚜렷하게 일어나는 것이 가장 필요한 특성인데 젖산발효과정으로 인해 젖산, 아세트산, 구연산 등의 유기산과 CO₂가 발생하므로, pH 또는 CO₂ 인디케이터의 적용이 가능함.

○ 신선한 맛(발효 초기), 알맞은 맛(적숙기), 익은 맛(과숙기) 세 단계에 대한 표기가 가능한 지시계를 개발하였으며 이러한 3 단계의 색 변화 및 그림에서 보듯이 명확한 색 변화는 지시계의 높은 정확성과 실용성을 보여주었음

○ 소고기 지시계의 경우도 소고기의 품질 변화 정도를 3 단계로 나누어 평가하여 그 실용성을 높여 주었으며 소고기의 초기 부패 판정시 포장 내 발생한 이산화탄소의 농도는 8%로 확인되며 따라서 초기부패시 발생한 지표물질의 농도를 기준으로 색변화를 통해 부패 유무를 확인할 수 있는 지시계를 개발하였음

○ 이번 실험에서 소고기의 신선 정도를 명확한 색 변화를 통하여 보여줌으로써 최상급 제품과 중급 제품 그리고 부패가 진행된 제품을 구분하여 판매하도록 할 수 있으며 구입한 소비자도 가정에서 육류를 보관하면서 소비시기를 조절할 수 있어서 최적 조건의 소비를 소비자가 직접 결정하는 데 도움을 줄 수 있음

부록 2

인디케이터 포장의 시장성 확보를 위한 마케팅 조사 결과보고서

2017. 09



연세대학교
YONSEI UNIVERSITY
패키징학과



CONTENTS

제 1장 조사개요

1. 조사 개요	04
2. 조사 대상 영역	05
3. 조사 항목	06

제 2장 조사요약

조사요약 : 종사자	07
조사요약 : 주부	23

제 3장 부록

설문지	38
-----------	----



제 1 장

조사 개요




1 장

조사 개요

1 조사 목적

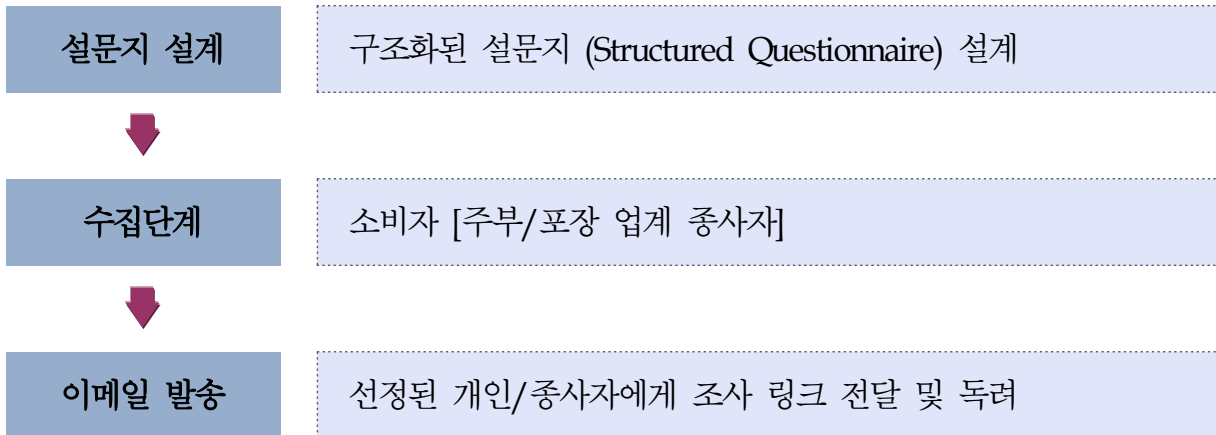
- ▣ 인디케이터 포장의 시장성 확보를 위한 마케팅 조사
- ▣ 개발한 인디케이터 포장재의 시장성 확보 및 인디케이터 포장의 활성화를 위한 인디케이터의 인식, 및 마케팅 조사

2 조사 개요

구 분	내 용
조사대상	• 소비자 [주부/포장 업계 종사자]
표본크기	• 총 표본 수 290명
조사방법	• 구조화 된 설문지를 통한 응답자 자기 기입 방식 (Self administrated survey)
조사기간	• 2017년 8월 16일 부터 2017년 9월 20일 까지
주 관	 연세대학교 YONSEI UNIVERSITY 패키징학과

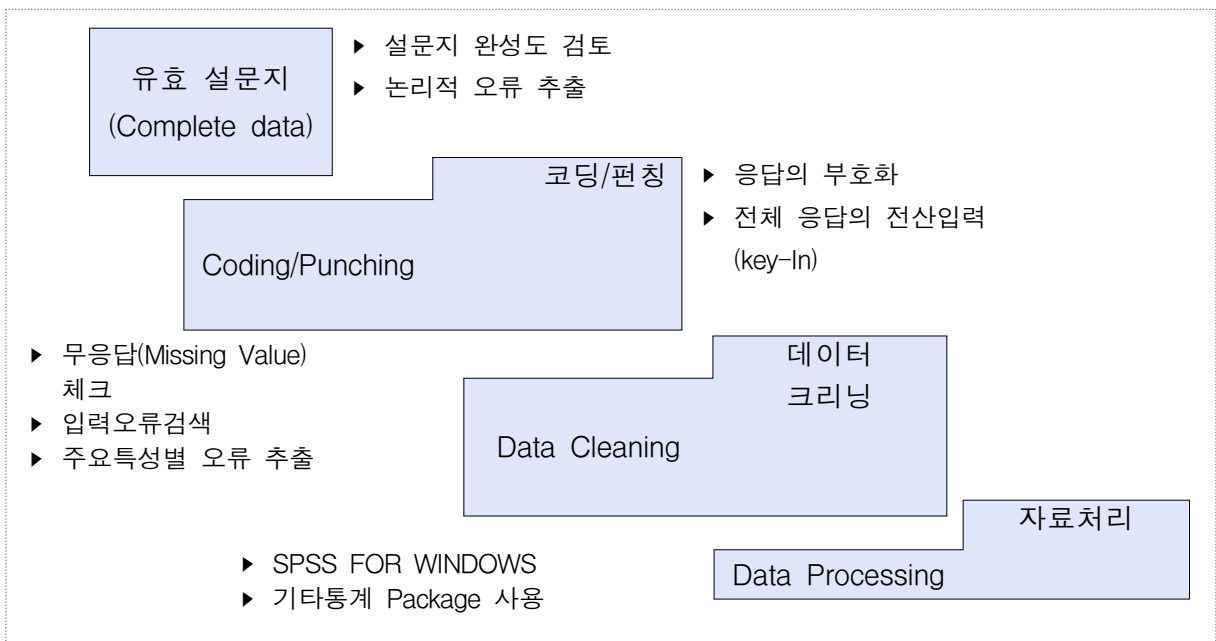
항 목	수 행 기 간				
	w	w+1	w+2	w+3	w+4
설문조사서 조사					
설문조사서 회수					
조사결과 기본통계표 작성					
조사보고서 작성					

2. 조사 대상 영역



2. 자료처리 절차

- ▶ 수집된 자료(Raw Data)의 통계처리는 데이터 코딩(data coding)과 데이터 크리닝(data cleaning)과정을 거쳐, SPSS(Statistical Package for Social Science) v. 18.0 통계패키지 프로그램을 활용하여 통계처리 하였다.
- ▶ 분석은 빈도분석(Frequency Analysis) 방법을 이용하여 통계분석을 실시함.
- ▶ 자료 분석 흐름도



3. 조사 항목

개발한 인디케이터 포장재의 시장성 확보 및 인디케이터 포장의 활성화를 위한 인디케이터의 인식, 및 마케팅 조사

핵심 과제	도출 문항
일반적 특성	<ul style="list-style-type: none"> • 귀하의 성별은 무엇입니까? • 귀하의 연령대는 어떻게 되십니까? • 귀하의 직업은 어떻게 되십니까?
[주부 대상]	<ul style="list-style-type: none"> • 식품 신선도 인디케이터 기술에 대해 어떻게 생각하십니까? • 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품이 있다면 구입할 의사가 있으십니까? • [질문 2에서 '① 있다'를 선택한 분만 응답] 구입을 하고자 하는 이유는 무엇입니까? • [질문 2에서 '② 없다'를 선택한 분만 응답] 구입할 의사가 없다면, 그 이유는 무엇입니까? • 육류 포장(소고기, 돼지고기, 닭고기) 또는 김치 포장 이외에 신선도 인디케이터를 적용 가능할 것이라 생각되는 식품군 또는 제품이 있거나, 포장에 적용할 수 있는 방법 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 부분이 있다면 적어주세요.
[식품 포장 산업계 근로 종사자 대상]	<ul style="list-style-type: none"> • 식품 신선도 인디케이터 기술에 대해 어떻게 생각하십니까? • 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품이 있다면 구입할 의사가 있으십니까? • [질문 2에서 '① 있다'를 선택한 분만 응답] 구입을 하고자 하는 이유는 무엇입니까? • [질문 2에서 '② 없다'를 선택한 분만 응답] 구입할 의사가 없다면, 그 이유는 무엇입니까? • 식품 신선도 인디케이터는 식품의 종류, 식품의 품질 변화로 발생하는 물질과 인디케이터가 반응하는 메커니즘에 CO₂인디케이터, pH인디케이터, 수분 인디케이터 등으로 나눌 수 있습니다. 각 인디케이터가 적용 가능할 것으로 예상되는 식품을 적어주세요. • 인디케이터를 적용한 식품 포장재를 구입하거나, 기술을 이용하여 자사의 제품 생산 및 개발에 도입해 볼 의사가 있으십니까? • [4번에서 '예'라고 답한 경우] 인디케이터 기술을 도입한다면, 제품화하여 판매까지 필요한 소요기간은 어느 정도 예상하십니까? • 인디케이터 포장의 활성화를 위해 포장 적용 방안 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 부분이 있다면 적어주세요.
제품 디자인 조사 (수분 인디케이터)	<ul style="list-style-type: none"> • 아래 인디케이터 디자인 ①-④ 중 다음의 각 식품에 적합할 것으로 생각되는 인디케이터 디자인을 고르고, 이유를 설명해 주세요. • 위 인디케이터에서 개선할 점 또는 응용 분야가 있다면 자유롭게 서술해 주십시오.

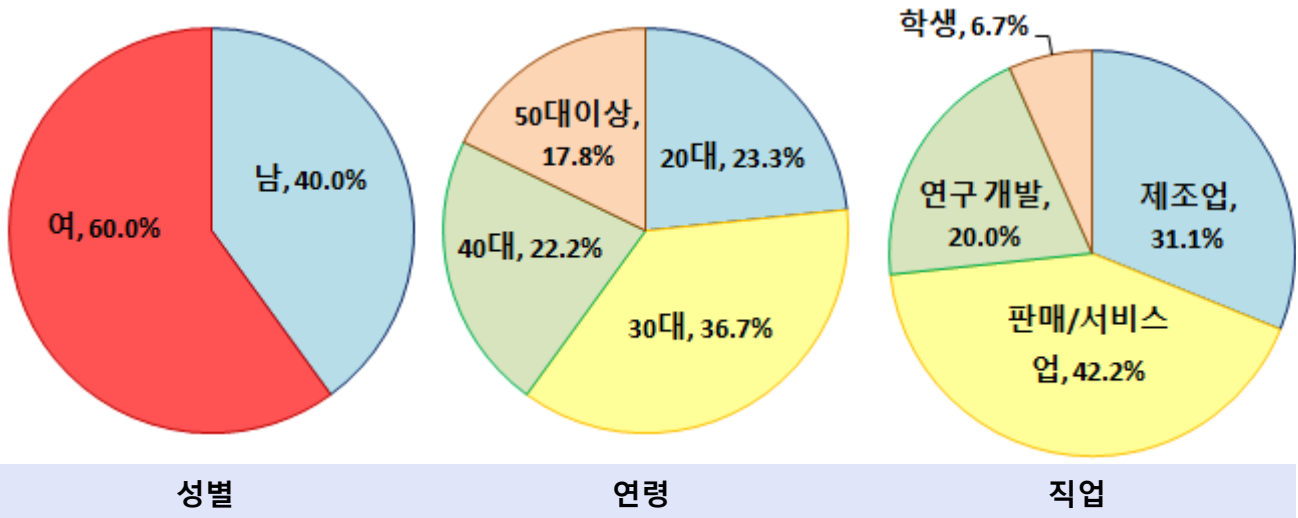


제2장

조사요약: 종사자



1. 인적사항

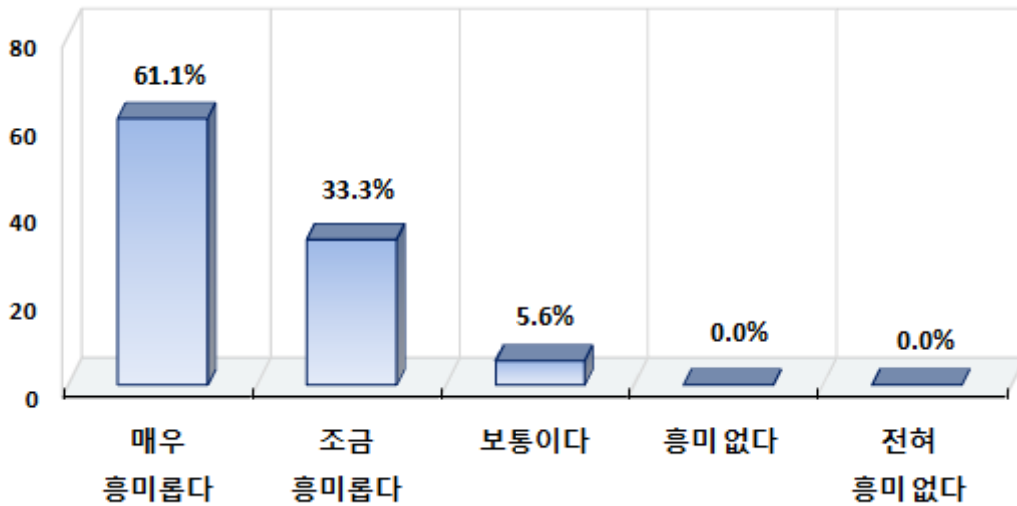


■ 인적사항

구 분		빈도	백분율
전체		90	100.00
성별	남	36	40.00
	여	54	60.00
연령	20대	21	23.30
	30대	33	36.70
	40대	20	22.20
	50대이상	16	17.80
직업	제조업	28	31.10
	판매/서비스업	38	42.20
	연구 개발	18	20.00
	학생	6	6.70

2. 제품 인식 조사

1 식품 신선도 인디케이터 기술에 대한 생각

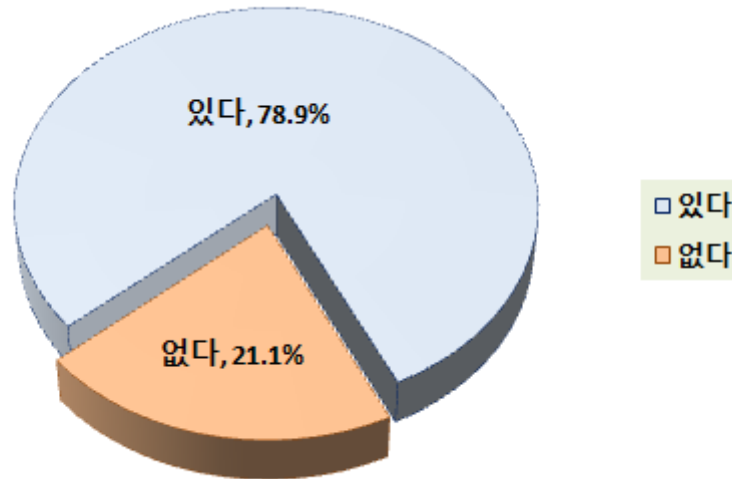


□ 식품 신선도 인디케이터 기술에 대한 생각은 매우 흥미롭다 61.1%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 조금 흥미롭다 33.3%, 보통이다 5.6%의 순으로 나타났으며, 전반적으로 응답자들의 대부분이 흥미롭게 생각하는 것으로 분석되었다.

(단위 : 명,%)

구분		매우 흥미롭다	조금 흥미롭다	보통이다	흥미 없다	전혀 흥미 없다
전체		55(61.11)	30(33.33)	5(5.56)	-	-
산업종사자	제조업	17(60.71)	7(25.00)	4(14.29)	-	-
	판매/서비스업	22(57.89)	15(39.47)	1(2.63)	-	-
	연구 개발	12(66.67)	6(33.33)	0(0.00)	-	-
	학생	4(66.67)	2(33.33)	0(0.00)	-	-

2 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품, 구입 의사

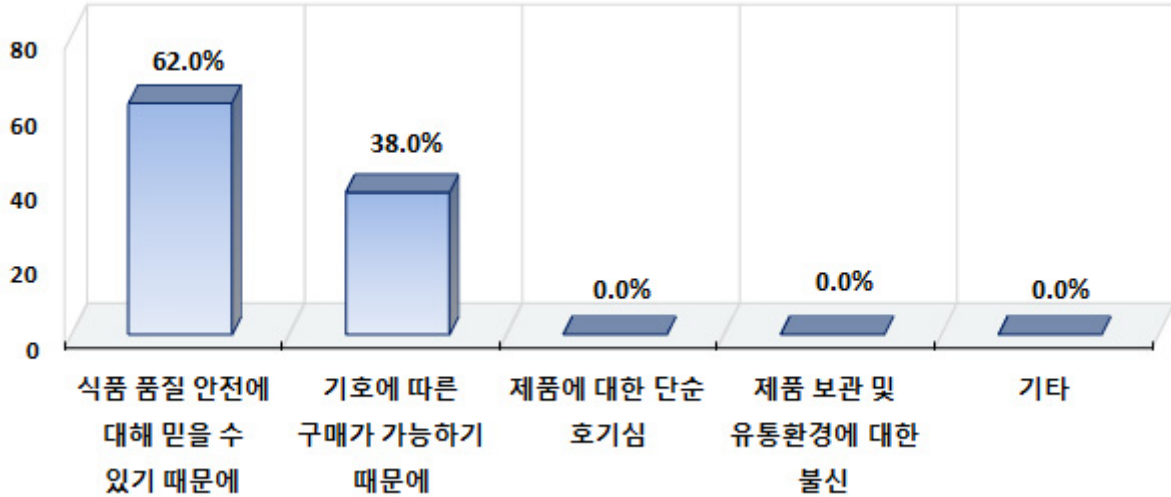


- 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품, 구입 의사는 있다 78.89%와 없다 21.11%로 나타나, 의사가 있다는 응답이 더 높은 것으로 나타났다.
- 산업종사자별로는 제조업 종사자의 구입의사가 85.71%로 가장 높은 것으로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구분		있다	없다
전체		71(78.89)	19(21.11)
산업종사자	제조업	24(85.71)	4(14.29)
	판매/서비스업	31(81.58)	7(18.42)
	연구 개발	12(66.67)	6(33.33)
	학생	4(66.67)	2(33.33)

2-1 구입을 하고자 하는 이유

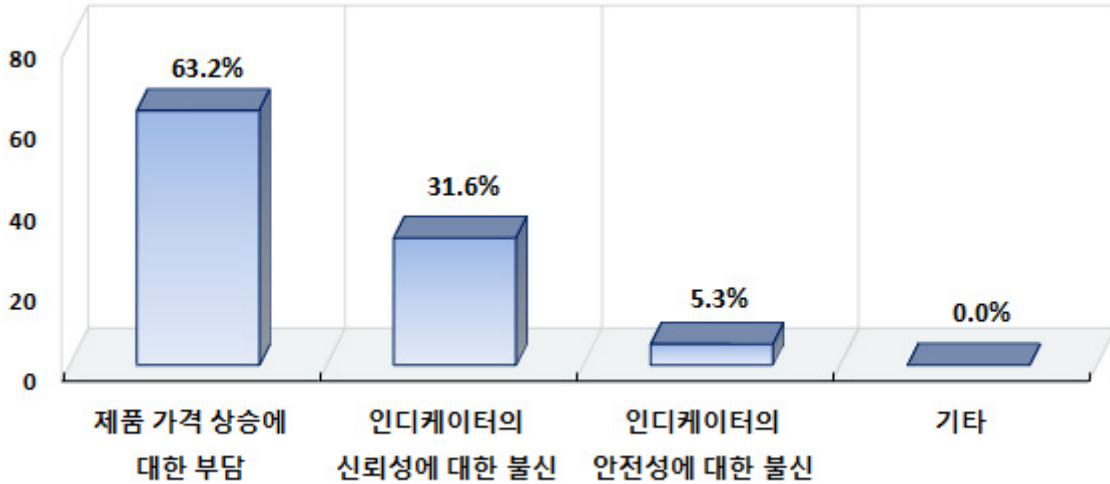


□ 구입을 하고자 하는 이유는 식품 품질 안전에 대해 믿을 수 있기 때문 61.97%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 기호에 따른 구매가 가능하기 때문 38.03%의 순으로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구분		식품 품질 안전에 대해 믿을 수 있기 때문	기호에 따른 구매가 가능하기 때문	제품에 대한 단순 호기심	제품 보관 및 유통환경에 대한 불신	기타
전체		44(61.97)	27(38.03)	-	-	-
산업종사자	제조업	13(54.17)	11(45.83)	-	-	-
	판매/서비스업	21(67.74)	10(32.26)	-	-	-
	연구 개발	7(58.33)	5(41.67)	-	-	-
	학생	3(75.00)	1(25.00)	-	-	-

2-2 구입할 의사가 없다면, 그 이유



□ 구입할 의사가 없다면, 그 이유는 제품 가격 상승에 대한 부담 63.16%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 인디케이터의 신뢰성에 대한 불신 31.58%, 인디케이터의 안전성에 대한 불신 5.26%의 순으로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구분		제품 가격 상승에 대한 부담	인디케이터의 신뢰성에 대한 불신	인디케이터의 안전성에 대한 불신	기타
전체		12(63.16)	6(31.58)	1(5.26)	-
산업종사자	제조업	2(50.00)	2(50.00)	-	-
	판매/서비스업	5(71.43)	1(14.29)	1(14.29)	-
	연구 개발	3(50.00)	3(50.00)	-	-
	학생	2(100.00)	-	-	-

3

육류 포장 또는 김치 포장 이외에 신선도 인디케이터를 적용 가능할 것이라 생각되는 식품군 또는 제품이 있거나, 포장에 적용할 수 있는 방법 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 분야

주관식 응답

아이스크림

냉동 식품

치즈

된장, 고추장 등 장류

식용유

올리브유

참기름

안주류 (오징어, 쥐포, 육포, 견과류)

생강

건조한 버섯 또는 한약재

누텔라, 땅콩 버터, 잼

유산균 포

종합 비타민

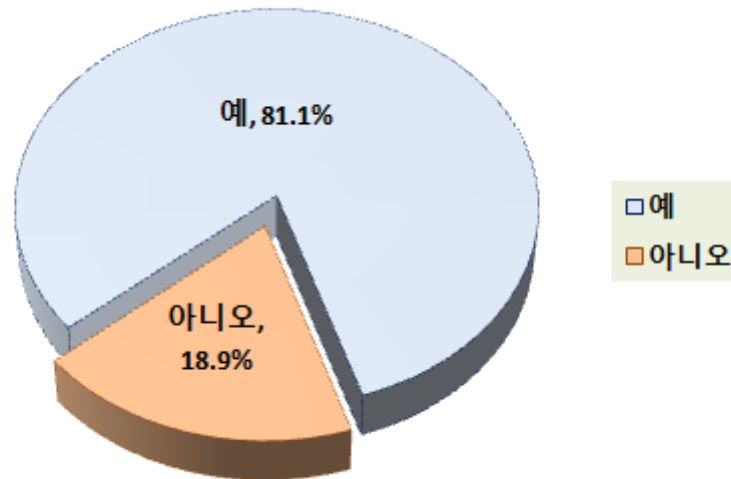
4

식품 신선도 인디케이터는 식품의 종류, 식품의 품질 변화로 발생하는 물질과 인디케이터가 반응하는 메커니즘에 CO₂인디케이터, pH인디케이터, 수분 인디케이터 등으로 나눌 수 있습니다. 각 인디케이터가 적용 가능할 것으로 예상되는 식품

항 목	응 답
CO ₂ 인디케이터	김치
	과일류
	막걸리
pH 인디케이터	소고기
	참기름
	올리브유
	식용류
	치즈
	가공육
유제품	
수분 인디케이터	된장
	건강보조식품, 밀가루, 분유
	안주류
	건조 한약재
	건조칩
	밀가루, 부침가루 등 파우더 종류
	녹차 티백

5

인디케이터를 적용한 식품 포장재를 구입하거나, 기술을 이용하여 자사의 제품 생산 및 개발에 도입해 볼 의사



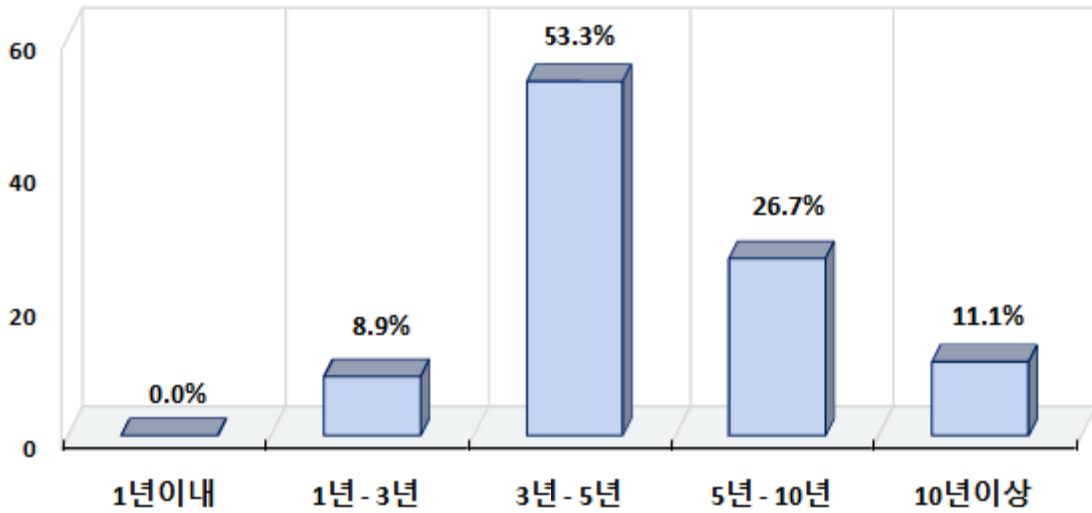
- 인디케이터를 적용한 식품 포장재를 구입하거나, 기술을 이용하여 자사의 제품 생산 및 개발에 도입해 볼 의사는 예 81.11%와 아니오 18.89%로 나타나, 의사가 있다는 응답이 더 높은 것으로 나타났다.
- 산업종사자별로는 제조업 종사자의 도입의사가 89.29%로 가장 높은 것으로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구 분		예	아니오
전체		73(81.11)	17(18.89)
산 업 종 사 자	제조업	25(89.29)	3(10.71)
	판매/서비스업	32(84.21)	6(15.79)
	연구 개발	12(66.67)	6(33.33)
	학생	4(66.67)	2(33.33)

5-1

인디케이터 기술을 도입한다면, 제품화하여 판매까지 필요한 소요기간



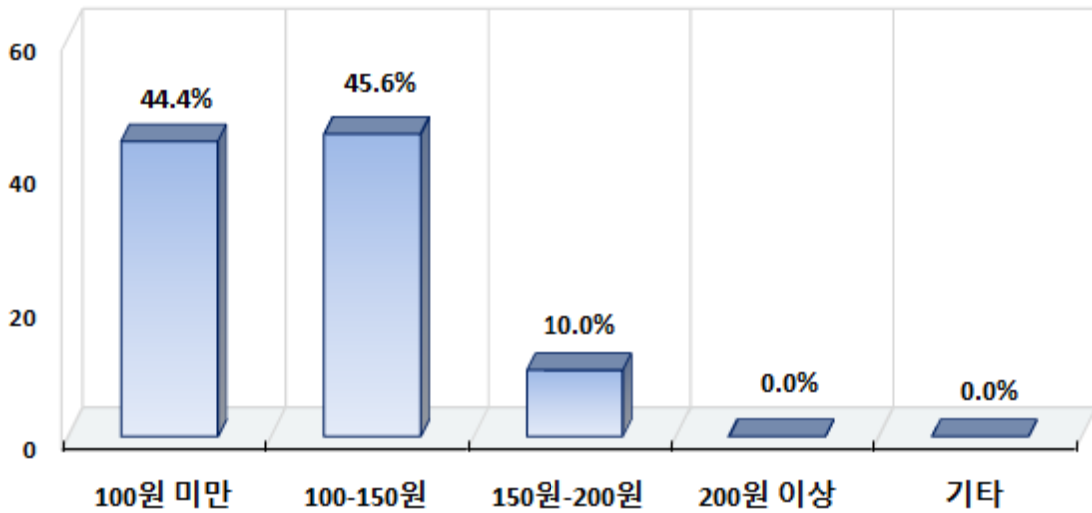
- 인디케이터 기술을 도입한다면, 제품화하여 판매까지 필요한 소요기간은 3년-5년 53.3%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 5년-10년 26.7%, 10년 이상 11.1%, 1년 - 3년 8.9%의 순으로 나타났다.
- 산업종사자별로는 연구개발 종사자들이 소요기간을 가장 길게 응답한 것으로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구 분		1년 이내	1년 - 3년	3년 - 5년	5년 - 10년	10년 이상
전체		-	8(8.89)	48(53.33)	24(26.67)	10(11.11)
산업종사자	제조업	-	4(14.29)	17(60.71)	5(17.86)	2(7.14)
	판매/서비스업	-	2(5.26)	19(50.00)	13(34.21)	4(10.53)
	연구 개발	-	2(11.11)	8(44.44)	5(27.78)	3(16.67)
	학생	-	-	4(66.67)	1(16.67)	1(16.67)

6

인디케이터 인쇄를 레이저 가공된 필름 파우치 (PET/LLDPE 파우치(20 x 15 cm)) 에 적용하고자 하였을 때 가능한 제조원가의 추가 상승비용



□ 인디케이터 인쇄를 레이저 가공된 필름 파우치 (PET/LLDPE 파우치(20 x 15 cm)) 에 적용하고자 하였을 때 가능한 제조원가의 추가 상승비용은 100-150원이 45.6%와 100원 미만 44.4%로 전체 응답의 90%로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구 분		100원 미만	100-150원	150원-200원	200원 이상	기타
전체		40(44.44)	41(45.56)	9(10.00)	-	-
산업종사자	제조업	15(53.57)	11(39.29)	2(7.14)	-	-
	판매/서비스업	18(47.37)	18(47.37)	2(5.26)	-	-
	연구 개발	4(22.22)	11(61.11)	3(16.67)	-	-
	학생	3(50.00)	1(16.67)	2(33.33)	-	-

7

인디케이터 포장의 활성화를 위해 포장 적용 방안 등
신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 분야

주관식 응답

인디케이터 부착 위치에 따른 영향이 없나요?

FDA 승인 가능한 안전한 기술 여부

정확도 입증 (복수 응답 다수)

가격 절감

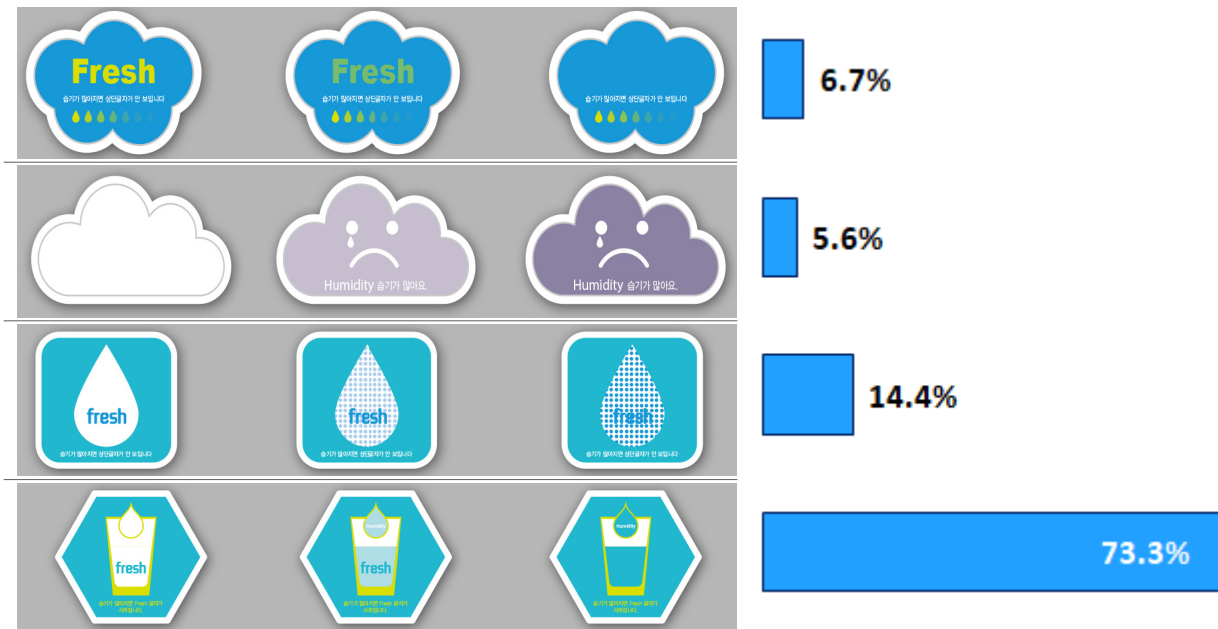
다양한 식품을 표준화된 인디케이터로 적용가능한지 여부

포장재 종류, 크기에 대한 영향

3. 제품 디자인 조사 (수분 인디케이터)

1 건강보조식품

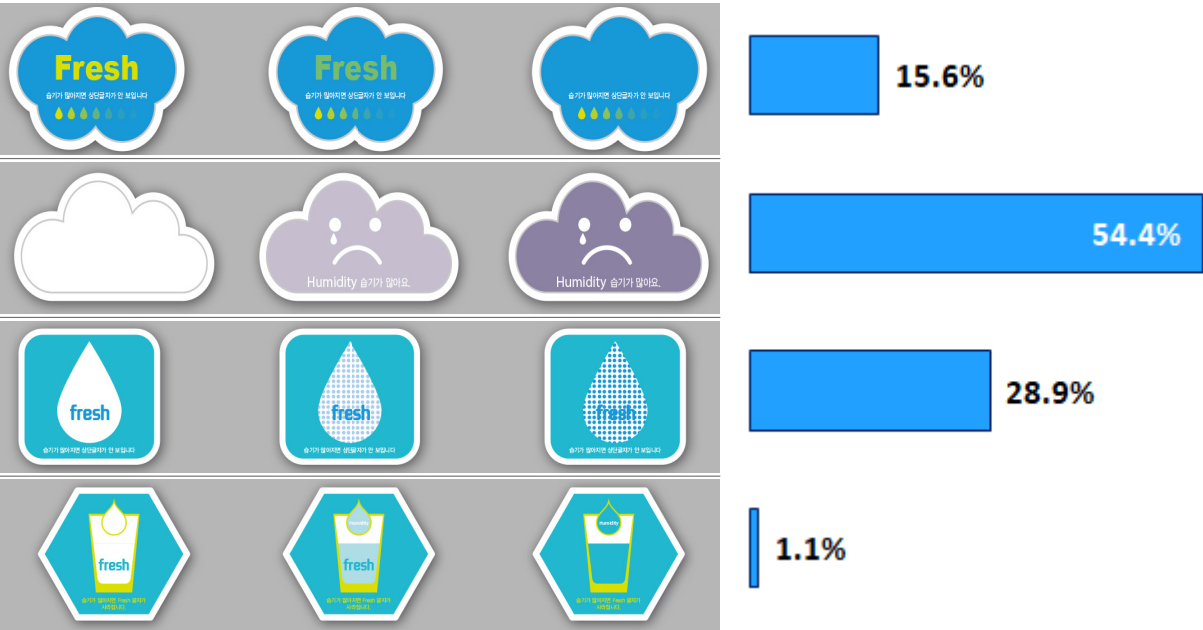
- 건강보조식품을 표현하는 인디케이터 디자인은 4번 디자인이 73.3%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 3번 디자인 14.4%, 1번 디자인 6.7%, 2번 디자인 5.6%의 순으로 나타났다.



2

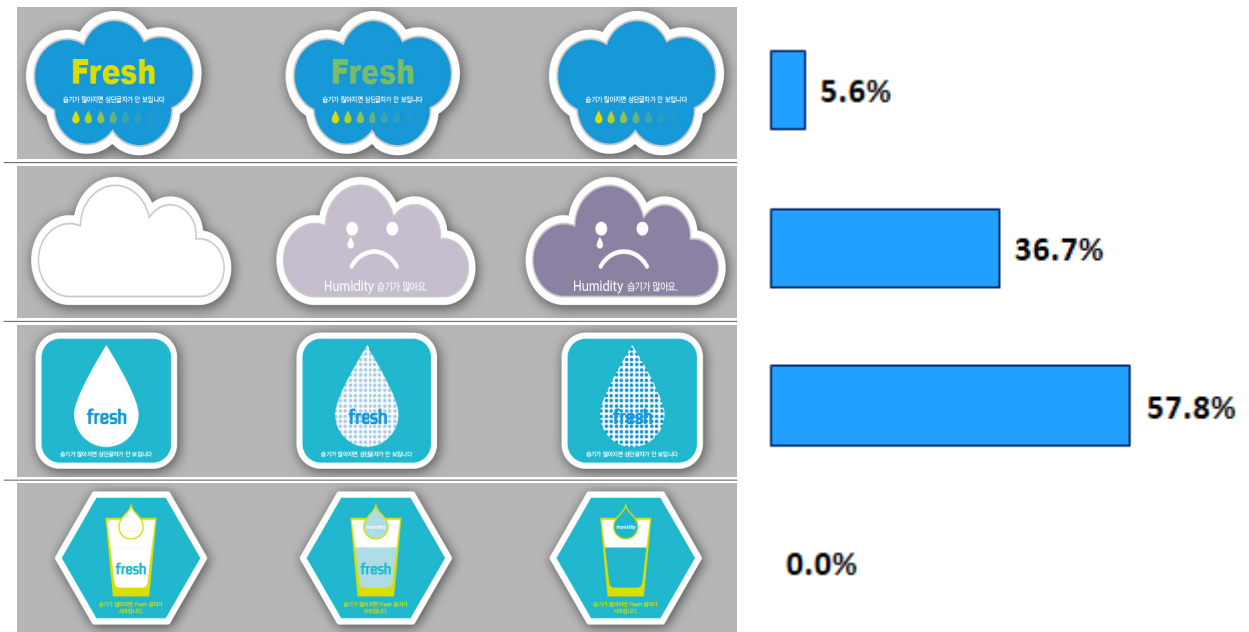
밀가루 및 전분류

밀가루 및 전분류를 표현하는 인디케이터 디자인은 2번 디자인이 54.4%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 3번 디자인 28.9%, 1번 디자인 15.6%, 4번 디자인 1.1%의 순으로 나타났다.



3 김

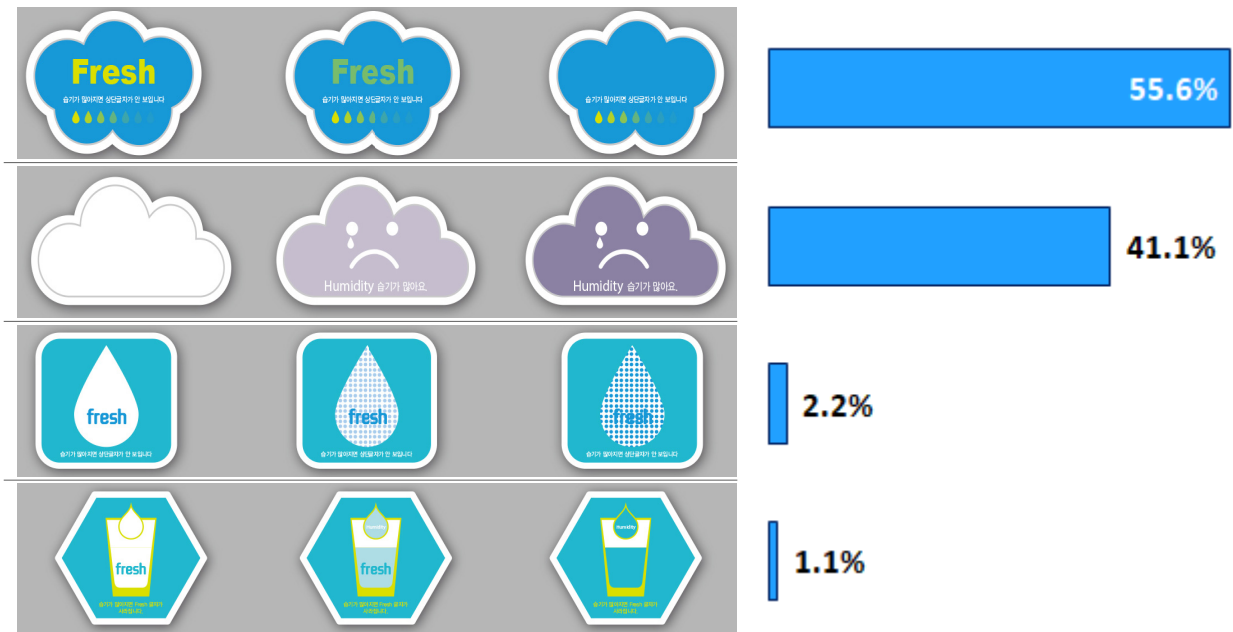
□ 김을 표현하는 인디케이터 디자인은 3번 디자인이 57.8%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 2번 디자인 36.7%, 1번 디자인 5.6%, 4번 디자인 0.0%의 순으로 나타났다.



4

버섯


□ 버섯을 표현하는 인디케이터 디자인은 1번 디자인이 55.6%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 2번 디자인 41.1%, 3번 디자인 2.2%, 4번 디자인 1.1%의 순으로 나타났다.



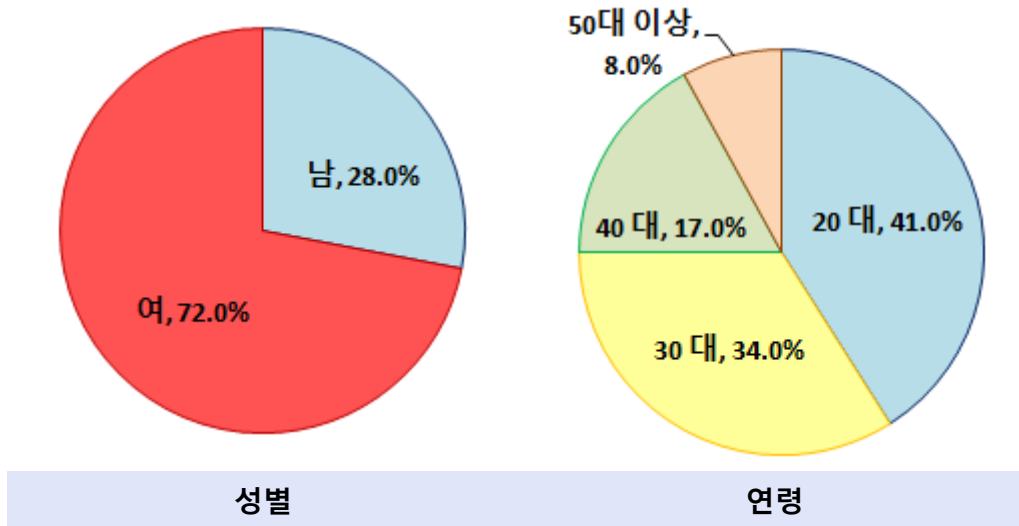


제2장

조사요약 : 주부 대상



1. 인적사항

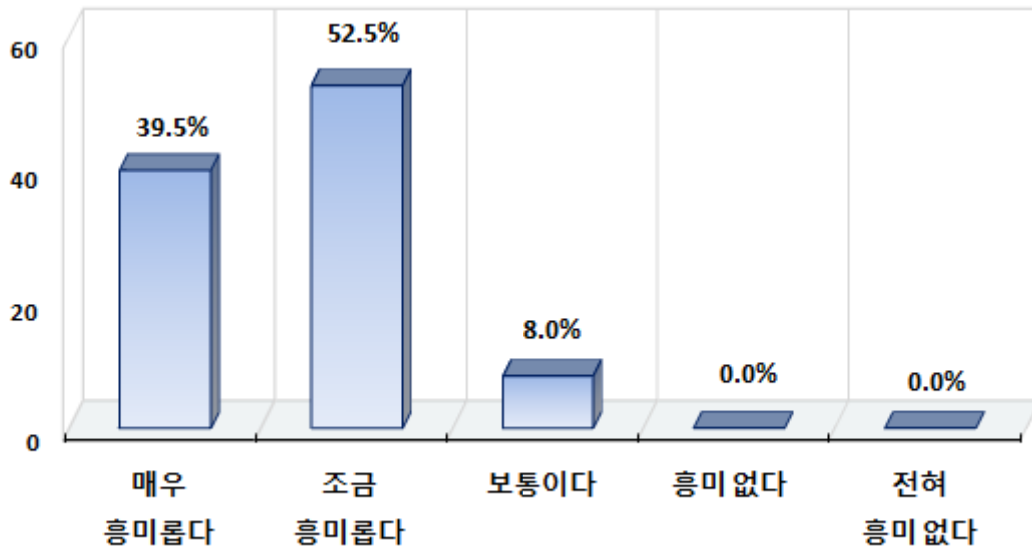


■ 인적사항

구분		빈도	백분율
전체		200	100.00
성별	남	56	28.00
	여	144	72.00
연령	20대	82	41.00
	30대	68	34.00
	40대	34	17.00
	50대 이상	16	8.00

2. 제품 인식 조사

1 식품 신선도 인디케이터 기술에 대한 생각

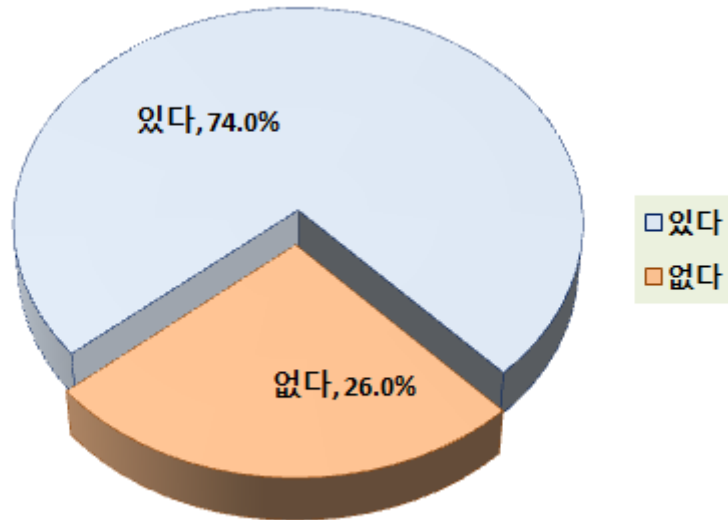


□ 식품 신선도 인디케이터 기술에 대한 생각은 조금 흥미롭다 52.5%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 매우 흥미롭다 39.5%, 보통이다 8.0%의 순으로 나타났으며, 전반적으로 응답자들의 대부분이 흥미롭게 생각하는 것으로 분석되었다.

(단위 : 명,%)

구분	매우 흥미롭다	조금 흥미롭다	보통이다	흥미 없다	전혀 흥미 없다
빈도	79	105	16	-	-
백분율	39.5	52.5	8.0	-	-

2 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품, 구입 의사

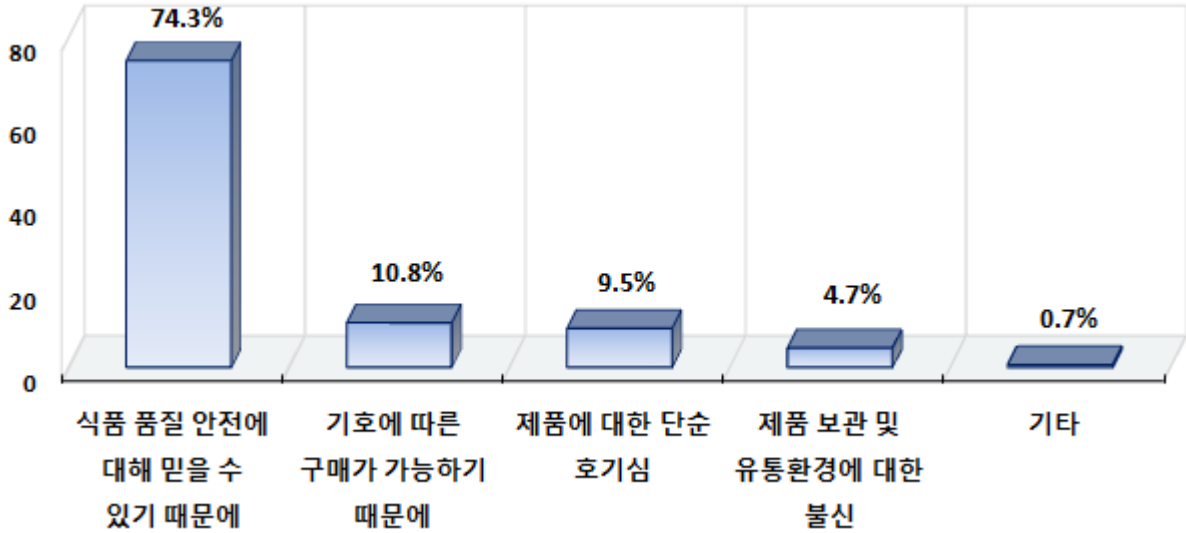


□ 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품, 구입 의사는 있다 74.0%와 없다 26.0%로 나타나, 의사가 있다는 응답이 더 높은 것으로 나타났다.

(단위 : 명,%)

구분	있다	없다
빈도	148	52
백분율	74.00	26.00

2-1 구입을 하고자 하는 이유

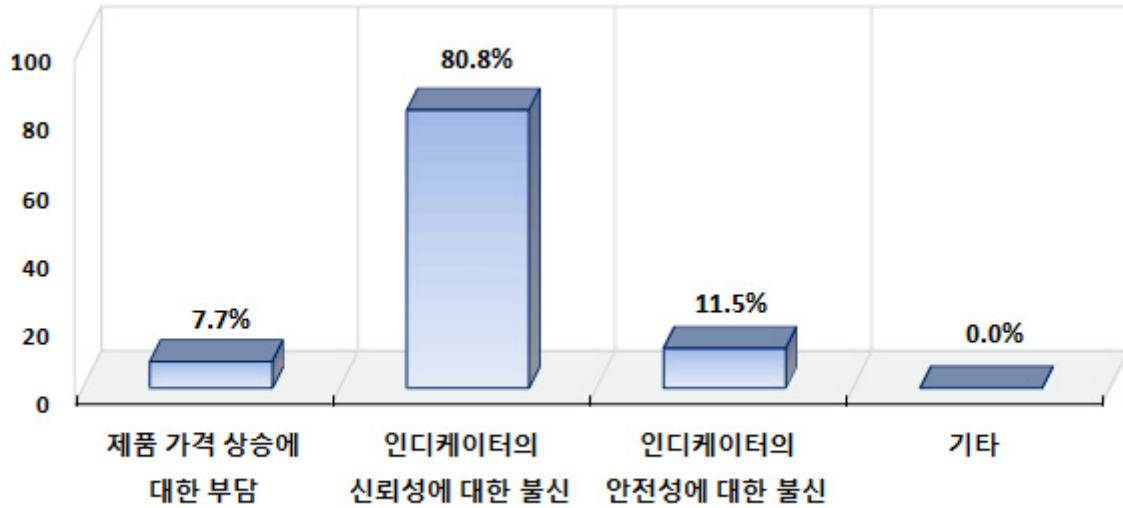


□ 구입을 하고자 하는 이유는 식품 품질 안전에 대해 믿을 수 있기 때문 74.3%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 기호에 따른 구매가 가능하기 때문 10.8%, 제품에 대한 단순 호기심 9.5%, 제품 보관 및 유통환경에 대한 불신 4.7%, 기타 0.7%의 순으로 나타났다.

(단위 : 명.%)

구분	식품 품질 안전에 대해 믿을 수 있기 때문	기호에 따른 구매가 가능하기 때문	제품에 대한 단순 호기심	제품 보관 및 유통환경에 대한 불신	기타
빈도	110	16	14	7	1
백분율	74.3	10.8	9.5	4.7	0.7

2-2 구입할 의사가 없다면, 그 이유



□ 구입할 의사가 없다면, 그 이유는 인디케이터의 신뢰성에 대한 불신 80.8%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 인디케이터의 안전성에 대한 불신 11.5%, 제품 가격 상승에 대한 부담 7.7%의 순으로 나타났다.

(단위 : 명.%)

구분	제품 가격 상승에 대한 부담	인디케이터의 신뢰성에 대한 불신	인디케이터의 안전성에 대한 불신	기타
빈도	4	42	6	-
백분율	7.7	80.8	11.5	-

3

육류 포장 또는 김치 포장 이외에 신선도 인디케이터를 적용 가능할 것이라 생각되는 식품군 또는 제품이 있거나, 포장에 적용할 수 있는 방법 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 분야

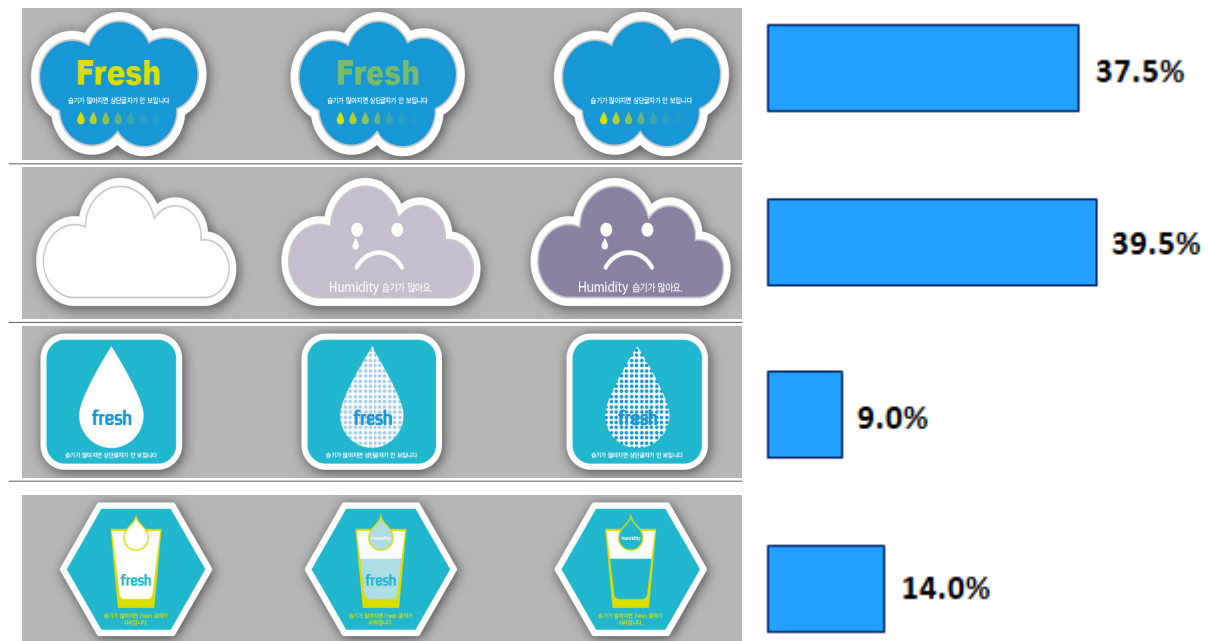
주관식 응답

과일	불고기, 제육고기	올리브오일	생선
채소	과자	해산물	에너지바, 견과류
요플레	김치류전부	생크림	참기름, 들기름
조리 된 고기 등(닭가슴살, 베이컨, 소시지)	바디로션이나 크림	가공육, 가열제품의 조리 정도	가루&카레가루&감자전부가루&밀가루
우유	분유	빵	훈제 닭가슴살
두유	빙과류	쌀	두부
견과류	고추장, 된장	치즈	카레
음료나 우유	어묵	씨리얼	간장
삼각김밥	샌드위치	소스류	마요네즈
건어물	청국장	식용류	계란
잼	도시락	커피	차, 티백

3. 제품 디자인 조사 (수분 인디케이터)

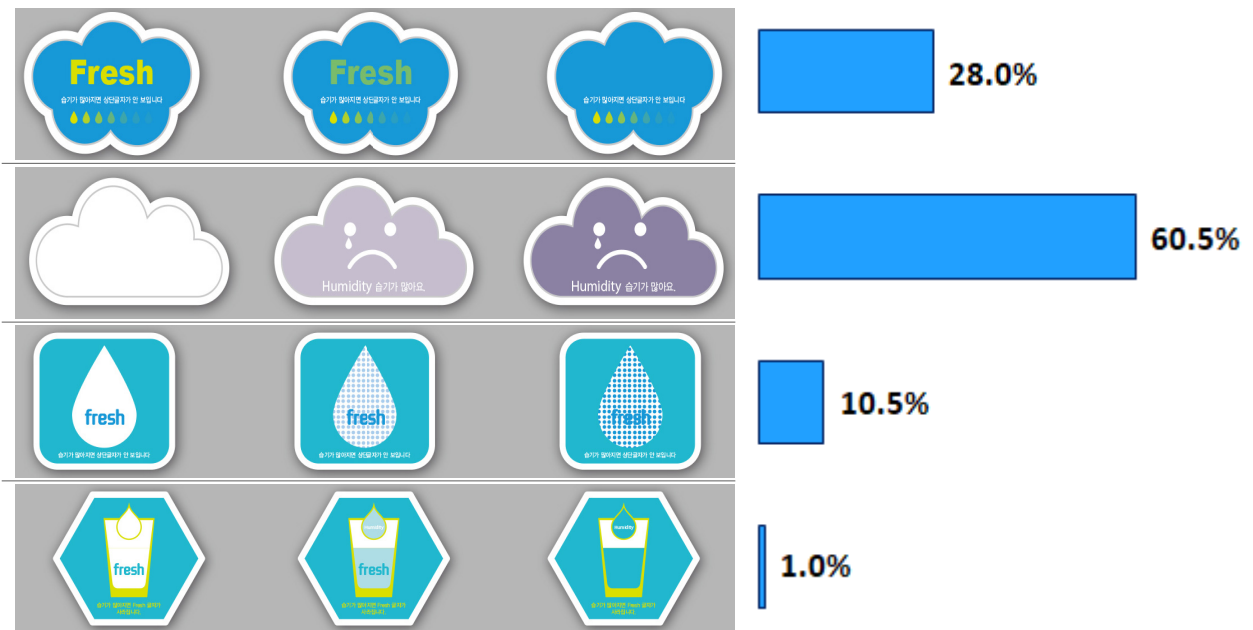
1 건강보조식품

□ 건강보조식품을 표현하는 인디케이터 디자인은 2번 디자인이 39.5%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 1번 디자인 37.5%, 4번 디자인 14.0%, 3번 디자인 9.0%의 순으로 나타났다.



2 밀가루 및 전분류

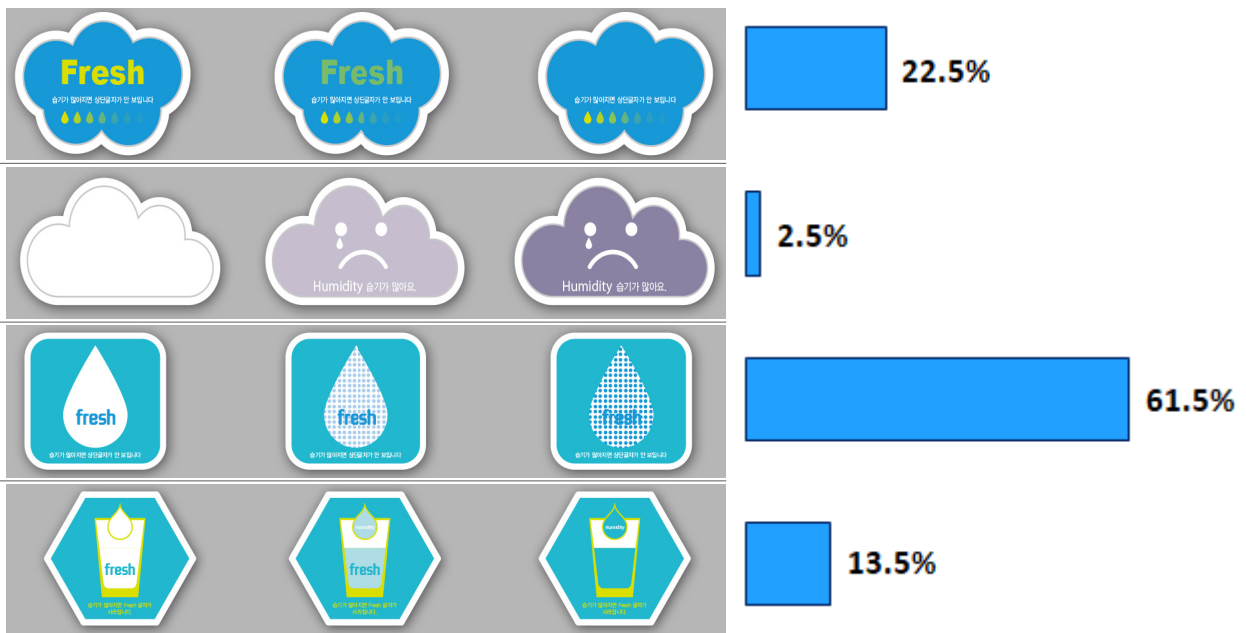
- 밀가루 및 전분류를 표현하는 인디케이터 디자인은 2번 디자인이 60.5%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 1번 디자인 28.0%, 3번 디자인 10.5%, 4번 디자인 1.0%의 순으로 나타났다.



3

김

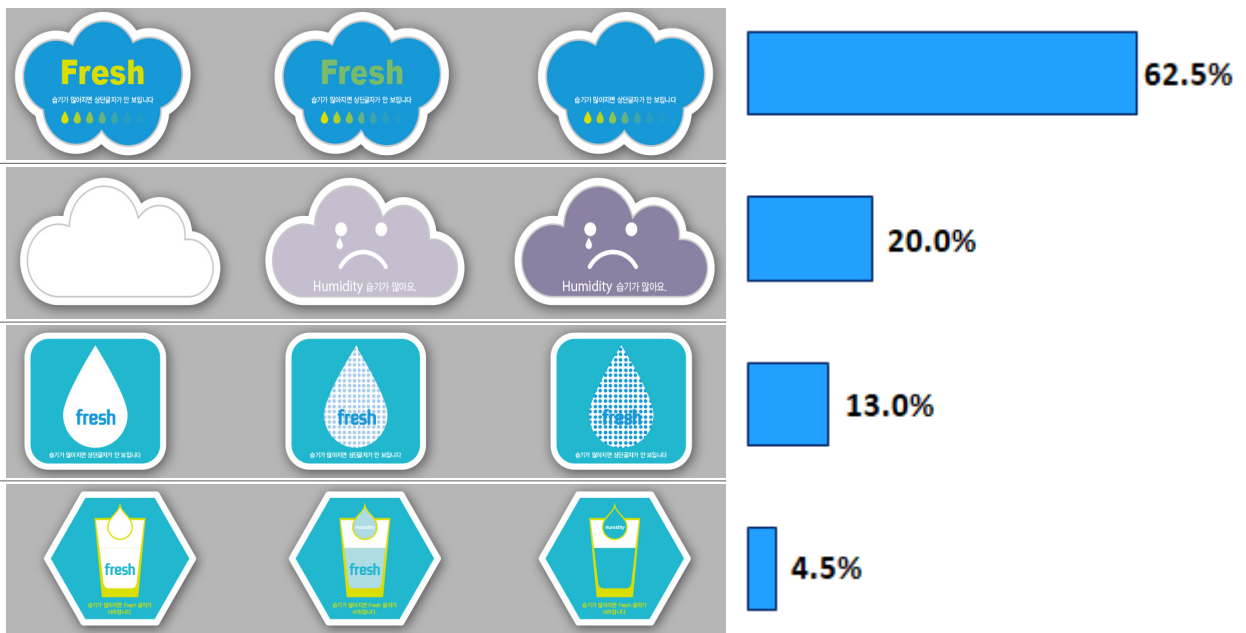
□ 김을 표현하는 인디케이터 디자인은 3번 디자인이 61.5%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 1번 디자인 22.5%, 4번 디자인 13.5%, 2번 디자인 2.5%의 순으로 나타났다.



4

버섯

□ 버섯을 표현하는 인디케이터 디자인은 1번 디자인이 62.5%로 가장 높게 나타났다. 다음으로 2번 디자인 20.0%, 3번 디자인 13.0%, 4번 디자인 4.5%의 순으로 나타났다.



1-2

인디케이터에서 개선할 점 또는 응용 분야가 있다면 자유롭게 서술해 주십시오.

주관식 응답

가공식품에도 적용될 수 있도록 희망

견과류나 복숭아 같은거제품이 수분/ 딱딱한것 정도를 알려주면 좋겠다

귀여운 디자인 말고도 좀 더 세련되거나, 아니면 인증받은 곳의 출처 등의 전문적인 디자인도 좋을 것 같다

그림도 같이 함께 해도 좋겠지만, 잘 모르지만 부패도, 이산화탄소 등의 음식이 부패할 때 나오는 %도 나오면 좋겠다.

글자 말고도 온도계 처럼 보여지는건 어떨까요

글자로만 보여주기엔 한계가 있어 보인다.

글자색이 변하면 좋겠다

다양한 제품군에서 활발히 사용되면 넘넘 좋겠어요!!

다양한 제품에 적용되면 좋을 것 같아요

단순한 디자인으로 명확하게 표현해줬으면 한다

디자인이 다양하면 좋겠다 제품이 연상되도록

디자인이 작게 스티커처럼 표현되는지 아니면 어떻게 디자인 되는지 잘 모르겠지만 모두 알아볼 수 있을 정도의 크기면 좋겠다

로고색상을 다양하게 변경해주세요

로션이나 화장품도 오래사용하면 어떤지 잘 모르겠는데 이런 부분이 오히려 식품처럼 빨리 소모하는 것 보다 더 유용할 것 같다

마트나 백화점에서 즉석조리하여 판매하는 식품을 마감시간등에 할인등을 해서 많이 판매하는데 이런 제품에도 부착이 되면 좋을 것 같음

만약 적용이 된다면 단가가 전체적으로 올라가진 않을까요?

모든 야채에 다 있으면 채소를 고를 때 더 잘 고를 수 있을 것 같다

모양은 심플하고 단순한게 소비자로서 쉬울것 같다.

모양이 더 다양하면 좋겠어요

믿을수만 있다면 다양히 활용되면 좋겠어요

바로 알 수 있는 디자인

버섯은 버섯그림으로

법제화되면 좋겠네요

분말제품으로 밀가루나 쌀가루, 버섯가루

비용 부분으로는 괜찮나요? 상품의 가격이 비싸지는건 아닌가요

색과 이미지 다양화

색상이 더 눈에 잘 띄는 것이면 좋겠음

색이 다 파랑색인데, 야채는 초록색으로 보여주면 더 잘어울릴 것 같습니다

샐러드를 자주 섭취하는데 샐러드 제품이나 함께 구매하는 드레싱도 자주 상합니다. 이런것에도 부착되면 좋을 것 같아요

수박같은 부칠 수 있는 과일에는 바로 부쳐서 사용해도 안전한지 궁금

순서가 명확해야 할 것 같다

숫자로도 보여지는건 어때요. 1단계에서 ~10단계라 던지, 신선함은 눈에 보이는데 수분이 많거나 뭐 그런건 어느정도의 단계인지 파악하기 어려울

스티커를 붙이는 것 자체가 유해하지는 않는지 검증이 필요할 것 같다

아래 폰트가 너무 작다.

아직 관련 제품을 구매해본 경험이 없어서, 뭘 개선해야하는지 모르겠음

아직 모르겠다

앞으로 다양한 곳에서 활용되면 좋겠습니다

야채등은 수분 함량이 몇 퍼센트인지 그림 말고, 숫자로 표현 희망

어떤방법으로 저렇게 변화하는 것인지 아직 잘 몰라서 조언할 부분은 없다. 다만 신뢰할 수 있는 정보면 좋겠다

언제 인디케이터를 부착했는지 시작 날짜를 알면 좋겠다.

유아용품

유제품에 반드시 부착!

유제품은 부풀어 오르는거로 상함을 예측하는데 이것이 수분만을 표기하는 것인지?

이게 단순히 포장의 문제인지 검증의 문제인지 모르겠음. 이 부분에 대한

구체적인 안내가 있으면 좋겠다
자세한 설명이 필요할 것 같네요

잘 모르겠네요

잘모르겠다

전체 색과 글자색이 같이 변화되면 좋겠다

제조일자를 함께 표시되면 더 잘 알 수 있을 것 같아요

조리되어 판매되는 식품에도 필수부착 ex) 전, 튀김

주류나 식품 외의 상품에도 다양하게 적용되면 많은 사람들이 더 쉽게 제품을 구매하는데 정보를 얻을 수 있을 것 같습니다

진열상품중눈에보이면호기심에 사볼수있을거같고 홍보가 잘 되면 시장에서 제품구입시 신선도 기준을 요걸로 하는사람들도 많이 생길 것 같아요

찾있 같은거 요새 보이차 같은 경우 곰팡이가 퍼서 중국에서 난리가 났다고 했다. 그렇게 건조식품이라 해도 알았으면 좋겠다

최고 신선할때와 마지막 수분감이나 상했을 때의 기간이 얼마나 되나요?

커피원두에도 적용되면 좋겠습니다

패키지가 스티커 형태처럼 보이는데, 전체 패키지에 적용이 되면 눈에 더 잘 떨어질 것 같아요

식용류를냉장고에넣어놓고써야하는걸로아는데그게잘안되더라고요.산화되기쉬운제품에는모두부착되면제품구매할때뿐만아니라집에

포장된 스시제품에도 있으면 좋겠네요

프레시가 사라지는게 아니라 wet 처럼 아예 표시가 되면 좋을 것 같아요

핸드크림, 화장품

혹시, 조작할 수도 있을까요? 신선하지 않은데도 신선하다는 표시를 마음대로 할 수도 있을까요?

화장품에도 사용되면 좋겠다. 유통기한을 일일이 확인하기가 어려운 부분이 있음

화장품의 산패도

활용분야는 무궁무진 할 것 같습니다. 소비자들이 잘 인식할 수 있도록 마케팅도 해야할 것 같습니다



제3장

설문지 요약



<인디케이터 포장의 시장성 확보를 위한 마케팅 조사>

■ 조사 내용

최종 소비자 및 관련 업체 설문 조사 (기능성 식품 포장재 적용에 대한 소비자 인식, 성능 대비 적정 가격 등)

설문 조사 내용

본 설문 조사는 식품 신선도 인디케이터 개발의 시장성 및 마케팅 전략 확보 방안에 대한 연구를 위한 설문 조사입니다. 응답해주신 자료는 식품 신선도 인디케이터 개발 및 연구에 기초 자료로써, 소중히 활용될 것입니다. (통계법 제 13조, 제 14조에 의거하여 절대 비밀이 보장되고, 다른 소비자의 의견과 함께 통계적인 자료 분석용으로만 활용되며 그 이외의 목적으로 사용되지 않습니다.) 각 질문에 소중한 의견 및 답변 부탁드립니다.

가. 설문 응답자 기본 인적사항

귀하의 성별은 무엇입니까?

- ① 남 ② 여

귀하의 연령대는 어떻게 되십니까?

- ① 10대, ② 20대, ③ 30대, ④ 40대, ⑤ 50대 이상

3. 귀하의 직업은 어떻게 되십니까?

- ① 주부
- ② 포장 및 식품 관련 산업 종사자
- ②-1 제조업
 - ②-2 판매/서비스
 - ②-3 연구 개발
 - ②-4 학생
 - ②-5 기타(_____)

나. 제품 인식 조사

[주부 대상]

식품 신선도 인디케이터는 식품의 품질에 대한 정보를 시각적 변화를 통해 소비자에게 전달할 수 있도록 포장재에 기능성을 부여하는 포장 기술 중 하나입니다.

<인디케이터 적용 예시>

예1) 소고기 신선도 인디케이터



포장재에 인쇄된 인디케이터의 색 변화를 통해 마트의 진열대에 전시된 고기가 신선한지, 부패가 되었는지 등을 포장재에 인쇄된 인디케이터의 색 변화를 통해 알 수 있어, 제품의 적절한 취급 여부와 안정성을 확인 할 수 있습니다.

예2) 김치 숙성도 인디케이터



포장재에 인쇄된 인디케이터의 색 변화를 통해 김치의 발효단계(갓 담은 김치, 잘 익은 김치, 묵은 지 등)를 나타낼 수 있어 소비자의 기호에 따른 구매가 가능하고, 제품의 적절한 취급 여부와 안정성을 확인 할 수 있습니다.

1. 식품 신선도 인디케이터 기술에 대해 어떻게 생각하십니까?

- ① 매우 흥미롭다
- ② 조금 흥미롭다
- ③ 보통이다
- ④ 흥미 없다
- ⑤ 전혀 흥미 없다

2. 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품이 있다면 구입할 의사가 있으십니까?

- ① 있다
- ② 없다

2-1 [질문 2에서 '① 있다'를 선택한 분만 응답] 구입을 하고자 하는 이유는 무엇입니까?

- ① 식품 품질 안전에 대해 믿을 수 있기 때문에
- ② 기호에 따른 구매가 가능하기 때문에
- ③ 제품에 대한 단순 호기심
- ④ 제품 보관 및 유통환경에 대한 불신

⑤ 기타
(_____)

2-2 [질문 2에서 '② 없다'를 선택한 분만 응답] 구입할 의사가 없다면, 그 이유는 무엇입니까?

- ① 제품 가격 상승에 대한 부담
- ② 인디케이터의 신뢰성에 대한 불신
- ③ 인디케이터의 안전성에 대한 불신

④ 기타
(_____)

3. 육류 포장(소고기, 돼지고기, 닭고기) 또는 김치 포장 이외에 신선도 인디케이터를 적용 가능할 것이라 생각되는 식품군 또는 제품이 있거나, 포장에 적용할 수 있는 방법 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 부분이 있다면 적어주세요.

[식품 포장 산업계 근로 종사자 대상]

식품 신선도 인디케이터는 식품의 품질에 대한 정보를 시각적 변화를 통해 소비자에게 전달할 수 있도록 포장재에 기능성을 부여하는 포장 기술 중 하나입니다.

<인디케이터 적용 예시>

예1) 소고기 신선도 인디케이터



포장재에 인쇄된 인디케이터의 색 변화를 통해 마트의 진열대에 전시된 고기가 신선한지, 부패가 되었는지 등을 포장재에 인쇄된 인디케이터의 색 변화를 통해 알 수 있어, 제품의 적절한 취급 여부와 안정성을 확인 할 수 있습니다.

예2) 김치 숙성도 인디케이터



포장재에 인쇄된 인디케이터의 색 변화를 통해 김치의 발효단계(갓 담은 김치, 잘 익은 김치, 묵은 지 등)를 나타낼 수 있어 소비자의 기호에 따른 구매가 가능하고, 제품의 적절한 취급 여부와 안정성을 확인 할 수 있습니다.

1. 식품 신선도 인디케이터 기술에 대해 어떻게 생각하십니까?

- ① 매우 흥미롭다
- ② 조금 흥미롭다
- ③ 보통이다
- ④ 흥미 없다
- ⑤ 전혀 흥미 없다

2. 시중 마트에서 인디케이터가 부착된 제품이 있다면 구입할 의사가 있으십니까?

- ① 있다
- ② 없다

2-1 [질문 2에서 '① 있다'를 선택한 분만 응답] 구입을 하고자 하는 이유는 무엇입니까?

- ① 식품 품질 안전에 대해 믿을 수 있기 때문에
- ② 기호에 따른 구매가 가능하기 때문에
- ③ 제품에 대한 단순 호기심
- ④ 제품 보관 및 유통환경에 대한 불신
- ⑤ 기타
(_____)

2-2 [질문 2에서 '② 없다'를 선택한 분만 응답] 구입할 의사가 없다면, 그 이유는 무엇입니까?

- ① 제품 가격 상승에 대한 부담
- ② 인디케이터의 신뢰성에 대한 불신
- ③ 인디케이터의 안전성에 대한 불신
- ④ 기타
(_____)

3. 식품 신선도 인디케이터는 식품의 종류, 식품의 품질 변화로 발생하는 물질과 인디케이터가 반응하는 메커니즘에 CO₂인디케이터, pH인디케이터, 수분 인디케이터 등으로 나눌 수 있습니다. 각 인디케이터가 적용 가능할 것으로 예상되는 식품을 적어주세요.

CO₂ 인디케이터 _____

pH 인디케이터 _____

수분 인디케이터 _____

4. 인디케이터를 적용한 식품 포장재를 구입하거나, 기술을 이용하여 자사의 제품 생산 및 개발에 도입해 볼 의사가 있으십니까?

- ① 예
- ② 아니오

4-1. [4번에서 '예'라고 답한 경우] 인디케이터 기술을 도입한다면, 제품 화하여 판매까지 필요한 소요기간은 어느 정도 예상하십니까?

- ① 1년 이내
- ② 1년 - 3년 이내
- ③ 3년 - 5년 이내
- ④ 5년 - 10년 이내
- ⑤ 10년 이상

5. 인디케이터 인쇄를 레이저 가공된 필름 파우치 (PET/LLDPE 파우치 (20 x 15 cm)) 에 적용하고자 하였을 때 제조원가의 추가 상승 비용은 얼마까지 지불 가능하다고 생각하십니까?

(※ 인디케이터 잉크를 사용하지 않은 레이저 가공된 필름 파우치 (PET/LLDPE)의 제조원가는 55원/장 정도임.)

- ① 100원 미만
- ② 100-150원 미만
- ③ 150원-200원 미만
- ④ 200원 이상
- ⑤ 기타 (ex) 제품 가격(\ _____)의 _____ % 이내, 또는 포장 원가 (\ _____)의 _____ % 이내)

6. 인디케이터 포장의 활성화를 위해 포장 적용 방안 등 신선도 인디케이터 연구에서 필요하다고 생각되는 부분이 있다면 적어주세요.

다. 제품 디자인 조사 (수분 인디케이터)

식품의 품질변화에 따라 수분의 양이 변화하고 이 때 제품의 품질에 문제가 발생하는 식품군에 적용하기 위한 인디케이터 디자인입니다.

각 식품별 수분에 의한 품질 변화에 의한 영향에 대한 예는 다음과 같습니다.

1. 건강보조식품 (ex 오메가3, 비타민)

- 수분 및 산소로 인해 변패(deterioration)와 산패(rancidity)가 발생하기 쉬우며, 산패된 오메가3는 발암물질로 작용함.

2. 밀가루 및 전분류

- 수분 함량이 높아짐에 따라 곰팡이 발생 가능성이 높아짐.

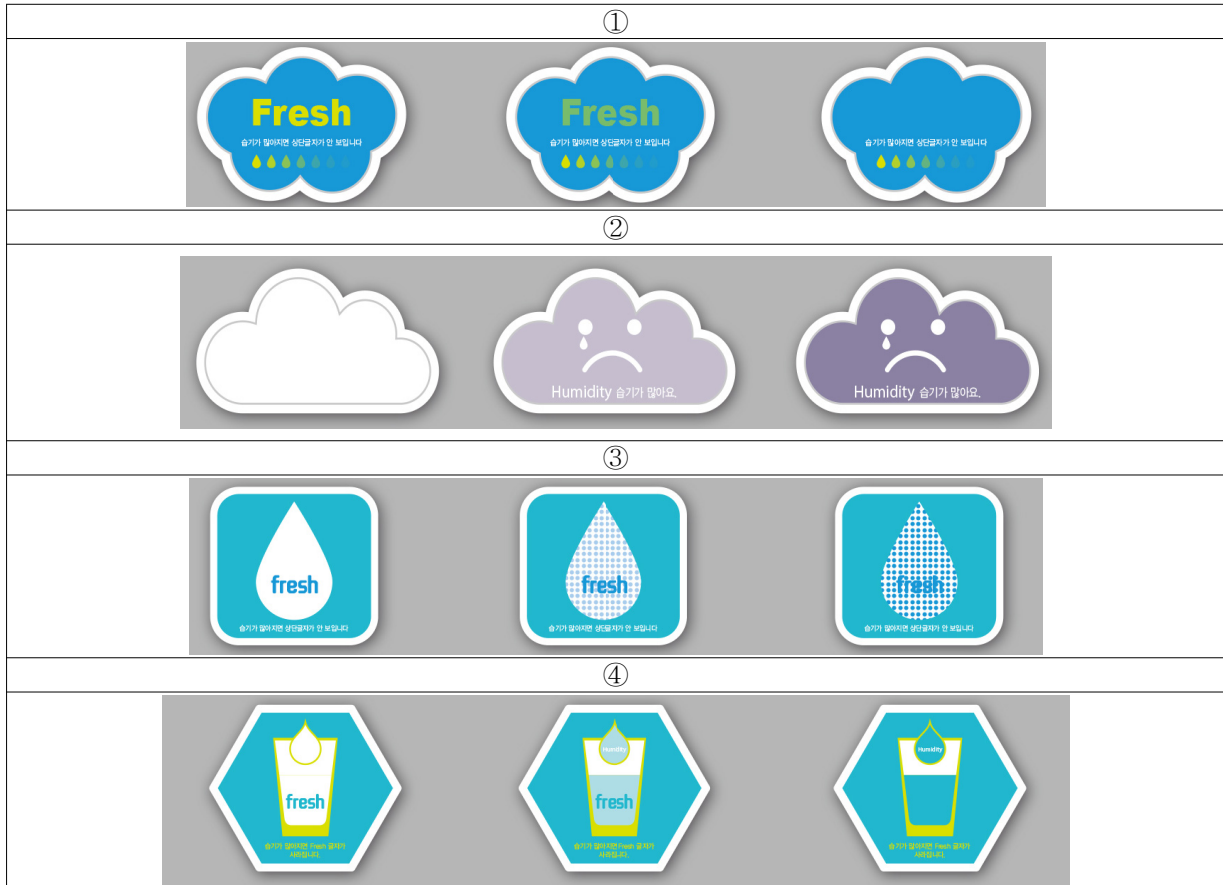
3. 김

- 김 포장 내 수분이 들어가면 바삭한 조직감이 사라지는 품질 변화를 발생시킴 (산가와 과산화물가 증가).

4. 버섯

- 버섯의 경우 저장기간이 늘어날수록 조직 내 수분이 증발하고, 미생물이 발생하며 그 결과 중량 감소 및 경도가 감소함.

1. 아래 인디케이터 디자인 ①-④ 중 다음의 각 식품에 적합할 것으로 생각 되는 인디케이터 디자인을 고르고, 이유를 설명해 주세요.



- 1) 건강보조식품 ()
- 2) 밀가루 및 전분류 ()
- 3)김 ()
- 4)버섯 ()

1-2 위 인디케이터에서 개선할 점 또는 응용 분야가 있다면 자유롭게 서술해 주십시오.

부록 3

“식품 신뢰성 인디케이터 개발 기술의
포장업계 확산을 위한 연구”
용역 보고서

2017. 10.

한국생산기술연구원

목 차

1. 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정	1
1.1 pH, CO ₂ 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정	1
1.2 습도 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정	3
1.3 개발 인디케이터 종류	4
2. 인디케이터 적용 포장재 보급 확산 방안 연구	6
2.1 pH, CO ₂ 인디케이터 적용 포장재 원가 분석	6
2.2 습도 인디케이터 적용 포장재 원가 분석	32
2.3 원가 계산의 전제 조건	45
3. 인디케이터 적용 포장재 시장규모 예측	56
3.1 pH, CO ₂ 인디케이터 적용 포장재 시장규모	56
3.2 습도 인디케이터 적용 포장재 시장규모	63
3.3 품목별 총괄 시장규모 예측	67
4. 결론	68
5. 참고문헌	70

1. 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정

유통 중 포장된 내용물의 품질 변화를 소비자가 직접 눈으로 확인할 수 있도록 하는 인디케이터는 내용물의 변질 원인이 되는 인자에 따라 여러 가지 종류가 있다.

가장 대표적인 인디케이터는 시간의 경과에 따라 온도가 변하여 내용물이 변질되는 제품에 적용할 수 있는 시간온도 인디케이터이다. 이 밖에도 내용물이 산이나 알칼리 또는 습도 등에 민감하게 반응하여 품질의 변화가 일어나는 제품에 대해서는 변질의 원인이 되는 물질에 민감하게 반응하는 지시계가 필요하다.

여기서는 유통 중 포장내부의 환경과 내용물의 반응에 의해 산도가 변하거나 이산화탄소가 발생하여 내용물의 변질 여부를 확인할 수 있는 pH, CO₂ 인디케이터 적용 가능 대상 품목과 건조식품과 같이 습도의 증가에 의해 내용물의 변질 여부를 확인할 수 있는 습도 인디케이터 적용 가능 대상 품목을 선정하고 이에 대한 포장재 원가를 분석하여 인디케이터 적용 가능 시장의 규모를 예측하고자 한다.

1.1 pH, CO₂ 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정

유통 중 pH의 변화 또는 이산화탄소의 발생에 의해 내용물의 품질 변화를 확인할 수 있는 pH, CO₂ 인디케이터 적용 가능 제품에는 다음과 같은 식품군이 있다.

- 인산 크레아틴산, 아민 류 등을 생산하며 변질되는 식품군으로 pH 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 소고기, 돼지고기류
 - 동물은 도살 전 pH 7.0에서 7.4의 범위를 가지며, 단백질의 주성분인 글리코젠 (glycogen)과 인산크레아틴 A.T.P. (creatine

phosphate adenosine triphosphate)를 지님.

- 도살 후 pH는 경직 시작 6.3~6.5이고, 최고 경직에서는 5.4에 이르며, 이유는 글리코겐의 분해로 젖산이 생성되고, 인산크레아틴 A.T.P.의 분해로 인산과 A.T.P.의 생성 때문임.
- 동물의 부패는 글리코겐과 인산크레아틴 A.T.P.의 분해가 끝나고, 더 이상 분해가 이루어지지 않으면, 산성 물질은 감소하고 혐기성 물질이 증가함.
- 부패 최종 생성물은 amine류, carbonyl류, ammonia, piperidine, H₂CO₃, H₂S, Indole, Skatol, Mercaptane, Methane 등임.
- pH 6.5 이상이면 부패가 진행 중임을 알 수 있음.

○ 젖산, 라틱산, 아세트산 등을 생산하며 변질되는 식품군으로 pH 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 유제품류(치즈, 아이스크림, 버터 등)

- 우유 오염균인 대장균속이나 연쇄상구균 등의 젖당 분해능이 있는 세균류에 의해 lactic acid 또는 acetic acid가 작용하여 우유의 주요 단백질인 카세인을 산 응고시킴.
- Triglyceride 등을 가수분해하여 glycerol을 형성하고, alkyl acid를 형성함.
- pH 6.0 이하이면 부패가 시작됨.

○ 발효 과정 중 생성되는 이산화탄소 농도 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 발효식품류(김치, 된장, 젓갈류)

- 김치는 유통 중 시간이 경과함에 따라 내용물에 포함되어 있는 미생물에 의해 발효가 진행되어 발생하는 이산화탄소 가스에 의해 포장재 내부에 압력이 증가해 파손의 우려가 있음.
- 이산화탄소의 농도 변화 또는 포장재의 팽창 정도를 통해 변질 여부를 확인할 수 있음.

- 기타 유통 중 pH에 의해 품질 변화를 확인할 수 있는 제품에 두부류가 있음.
 - 두부는 수분함량이 90%이고, pH가 6.0 정도로 세균이 증식하기 쉬운 기질임.
 - 세균수가 증가하면 pH가 5.5 이하로 떨어져 식용할 수 없음.
 - pH 5.5 이하면 부패로 볼 수 있음.

1.2 습도 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정

유통 중 습도의 변화에 의해 내용물의 품질 변화를 확인할 수 있는 습도 인디케이터 적용 가능 제품에는 다음과 같은 식품군이 있다.

- 습도에 따라 식품 내 세균 번식이 가능하여 신선도 인디케이팅이 가능한 유통류(라면, 스낵류)
 - 제과류와 유통류는 제조 특성상 수분함량이 낮아 세균 증식이 어려우나, 포장 내 습도 증가로 인해 세균 증식이 가능하며, 이에 이산화탄소 농도도 높아짐
 - 상대 습도 및 이산화탄소 농도에 의한 품질 변화 확인 가능함.
- 습도의 변화에 의해 신선도 인디케이팅이 가능한 제빵류
 - 제빵류는 그 종류에 따라 다르나, 일부 유제품과 수분을 포함하고 있음.
 - 제빵류는 수분이 감소하더라도 부패로 보기는 어려우나, 소비자들은 거부감을 가짐.
 - 제빵류의 부패는 세균이 증식한 것으로 포장 내의 이산화탄소 농도가 증가함.
 - 상대 습도 및 이산화탄소 농도에 의한 품질 변화 확인이 가능함.

1.3 인디케이터의 종류

본 보고서에 적용되는 인디케이터는 pH, CO₂, 수분을 측정할 수 있는 인디케이터이며, BTB/TBA type, CR/TOA type의 pH, CO₂ 인디케이터와 수분 측정 인디케이터로 구분함.

1.3.1 BTB/TBA type 인디케이터

- 산소 투과도 : 659 cc/m² · day
- 수분 투과도 : 12.8 g/m² · day
- CO₂ 농도에 따른 인디케이터 색변화 : BTB/TBA type 인디케이터의 경우 CO₂ 농도를 80% 까지 증가시켰을 때 식별 가능한 색변화를 감지함.
- 김치 등과 같은 발효식품의 경우, 인디케이터의 색변화는 80% 보다 낮은 CO₂ 농도에서도 감지되며, 이는 젖산 등과 같은 pH를 저하시키는 물질에 의한 간접현상이 원인인 것으로 판단됨.
- 안정성 : 포장재 안정성을 검토한 결과, 저온에서는 식품과 접촉 시에도 문제가 없을 것으로 판단되나, 고온 조건에 노출 시 포장재의 박리현상 발생 우려가 있음.

1.3.2 CR/TOA type 인디케이터

- 산소 투과도 : 478 cc/m² day
- 수분 투과도 : 12.8 g/m² day
- CO₂ 농도에 따른 인디케이터 색변화 : CR/TOA type 인디케이터의

경우 CO₂ 농도가 1%에 이르면 황적색으로 색변화가 일어나며, CO₂ 농도 40%에서 최종색인 노란색으로 변화함.

- 안정성 : BTB/TBA type 인디케이터와 동일

1.3.3 PDA type 수분 인디케이터

- 산소 투과도 : CR/TOA type 인디케이터와 유사한 수준으로 가정함.
- 수분 투과도 : CR/TOA type 인디케이터와 유사한 수준으로 가정함.

2. 인디케이터 적용 포장재 보급 확산 방안 연구

2.1 pH, CO₂ 인디케이터 적용 포장재 원가 분석

2.1.1 김치

2.1.1.1 김치 포장 현황

김치 포장재는 표 1과 같이 필름 파우치, 알루미늄이 첨가된 필름 파우치, 플라스틱 용기 등으로 구분할 수 있다.

표 1. 김치 포장별 재질 구성

	필름 파우치	알루미늄 파우치	플라스틱 용기
구분			
포장 재질	Nylon/LLDPE	PET/AL/LLDPE PET/VMPET/LLDPE	용기 : PET, 뚜껑 : PP
시장 점유율(%)	60	30	10

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 필름 파우치

필름 파우치는 가장 보편적인 포장 형태로 전체 김치 시장의 60%를 차지한다. 포기김치 및 500g 이상의 김치포장에 사용되며 Nylon/LLDPE로 구성된다.

(2) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치에 포장되는 김치는 전체 김치 시장의 약 30%를 차지하며, 소량 포장의 김치에 사용된다.

알루미늄이 첨가된 필름 파우치는 기체 및 수분의 차단을 위해 알루미늄 또는 알루미늄 증착 필름을 사용하기 때문에 김치 발효 과정 중 발생하는 CO₂가 포장 외부로 투과하는 것을 방지하여 포장재 내의 기체 압력을 증가 시킨다.

과다한 기체압력에 의한 포장재의 터짐을 막기 위해 포장재 내부에 CO₂ 흡수제를 부착하는 경우가 많다.

(3) 플라스틱 용기

플라스틱 용기에 포장되는 김치는 전체 김치 시장의 약 10%를 차지하며, 최근 사용량이 증가하고 있다.

플라스틱 용기 포장재는 용기와 뚜껑으로 구성되어 있으며, 용기는 PET 사출, 뚜껑은 PP 사출로 제조된다.

브랜드 및 제품성분의 표기를 위하여 PET 또는 종이 소재의 라벨을 사용한다.

2.1.1.2 김치 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 Nylon 필름의 내층에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 Nylon film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 젖산, 아세트산, 구연산 등의 유기산이 발생함에 따라 pH가 저하되며, 과숙기(pH 3.6 이하)의 경우 CO₂ 농도가 80% 이상으로 상승하므로 BTB/TBA type 인디케이터가 적합하다.

(2) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 형태는 차단층으로 사용하는 알루미늄 층이 불투명하기 때문에 알루미늄 층의 내부인 LLDPE 층에 인디케이터를 인쇄할 경우 인디케이터의 색 변화를 확인하는 것이 불가능하다.

또한 기체 및 수분 차단성이 높기 때문에 표면지인 PET층에 인쇄할 경우 내부에서 발생된 CO₂ 측정이 불가능 하다.

따라서 알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 경우 제조 공정상 인디케이터를 적용할 수 없다.

(3) 플라스틱 용기

인디케이터의 지표물질을 내층에 인쇄한 후 레이저 가공한 라벨을 제조하여 용기 내부에 적용할 경우 투명한 PET 용기의 특성상 색의 변화를 측정할 수 있을 것으로 사료되나, 현실적으로 용기의 내부에 라벨을 부착하는 방법은 현실성이 떨어지고 여러 가지 고려할 사항이 많아 인디케이터를 부착할 수 없다.

2.1.1.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

김치 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 BTB/TBA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 2에 나타내었다.

표 2. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,327,947		1,242,459		
	간접재료비	46,559		24,849		
	소계	2,374,506	53.3	1,267,308	59.5	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	8.9	79,431	3.7	
③	경비	468,410		227,599		
	외주가공비					
	소계	468,410	10.5	227,599	10.7	
④	제조원가	3,240,069	72.8	1,574,338	73.9	①+②+③
⑤	일반관리비	440,001	9.9	213,795	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	326,391	7.3	130,206	6.1	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	4,006,461	90.0	1,918,339	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	445,162	10.0	213,149	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,451,623	100.0	2,131,488	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	148		71		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 148원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 71원/장 대비 약 110% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 3에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원/kg, LLDPE(40 μ m) 3,900원/kg 이다.

표 3. 김치 포장재 제조원가 명세서




구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	21.0	680,400	43.2
	인디케이터		485,488	15.0	-	-
	필름(표면지)		183,195	5.7	183,195	11.6
	필름(이면지)		258,336	8.0	258,336	16.4
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	3.7	120,528	7.7
	레이저 가공		600,000	18.5		-
	간접재료비	2.00	46,559	1.4	24,849	1.6
	소 계		2,374,506	73.3	1,267,308	80.5
노무비	인쇄		41,868	1.3	41,868	2.7
	합지		27,912	0.9	27,912	1.8
	레이저가공		279,120	8.6	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.5	9,651	0.6
	소 계		397,153	12.3	79,431	5.0
경비	전력비	2.49	69,014	2.1	33,534	2.1
	수도광열비	0.71	19,679	0.6	9,562	0.6
	운반비	2.14	59,313	1.8	28,820	1.8
	감가상각비	5.71	158,262	4.9	76,899	4.9
	수리수선비	0.75	20,787	0.6	10,101	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	51,276	1.6	24,915	1.6
	보험료	0.50	13,858	0.4	6,734	0.4
	복리후생비	2.28	63,194	2.0	30,706	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	13,027	0.4	6,330	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		468,410	14.5	227,599	14.5	
제 조 원 가 계			3,240,069	100.0	1,574,338	100.0

2.1.2 두부

2.1.2.1 두부 포장 현황

두부 포장재는 표 4와 같이 플라스틱 용기와 리드, 필름 파우치 등으로 구분할 수 있다.

표 2. 두부 포장별 재질 구성

	플라스틱 용기+리드	필름 파우치	알루미늄 파우치
구분			
포장 재질	용기 : PP 리드 : Nylon/LLDPE	Nylon/LLDPE	PET/AL/LLDPE PET/VMPET/LLDPE
시장 점유율(%)	88	9.5	2.5

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 플라스틱 용기+리드

플라스틱 용기와 리드로 구성된 포장재는 일반 두부(모두부, 전두부)의 포장에 사용되는 가장 보편적인 포장 형태로 전체 두부 시장의 약 88%를 차지하는 것으로 추정된다. 포장재질은 열성형 PP 용기와 Nylon/LLDPE 필름 리드로 구성되어 있다.

(2) 필름 파우치

Nylon/LLDPE로 구성된 필름 파우치는 순두부 및 연두부에 사용되며 전체 두부 시장의 약 9.5%를 차지하는 것으로 추정된다.

(3) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치로 포장된 두부 제품은 전체 두부 시장의 약 2.5%를 차지하며 가공두부의 포장에 사용된다.

알루미늄/필름 파우치는 기체 및 수분의 차단을 위해 알루미늄 또는 알루미늄 증착 필름을 사용한다.

2.1.2.2 두부 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 플라스틱 용기+리드

포장 재질의 구조로 볼 때 PP 시트의 열성형으로 제조되는 용기보다는 Nylon/LLDPE로 구성된 리드에 적용할 수 있는 가능성이 더 높으며 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 Nylon 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 Nylon film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있는 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

단, 플라스틱 용기+리드 포장 두부의 경우 제품과 포장재 사이에 공기를 포함한 Head Space가 없으며, 이에 따라 인디케이터에 유기산이 접촉하여 CO₂ 농도와 pH의 간섭현상이 일어날 수 있으며, 이를 유의하여 포장재질을 설계하여야 한다.

(2) 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 인디케이터의 적용에 적합하며, Nylon/LLDPE 리드와 동일한 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

연두부 및 순두부의 경우에도 발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출할 수 있어야 하며, 이에 따라 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

플라스틱 용기+리드 포장 두부의 경우와 마찬가지로 제품과 포장재 사이에 공기를 포함한 Head Space가 없으며, 이에 따라 인디케이터에 유기산이 접촉하여 CO₂ 농도와 pH의 간섭현상이 일어날 수 있기 때문에 이를 유의하여 포장재질을 설계하여야 한다.

(3) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 형태는 차단층으로 사용하는 알루미늄 층이 불투명하기 때문에 알루미늄 층의 내부인 LLDPE 층에 인디케이터를 인쇄할 경우 인디케이터의 색 변화를 확인하는 것이 불가능하다.

또한 기체 및 수분 차단성이 높기 때문에 표면지인 PET층에 인쇄할 경우 내부에서 발생된 CO₂ 측정이 불가능하다.

따라서 알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 경우 제조 공정상 인디케이터를 적용할 수 없다.

2.1.2.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

(1) 플라스틱 용기+리드 포장재

두부 포장재로 사용하는 Nylon/LLDPE 리드에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 5에 나타내었다.

표 5. 인디케이터 적용 포장비 원가산출(리드)

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,941,325		1,177,875		
	간접재료비	38,826		23,558		
	소계	1,980,151	51.6	1,201,433	59.2	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	10.4	79,431	3.9	
③	경비	401,764		216,466		
	외주가공비					
	소계	401,764	10.5	216,466	10.7	
④	제조원가	2,779,068	72.5	1,497,329	73.8	①+②+③
⑤	일반관리비	377,397	9.8	203,337	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	294,079	7.7	124,808	6.2	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,450,544	90.0	1,825,475	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	383,394	10.0	202,831	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,833,938	100.0	2,028,305	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	128		68		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 128원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 68원/장 대비 약 89% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 6에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원

/kg, LLDPE(30μm) 3,900원/kg 이다.

표 6. 두부 포장재 제조원가 명세서(리드)

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	24.5	680,400	45.4
	인디케이터		163,450	5.9	-	-
	필름(표면지)		183,195	6.6	183,195	12.2
	필름(이면지)		193,752	7.0	193,752	12.9
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	4.3	120,528	8.0
	레이저 가공		600,000	21.6		-
	간접재료비	2.00	38,826	1.4	23,558	1.6
	소 계		1,980,151	71.3	1,201,433	80.2
노무비	인쇄		41,868	1.5	41,868	2.8
	합지		27,912	1.0	27,912	1.9
	레이저가공		279,120	10.0	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.7	9,651	0.6
	소 계		397,153	14.3	79,431	5.3
경비	전력비	2.49	59,195	2.1	31,893	2.1
	수도광열비	0.71	16,879	0.6	9,094	0.6
	운반비	2.14	50,874	1.8	27,410	1.8
	감가상각비	5.71	135,744	4.9	73,137	4.9
	수리수선비	0.75	17,830	0.6	9,606	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	43,980	1.6	23,696	1.6
	보험료	0.50	11,887	0.4	6,404	0.4
	복리후생비	2.28	54,203	2.0	29,204	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	11,173	0.4	6,020	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
	소 계		401,764	14.5	216,466	14.5
제 조 원 가 계			2,799,068	100.0	1,497,329	100.0

(2) 필름 파우치 포장재

Nylon/LLDPE로 구성된 파우치에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 7에 나타내었다.

표 7. 인디케이터 적용 포장비 원가산출(파우치)

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,005,909		1,242,459		
	간접재료비	40,118		24,849		
	소계	2,046,027	52.0	1,267,308	59.5	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	10.1	79,431	3.7	
③	경비	412,897		227,599		
	외주가공비					
	소계	412,897	10.5	227,599	10.7	
④	제조원가	2,856,077	72.5	1,574,338	73.9	①+②+③
⑤	일반관리비	387,855	9.9	213,795	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	299,476	7.6	130,206	6.1	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,543,409	90.0	1,918,339	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	393,712	10.0	213,149	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,937,121	100.0	2,131,488	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	131		71		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 131원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 71원/장 대비 약 85% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 8에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원/kg, LLDPE(40 μ m) 3,900원/kg 이다.

표 8. 두부 포장재 제조원가 명세서(파우치)

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	23.8	680,400	43.2
	인디케이터		163,450	5.7	-	-
	필름(표면지)		183,195	6.4	183,195	11.6
	필름(이면지)		258,336	9.0	258,336	16.4
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	4.2	120,528	7.7
	레이저 가공		600,000	21.0		-
	간접재료비	2.00	40,118	1.4	24,849	1.6
	소 계		2,046,027	71.6	1,267,308	80.5
노무비	인쇄		41,868	1.5	41,868	2.7
	합지		27,912	1.0	27,912	1.8
	레이저가공		279,120	9.8	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.7	9,651	0.6
	소 계		397,153	13.9	79,431	5.0
경비	전력비	2.49	60,835	2.1	33,534	2.1
	수도광열비	0.71	17,347	0.6	9,562	0.6
	운반비	2.14	52,284	1.8	28,820	1.8
	감가상각비	5.71	139,506	4.9	76,899	4.9
	수리수선비	0.75	18,324	0.6	10,101	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	45,199	1.6	24,915	1.6
	보험료	0.50	12,216	0.4	6,734	0.4
	복리후생비	2.28	55,704	2.0	30,706	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	11,483	0.4	6,330	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		412,897	14.5	227,599	14.5	
제 조 원 가 계		2,856,077	100.0	1,574,338	100.0	

2.1.3 어묵

2.1.3.1 어묵 포장 현황

어묵 포장재는 표 9와 같이 필름 파우치, 진공 필름 파우치 등으로 구분할 수 있다.

표 9. 어묵 포장별 재질 구성

	필름 파우치	진공 필름 파우치
구분		
포장 재질	Nylon/LLDPE	Nylon/ CPP
시장 점유율(%)	90	10

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 필름 파우치

필름 파우치는 어묵 포장의 가장 보편적인 포장 형태로 소매용 사각, 중합 어묵에 주로 사용되며 전체 어묵 시장의 90%를 차지한다.

대부분의 경우 포장 후 냉장 유통이 되어 별도의 멸균과정을 거치지 않으며 포장 재질은 편흡 방지를 위하여 Nylon/LLDPE로 구성되어 있다.

(2) 진공 필름 파우치

진공 필름 파우치 포장은 편의점 즉석조리용 포장재로 주요 사용되며 전체 어묵 시장의 10%를 차지하는 것으로 추정된다.

제품 포장 후 레토르트 등의 멸균과정을 거치는 경우가 많으며, 핀홀 방지 및 내열성을 구현하기 위하여 Nylon/ CPP로 구성되어 있다.

2.1.3.2 어묵 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 Nylon 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 Nylon film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출할 수 있는 CR/ TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

(2) 진공 필름 파우치

제품 포장 후 레토르트 등의 가열 가압 멸균과정을 거치는 편의점용 진공 포장 어묵의 특성상 아직 고온 고압에서의 안정성이 검증되지 않은 인디케이터의 적용은 불가능할 것으로 판단된다.

2.1.3.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

어묵 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 CR/ TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 10에 나타내었다.

표 10. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,264,245		1,500,795		
	간접재료비	45,285		30,016		
	소계	2,309,529	53.1	1,530,811	60.2	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	9.1	79,431	3.1	
③	경비	457,429		272,131		
	외주가공비					
	소계	457,429	10.5	272,131	10.7	
④	제조원가	3,164,112	72.7	1,882,372	74.0	①+②+③
⑤	일반관리비	429,686	9.9	255,626	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	321,067	7.4	151,797	6.0	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,914,865	90.0	2,289,795	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	434,985	10.0	254,422	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,349,850	100.0	2,544,217	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	145		85		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 145원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 85원/장 대비 약 71% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 11에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원/kg, LLDPE(80 μ m) 3,900원/kg 이다.

표 11. 어묵 포장재 제조원가 명세서




구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	21.5	680,400	36.1
	인디케이터		163,450	5.2	-	-
	필름(표면지)		183,195	5.8	183,195	9.7
	필름(이면지)		516,672	16.3	516,672	27.4
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	3.8	120,528	6.4
	레이저 가공		600,000	19.0		-
	간접재료비	2.00	45,285	1.4	30,016	1.6
	소 계		2,309,529	73.0	1,530,811	81.35
노무비	인쇄		41,868	1.3	41,868	2.2
	합지		27,912	0.9	27,912	1.5
	레이저가공		279,120	8.8	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.5	9,651	0.5
	소 계		397,153	12.6	79,431	4.2
경비	전력비	2.49	67,396	2.1	40,095	2.1
	수도광열비	0.71	19,217	0.6	11,433	0.6
	운반비	2.14	57,923	1.8	34,459	1.8
	감가상각비	5.71	154,552	4.9	91,945	4.9
	수리수선비	0.75	20,300	0.6	12,077	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	50,074	1.6	29,789	1.6
	보험료	0.50	13,533	0.4	8,051	0.4
	복리후생비	2.28	61,712	2.0	36,714	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	12,721	0.4	7,568	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		457,429	14.5	272,131	14.5	
제 조 원 가 계		3,164,112	100.0	1,882,372	100.0	

2.1.4 육류

2.1.4.1 육류 포장 현황

육류 포장재는 표 12와 같이 플라스틱 용기와 리드, 진공필름 포장, 가스치환 포장 등으로 구분할 수 있다.

표 12. 육류 포장별 재질 구성

	플라스틱 용기+리드	진공포장 필름	가스치환 포장
구분			
포장 재질	용기 : EPS, PP 리드 : PVC, PP	Nylon/LLDPE	용기 : PP/EVOH/PE 리드 : - PP/EVOH/PP(외층) - OPP/LLDPE(내층)
시장 점유율(%)	50	45	5

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015),

(1) 플라스틱 용기+리드

플라스틱 용기와 리드로 구성된 포장재는 육류의 진열 및 포장에 사용되는 가장 보편적인 포장 형태로 전체 포장재 시장의 약 50%를 차지하는 것으로 추정된다. 포장재질은 발포 EPS 용기, PVC, PP 랩으로 구성되어 있다.

(2) 진공필름 포장

진공포장 필름은 도축 후 부분육으로 나누어져서 도매로 유통되는 과

정에서 주로 사용되며, 육류 전체 포장재 시장의 약 45%를 차지하는 것으로 추정된다.

0~5℃ 저장온도에서 육류의 종류에 따라 6~14주 정도 보관이 가능하며 여러가지 복합필름이 사용될 수 있지만 주로 Nylon/LLDPE 필름으로 구성되어 있다.

(3) 가스치환 포장

포장 과정 중 포장 내의 공기를 제거하고 O₂, CO₂, N₂의 조성비를 인위적으로 조정한 혼합가스를 주입하여 육류의 호흡속도와 미생물의 성장을 감소시키며, 육류 내 효소에 의한 분해를 지연시키는 포장방법이다.

포장 후 산소를 비롯한 외부 공기의 유입을 차단하기 위해 고차단성 포장재를 사용하며, 다층 시트를 이용한 고차단성 트레이와 2중 구조로 되어 있는 리드 필름을 사용한다. 2중 구조의 필름 중 표면의 PP/EVOH/PE 필름에 의해 유통과정에서의 외부 공기 유입이 차단되며, 매장에 도착 후 표면의 필름을 벗겨내면, 투과도가 높은 필름으로 구성되어 있는 내부 필름을 통해 산소가 유입되어 제품의 상품성을 높이도록 구성되어 있다.

주로 도축 후 유통과정 및 소매 판매 용 소포장을 동시에 진행할 때 사용되며 전체 육류 포장재 시장의 5% 정도로 아직까지 국내에서의 사용량은 크지 않으나 향후 사용량이 증대할 것으로 전망된다.

2.1.4.2 육류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 플라스틱 용기+리드

포장 재질의 구조로 볼 때 PP 시트의 열성형으로 제조되는 용기보다는 리드 필름에 적용할 수 있는 가능성이 더 높으나 리드는 단층 필름으

로 구성되어 있으며, 무인쇄로 제조되어 인쇄를 통해 적용되는 본 보고서의 인디케이터의 적용은 기술적으로 불가능할 것으로 판단된다.

또한, 투과도가 높은 필름을 사용하기 때문에 부패 과정 중 발생하는 지표물질이 축적되지 않는 등 기체 조성 조절이 어렵기 때문에 인디케이터 적용이 어려운 것으로 판단된다.

(2) 진공필름 포장

B2B 유통과정에서 사용되는 필름소재의 포장재로, 무인쇄로 제조되어 인쇄를 통해 적용되는 본 보고서의 인디케이터의 적용은 기술적으로 불가능할 것으로 판단된다.

(3) 가스치환 포장

무인쇄로 제조되어 인쇄를 통해 적용되는 본 보고서의 인디케이터를 적용하는 경우 원가의 상승이 예상되나, 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 가능한 장점이 있기 때문에 인디케이터의 적용을 검토할 수 있으며 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄(그라비아 인쇄 1도)
- 인쇄된 OPP film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있는 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

2.1.4.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

육류 포장재로 사용하는 OPP/LLDPE 리드에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 13에 나타내었다.

표 13. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,086,612		1,238,112		
	간접재료비	41,732		24,762		
	소계	2,128,344	52.3	1,262,874	62.0	
②	직접노무비	348,900		27,912		
	간접노무비	48,253		3,860		
	소계	397,153	9.8	31,772	1.6	
③	경비	426,809		218,795		
	외주가공비					
	소계	426,809	10.5	218,795	10.7	
④	제조원가	2,952,306	72.6	1,513,442	74.3	①+②+③
⑤	일반관리비	400,923	9.9	205,525	10.1	④×13.58%
⑥	이윤	306,221	7.5	114,023	5.6	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,659,450	90.0	1,832,990	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	406,606	10.0	203,666	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,066,056	100.0	2,036,656	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	136		68		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 136원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 68원/장 대비 약 100% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 14에 나타내었다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP(15 μ m) 5,900원/kg,

LLDPE(20μm) 3,900원/Kg, PP/EVOH/PE(60μm) 8,000원/Kg 이다.

표 14. 육류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		85,050	2.9	-	-
	인디케이터		163,450	5.5	-	-
	필름(표면지)		124,416	4.2	124,416	8.2
	필름(이면지)		129,168	4.4	129,168	8.5
	필름 기타		864,000	29.3	864,000	57.1
	접착제		120,528	4.1	120,528	8.0
	레이저 가공		600,000	20.36	-	-
	간접재료비	2.00	41,732	1.4	24,762	1.6
	소 계		2,128,344	72.1	1,262,874	83.4
노무비	인쇄		41,868	1.4	-	2.8
	합지		27,912	0.9	27,912	1.8
	레이저가공		279,120	9.5	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.6	3,860	0.3
	소 계		397,153	13.5	31,772	2.1
경비	전력비	2.49	62,885	2.1	32,237	2.1
	수도광열비	0.71	17,931	0.6	9,192	0.6
	운반비	2.14	50,046	1.8	27,705	1.8
	감가상각비	5.71	144,206	4.9	73,924	4.9
	수리수선비	0.75	18,941	0.6	9,710	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	46,772	1.6	23,951	1.6
	보험료	0.50	12,627	0.4	6,473	0.4
	복리후생비	2.28	57,581	2.0	29,518	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	11,870	0.4	6,085	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
	소 계		426,809	14.5	218,795	14.5
제 조 원 가 계		2,952,306	100.0	1,513,442	100.0	

2.1.5 유제품

2.1.5.1 유제품 포장 현황

유제품은 우유, 치즈, 버터, 기타 유가공품 등으로 구분할 수 있는데 우유 포장재의 경우 대부분 종이팩과 PET병 포장재를 사용하고 있어 여기서는 인디케이터 적용이 가능한 치즈류에 대해서 인디케이터 적용 여부를 검토하기로 한다. 치즈류 포장재는 표 15와 같이 날포장과 필름 파우치, 필름 파우치, 진공필름 포장, 종이 포장 등으로 구분할 수 있다.

표 15. 치즈류 포장별 재질 구성

	날포장+ 필름 파우치	필름 파우치	진공필름 포장	종이 포장
구분				
포장 재질	PP, PET/LLDPE/	PET/LLDPE Nylon/LLDPE	Nylon/LLDPE	AL/유산지 종이박스
시장 점유율(%)	50	20	13	7

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015),

(1) 날포장+필름 파우치

날포장과 필름 파우치를 함께 사용하는 포장은 치즈 포장의 가장 보편적인 형태로 슬라이스 치즈의 포장에 주로 사용되며, 전체 치즈류 시장의 50%를 차지한다.

IWS(individually wrapped sliced) 치즈라고도 불리우며, PP 필름을 사

용한 치즈 슬라이스의 날포장재와 파우치 형태의 겉포장재로 구성되며 겉포장재의 재질은 PET/LLDPE 또는 Nylon/LLDPE로 구성되어 있다.

(2) 필름 파우치

PET/LLDPE 필름 파우치의 경우 피자치즈 등에 사용되는 분쇄용 치즈 포장에 주로 사용되며 전체 치즈 시장의 약 20%를 차지하는 것으로 추정된다.

(3) 진공필름 포장

진공필름 포장은 편의점용 스틱치즈의 포장재로 주요 사용되며 전체 치즈 포장재 시장의 13%를 차지하는 것으로 추정된다. 포장재질은 핀홀을 방지하기 위해 Nylon/LLDPE로 구성되어 있다.

(4) 종이 포장

알루미늄 박 또는 유산지를 사용한 날포장재와 종이 박스 또는 지관으로 구성된 포장재질은 덩어리 치즈나 포션 치즈 등에 사용되며, 전체 치즈 포장재 시장의 약 7% 정도를 차지하는 것으로 추정된다.

2.1.5.2 육류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 날포장+필름 파우치

치즈의 부패과정 중 생성되는 CO₂의 경우 치즈의 날포장으로 사용되는 PP 필름을 쉽게 통과 할 수 있으며, PET/LLDPE 소재의 속포장 파우치의 경우 투명한 필름을 사용하여 제조되기 때문에 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 인디케이터의 적용에 적합하다고 판단된다. PET/LLDPE 겉포장의 경우, 다음과 같은 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 PET 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 PET film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination) 또는
압출 합지(extrusion lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있는 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

(2) 필름 파우치

날포장 + 필름 파우치의 속포장 재질구조와 같은 구조의 재질로 이루어져 있으며, 같은 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

분쇄치즈나 가루치즈의 경우에도 발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있어야 하며, 이에 따라 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

(3) 진공필름 포장

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 인디케이터의 적용에 적합하며, 위와 동일한 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

(4) 종이 포장

불투명한 재료인 종이나 알루미늄 박 등을 사용하는 포장 재질의 특성상 본 보고서의 인디케이터를 적용하는 것은 불가능할 것으로 판단된다.

2.1.5.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

치즈류 포장재로 사용하는 PET/LLDPE 속포장에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 16에 나타내었다.

표 16. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,259,466		1,496,016		
	간접재료비	45,189		29,920		
	소계	2,304,655	53.1	1,525,936	60.2	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	9.1	79,431	3.1	
③	경비	456,606		271,307		
	외주가공비					
	소계	456,606	10.5	271,307	10.7	
④	제조원가	3,158,413	72.7	1,876,674	74.0	①+②+③
⑤	일반관리비	428,913	9.9	254,852	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	320,668	7.4	151,397	6.0	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,907,994	90.0	2,282,924	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	434,222	10.0	253,658	10.0	⑨×10%
⑨	합계	4,342,215	100.0	2,536,582	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	145		85		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 145원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 85원/장 대비 약 71% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 17에 나타내었다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 PET(12 μ m) 4,200원/kg,

LLDPE(80μm) 3,900원/Kg 이다.

표 17. 치즈류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	21.5	680,400	36.3
	인디케이터		163,450	5.2	-	-
	필름(표면지)		178,416	5.6	178,416	9.5
	필름(이면지)		516,672	16.4	516,672	27.5
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	3.8	120,528	6.4
	레이저 가공		600,000	19.0	-	-
	간접재료비	2.00	45,189	1.4	29,920	1.6
소 계		2,304,655	73.0	1,525,936	81.3	
노무비	인쇄		41,868	1.3	41,868	2.2
	합지		27,912	0.9	27,912	1.5
	레이저가공		279,120	8.8	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.5	9,651	0.5
	소 계		397,153	12.6	79,431	4.2
경비	전력비	2.49	67,275	2.1	39,974	2.1
	수도광열비	0.71	19,183	0.6	11,398	0.6
	운반비	2.14	57,819	1.8	34,355	1.8
	감가상각비	5.71	154,273	4.9	91,666	4.9
	수리수선비	0.75	20,264	0.6	12,040	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	49,983	1.6	29,699	1.6
	보험료	0.50	13,509	0.4	8,027	0.4
	복리후생비	2.28	61,601	2.0	36,602	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	12,698	0.4	7,545	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
지급수수료	-	-	-	-	-	
소 계		456,606	14.5	271,307	14.5	
제 조 원 가 계		3,158,413	100.0	1,876,674	100.0	

2.2 습도 인디케이터 적용 포장재 원가 분석

2.2.1 제빵류

제빵 시장은 크게 프랜차이즈 베이커리 등으로 구성되어 있는 제과빵 시장과 양산빵 시장으로 구분된다.

이중 제과빵의 경우, 베이커리에서 갓 생산된 제품이 2일 이내의 짧은 유통기한 내에 판매되는 경우가 많아 본 보고서의 인디케이터의 적용에는 어려움이 있다.

양산빵의 경우, 상대적으로 유통기한이 길고, 투명한 형태의 연포장을 사용하는 경우가 많아 본 보고서의 인디케이터의 적용 가능성이 높은 품목으로 판단된다.

2.2.1.1 양산 빵 포장 현황

양산 빵 포장재는 표 18과 같이 필름 파우치, 기타 포장 등으로 구분할 수 있다.

표 18. 양산 빵 포장별 재질 구성

	필름 파우치	기타 포장
구분		-
포장 재질	OPP/CPP	기타 재질
시장 점유율(%)	90	10

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 필름 파우치

필름 파우치는 대부분의 양산 빵 포장에 사용되며, 전체 양산 빵 포장재 시장의 90%를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 원가 절감을 위해 OPP/ CPP로 구성되어 있다.

(2) 기타 포장

양산 빵의 필름 파우치 이외의 포장은 제조업체에서 종이, 플라스틱 재질을 이용하여 상황에 따라 포장하고 있으며 여기서는 고려하지 않기로 한다.

2.2.1.2 양산 빵 포장재에 인디케이터 적용 가능성

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 OPP film을 CCP 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

양산빵 제품의 상대습도를 측정함으로써 제품 건조의 진행을 통해 품질 변화를 확인할 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

2.2.1.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

양산 빵 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 PDA Type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 19에 나타내었다.

표 19. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,493,908		730,458		
	간접재료비	29,878		14,609		
	소계	1,523,786	48.9	745,067	56.7	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	12.7	79,431	6.0	
③	경비	324,639		139,340		
	외주가공비					
	소계	324,639	10.4	139,340	10.6	
④	제조원가	2,245,577	72.0	963,838	73.4	①+②+③
⑤	일반관리비	304,949	9.8	130,889	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	256,685	8.2	87,415	6.7	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	2,807,212	90.0	1,182,142	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	311,912	10.0	131,349	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,119,124	100.0	1,313,491	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	104		44		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 104원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 44원/장 대비 약 135% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 20에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP 필름(15 μ m) 3,840원/kg, CCP 필름(20 μ m) 3,300원/kg 이다.

표 20. 양산 빵 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		340,200	15.1	340,200	35.3
	인디케이터		163,450	7.3	-	-
	필름(표면지)		143,370	6.4	143,370	14.9
	필름(이면지)		126,360	5.6	126,360	13.1
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	5.4	120,528	12.5
	레이저 가공		600,000	26.7		-
	간접재료비	2.00	29,878	1.3	14,609	1.5
	소 계		1,523,786	67.9	745,067	77.3
노무비	인쇄		41,868	1.9	41,868	4.3
	합지		27,912	1.2	27,912	2.9
	레이저가공		279,120	12.4	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	2.1	9,651	1.0
	소 계		397,153	17.7	79,431	8.2
경비	전력비	2.49	47,831	2.1	20,530	2.1
	수도광열비	0.71	13,639	0.6	5,854	0.6
	운반비	2.14	41,108	1.8	17,644	1.8
	감가상각비	5.71	109,686	4.9	47,079	4.9
	수리수선비	0.75	14,407	0.6	6,184	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	35,537	1.6	15,253	1.6
	보험료	0.50	9,605	0.4	4,122	0.4
	복리후생비	2.28	43,797	2.0	18,799	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	9,028	0.4	3,875	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		324,639	14.5	139,340	14.5	
제 조 원 가 계		2,245,577	100.0	963,838	100.0	

2.2.2 제과류

제과류는 크게 스낵과자, 비스킷, 사탕, 껌 등으로 구분할 수 있으며 이 중에서 스낵과자류가 인디케이터의 적용이 가능한 포장재로 구성되어 있다고 할 수 있다.

비스킷류는 알루미늄 박과 합지된 필름 포장을 사용하는 경우가 많고, 필름 소재의 파우치를 사용하는 경우에도 겉포장을 불투명한 박스로 재포장하는 경우가 많아 투명한 필름에 인쇄하는 방식으로 제조되는 본 보고서의 인디케이터 적용 가능성이 낮다고 판단된다.

사탕류는 당도가 높아 세균의 번식이 어렵고, 수분에 의한 품질의 저하도 측정하기 힘들어 본 보고서의 인디케이터 적용 가능성이 낮다고 판단된다.

껌의 경우 알루미늄 박 및 종이를 사용한 불투명한 포장 또는 용기 형태의 포장을 사용해 본 보고서의 인디케이터 적용 가능성이 낮다고 판단된다.

2.2.2.1 스낵과자류 포장 현황

스낵과자류 포장재는 표 21과 같이 VMPET/CPP 필름 파우치, OPP/CPP 필름 파우치, 기타 포장 등으로 구분할 수 있다.

(1) VMPET/CPP 필름 파우치

VMPET/CPP 필름 포장은 대부분의 유당 스낵류의 포장에 사용되며, 전체 스낵포장재 시장의 약 94%를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 산소에 의한 산패를 막기 위해 VMPET 또는 VMOPP 필름을 사용한 VMPET/CPP 또는 VMOPP/CPP로 구성되어 있다.

표 21. 스낵과자류 포장별 재질 구성

구분	필름 파우치	필름 파우치	기타 포장
			
포장 재질	VMPET/CPP VMOPP/CPP	OPP/CPP	VMPET/OPP+ 종이상자
시장 점유율(%)	94	5	1

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(2) OPP/CPP 필름 파우치

OPP/CPP 필름 포장은 미과류 등과 같이 산소 차단성을 요구하지 않는 제품의 포장에 주로 사용되며, 전체 스낵 포장재 시장의 약 5%를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 원가 절감을 위해 OPP/CPP로 구성되어 있다.

(3) 기타 포장

스낵과자류의 기타 포장은 VMPET/OPP로 1차 포장하고 이를 종이상자에 넣어서 포장하는 것으로 인디케이터의 적용이 부적절하여 여기서는 고려하지 않기로 한다.

2.2.2.2 스낵과자류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

스낵과자류의 경우, 수분 함량이 낮아 오염 균의 증식이 어렵지만 유통과정 중 포장 내 수분의 양이 증가함에 따라 제품의 수분 함량이 증가하고, 식감이 떨어져 제품의 가치가 떨어진다.

제과 제품의 보관 시 상대습도를 측정함으로써 제품의 수분함량을 파악하여 품질을 표시할 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

(1) VMPET/ CPP 필름 파우치

본 보고서의 인디케이터의 경우 산소투과도가 상대적으로 높아(478~659cc/m²·day) VMPET, VMOPP와 같은 산소투과도가 낮은(10cc/m²·day 이하) 배리어 필름이 적용되는 제품의 경우 적용하기가 어렵다.

또한 VMPET와 VMOPP가 적용되는 경우, 필름이 불투명해져 투명성이 요구되는 본 보고서의 인디케이터와는 적합하지 않은 포장재 구성이라고 할 수 있다.

(2) OPP/ CPP 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 OPP film을 CCP 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

스낵류 제품의 상대습도를 측정함으로써 제품 건조에 따른 품질 변화를 알 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

2.2.2.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

스넥과자류 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 PDA Type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 22에 나타내었다.

표 22. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,695,598		932,148		
	간접재료비	33,912		18,643		
	소계	1,729,510	50.3	950,791	58.1	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	11.57	79,431	4.9	
③	경비	359,406		174,107		
	외주가공비					
	소계	359,406	10.4	174,107	10.6	
④	제조원가	2,486,068	72.2	1,204,329	73.6	①+②+③
⑤	일반관리비	337,608	9.8	163,548	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	273,542	7.9	104,271	6.4	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,097,218	90.0	1,472,148	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	344,135	10.0	163,572	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,441,354	100.0	1,635,720	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	115		55		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 115원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 55원/장 대비 약 115% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 23에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP 필름(15 μ m) 3,840원/kg, CCP 필름(25 μ m) 3,300원/kg 이다.

표 23. 스낵과자류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		510,300	20.5	510,300	42.4
	인디케이터		163,450	6.6	-	-
	필름(표면지)		143,370	5.8	143,370	11.9
	필름(이면지)		157,950	6.4	157,950	13.1
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	4.8	120,528	10.0
	레이저 가공		600,000	24.1		-
	간접재료비	2.00	33,912	143	18,643	1.5
	소 계		1,729,510	69.6	950,791	78.9
노무비	인쇄		41,868	1.7	41,868	3.5
	합지		27,912	1.1	27,912	2.3
	레이저가공		279,120	11.2	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.9	9,651	0.8
	소 계		397,153	16.0	79,431	6.6
경비	전력비	2.49	52,954	2.1	25,653	2.1
	수도광열비	0.71	15,099	0.6	7,315	0.6
	운반비	2.14	45,511	1.8	22,047	1.8
	감가상각비	5.71	121,432	4.9	58,826	4.9
	수리수선비	0.75	15,950	0.6	7,727	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	39,343	1.6	19,059	1.6
	보험료	0.50	10,633	0.4	5,151	0.4
	복리후생비	2.28	48,488	2.0	23,489	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	9,995	0.4	4,842	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		359,406	14.5	174,107	14.5	
제 조 원 가 계			2,486,068	100.0	1,204,329	100.0

2.2.3 면류

면류는 크게 유당면(라면) 및 일반면으로 구분할 수 있으며 이 중에서 일반면류가 인디케이터의 적용이 가능한 포장재로 구성되어 있다고 할 수 있다.

유당면은 산소에 의한 산패를 막기 위해 VMOPP 필름을 사용하고 있으며 본 보고서의 인디케이터의 경우 산소투과도가 상대적으로 높아 (478~659cc/m²·day) VMOPP와 같은 산소투과도가 낮은(10cc/m²·day 이하) 배리어 필름이 적용되는 제품의 경우 적용하기가 어렵다.

2.2.3.1 일반면류 포장 현황

일반면류 포장재는 표 24와 같이 필름 파우치, 종이 포장, 기타 포장으로 구분할 수 있다.

표 24. 일반면류 포장별 재질 구성

	필름 파우치	종이 포장	기타 포장
구분			
포장 재질	OPP/CPP	종이 상자 + 락지 캡류	나무 상자 등
시장 점유율(%)	66	18	16

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) OPP/CPP 필름 파우치

OPP/CPP 필름 포장은 소면, 냉면, 파스타 등 대부분의 일반면 포장에

사용되며 전체 일반면 시장의 665 정도를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 원가 절감을 위해 OPP/ CPP로 구성되어 있다.

(2) 종이 포장

일반면류의 종이 포장은 종이 상자에 면을 집어 넣고 띠지 등으로 표시사항을 부착하는 방식으로 포장하고 있다.

(3) 기타 포장

일반면류의 기타 포장은 필름 파우치나 종이 상자를 제외하고 나무 상자와 같은 기타 재질을 이용하여 포장하고 있다.

2.2.3.2 일반면류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 OPP film을 CCP 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

일반면류 제품의 상대습도를 측정함으로써 제품 건조에 따른 품질 변화를 알 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

2.2.3.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

일반면류 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 PDA Type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 25에 나타내었다.

표 25. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,493,908		730,458		
	간접재료비	29,878		14,609		
	소계	1,523,786	48.9	745,067	56.7	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	12.7	79,431	6.0	
③	경비	324,639		139,340		
	외주가공비					
	소계	324,639	10.4	139,340	10.6	
④	제조원가	2,245,577	72.0	963,838	73.4	①+②+③
⑤	일반관리비	304,949	9.8	130,889	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	256,685	8.2	87,415	6.7	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	2,807,212	90.0	1,182,142	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	311,912	10.0	131,349	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,119,124	100.0	1,313,491	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	104		44		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 104원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 44원/장 대비 약 135% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 26에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP 필름(15 μ m) 3,840원/kg, CCP 필름(20 μ m) 3,300원/kg 이다.

표 26. 스낵과자류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		340,200	15.1	340,200	35.3
	인디케이터		163,450	7.3	-	-
	필름(표면지)		143,370	6.4	143,370	14.9
	필름(이면지)		126,360	5.6	126,360	13.1
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	5.4	120,528	12.5
	레이저 가공		600,000	26.7		-
	간접재료비	2.00	29,878	1.3	14,609	1.5
	소 계		1,523,786	67.9	745,067	77.3
노무비	인쇄		41,868	1.9	41,868	4.3
	합지		27,912	1.2	27,912	2.9
	레이저가공		279,120	12.4	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	2.1	9,651	1.0
	소 계		397,153	17.7	79,431	8.2
경비	전력비	2.49	47,831	2.1	20,530	2.1
	수도광열비	0.71	13,639	0.6	5,854	0.6
	운반비	2.14	41,108	1.8	17,644	1.8
	감가상각비	5.71	109,686	4.9	47,079	4.9
	수리수선비	0.75	14,407	0.6	6,184	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	35,537	1.6	15,253	1.6
	보험료	0.50	9,605	0.4	4,122	0.4
	복리후생비	2.28	43,797	2.0	18,799	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	9,028	0.4	3,875	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
지급수수료	-	-	-	-	-	
소 계		324,639	14.5	139,340	14.5	
제 조 원 가 계		2,245,577	100.0	963,838	100.0	

2.3 원가 계산의 전제 조건

연포장 제조의 원가 기준은 다양한 기준을 적용할 수 있으며, 본 보고서에서 식품 신선도 판정 인디케이터를 포함한 연포과 대조군 제조에 대한 예정 원가를 조사하기 위하여 '식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 포장 기술 개발' 사업의 예정 원가 조사 기준을 사용하였으며, 그 기준은 다음과 같다.

2.3.1 원가 계산의 기준

국가기관이 발주하는 공사·물품·용역계약의 예정가격을 작성함에 있어 신규개발품이거나 특수규격품 등의 특수한 물품·공사·용역계약의 특수성으로 인하여 적정한 거래실례가격이 없는 경우에는 원가계산에 의하여 예정가격을 작성하여야 하며 이 경우 원가계산에 의한 가격은 계약의 목적이 되는 물품·공사·용역 등을 구성하는 재료비·노무비·경비와 일반관리비, 이윤으로 계상한다.

○ 관련법규

- 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행령 제9조
- 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙 제6조~제8조
- 기획재정부 계약예규 예정가격 작성기준

예정가격은 계약을 체결하고자 하는 사항의 가격의 총액에 대하여 이를 결정하여야 한다. 다만, 일정기간 계속하여 제조·공사·수리·가공·매매·공급·임차 등을 하는 계약의 경우에 있어서는 단가에 대하여 그 예정가격을 결정할 수 있다.

공사계약에 있어서 그 이행에 수 년이 걸리며 설계서 등에 의하여 전체의 사업내용이 확정된 공사(이하 "장기계속공사"라 한다), 물품의 제조 등의 계약에 있어서 그 이행에 수 년이 걸리며 설계서 또는 규격서 등에 의하여 당해 계약목적물의 내용이 확정된 물품의 제조 등(이하 "

장기물품제조 등"이라 한다)의 경우에는 총공사·총제조 등에 대하여 예산상의 총공사금액 또는 총제조금액등의 범위 안에서 예정가격을 결정하여야 한다.

예정가격을 결정하는 방법은 다음과 같이 4가지로 구분할 수 있다.

(1) 거래실례가격에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제5조)

적정한 거래가 형성된 경우에는 그 거래실례가격(법령의 규정에 의하여 가격이 결정된 경우에는 그 결정가격의 범위 안에서의 거래실례가격)으로 예정가격을 결정함에 있어서는 일반관리비 및 이윤을 따로 가산하지 않는다.

- ① 조달청장이 조사하여 통보한 가격
- ② 기획재정부장관이 정하는 기준에 적합한 전문가격조사기관으로서 기획재정부장관에게 등록한 기관이 조사하여 공표한 가격
- ③ 각 중앙관서의 장 또는 계약담당공무원이 2이상의 사업자에 대하여 당해 물품의 거래실례를 직접 조사하여 확인한 가격

(2) 원가계산에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제6조)

신규개발품이거나 특수규격품 등 특수한 물품·공사·용역 등 계약의 특수성으로 인하여 적정한 거래실례가격이 없는 경우에는 원가계산에 의하여 가격을 결정한다. 이 경우 원가계산에 의한 가격은 계약의 목적이 되는 물품·공사·용역 등을 재료비·노무비·경비와 일반관리비 및 이윤 비목으로 구분하여 산출한다.

(3) 표준시장단가에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제5조)

공사의 경우 이미 수행한 사업을 토대로 축적한 표준시장단가로서 중앙관서의 장이 인정한 가격을 말한다. 실적공사비에 의하여 예정가격

을 결정함에 있어서는 이미 수행한 공사의 계약단가를 활용하되, 이와 관련하여 필요한 사항은 기획재정부장관이 정한다.

(4) 감정가격 등에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제10조)

거래실제가격이나 원가계산에 의한 가격을 결정할 수 없는 경우에는 감정가격, 유사한 물품·공사·용역 등의 거래실제가격 또는 견적가격을 기준으로 예정가격을 결정한다.

- ① 감정가격 : 「부동산가격공시 및 감정평가에 관한 법률」에 의한 감정평가법인 또는 감정평가사(「부가가치세법」 제8조에 따라 평가업무에 관한 사업자등록증을 교부받은 자에 한한다)가 감정평가한 가격
- ② 유사한 거래실제가격 : 기능과 용도가 유사한 물품의 거래실제가격
- ③ 견적가격 : 계약상대자 또는 제3자로부터 직접 제출받은 가격

2.3.2 식품 신뢰성 인디케이터 및 대조군의 원가 산출 세부 기준

본 보고서의 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”는 “원료제조” → “잉크제조” → “인쇄/합지/레이저가공”의 단계를 거쳐서 산출하였다.

(1) 재료비

재료비는 직접재료비와 간접재료비로 구분하고 재료의 원단위에 단위당 가격을 승하여 계산한 후 작업 등은 매각가치 및 이용가치를 순 실현가액으로 환산 평가하여 차감한다. 직접재료비 계산 시 재료의 원단위 산출을 위한 소요량 계산과 단위당 가격 적용방법이 중요하며 간접재료비 계산 시 배부기준 선정이 중요하다.

(가) 직접재료비

- 직접재료비 계산공식 = 재료소요량 × 재료단가 (원단위계산)
- 재료소요량 산출방법
 - 정상적인 작업조건하에서 발생하는 정미량에 감손량(손실량, 불량량, 시료량)을 포함하여 산정
 - 소요량 산정공식 = 제품정미량×(1 + 손실률)×(1 + 불량률 및 시료율)
- 정미량 산출기준
 - 도면, 규격서, 시방서, 설계서 등을 이용하여 완성제품 단위당 규격에 대한 수량 산출
- 할증률(손실률, 불량률, 시료율) 적용 우선순위
 - 발생 할증율(손실률, 불량률, 시료율)을 조사하여 적용하는 것을 원칙으로 하되, 불가피한 경우에는 표준품셈상의 기준 할증률 적용
 - 관계기관 수율자료 (국세청, 공업진흥청 등)
- 재료단가 적용기준
 - 거래실례가격, 감정가격, 유사한 거래실례가격, 견적가격 등 조사
 - 원가계산 시점의 생산자가격 적용 원칙
 - 광범위한 물가조사 후 투매가격 구매요구조건에 부합되지 않는 가격 배제 후 최저가격 적용
 - 대상업체가 제출하는 단가증빙(세금계산서, 거래명세표)에 대한 진위파악
 - 견적서, 계약서, 발주서, 세금계산서, 품의서, 매입원장 등 확인
 - 견적서 적용 시에는 과거 견적가격과 실구입가격 비교 검토하여 Nego를 적용

(나) 간접재료비

- 개별계산방법
 - 대상비용 : 포장재료비, 도장재료비 등
 - 계산기준 : 소요량 × 재료단가 (원단위계산)

- 배부계산방법
 - 대상비용 : 소모재료비, 소모공구·기구·비품비
 - 계산기준 : 일정기간 발생 실적자료를 근거로 제품특성에 부합되는 배부기준에 의함
 - 배부방법 : 재료비법, 노무비법, 시간법, 생산량법 등

- 간접재료비 배부기준 및 방법

표 27. 간접재료비 배부기준 및 방법

구 분	배 부 방 법	배 부 기 준
가격법	직접재료비법	제조에 소요되는 직접재료비
	직접노무비법	제조에 소요되는 직접노무비
	직접원가법	제조에 소요되는 직접원가
시간법	직접작업시간법	제조에 투입되는 노무인력의 직접작업시간
	기계작업시간법	제조에 투입되는 기계작업시간
수량법		제품의 수량, 길이, 중량 등
복합법		상기 여러 방법 중 2종 이상 병행하는 방법

(다) 작업설·부산물·연산품 등

- 작업설 : 생산공정에서 발생하는 설물 ex) 철판가공 : 고철
- 부산물 : 주산물 생산과정에서 필연적으로 발생하는 제2차적 생산물
- 연산품 : 하나의 생산과정에서 복수의 생산물이 동시에 생산되어 주종의 구별을 하기 어려운 생산물
ex) 원유정제업 : 휘발유, 등유, 경유, 중유 등
- 구입재료 및 부품의 설물 : 재료비에서 차감
- 관급품의 설물 : 총원가에서 차감

○ 수입품의 설물 : 수입가격에서 차감

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 재료비는 위 내용을 바탕으로, 제조 단계별 전문제조업체의 제출자료 중 내역서를 통한 소요량을 검토하여 수량을 산출하고 “주관기관인 한국생산기술연구원, 협동기관인 (주)대한맨텍, (주)대룡포장산업, 연세대학교 원주산학협력단”에서 확인한 제품별 단가확인을 통해 최저단가를 도출 후 단가적용률을 승하여 직접재료비를 산출하였다.

간접재료비는 계약목적물의 실체를 형성하지는 않으나 제조에 보조적으로 소비되는 물품의 가치로써 전문제조업체의 제출자료 중 공사원가명세서를 통한 간접재료비율과 건설공사 간접재료비율을 비교하여 최저율을 적용하였다.

(2) 노무비

노무비는 제품별로 직접 계산하는 직접노무비와 일정률을 곱하여 계산하는 간접노무비로 구분한다. 직접노무비는 제조현장에서 계약목적물을 완성하기 위하여 직접 작업에 종사하는 종업원들에게 제공되는 노동력의 대가로서 제조 공정별로 작업인원, 작업시간, 제조수량을 기준으로 계약목적물의 제조에 소요되는 노무량(공수)을 산정하고 노무비 단가에 법정 제수당, 상여금, 퇴직급여충당금을 포함한 임금을 곱하여 계산한다.

(가) 직접노무비

전문업체의 제출자료를 참조하여 생산현장 방문을 통한 적정 노무공수 적용하여 기본급 + 상여금 + 퇴직급여충당금 = 단위당 임의로 결정한다.

- 기본급 : 2016년 중소기업중앙회 조사공표 제조부문 시중노임 적용
- 상여금 : 연간 400%범위 내에서 최근 결산자료 분석을 통한 실질상

여금을 적용(기준자료 : 결산서, 임금대장 등)

- 퇴직급여충당금 : 1년 이상 근로자에 대해 연간 1/12범위 내에서 적용(기준자료 : 세무조정계산서 상의 "퇴직급여충당금 조정명세서)
(1년이상 근속자 노무비 ÷ 연간 총노무비) × 1/12

(나) 간접노무비

- 간접노무비 계산기준 = 직접노무비 산정액 × 간접노무비율
- 간접노무비 대상
 - 동력, 용수, 수선, 운반, 공구, 제작설계, 시험연구, 자재구매, 품질 관리, 공장사무, 공장경비, 환경, 안전관리 등 제조부문 보조작업
- 간접노무비율 적용기준
 - 「예정가격작성기준」 상의 상한비율 100% 범위 내에서 대상업체의 최근회계연도실적비율을 비교하여 적용
 - 작업현장 기계화 또는 자동화 등으로 인하여 불가피하게 간접노무비가 직접노무비의 100%를 초과하는 경우에는 초과 계상 가능함.
 - 회사기구표 및 업무분장표에 의해 부서별 업무내용을 파악하여 부서별 직·간접노무비 해당여부 결정
- 전문업체 임금대장을 통한 간접노무비율 산정
- 임금대장 미제출 업체의 경우 계약예규의 간접노무비율 참조

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 노무비는 위 내용을 바탕으로, “주관기관인 한국생산기술연구원, 협동기관인 (주)대한멘텍, (주)대룡포장산업, 연세대학교 원주산학협력단”에서 제공한 제조 단계별 전문제조업체의 제출자료 중 내역서를 통한 소요공수를 검토하여 공량을 산출하였으며, 2016년 중소기업중앙회 조사공표 제조부문 시중노임단가를 적용하여 산출하였다.

(3) 경비

경비는 제품의 제조를 위하여 소비된 제조원가중 재료비, 노무비를 제외한 원가를 말하며 기업의 유지를 위한 관리활동부문에서 발생하는 일반관리비와 구분된다.

경비는 당해 계약목적물 작업기간의 소요(소비)량을 측정하거나 기획재정부 계약예규 예정가격작성기준 제34조의 규정에 의한 원가계산 자료나 계약서, 영수증 등을 근거로 산정하여야 한다. 경비 비목은 22개 비목을 인정하고 그 이외의 것은 법령으로 규정하거나 의무 지워진 것만 추가로 인정한다.

경비를 비목별로 산정함에 있어서 직접적으로 소비된 경비만을 따로 구분해서 계산하기 곤란한 경우에 배부방법으로 계산한다. 경비의 배부방법인 가액법, 시간법 및 수량법 등의 여러 가지 방법 중에서 가액법과 시간법이 정부원가계산에서 가장 많이 사용된다. 가액법은 재료비법, 노무비법, 원가법으로 구분할 수 있으며, 시간법은 노무자 작업시간 배부방법, 기계작업시간 배부방법으로 구분된다.

- 경비 비목 : 전력비, 수도광열비, 운반비, 감가상각비, 수리수선비, 특허권사용료, 기술료, 연구개발비, 시험검사비, 지급임차료, 보험료, 복리후생비, 보관비, 외주가공비, 산업안전보건관리비, 소모품비, 여비교통비통신비, 세금과공과, 폐기물처리비, 도서인쇄비, 지급수수료, 기타법정경비

본 보고서에 산출된 “ 식품신선도 판정 인디케이터 제조 ”에 대한 경비는 원료제조, 잉크제조단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C204. 기타 화학제품]" 제조원가명세서, 인쇄단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C18. 인쇄 및 기록매체 복제업]" 제조원가 명세서를 적용하여 경비비목별 경비액을 산출하였다.

(가) 수도광열비

계약목적물을 제조하는데 직접 소요되는 당해 비용을 말하며, 측정경비에 해당된다. 측정경비란 계량기 등에 의하여 소비량을 측정하여 원가에 산입하는 것을 말하는데 당기 사용량을 파악하여 단가를 곱하여 계산한다. 이때 주의하여야 할 사항은 총당기 사용량 중에서 구매하고자하는 제품을 제조하는 부서와 비제조부서(다른 제품 등)의 비율을 반드시 구분 확인하여 해당 제품에만 가산하여야 한다.

(나) 운반비

재료비에 포함되지 않는 운반비로서 원재료 또는 완제품의 운송비, 하역비, 상하차비, 조작비 등을 말한다. 재료비에 포함되는 운반비는 재료 구입과 관련된 부대비용 즉, 거래운임, 하역비, 운송보험료, 상하차비, 조작비 등을 말하며 재료 구입후 발생하는 부대비용은 경비로 처리하는 것이다. 기업에서는 구매가를 결정할 때 구입가격과 부대비용을 합산하여 취득가액으로 계리하는 경우와 부대비용을 각각 당해 비용과목에 분류 계리하는 경우 등이 있다. 자사가 운반차로 운반하는 경우 연료비, 운송인의 여비, 차량감가상각비 등 제조원가의 당해 비용과목에 계리하며, 운송회사에 운반하는 경우 지불경비로서 제조원가의 운반비 과목에 계리한다.

(다) 지급임차료

계약목적물을 제조(시공)하는데 직접 사용하거나 제공되는 토지, 건물, 기술, 기계기구(공사의 경우에 있어 건설기계는 제외됨)등의 사용료로서 계약물품의 생산기간에 따라 계산한다. 토지, 건물, 기계, 기구 등을 빌려 쓰고 임차료로 주는 사용료를 말하며, 부동산의 토지와 건물 등은 간접경비로서 월별로 계산하고, 동산인 기계, 운반구 등은 직접경비로 계산하게 된다.

(라) 복리후생비

계약목적물의 제조작업 또는 시공에 종사하고 있는 노무비, 종업원등의 의료 위생약품대, 공상치료비, 지급피복비, 건강진단비, 급식비(중식 및 간식제공을 위한 비용을 의미함)등 작업조건유지에 직접 관련되는 복리후생비를 말한다. 법정복리비, 후생비 및 복리시설부담액을 들 수 있다. 그 중에서 법정복리비는 다음과 같다.

- 근로복지기준법상 사업주가 지급할 요양·휴양·장해에 따른 비용
- 산업재해보상보험법 등에서 정한 복리시설부담액, 후생비 및 퇴직금등을 말하며, 이때에 주의할 것은 종업원부담액은 제외하여야 하며 사업주부담금만을 계산하여야 한다는 것이다. 그 밖에도 후생비(의무, 위생, 보건, 수양 등에 요하는 비용이나 기업이 부담하는 레크레이션비를 의미하는 여행, 운동회, 지급비용 포함)등에 지급하는 비용 및 경조비도 포함된다. 복리시설부담액으로는 의원, 의료소, 체육시설, 기숙사, 식당 등의 복리후생시설에 관한 부담액을 예로 들 수 있다. 복리후생비에 해당되는 비목들은 법인세법상 손비로 규정되고 있기도 하다.

(마) 여비, 교통, 통신비

작업 또는 시공현장에서 직접 소요되는 여비 및 차량유지비와 전신전화 사용료, 우편료를 말한다. 작업 현장이라 함은 제조기업의 경우 공장을 지칭하며, 공사의 경우 공사 현장을 뜻하는 것으로 볼 수 있다.

(4) 일반관리비

기업의 유지를 위한 관리활동부문에서 발생하는 제비용으로서 제조원가에 속하지 아니하는 모든 영업비용중 판매비 등을 제외한 다음의 비용, 즉, 임원급료, 사무실직원의 급료, 제수당, 퇴직급여충당금, 복리후

생비, 여비·교통·통신비, 수도광열비, 세금과공과, 지급임차료, 감가상각비, 운반비, 차량비, 경상시험연구개발비, 보험료 등을 말한다.

기업회계에서 판매비와 관리비는 판매활동 또는 기업 전체의 유지와 관리에서 발생하는 비제조원가로서 대부분의 기업은 판매비와 관리비를 일괄 계상하고 있다. 그러나 정부 원가계산에서는 판매비 성격의 비용(대손상각, 광고선전비, 접대비 등)을 부인하고 일반관리비만 계상하고 있을 뿐만 아니라, 일반관리비를 직접 계상하지 않고 제조원가에 일반관리비율을 곱하여 계산하는 방법을 채택하고 있는 것이 특징이다. 「국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙」 제8조는 원가계산에 의한 예정가격 결정에 있어서 일반관리비의 계상기준을 규정하고 있다. 이에 의하면 제조원가에 일반관리비율을 초과하여 계상할 수 없다.

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 일반관리비는 원료제조, 잉크제조 단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C204. 기타 화학제품]" 손익계산서를 통한 일반관리비 산출율, 인쇄단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C18. 인쇄 및 기록매체 복제업]" 손익계산서를 통한 일반관리비 산출율, 기획재정부 계약예규의 업종별 일반관리비율을 비교, 최저율을 적용하여 산출하였다.

3. 인디케이터 적용 포장재 시장 규모 예측

3.1 pH, CO₂ 인디케이터 적용 포장재 시장 규모

3.1.1 김치 포장재

“식품산업통계정보”에 의하면 국내 포장김치 시장 규모는 표 28과 같이 2015년 기준 약 1,370억 원 시장이며 연평균 성장률 15%의 고성장 시장이라고 할 수 있다.

표 28. 포장김치 시장규모 및 성장율

연도(년)	2014	2015	2016	2017
시장규모(억원)	1,325	1,370	1,700	2,000
성장률(%)	-	3.4	24.1	17.6

※ 출처 : 식품산업통계정보, 2017년 시장규모는 추정치임.

포장김치의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 29와 같이 필름 파우치가 60%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 30%, 플라스틱 용기가 10%를 차지한다.

2015년 포장김치 시장 규모 1,370억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 29에 나타내었다.

포장김치의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 29와 같이 필름 파우치가 4%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 6%, 플라스틱 용기가 8%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 김치 시장 규모에 적용하면 최종 김치 포장재 시장 규모는 약 69억 원 정도로 추정된다.

표 29. 김치 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	알루미늄 파우치	플라스틱 용기	계
김치 시장 점유율 (%)	60	30	10	100
김치 시장 규모 (억 원)	822	411	137	1,370
매출액 대비 포장비 (%)	4	6	8	-
포장재 시장 규모 (억 원)	32.9	24.7	11.0	68.6

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.1.2 두부 포장재

“식품산업통계정보”에 의하면 국내 소매 판매량을 바탕으로 한 두부 시장 규모는 표 30과 같이 2015년 기준 약 4,575억 원 시장이며 연평균 성장률 13%의 고성장 시장이라고 할 수 있다.

표 30. 두부 시장규모 및 성장률

연도(년)	2012	2013	2014	2015
시장규모(억원)	3,131	4,471	4,429	4,575
성장률(%)	-	42.7	-0.9	3.3

※ 출처 : 식품산업통계정보

두부의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 31과 같이 플라스틱 용기+리드가 88%, 필름 파우치가 9.5%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 2.5%를 차지한다.

2015년 두부 시장 규모 4,575억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 31에 나타내었다.

두부의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전

문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 31과 같이 플라스틱 용기+리드가 4%, 필름 파우치가 4%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 6%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 두부 시장 규모에 적용하면 최종 두부 포장재 시장 규모는 약 185.3억 원 정도로 추정된다.

표 31. 두부 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	플라스틱 용기 +리드	필름 파우치	알루미늄 파우치	계
두부 시장 점유율 (%)	88	9.5	2.5	100
두부 시장 규모 (억 원)	4,026	434.6	114.4	4,575
매출액 대비 포장비 (%)	4 (리드 70%, 용기 30%)	4	6	-
포장재 시장 규모 (억 원)	161 (리드 113, 용기 48)	17.4	6.9	185.3

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.1.3 어묵 포장재

“식품산업통계정보”에 의하면 국내 어묵 시장 규모는 표 32와 같이 2015년 기준 약 4,541억 원 시장이며 성장률 없이 매년 비슷한 수준을 유지하는 정체된 시장이라고 할 수 있다.

표 32. 어묵 시장규모 및 성장률

연도(년)	2013	2014	2015
시장규모(억 원)	4,850	4,535	4,541
성장률(%)	-	-6.49	0.13

※ 출처 : 식품산업통계정보

어묵의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르

면 표 33과 같이 필름 파우치가 90%, 필름 진공포장이 10%를 차지한다.

2015년 어묵 시장 규모 4,541억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 33에 나타내었다.

어묵의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 33과 같이 필름 파우치가 4%, 필름 진공포장이 6%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 어묵 시장 규모에 적용하면 최종 어묵 포장재 시장 규모는 약 191억 원 정도로 추정된다.

표 33. 어묵 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	필름 진공포장	계
어묵 시장 점유율(%)	90	10	100
어묵 시장 규모(억 원)	4,087	454	4,541
매출액 대비 포장비(%)	4	6	-
포장재 시장 규모(억 원)	163.5	27.2	190.7

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.1.4 육류 포장재

식품의약품안전처의 통계 자료에 의하면 국내 포장육 가공 시장 규모는 표 34와 같이 2015년 기준 약 12조 원으로 추정된다. 이 중에서 대형마트나 슈퍼마켓을 통해 유통되는 포장육은 소고기 24.3%, 돼지고기 31.8%, 닭고기 16.4% 정도로 추정되며 이 중에서 포장된 형태로 유통되는 것은 각각 40%, 40%, 20% 정도로 전체 육류 포장 시장의 규모는 3조원 정도로 추정된다.

표 34. 포장육 시장규모

구분	돼지고기		소고기		닭고기	
	시장규모 (억 원)	유통비율 (%)	시장규모 (억 원)	유통비율 (%)	시장규모 (억 원)	유통비율 (%)
대형마트	9,135	7.6	20,314	16.9	17,069	14.2
수퍼마켓	20,073	16.7	17,910	14.9	2,644	2.2
계	29,209	24.3	38,224	31.8	19,713	16.4
포장비율(%)	40%		40%		20%	
포장육 시장규모 (억 원)	11,684		15,290		3,943	

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015)

육류의 포장재 종류별 시장 점유율은 식품의약품안전처의 “축산물 가공품 생산실적 통계 자료”에 의하면 표 35와 같이 플라스틱 용기+리드가 50%, 진공포장 필름이 45%, 가스치환 포장이 5%를 차지한다.

2015년 포장육 시장 규모 3조 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 35에 나타내었다. 육류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 35와 같이 플라스틱 용기+리드가 0.5%, 진공 포장필름이 0.5%, 가스치환 포장이 1%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 포장육 시장 규모에 적용하면 최종 육류 포장재 시장 규모는 약 157.5억 원 정도로 추정된다.

표 35. 육류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	플라스틱 용기 +리드	진공 포장필름	가스치환포장	계
육류 시장 점유율 (%)	50	45	5	100
육류 시장 규모 (억 원)	15,000	13,500	1,500	30,000
매출액 대비 포장비 (%)	0.5 (리드 50%, 용기 50%)	0.5	1	-
포장재 시장 규모 (억 원)	75 (리드 37.5, 용기 37.5)	67.5	15	157.5

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015), 포장 기술사 인터뷰

3.1.5 유제품 포장재

유제품 시장은 우유, 치즈, 버터, 기타 유가공품으로 구분되며, “식품산업통계정보”에 의하면 우유 시장 규모는 2조 원, 치즈 시장 규모는 5,000억 원 정도로 추정된다.

우유 포장재의 경우, 대부분 liquid packaging board를 사용한 종이 포장재 또는 PET/HDPE 소재의 플라스틱 병을 사용하여 연포장재에 인쇄형태로 구현되는 본 보고서의 인디케이터의 적용은 어려울 것으로 판단된다.

여기서는 유제품 중 인디케이터의 적용이 가능한 치즈류의 시장 규모를 분석하기로 한다. “식품산업통계정보”에 의하면 국내 치즈류 시장 규모는 표 36과 같이 2015년 기준 약 5,239억 원 시장이며 연평균 성장률 1% 정도의 정체된 시장이라 할 수 있다.

표 36. 치즈류 시장규모 및 성장률

연도(년)	2013	2014	2015
시장규모(억원)	5,126	5,221	5,239
성장률(%)	-	1.9	0.3

※ 출처 : 식품산업통계정보

치즈류의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 37과 같이 날포장과 필름 파우치가 50%, 필름 파우치가 20%, 진공필름 포장이 13%, 종이 포장이 7%, 기타 포장이 10%를 차지한다.

2015년 치즈류 시장 규모 5,239억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 37에 나타내었다.

치즈류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 37과 같이 날포장과 필름 파

우치가 4%, 필름 파우치가 4%, 진공필름 포장 8%, 종이 포장 8%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 두부 시장 규모에 적용하면 최종 두부 포장재 시장 규모는 약 185.3억 원 정도로 추정된다.

표 37. 치즈류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	날포장+ 필름 파우치	필름 파우치	진공필름 포장	종이 포장	계
치즈류 시장 점유율 (%)	50	20	13	7	90
치즈류 시장 규모 (억 원)	2,620	1,048	681	367	4,716
매출액 대비 포장비 (%)	4	4	8	8	-
포장재 시장 규모 (억 원)	105	42	54.5	29.4	230.9

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.2 습도 인디케이터 적용 포장재 시장 규모

3.2.1 제빵 포장재

앞에서 살펴본 바와 같이 제빵류 중에서 인디케이터 적용 가능성이 높은 양산 빵에 대한 시장 규모는 표 38과 같이 “식품산업통계정보”에 의하면 2015년 기준 8,100억 원 정도로 추정된다.

표 38. 양산 빵 시장규모 및 성장율

연도(년)	2013	2014	2015
시장규모(억 원)	8,500	8,000	8,100
성장률(%)	-	-5.88	1.25

※ 출처 : 식품산업통계정보

양산 빵의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 39와 같이 필름 파우치가 90%, 기타 포장재가 10%를 차지한다.

2015년 양산 빵 시장 규모 8,100억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 39에 나타내었다.

양산 빵의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 39와 같이 필름 파우치가 4%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 양산 빵 시장 규모에 적용하면 최종 양산 빵 포장재 시장 규모는 약 292억 원 정도로 추정된다.

표 39. 양산 빵 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	기타 포장	계
양산 빵 시장 점유율(%)	90	10	100
양산 빵 시장 규모(억 원)	7,290	810	8,100
매출액 대비 포장비(%)	4	4	-
포장재 시장 규모(억 원)	291.6	32.4	324

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.2.2 제과류 포장재

제과류 시장은 앞에서 살펴본 바와 같이 크게 스낵과자, 비스킷, 사탕, 껌 시장으로 구분할 수 있으며 “식품산업통계정보”에 의하면 표 40과 같이 2015년 기준 약 2.87조 원의 시장규모를 나타내고 있다.

표 40. 제과류 시장규모 및 성장률

연도(년)		2013	2014	2015
시장규모 (억 원)	스낵과자	12,270	12,290	13,500
	비스킷	9,530	9,410	8,670
	사탕	3,330	3,750	4,140
	껌	2,600	2,430	2,390
	계	27,730	27,880	28,700
성장률(%)		-	0.54	2.94

※ 출처 : 식품산업통계정보

스낵과자류의 시장규모는 2015년 기준 1.35조 원으로 추정되며, 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 41과 같이 VMPET/CPP 필름 파우치가 94%, OPP/CPP 필름 파우치가 5%, 기타 포장이 1%를 차지한다.

2015년 스낵과자류 시장 규모 1.35조 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 41에 나타내었다.

제과류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 41과 같이 필름 파우치가 4%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 제과류 시장 규모에 적용하면 최종 제과류 포장재 시장 규모는 약 540억 원 정도로 추정된다.

표 41. 스낵과자류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	필름 파우치	기타 포장	계
스낵 시장 점유율(%)	94	5	1	100
스낵 시장 규모(억 원)	12,690	675	135	13,500
매출액 대비 포장비(%)	4	4	4	-
포장재 시장 규모(억 원)	507.6	27	5.4	540

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.2.3 면류 포장재

면류 시장은 앞에서 살펴본 바와 같이 크게 유탕면(라면)과 일반면 시장으로 구분할 수 있으며 “식품산업통계정보”에 의하면 표 42와 같이 2015년 기준 유탕면은 약 1.6조 원, 일반면은 약 4,457억 원의 시장규모를 나타내고 있다.

인디케이터 적용이 가능한 일반면은 국수류, 냉면류, 파스타류, 기타 면류로 구분할 수 있으며 시장규모는 각각 3,025억 원, 866억 원, 205억 원, 361억 원 정도이다.

표 42. 면류 시장규모 및 성장율

연도(년)		2013	2014	2015
유탕면 시장규모(억 원)		18,551	19,410	16,427
일반면 시장규모 (억 원)	국수류	2943	3,145	3,025
	냉면류	840	885	866
	파스타류	190	210	205
	기타 면류	330	408	361
	계	4,303	4,648	4,457
일반면 성장률(%)		-	8.02	-4.11

※ 출처 : 식품산업통계정보

일반면류의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 43과 같이 필름 파우치가 66%, 종이 포장이 18%, 기타 포장이 16%를 차지한다.

2015년 일반면류 시장 규모 4,457억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 43에 나타내었다.

일반면류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 43과 같이 필름 파우치가 4%, 종이 포장 4%, 기타 포장 4%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 제과류 시장 규모에 적용하면 최종 제과류 포장재 시장 규모는 약 179억 원 정도로 추정된다.

표 43. 일반면류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	종이 포장	기타 포장	계
일반면 시장 점유율(%)	66	18	16	100
일반면 시장 규모(억 원)	2,941.6	802.3	713.1	4,457
매출액 대비 포장비(%)	4	4	4	-
포장재 시장 규모(억 원)	118	32	29	179

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.3 품목별 총괄 시장규모 예측

앞에서 살펴본 각 품목별 인디케이터 적용 대상 시장 중에서 실제 인디케이터를 적용 가능한 시장을 품목별로 정리하여 표 44에 나타내었다.

표 44. 품목별 인디케이터 적용 가능 시장규모

구분	적용 대상 품목 시장규모 (억 원)	인디케이터 적용가능 시장규모(억 원)			계
		pH, CO ₂ 인디케이터		수분 인디케이터	
		BTB/TBA	CR/TOA	PDA	
김치류	68.6	32.9			32.9
두부류	185.3		130.4		130.4
어묵류	190.7		163.5		163.5
육류	157.5		15.0		15
유제품류 (치즈류)	230.9		201.5		201.5
제빵류 (양산빵류)	324.0			291.6	291.6
제과류	540.0			27.0	27.0
면류 (일반면류)	179.0			118.0	118.0
계	1,876	32.9	510.4	436.6	979.9

대상 식품의 포장재 시장을 산출하여 적용 대상 품목의 시장규모를 산출하였으며 8개 품목의 적용 대상 품목 시장 규모는 약 1,876억 원으로 추정하였으며 그 중에서 인디케이터 부착이 가능한 투명한 필름 포장의 시장규모는 약 979.9억 원으로 산출되었다.

4. 결론

식품의 주요 품질의 지표 물질인 pH, CO₂, 수분을 검출하여 실시간으로 표시할 수 있는 인디케이터의 적용 가능성을 주요 식품인 김치, 두부, 어묵, 육류, 유제품, 제빵, 제과, 면류를 대상으로 조사하였다.

식품의 pH 및 CO₂ 농도를 측정할 수 있는 BTB/TBA, CR/TOA 인디케이터 및 식품의 수분을 측정할 수 있는 PDA 인디케이터의 적용 가능성을 각 식품군 별로 검토하였으며, 검토 대상이었던 1,876억 원의 시장 중 52%에 해당하는 980억 원의 시장에 인디케이터 적용 가능성을 알 수 있었다.

- BTB/TBA type 인디케이터의 경우 김치 포장재 중 약 33억 원의 시장에 적용이 가능함을 알 수 있었다.
- CR/TOA type 인디케이터의 경우 두부, 어묵, 육류, 유제품 중 약 510억 원 시장에 적용이 가능함을 알 수 있었다.
- PDA type 인디케이터의 경우 제빵, 제과, 면류 중 약 437억 원의 시장에 적용이 가능함을 알 수 있었다.

고가의 인디케이터용 잉크 및 레이저 가공 공정에 의한 원가 상승으로 표 45와 같이 인디케이터 적용 시 제조원가는 미 적용 시 대비 71~135% 가량 증가함을 알 수 있었다. 이 비율을 반영하면 실제 인디케이터 적용 가능 시장은 현재의 2배에 해당하는 2,000억 원 정도의 가능한 시장 규모임을 알 수 있었다.

하지만 아직까지는 인디케이터 부착에 따른 포장비 상승을 업체에서 부담할 정도로 소비자의 요구가 강력하지 않기 때문에 이를 해결하기 위한 잉크 원가 절감 및 레이저 가공 공정의 최적화에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

표 45. 인디케이터 부착 시 포장비 비교

구분	적용 인디케이터	포장비(원)		포장비 상승률 (%)
		인디케이터 적용	인디케이터 미적용	
김치류	BTB/TBA	148	71	108
두부류	CR/TOA	128	68	88
어묵류	CR/TOA	145	71	104
육류	CR/TOA	136	68	100
유제품류 (치즈류)	CR/TOA	145	85	71
제빵류 (양산빵류)	PDA	104	44	135
제과류	PDA	115	55	109
면류 (일반면류)	PDA	104	44	135

※ 포장비는 20cm x 30cm, 3만장 기준 가격

또한, 레이저 가공 과정을 통해 산소투과도가 상대적으로 높아져 (478~659cc/m²·day) VMOPP와 같은 산소투과도가 낮은(10cc/m²·day/m² day 이하) 배리어 필름이 적용되는 제품에는 적용이 어려우며, 이에 대한 개선 시 적용 시장은 넓어질 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 식품산업통계정보시스템(www.atfis.or.kr), 한국농수산물유통공사, 2017. 10.
2. 가공식품 세분 시장 현황 보고서, 농림축산식품부, 2016
3. 축산물 가공품 생산실적 통계, 식품의약품안전처, 2015
4. Smithers Pira (2015), "The Future of Global Packaging to 2018", <http://www.smitherspira.com/market-reports/packaging/global-world-packagingindustry-market-report.aspx> (12 September 2014).
5. AIPIA (Active and Intelligent Packaging Industry Association) (2016), News, <http://www.aipia.info/news.php>(6 October 2016)
6. MarketsandMarkets (2016), "Global Active, Smart and Intelligent Packaging Market By Products, Applications, Trends and Forecasts (2010-2015)", <http://www.marketsandmarkets.com/pressRelease/smart-packaging-market.asp>(February 2016)
7. 60th ICOMST(International Congress of Meat Science and Technology), "Active and Intelligent Packaging Systems for a Modern Society" (19 August 2014),

부록 4

Active & Intelligent Packaging

기술 동향 자료 및 분석

연구용역 보고서

2015. 6.

한국생산기술연구원

목 차

1. Active & Intelligent Packaging 기술 현황 분석	1
1.1 Active Packaging 기술의 원리와 종류	2
1.2 Intelligent Packaging 기술의 원리와 종류	9
2. Active & Intelligent Packaging 시장 동향 분석	27
2.1 전 세계 포장산업 시장 분석	27
2.2 Active & Intelligent Packaging 시장 분석	27
2.3 의약품의 Active & Intelligent Packaging 시장 분석	28
3. Active & Intelligent Packaging 국제 표준 동향 분석	30
3.1 SO 17363(RFID의 공급망 적용 - 화물 컨테이너) 주요 내용	31
3.2 ISO 17364(RFID의 공급망 적용 - 재사용 운송용기) 주요 내용	47
4. Active & Intelligent Packaging 현황과 전망 분석	76
5. 참고문헌	79

1. Active & Intelligent Packaging 기술 현황 분석

최근 사물 인터넷(Internet of Things) 기술의 발전에 따라 냉장고, 에어컨 등의 가전제품 뿐만 아니라 헬스케어, 원격검침, 스마트홈, 스마트카 등 다양한 분야에서 사물을 네트워크로 연결해 정보를 공유할 수 있게 되었다. 패키징 분야에서도 포장된 내용물의 품질에 대한 정보를 유통과정에서 실시간으로 파악할 수 있는 기술을 확보하는 것이 중요해지고 있다. 하지만 식품, 음료, 의약품 등의 경우에는 품질에 대한 정보를 파악할 수 있는 카드, 라벨, 무선장치 등을 내용물에 직접 부착할 수 없기 때문에 패키징에 이러한 기능을 부여하는 Smart Packaging 기술에 대한 관심이 높아지고 있다.

Smart Packaging이란 식품, 음료, 의약품 등 포장된 내용물의 신선도와 품질에 대한 정보를 측정, 표시하여 소비자에게 내용물의 안전성과 신뢰성에 대한 정보를 제공하기 위해 사용하는 패키징 시스템을 말한다.

Smart Packaging은 Intelligent Packaging이라고도 불리며 내용물의 품질과 관련된 인자를 측정 또는 감지하여 물류 과정에서 사용자에게 그에 대한 정보를 제공할 수 있도록 패키징에 물리화학적 장치를 부여하는 것이다.

Intelligent Packaging과 유사하지만 약간 상이한 개념으로 Active Packaging이라는 기술이 사용되는데 이는 기존 패키징이 갖고 있는 물성을 통한 내용물의 수동적인 보호를 넘어서 패키징이 적극적으로 내용물의 보호에 기여할 수 있도록 패키징에 여러 가지 생화학적 조치를 취하는 것을 말하며 Intelligent Packaging과 함께 융합된 기술로 사용되어 Smart Packaging의 기능을 발휘할 수 있다. 예를 들어 Active Label과 Tamper Evidence Packaging, 저장수명 연장을 위한 코팅과 인쇄 전자 분야의 조합 등이 함께 사용되어 Smart Packaging의 역할을 수행한다.

1.1 Active Packaging 기술의 원리와 종류

1.1.1 Active Packaging 기술의 원리

Active Packaging은 내용물 또는 헤드 스페이스와 패키징의 화학적, 생물학적 반응을 조절하여 식품의 보관수명을 연장하기 위해 사용하는 기법으로 주로 식품 패키징 분야에서 많이 사용한다. 보관수명을 연장하기 위해 사용하는 활성 물질(Active Compounds)은 그림 1과 같이 작은 주머니 속에 삽입, 라벨 부착, 필름에 직접 침투시키거나 코팅하는 방법 등으로 적용한다.



그림 1. Active Packaging의 활성 물질의 적용 방법

Active Packaging 분야에서 현재 가장 많이 사용하고 있는 기술은 유통기간 연장을 위해 패키징 재료에 직접 침투시키거나 패키징 내부에 작은 주머니 형태로 공급하는 탈산소제(Oxygen Scavenger), 항균제(Antimicrobial Materials) 등이 있으며 이러한 기술을 통해 Active Packaging 기술의 기본 원리를 파악할 수 있다.

Active Packaging의 기본 원리는 가스제거, 활성 물질 방출, 가스 조절로 요약할 수 있다. 그림 2와 같이 포장재, 내용물, 헤드 스페이스 사이에 증발, 확산 등의 상호작용을 통해 내용물의 유통기간을 저해 또는 연장하는 물질을 흡수 또는 방출하여 내용물의 품질을 유지하는 최적의 상태에서 물리화학적으로 평형상태에 도달하게 하여 유통기간을 연장하는 것이다.

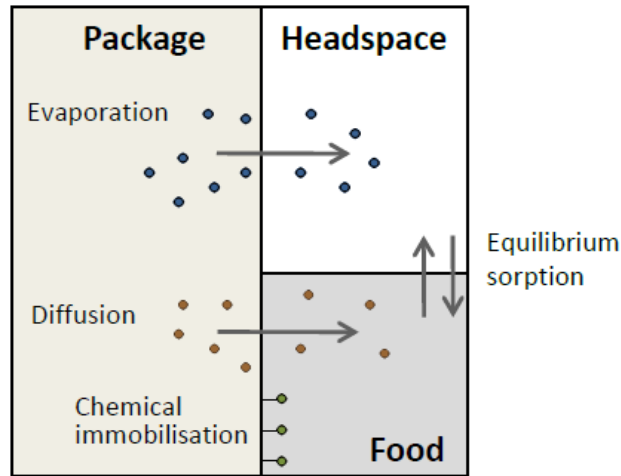


그림 2. Active Packaging의 기본 원리

가스제거는 포장 안쪽 및 포장 재료 내의 Active Absorbing Agent를 적용하여 포장 내부의 산소나 에틸렌, 이산화탄소와 수분을 흡착하여 내용물의 보관수명을 연장하는 기술이다. 활성물질 방출은 흡착제와는 반대로 주로 포장 소재에서 이산화탄소나, 에탄올 등의 향균제와 같은 Active Agent가 방출되어 나와서 내용물의 품질을 연장하는 것이다. 가스조절은 산소나 수분의 적절한 투과도를 유지함으로써 포장내부의 식품에 필요한 가스 조성을 만들어 내용물의 보관수명을 연장하는 기술이다.

1978년 일본에서 탈산소제 봉투를 사용한 이래 전통적인 패키징의 기능이 Active Packaging으로 확장되었다. 탈산소제는 패키징 헤드 스페이스에 남아있는 산소를 제거하기 위해 산소 흡수제를 패키징 물질 속에 침투시키거나 작은 주머니 또는 라벨의 형태로 패키징 내에 삽입하는 방법으로 사용하거나 산소를 소비하는 미생물을 사용하기도 한다. 탈산소제는 산소에 민감한 음료, 신선 식품(파스타, 스낵, ready-to-eat 식품 등)에 주로 사용한다.

향균제는 내용물의 품질에 바람직하지 않은 미생물의 성장을 저해하기 위해 패키징 물질 속에 침투시켜 식품 표면에 전이되도록 주로 패키징

에 코팅하여 사용한다. 이러한 항균제는 패키징 내부 표면에서 활성화 시키거나 식품에 직접 방출 또는 서서히 확산되도록 하여 사용한다.

1.1.2 Active Packaging 기술의 종류

탈산소제나 항균제를 포함하여 포장된 제품의 저장 수명을 연장하기 위해 사용될 수 있는 Active Packaging 기술의 종류에는 다음과 같은 것들이 있다.

- Oxygen, CO₂, Gas-scavenging(산소, 이산화탄소, 가스 흡수 포장재)
- Ethanol Emitter(에탄올 방출제)
- Antimicrobial Packaging(항균 포장재)
- Bio-chemical Active Films(생화학 활성(능동) 필름)
- Moisture Control(수분 조절 포장재)
- Anti-oxidation(항산화 포장재)
- Temperature Controlled Packaging(온도 조절 포장)
- Active Labels(활성 라벨)
- Nano-technology Enabled Packaging(나노 기술 적용 포장재)

그림 3의 좌측은 Active Packaging의 대표적인 예로 기존 PP/EVOH/PP로 구성된 무균밥 포장재에 Oxygen Scavenger(OS)를 용기내면에 함침시켜 내용물과 용기내부의 산소를 제거해 보존성(Shelf Life)을 기존 3~6개월에서 1~2년으로 연장시킨 대표적인 Active Packaging 기술이다.

그림 3의 우측과 같이 Ham 제품에 Oxygen Scavenger를 적용한 포장재는 외부로부터 유입되는 산소를 중간의 Oxygen Scavenger Layer에서 흡수하여 금속캔과 동등하거나 더 우수한 보존 효과를 보이는 것을 확인할 수 있다.

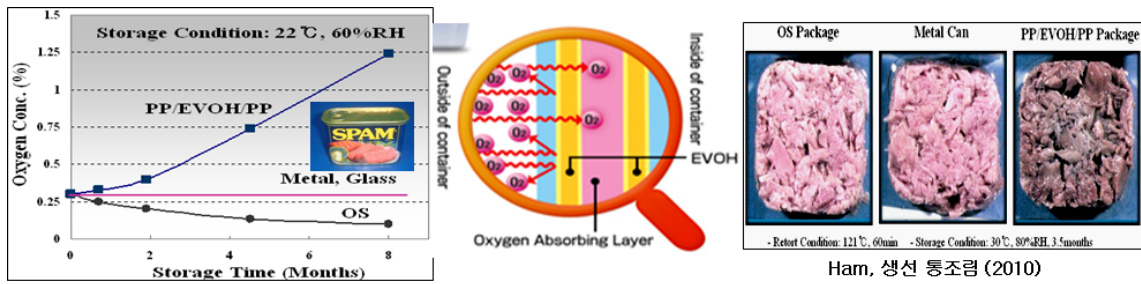


그림 3. Oxygen Scavenger를 적용한 Active Packaging 기술

이러한 Oxygen Scavenger를 적용한 포장 제품으로는 그림 4와 같이 무균밥, 가공육, 스프, 마요네즈, 차 등 다양하며 적용 범위가 더 확대 될 것으로 예측된다. Active Packaging 기술은 일본이 가장 앞선 기술을 보유하고 있으며 미국과 유럽이 개발 경쟁을 가속화 하고 있다.



그림 4. Oxygen Scavenger를 적용한 포장 제품

그림 5는 최근 개발된 Active Packaging 기술로 Nano-size의 산소/수분 흡수 소재를 용기내면에 함침시켜, 용기내의 산소/수분을 제거해 보존성(Shelf Life)을 연장시키는 기술이다.

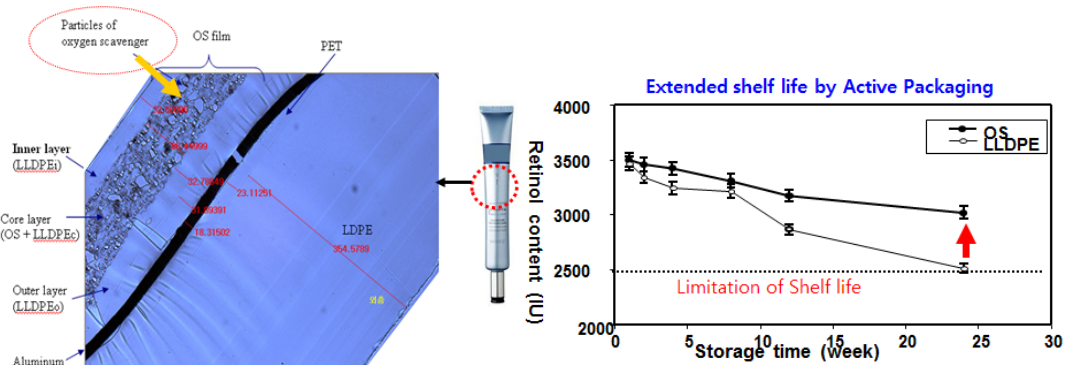


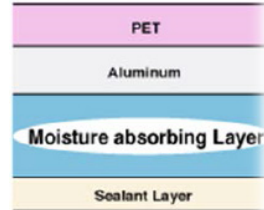
그림 5. Nano-size의 산소 흡수 소재 적용한 Active Packaging 기술

○ 산소 또는 수분 흡수 포장재

- 산소 또는 수분 흡수 포장재는 그림 6과 같이 Pad, Film, Tray와 같은 포장재에 산소 또는 수분을 흡수하는 물질을 침투시켜 내용물의 보관수명을 연장함.



<McAirlaid사의 MeatGuard Pad>



<Kyodo 인체의 MoistCatch Film>



<Linpac Packaging사의 Tray>

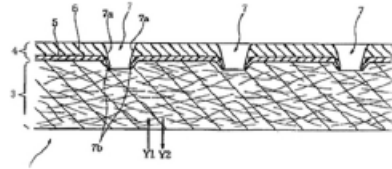


그림 6. 수분 또는 산소 흡수 포장재

○ 항균 포장재

- 육류와 같은 식품은 미생물의 성장이 변질을 일으키는 주요 요인으로 주로 내용물에 직접 항균 처리를 하지만 한계가 있음.
- 하지만 포장재 내에 항균제를 직접 침투시켜 항균제의 방출을 조절하면 그림 7과 같이 미생물의 Lag Phase를 연장하여 성장을 저해하면 미생물의 개수가 현저히 감소하여 육류의 색, 향, 조직감이 유지되어 보관수명을 연장할 수 있음.

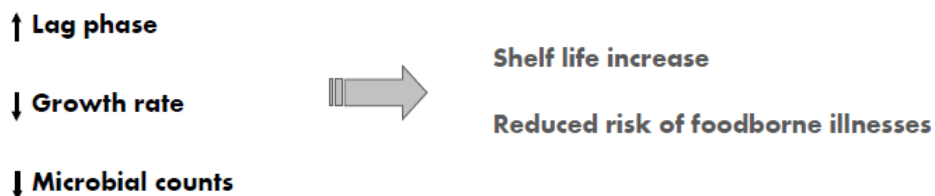


그림 7. 육류 포장의 항균 작용에 의한 보관수명 연장

○ CO₂ 방출 포장재

- 그림 8과 같이 육류 포장에 CO₂ 방출제를 적용하면 박테리아의 성장을 억제하여 제품의 신선도를 유지할 수 있음.

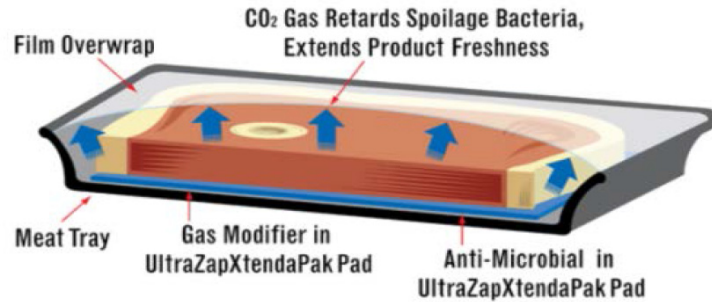


그림 8. 육류 포장의 CO₂ 방출에 의한 보관수명 연장

○ 항산화제 포장재

- 육류 제품의 경우 산화 작용이 품질 저하의 첫 단계이기 때문에 산화 작용을 일으키는 Superoxide, Hydroxile, Singlet Oxygen 등의 물질을 저하시키거나 제거하는 것이 중요함.
- 그림 9와 같이 산화작용을 저해하는 항산화물질을 포장재에 코팅하여 처리하면 처리하지 않은 Control보다 신선도가 현저히 좋아짐.



그림 9. 항산화제 코팅 처리한 육류 포장에 의한 보관수명 연장

○ 그 밖의 Active Packaging

- 그림 10과 같이 포장 필름의 접착층에 질산나트륨을 첨가하면 육류의 신선도를 유지하는 효과가 있음.
- 그림 11과 같이 일정 압력에 도달하면 포장재 내의 증기가 자동적으로 배출될 수 있도록 Steam Valve를 적용하거나 그림 12와 같이 발열, 흡열 반응을 이용한 자체 가열, 냉각이 가능한 Active Packaging이 있음.

Description of FreshCase® Film

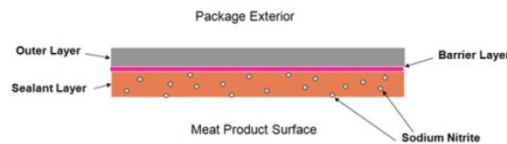


그림 10. 질산나트륨 첨가한 포장재에 의한 육류 제품의 신선도 향상



그림 11. Steam Valve 적용한 Active Packaging



그림 12. 자체 가열 또는 냉각 포장재

1.2 Intelligent Packaging 기술의 원리와 종류

Intelligent Packaging이란 포장된 내용물의 품질과 관련된 인자 또는 주변 환경에 대한 정보를 측정 또는 감지하여 물류 과정에서 사용자에게 그에 대한 정보를 제공할 수 있도록 물리화학적 장치를 부여한 포장재를 말한다.

Intelligent Packaging의 주된 목적은 내용물이 변질되기 전에 내용물의 품질 변화를 미리 알려주어 폐기되는 내용물의 양을 줄이고 유통과정에서 가시성을 확보하는 것이다. Intelligent Packaging 분야에서 가장 많이 사용되는 기술은 시간온도 지시계(Time Temperature Indicators (TTI))이다. 향후 사용이 확대될 것으로 예상되는 기술은 지능형 유통기한 표시 라벨(Intelligent Expiry Date Label)을 통한 신선도 지시계(Freshness Indicators)와 추적 서비스(Tracking Services) 기술 등이며 이러한 기술을 통해 Intelligent Packaging 기술의 기본 원리를 파악할 수 있다.

TTI는 패키지 표면에 부착된 작은 측정 장치로 물리적, 생리화학적 특성 변화를 이용하여 미리 설정한 온도 한계치를 넘을 경우 이를 알려주는 장치다. TTI는 물리적, 효소적, 화학적 반응에 의해 작동하며 냉장, 냉동 식품 분야에서 그 사용이 증가되고 있다. TTI는 쉽게 활성화되어야 하며 미생물 증식과 같은 부정적 영향에 즉각 반응하여 색상변화 또는 발색이 이루어져야 한다. TTI는 내용물의 종류에 따라 설정 온도, 활성화 온도 및 반응 민감도가 다르게 제작되어야 한다.

신선도 지시계(Freshness Indicators)는 패키징 내부에 부착되어 온도 이력에 따라 즉각적으로 포장된 식품의 품질을 알려주며 휘발성 또는 비휘발성 화합물, 식품 자체의 변화를 감지한다. 주로 사용되는 기기는 패키지 헤드스페이스, 라벨, 광검출기 등과 접촉된 시각 표시기 태그(Visible Indicator Tags)이다. 신선도 지시계(Freshness Indicators)는 미생물 대사 산물의 존재를 감지하는데, 대사 산물에 대한 표시 시스템은 염료나 액정의 색상 변화, 색상 화합물의 형성, 광학 특성 또는 소

형 전자 코(Electric Nose)의 변화를 포함한다. 신선도 지시계(Freshness Indicators)는 부패하기 쉬운 식품의 유통과정에 관계하는 모든 당사자가 쉽게 이해하고 해석할 수 있는 기기로 만드는 것이 중요하다.

제품의 품질이 유통기한에 의해 제한되어지기 때문에 수송, 보관, 판매 중에 제품의 폐기 여부를 결정하는 것은 중요하다. 그렇지 않으면 판매시점 이전에 유통기한에 도달하게 되어 손실이 발생할 수 있으며 식품 안전 규칙을 위반할 수 있다. 부패된 제품의 유통을 방지할 수 있는 중요한 의사 결정은 식품 가공, 포장 공정, 판매 시점에서의 물류와 매장 관리 등에 의존하게 되며 이는 내용물에 대한 품질 정보를 수송 및 보관 과정에서 실시간 추적이 가능할 때 즉, 추적 서비스(Tracking Services)가 가능할 때 적절히 이루어질 수 있다.

시간온도 지시계(Time Temperature Indicators), 신선도 지시계(Freshness Indicators), 추적 서비스(Tracking Services) 기술을 포함하여 Intelligent Packaging 기술의 종류에는 다음과 같은 것들이 있다.

- Time and Temperature Indicators(시간 온도 지시계)
- Freshness Indicators(신선도 지시계)
- Moisture Indicators(습도 지시계)
- Gas Indicators(가스 지시계)
- Physical Shock Indicators(충격 지시계)
- Nanosensors(나노 센서)
- DNA Biochips(DNA 바이오칩)
- Thermochromatic Inks(감온성 잉크)
- Printed Electronics(인쇄 전자)
- RFID Technology(including NFC(Near Field Communication) in Packaging (RFID 기술, 근거리(10cm) 무선통신 기술)
- Track, Trace, and Control Systems(위치 확인, 추적, 조절 시스템)
- Anti-theft Devices(도난 방지 장치)
- Tamper Proofing and Anti-counterfeit Systems(위변조 방지 시스템)

1.2.1 Intelligent Packaging 기술의 원리

Intelligent Packaging 기술의 핵심이라고 할 수 있는 Indicator는 다음과 같은 기본적인 단계를 거쳐 정보를 제공한다.

- 포장되어 저장 유통되는 내용물은 일반적으로 주변 환경(온도, 습도)에 의하여 품질열화가 발생한다.
- 품질열화에 작용하는 요인들에 대한 정보를 색이나 명암 등으로 나타내어 내용물의 품질 상태를 표현한다.
- 소비자에게 내용물의 상태를 알려주어 소비자의 안도감을 높이고 제품의 실질적인 정보를 제공한다.
- 세상의 모든 물질은 분자구조와 분자 내 전자의 밀도에 따라 그림 13과 같이 “빨주노초파남보”로 이루어지는 가시광선 중에서 특정한 영역대의 파장만을 흡수한다.

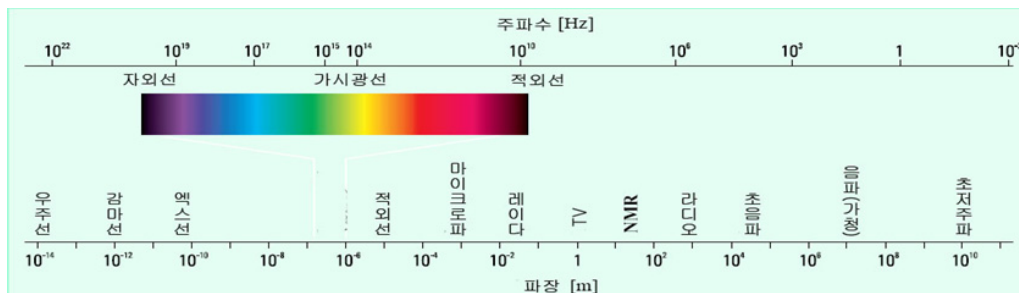


그림 13. 파장에 따른 빛의 흡수

- 짧은 파장은 보라색이나 파란 색상에, 긴 파장은 붉은 색상에 가까워지며 모두 다 받아들이면 검은색, 모두 다 반사하면 흰색이 된다.
- 어떤 물질들은 온도, 자외선, 산도(pH), 압력, 전기, 수분 등과 접촉하거나 반응이 일어나면 전자의 밀도에 의하여 색상이 달라진다.

- 이러한 물질들을 이용하여 포장 내의 환경 변화를 감지하여 눈으로 확인할 수 있도록 색이나 명암으로 표현할 수 있는 것이 Indicator이다.

1.2.2 Intelligent Packaging 기술의 종류

1) Time Temperature Indicator(TTI)

가) 개요

- 물리적이거나 물리 화학적인 변화의 상태를 표시하며, 전형적으로 색 또는 각도의 변화를 이용하여 포장 내 시간, 온도 등을 감지하며 제품의 처음 온도와 그로부터 누적되는 온도의 변화를 기록해 준다.
- TTI는 보통 라벨 형태로 제품 패키징에 사용되고 색깔변화를 일으키기 위해 다른 반응방법을 사용하며, 작용되어지기 전에 먼저 활성화 되어져야 한다.
- 활성화에는 두 가지 종류가 있는데, 먼저 공급자나 제조자에 의해 활성화 되는 것, 다음으로 소비자에 의해 활성화 되어지는 것이다.

나) 기능

온도의 시초를 넘는 것과 임시로 지나갔던 일의 누적된 시간이 넘는 것의 정보를 제공 하며 정확한 저장 상태를 부착했는지 부착되지 않았는지 공급망과 소비자에게 알려준다.

다) 장점

암시적인 정보가 아닌 실제정보(사용/판매유효기일)를 소비자에게 제

공하여 소비자들의 안도감을 높이며 수축/감소를 줄일 수 있다.

라) 상업화

대다수의 회사가 라벨과 카드 생산업체로 주로 사용되고 있는 곳은 전자 부품, 식품, 의약품 관련 업체들로 광범위하게 사용되고 있다.

마) 적용 사례

○ 스위스 스프링사의 CheckPoint® Labels

- Beef, Poultry, Pork, Seafood, Pharmaceuticals Floral/Foliage 등에 쓰이는 Label 형식의 Indicator를 제조하는 업체임.
- 제품은 그림 14와 같이 온도 변화에 따라 색상이 변함.

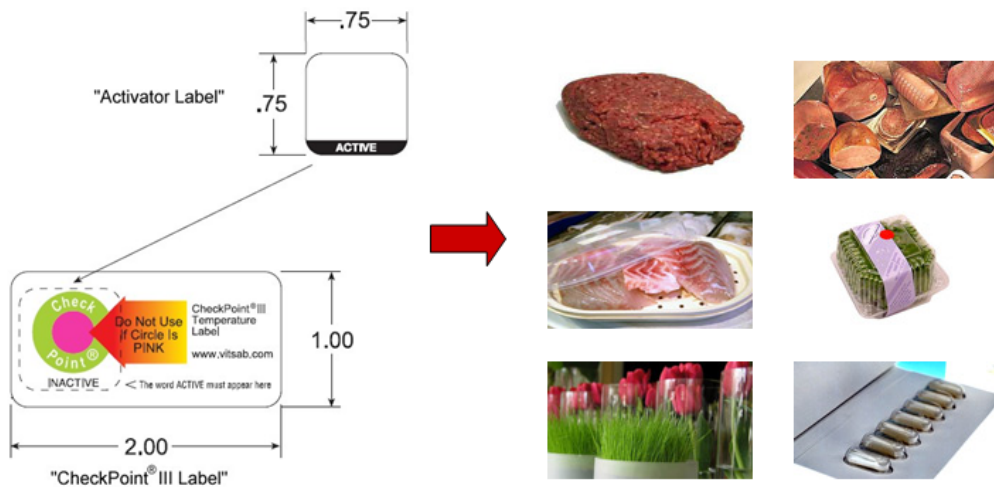


그림 14. 온도 변화에 따른 라벨 색상의 변화

○ 네덜란드 Shockwatch사의 ColdMark

- 일정한 온도로 떨어지게 되면 그림 15와 같이 Indicator의 색이 투명한 상태에서 보라색으로 변하게 되고 다시 투명한 상태로 돌아오지 않음.
- 이용할 수 있는 한계 온도에 따라 -3, 0, 3, 5, 10℃의 5가지 종류가 있음.



그림 15. 특정 온도 이하에서의 기기의 색상 변화

- 네덜란드 Shockwatch사의 WarmMark
 - 특정 온도를 넘어서면 그림 16과 같이 시간의 경과에 따라 원도우의 흰색이 붉은색으로 변하다가 온도가 다시 떨어지면 변색이 멈춤으로써 사용자는 특정 온도 이상에서 어느 정도의 시간에 노출되었는지를 알 수 있음.
 - WarmMark Long Run의 1, 2, 3, 4, 5 눈금은 각각 12, 30, 60, 110, 168시간이 경과함을 의미함.
 - 제품은 항상 시원한 곳에서 유지되어야 하며, 보관 중이나 선적 중에 눈으로 항상 확인할 수 있는 곳에 위치하도록 함.



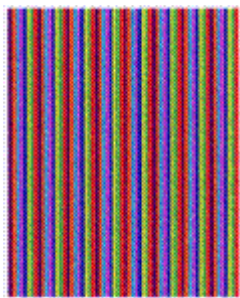
그림 16. 특정 온도 이상에서의 기기의 색상 변화

- 미국 3M사의 Freeze Watch Indicators
 - 0°C 또는 -4°C의 낮은 온도에 백신이나 의약품 등이 노출될 경우 그림 17과 같이 특별히 설계된 앰플 안에 고감도 액체가 파괴돼 종이에 번지면서 낮은 온도에 민감한 제품의 변질 가능성을 표시함.
 - 압력에 민감한 접착제를 이용하여 건조한 표면에 깨끗이 접착 가능



그림 17. 특정 온도 이하에서 애플의 파괴로 종이 색상 변화

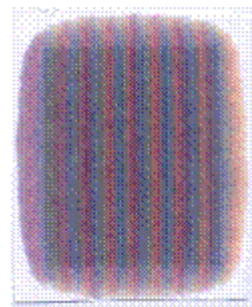
- 호주 Digital Ink Technologies Pty. Ltd사의 CRC Smart Print
 - 그림 18과 같이 온도가 변함에 따라 잉크색이 퍼짐.
 - 새로운 시스템의 개발 없이 광범위한 온도에서 광범위하게 적용 가능한 잉크젯 프린트 기술
 - 기존 프린터를 이용하여 혁신적인 라벨 당 가격으로 인쇄 가능



20°C에서의 CYMK 라벨



30°C에서 20분 경과



30°C에서 24시간 경과

그림 18. 온도변화에 따른 라벨의 색상 변화

- 영국의 TMC Hallcrest사의 Themmax
 - 비가역적 온도 변화 지시기 시장의 선두 업체로 그림 19와 같이 -17°C에서 1270°C까지 온도 변화 측정이 가능하여 식품, 의약품뿐만 아니라 항공 우주산업에 이르기까지 산업별로 다양하게 적용이 가능함.
 - 특정 온도 이하 또는 특정 온도 이상에서 제품이 잘 보존이 되었다는 것을 증명해 줄 수 있는 비가역적 지시기임.

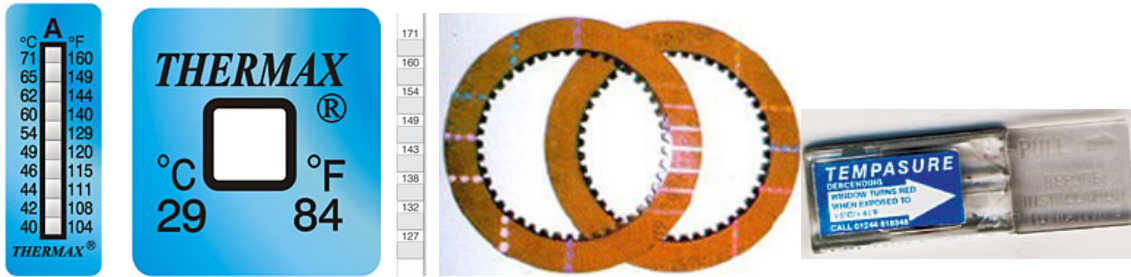


그림 19. 산업별 온도변화에 따른 색상 변화 지시기

2) Freshness Indicator(FI)

○ 독일 BASF사의 OnVu™

- 그림 20과 같이 시간과 온도에 따라 자외선에 의해 활성화 되는 유기 색소에 의해 색상이 변하면서 제품의 신선도를 나타내는 품질 지시계임.
- 라벨의 형태로 포장재에 부착하거나 포장재에 바로 인쇄할 수 있음.

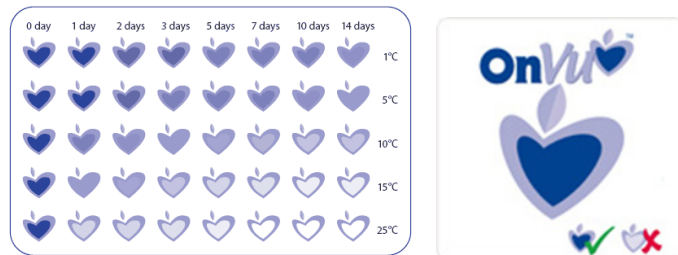


그림 20. 자외선에 의해 활성화되는 신선도 지시계

○ 미국 Vitsab사의 Check Point™

- 그림 21과 같이 Check Point 내의 색상이 오렌지나 빨간색일 경우 섭취하지 말라는 안내 문구가 적힌 품질 지시계임.
- 주로 기내식과 해산물의 냉동 냉장 식품용 신선도 지시계로 사용됨.



그림 21. 냉동 냉장 식품용 품질 지시계

○ 프랑스 ripeSense사의 Bio(chemical) Sensor

- 시간온도 지시계는 일반적으로 시간의 경과에 따른 온도의 변화를 색상으로 표시하여 식품의 직접적인 상태를 나타내지는 못함.
- 그림 22와 같이 ripeSense와 같은 Biosensor는 사과나 멜론과 같은 과일의 숙성 중에 발생하는 향기 성분과 반응하여 색상을 나타내어 식품의 직접적인 품질 변화를 알려주는 신선도 지시계임.



그림 22. 과일의 품질 변화를 직접 표시하는 신선도 지시계

○ 일본의 축산품용 Bio(chemical) Sensor

- 일본의 많은 식품 회사들이 제품의 유통기한과 관련된 논쟁을 확실하게 하기 위해 개발한 육류용 신선도 지시계임.
- 그림 23과 같이 육류에서 발생하는 암모니아와 반응하여 바코드 부분의 라벨 색상이 변하면서 내용물이 변질되면 바코드를 읽지 못해 판매할 수 없도록 하는 신선도 지시계임.



그림 23. 과일의 품질 변화를 직접 표시하는 신선도 지시계

○ 김치 품질 표시계

- 새 김치의 pH인 6.0, 맛있는 김치의 pH인 4.5, 그리고 신 김치의 pH인 3.0에 반응하는 PH 민감성 고분자를 합성함.
- 표시계는 크게 PH에 따라 색이 변하는 pH 민감성 고분자 하이드로젤 매트릭스, 이온과 용매만 이동 가능한 반투과막 등으로 구성함.
- 김치의 내부변화를 감지하여 반응을 보이는 pH 민감성 고분자 매트릭스 개발을 위하여 다양한 방법으로 모노모와 가교제, 그리고 지시제를 이용하여 표시계를 제조함.
- Cellulose Acetate를 이용하여 다양한 투과력을 가진 반투막을 3종 제작하여 사용함.
- 표시계는 매트릭스 종류에 따라 일회용 포장김치에 사용되는 저급품질 표시장치와 반영구적으로 사용할 수 있는 김치 저장고용 하이드로젤 품질 표시 장치로 구분함.

3) Oxygen Indicator(OI)

Oxygens Indicator는 포장재 내의 밀봉상태 또는 산소가 없음을 확인시켜주는 Indicator로 Bag 내에 넣고 indicator가 산소를 감지하면 색이 변하게 된다. 이 oxygen indicator는 산소가 없는 서늘한 곳에 산소제거제와 함께 밀봉하여 냉장고에 보관한다.

Oxygens Indicator는 그림 24와 같이 산소의 농도가 거의 0에 도달하면 핑크색으로 변하고 산소와 접촉하게 되면 약 5분 내에 푸른 색으로 변하여 산소의 존재 유무를 알려준다.

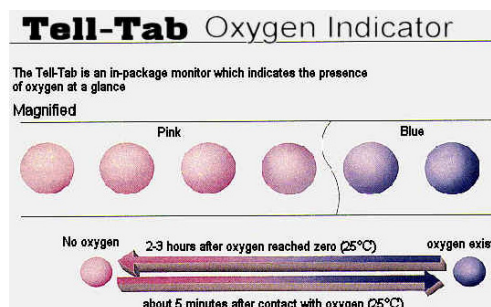


그림 24. 산소의 유무에 따른 색상 변화

4) Humidity Indicator(HI)

Humidity Indicator는 포장재 내의 습도를 측정하여 특정 농도 이상이 되면 변색이 되어 습도의 변화를 알려준다.

그림 25와 같이 습도에 민감한 푸른색 또는 갈색의 물질이 인쇄된 점들이 습기를 만나게 되면 상대 습도에 따라 핑크 또는 그린색으로 변하게 된다.

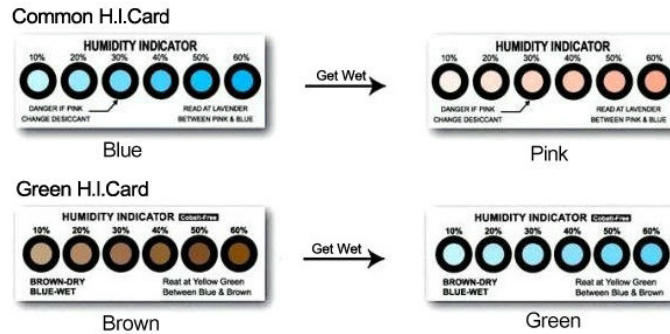


그림 25. 상대습도에 따른 색상 변화

5) Shock & Vibration Indicator(SVI)

Shock & Vibration Indicator는 포장된 제품이 유통 중 물리적인 충격을 받아 손상이 발생하였는지를 육안으로 확인할 수 있는 지시계이다.

그림 26은 유통 중 제품이 뒤집어졌거나 충격을 받았을 경우 내용물을 확인하도록 빨간색 경고 표시가 나타나는 지시계를 나타낸다.

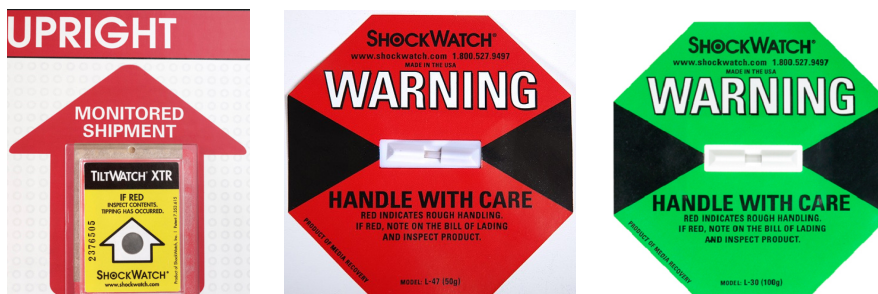


그림 26. 유통 중 제품 파손 여부를 나타내는 지시계

위에서 설명한 Intelligent Packaging의 Indicator들은 주로 색상을 통해 내용물의 변질 여부를 확인하는 기술로 최근에는 인터넷 등 정보통신 기술과 연계한 RFID 등 다양한 Sensor들이 개발되어 정보화 시대의 핵심기술로 부상하고 있다.

이러한 Sensor 기술은 최근 반도체 집적화 기술, MEMS (Micro Electro Mechanical System)기술, 3차원 미세가공기술과 결합되어 성능 면에서는 고성능 및 지능화되어 가는 반면 가격은 점점 낮아지고 있는 추세이다. 따라서 전통적인 Indicator들이 소비자가 직접 육안으로 내용물의 변질 여부를 색상으로 확인하는 단계에서 한 차원 뛰어 넘어 유통 과정 중에 내용물 변질에 대한 정보를 주고받아 유통 조건을 개선하거나 변질된 제품을 수거할 수 있도록 조치하는 단계까지 발전하고 있다.

그림 27은 RFID Tag를 컨테이너 내부의 파렛트 단위 화물에 부착하여 유통 중 시간에 따른 온도변화를 모니터링, 컨테이너 내부의 온도 분포를 측정하여 효율적인 냉기 흐름을 시뮬레이션 할 수 있다.

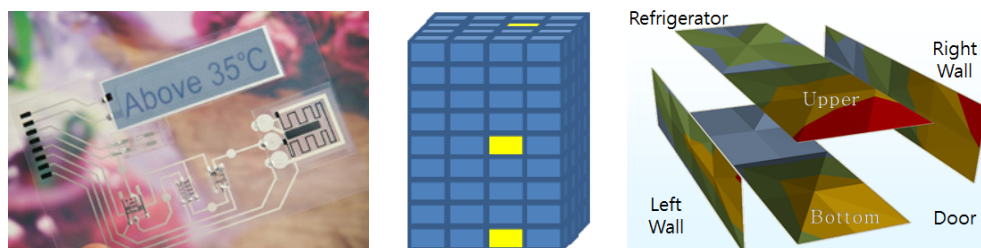


그림 27. RFID를 이용한 유통 중 컨테이너 내부 온도 모니터링

6) 의약품용 Smart Packaging

○ 알약 병을 위한 e-Cap

- 알약 포장에 사용하는 플라스틱 병에 그림 28과 같이 RFID 칩이 내장된 e-Cap을 장착하여 뚜껑을 연 시간이 기록되어 정시에 약을 복용하였는지를 확인할 수 있음.
- 수분 흡수제를 리드에 삽입하여 별도의 수분 흡수제를 병 속에

넣을 필요가 없어 실수로 흡수제를 복용할 위험을 방지함.



그림 28. RFID 칩과 수분 흡수제가 장착된 e-Cap

- 그림 29와 같이 중앙 감독국에서 의약품 병뚜껑에 소리를 낼 수 있는 Button 또는 불빛을 낼 수 있는 LED 등을 장착하여 환자가 정시에 정량을 복용할 수 있도록 알려줌.



그림 29. Button과 LED 등이 장착된 e-Cap

- 의약품의 유효기간을 알려주는 Self Expiring Labels
 - 그림 30과 같이 일정 시간이 지나면 알약의 포장지에 이 약을 복용하면 안 된다는 X자 표시가 나타나게 함.



그림 30. Self Expiring Labels

○ 약의 복용 여부를 알려주는 Blister Packaging

- 그림 31과 같이 Blister Packaging에 전자 칩을 장착하여 약이 제거된 시간과 일자, Cavity 위치 등을 휴대폰 또는 NFC Reader기를 이용하여 확인할 수 있도록 하는 포장

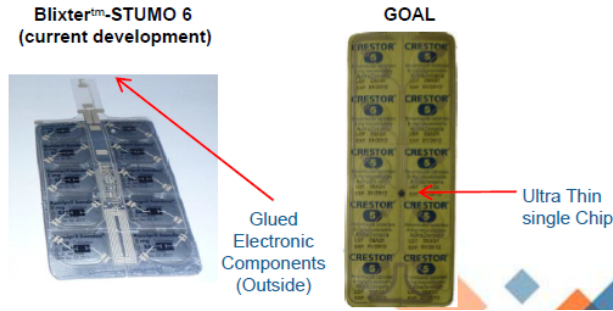


그림 31. 약이 제거된 일시를 알려주는 Blister Packaging

그 밖에 그림 32와 같이 약의 복용 시기를 알려주는 빛을 내는 Glow Cap, 그림 33과 같이 사람의 체온이나 혈당을 전송하는 무선 Sensor Patch, 통증 없이 피부에 녹아드는 백신 전달 Patch 등이 의약품 포장 용으로 사용되고 있다.

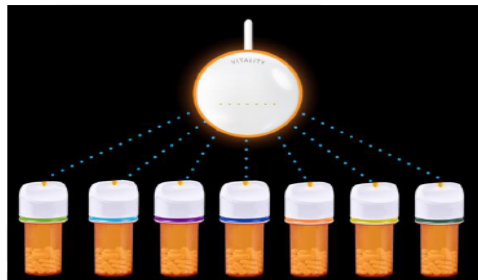


그림 32. 약의 복용 시기를 알려주는 Glow Cap

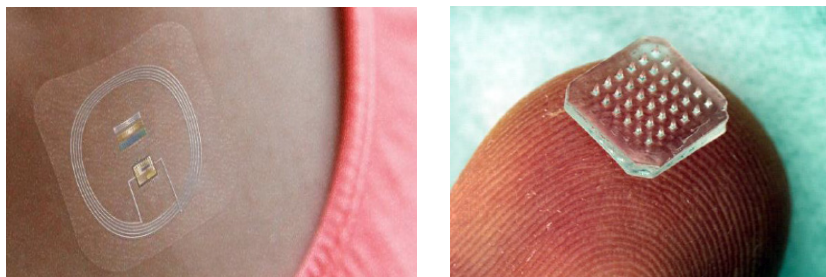


그림 33. 무선 Sensor Patch, Vaccine Delivery Patch

1.2.3 AIPIA의 Smart Packaging 기술 적용 사례

표 1. Smart packaging 기술 적용 사례

기술 구분	주요 내용
신선식품의 온도 변화를 모니터링 하는 RFID 기술 (Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Closed-loop 모델을 이용하여 신선식품의 유통 중 온도 변화를 추적할 수 있는 TempTrip's RFID 솔루션 개발 ○ 유제품, 신선육, 해산물에 TempTrip Ultra-frequency RFID Tag를 장착하여 Cold Chain 상의 온도 모니터링
특정 온도에서 색상이 변하는 감온성 맥주 라벨 기술 (Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Molson Coors Brewing사는 나라별 선호하는 맥주 음용 온도에서 색상이 변하는 맥주병 라벨 기술 개발 ○ 미국 및 유럽에서는 4℃, 중국에서는 5~7℃에서 라벨의 색상이 푸른색으로 변하도록 라벨 제작
식품에 직접 인쇄하는 레이저 라벨 (Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 과일 표면의 색소를 레이저로 파괴하여 표시사항을 인쇄할 수 있는 Natural Laser Light system(NLL) 기술 개발 ○ 과일의 저장수명이나 맛, 안전성에 문제가 없으며 FDA 승인 획득
NFC 기반 스마트 라벨 (Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ ThinFilm사는 유통과정에서 특정 온도를 넘지 않도록 온도 추적이 가능한 NFC 기반 스마트 라벨 개발 ○ NFC Phone이 라벨의 신호를 감지하여 특정 온도에 근접하거나 넘으면 붉은색, 안전한 온도에서는 푸른색 점등
로봇 인쇄전자 시스템 (Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Functional Ink로 알려진 전자 물질을 2D 또는 3D 기판에 인쇄하여 디지털 온도계, 태양전지, 센서가 부착된 Smart Packaging 분야에 사용 가능 ○ 잉크 분사, 열처리 등 인쇄과정을 로봇 시스템으로 자동화하여 인쇄 및 기판의 재질과 크기에 상관없이 인쇄 가능
식물성 향균 오일 필름 (Active Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 식품포점의 포장된 빵에는 미생물의 성장을 억제하고 저장 수명을 연장하기 위해 화학적 보존제 사용 ○ 식품에 직접 화학적 보존제를 첨가하는 대신 오레가노나 정향나무 싹에서 추출한 천연 향균제를 이용하여 Edible Film을 만들어 포장용 Plastic bag의 안쪽에 코팅하거나 Sachet의 형태로 제공하여 곰팡이 성장 지연
NCC 코팅제 (Nano Crystalline Cellulose) (Active Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 목재 폐기물로 만든 투명 생분해 물질에 나노 파티클을 첨가하여 NCC를 제조, 복합필름에 코팅하여 사용 ○ 식품 포장용 고차단성 포장재의 AL 호일을 대체하여 자외선, 산소, 수분 차단제 또는 물성 강화제로 사용
의약품 위조 방지를 위한 첨단 Nanopillar 인쇄 기술 (Active & Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 사람의 머리카락 굵기보다 500배나 작은 초현미경적인 Nanopillar를 플라스틱 표면에 배열하여 습기를 포착하면 숨겨진 이미지가 나타나게 하는 제품 위조 방지 기술 ○ 폴리우레탄과 접착제의 특별 Blending 기법 적용으로 Nanopillar가 금형에서 쉽게 분리될 수 있도록 제조 ○ 제품 인치당 1달러 이하의 비용으로 Nanopillar가 들어 있는 라벨을 롤 단위로 인쇄
인공 DNA 미세 나노 Tag (Active & Intelligent Packaging)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최근 2개월간(2013. 12~2014.1) 유럽에서 131,000리터의 올리브 오일과 식초 위조품 적발 ○ 실리카 코팅한 인공 합성 DNA와 철산화물 나노 입자를 함유한 나노 Tag를 제품에 투여하여 위조품 적발 가능

Smart Packaging 기술 개발 업체 및 연구자들의 모임인 AIPIA(Active and Intelligent Packaging Industry Association)에서는 회원사 들이 최근 연구 개발한 Active Packaging과 Intelligent Packaging의 사례를 제공하고 있다. 이러한 기술들은 표 1과 같이 Active Packaging과 Intelligent Packaging으로 구분할 수 있으며 또는 두 가지 기술이 융합되어 Smart Packaging 기능을 발휘하는 것도 있다.

그 밖에 향기 나는 라벨이나 패키징 표면 촉감을 통한 내용물 확인 기술, 수산물 신선도 유지를 위한 Ice Mat, 환자가 약을 복용하는 것을 잊었을 경우 빛을 내거나 벨이 울리는 알약 통, 병을 부딪치거나 디스크 음악 비트가 나오면 빛을 내는 맥주병 등이 있다.

1.2.4 RFID 기술

1.2.4.1 RFID 기술의 장점

앞에서 살펴본 바와 같이 Intelligent Packaging 기술은 포장된 내용물의 품질을 Indicator를 통해 매장에서 소비자가 직접 확인할 수 있는 기술로 Indicator의 개발과 함께 발전하여왔지만 최근에는 유통 중 내용물의 품질과 안전을 지속적으로 모니터링할 수 있는 요구가 증대됨에 따라 RFID System이 Intelligent Packaging의 핵심 기술로 부각되고 있다. RFID Tag는 무선주파수를 이용하여 제품의 정보를 실시간으로 저장하고 소통할 수 있는 기기로 다음과 같은 장점이 있다.

- Visual Contact 없이 보다 정확하게 정보를 읽을 수 있음.
- 동시에 여러 개의 Item을 모니터링 할 수 있음.
- 극한의 온도와 압력에서 작동이 가능함.
- 원본 또는 가공된 Data 등 다양한 형태의 정보를 저장할 수 있음.
- TTL, Biosensor 등 다양한 Indicator를 내장할 수 있음.

1.2.4.2 RFID System 및 적용사례

RFID System의 전형적인 형태는 그림 34와 같이 Tag 또는 Transponder, 리더기, RFID용 Software와 Computer로 구성되어 있다. Tag에는 안테나와 마이크로 칩이 내장되어 있어 이곳에 내용물의 상태나 위치와 관련된 정보를 수집하고 저장한 뒤 리더기를 통해 정보를 교환하여 중앙 통제실의 관리자 컴퓨터를 통해 유통 중 내용물의 품질과 안전을 통제할 수 있다.

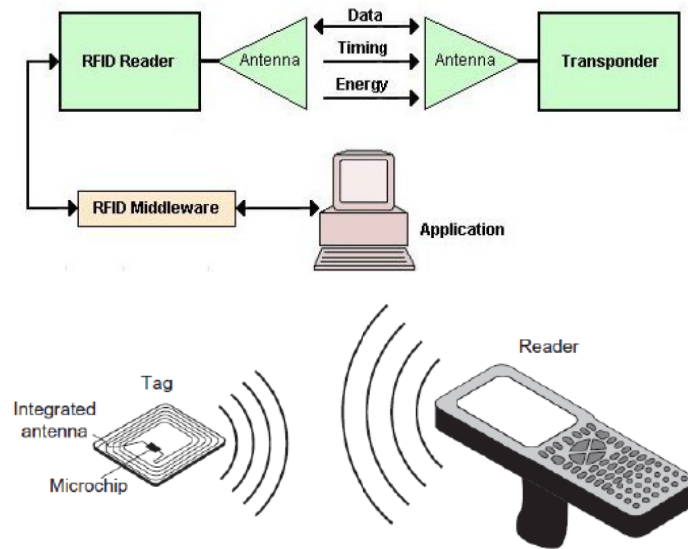


그림 34. RFID SYStem의 전형적인 형태

그림 35는 보관 및 운송 중 어떤 시점에서든 무선인터넷을 통해 내용물의 온도를 모니터링 할 수 있는 RFID Temperature Tag의 적용 사례를 나타낸다.



<Easy2log>

<TempTRIP>

그림 35. RFID Temperature Tag의 적용 사례

그림 36은 TTI 또는 Biosensor가 내장된 RFID System을 나타낸다. 육류의 경우 저장기간이 경과함에 따라 발생하는 Gas를 감지하는 Sensor, 습도와 온도를 감지하는 Sensor가 RFID Tag에 내장되어 중앙 컴퓨터와 상호 정보 교환을 통해 품질 제어와 위치 추적이 가능하다.

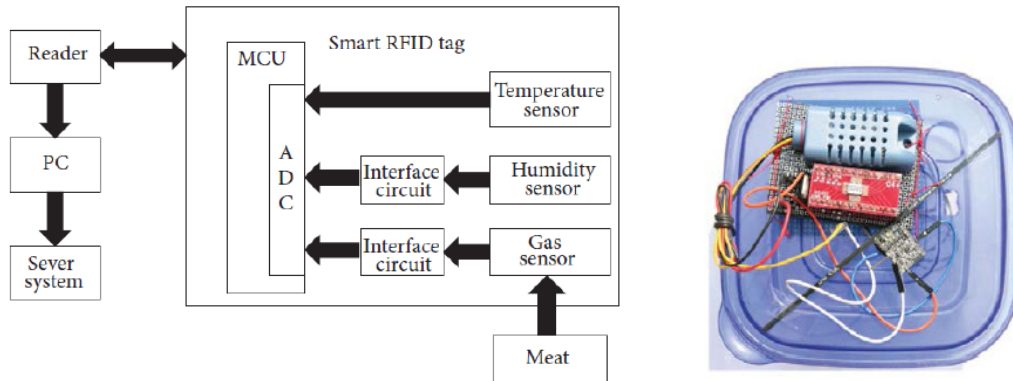


그림 36. TTI와 Biosensor가 내장된 RFID Systems

그림 37은 시간에 따라 육류의 부패가 진행되면서 발생하는 Gas 또는 미생물의 생육에 반응하는 BioSensor의 전기적 신호 값에 대한 결과를 나타내는 그래프이다. 부패의 진행에 따라 Sensor의 반응 값이 점점 증가하는 것을 알 수 있다.

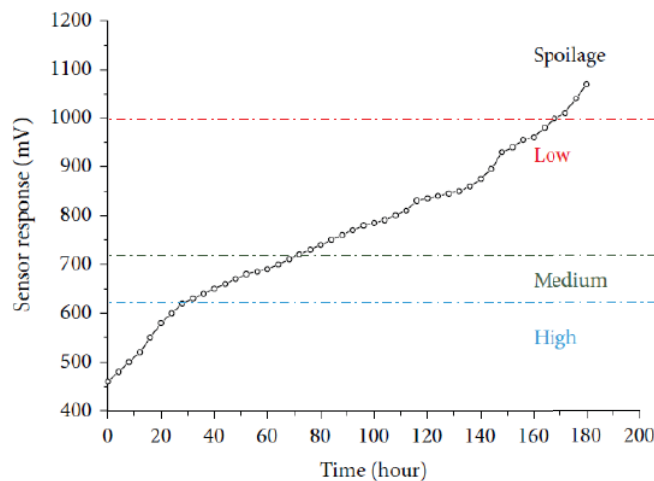


그림 37. 시간에 따른 육류의 변질에 반응하는 Sensor Data

2. Active & Intelligent Packaging 시장 동향 분석

2.1 전 세계 포장산업 시장 분석

2013년 12월에 Smithers Pira에서 발간한 “The Future of Global Packaging to 2018”에 따르면 그림 38과 같이 2012년 전 세계 패키징 산업의 규모는 7,723억 달러이며 표 2와 같이 2018년 까지 연간 4%씩 성장하여 9,745억 달러에 이를 전망이다.

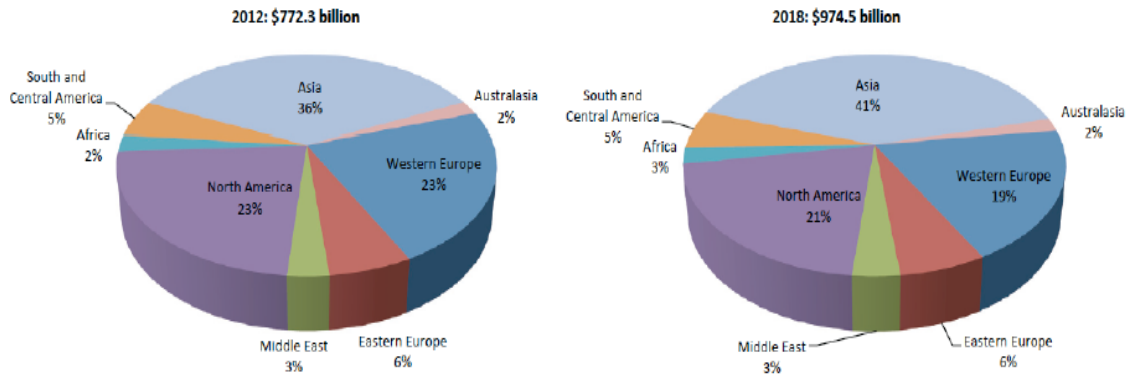


그림 38. 전 세계 포장산업 현황 및 전망

표 2. 전 세계 포장산업 현황 및 전망

연도(년)	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
포장산업 규모 (Billion \$)	772.3	803.2	835.3	868.7	903.5	939.6	974.5

2.2 Active & Intelligent Packaging 시장 분석

미국 텍사스 소재의 시장조사 전문기관인 MarketsandMarket사에 따르면 전 세계 Smart Packaging 산업은 2010년부터 2015년 까지 매년 8.2%씩 성장하여 2015년에는 약 235억 달러에 이를 것으로 예측하고 있다. 이는 전 세계 포장산업의 연간 성장률 4%의 2배 이상에 해당하는 성장률 수치로 향후 Smart Packaging 산업이 급속히 성장할 것으로

예상하고 있다. 2015년 전 세계 포장산업 추정치 8,687억 달러 중에서 Smart Packaging 산업 규모 추정치인 235억 달러가 차지하는 비중은 약 2.7%에 해당한다.

2012년 한국생산기술연구원 패키징기술센터의 “패키징산업 통계조사 결과보고서”에 의하면 2011년 우리나라 포장산업의 규모는 표 3과 같이 약 33.4조 원으로 플라스틱과 지류가 전체의 84%에 이른다.

표 3. 우리나라 포장산업 현황(2011년)

구분	지류	플라스틱	금속	목재	유리	기타	합계
금액(억원)	107,250	173,357	26,897	14,198	6,181	6,344	334,227
비율(%)	32.1	51.9	8.0	4.2	1.8	1.9	100

전 세계 포장산업에서 Smart Packaging 산업이 차지하는 비중 2.7%를 우리나라 포장산업 규모에 적용하면 우리나라의 Smart Packaging 산업의 규모는 약 9,024억 원에 이를 것으로 추정된다.

2.3 의약품의 Active & Intelligent Packaging 시장 분석

포장관련 전문 잡지인 “Package Insight”에 의하면 Active & Intelligent Packaging 시장의 주요 소비처인 전 세계 의약품 포장시장은 2011년 500억 달러에 이르며 표 4와 같이 2018년 까지 매년 5.6%씩 성장하여 2018년에는 733억 달러에 이를 것으로 전망하였다.

표 4. 전 세계 의약품 포장시장 현황 및 전망

연도(년)	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
포장산업 규모 (Billion \$)	50.07	52.87	55.83	58.96	62.26	65.75	69.43	73.32

2011년 전 세계 의약품 포장시장에서 각 대륙이 차지하는 비중은 그림 39와 같이 북미가 35%, 서유럽이 34%로 나타나 전 세계 의약품 포장시장의 60% 이상을 차지하고 있으며 아시아는 23%의 점유율을 나타내고 있으나 가장 빠른 성장률을 보이고 있어 2018년에는 전 세계 의약품 포장시장의 28%에 해당하는 200억 달러에 이를 전망이다.

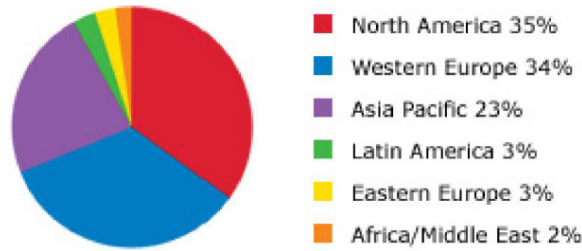


그림 39. 전 세계 의약품 포장산업 현황 및 전망

의약품 분야의 포장 형태별 시장 점유율은 표 5와 같이 주사액 포장을 위한 병이 32%, 알약 포장을 위한 블리스터가 19%를 차지하고 있으며 전체 포장 중에서 Rigid Packaging이 57.5%, Flexible Packaging이 42.5%로 Flexible Packaging의 비중이 빠르게 증가하고 있다.

표 5. 의약품 포장의 형태별 시장 현황

포장 형태	Bottle	Blister	Syringe	Pouch	Tube	Vial	Other
비율(%)	32	19	6.5	11	10.5	17	4

※ 출처 : Institute of Packaging Professionals(IOPP)

미국의 경우 환자의 30-50%가 의약품을 정시에 정량을 복용하지 못하고 있어 의약품의 오남용 방지와 정시 정량 복용을 위해서는 환자에게 의약품 복용 시기를 알려주는 시각적 또는 청각적 알림 기능을 장착한 Active & Intelligent Packaging 기술 개발이 타 분야보다 더욱 절실한 상황이다.

3. Active & Intelligent Packaging 국제 표준 동향 분석

ISO/TC 122에서는 제품의 안전성과 신뢰성을 담보하기 위해 사용하는 Active & Intelligent Packaging의 핵심 기술인 RFID의 실제 사용 범위와 적용 가능성에 대한 연구를 진행하여 표 6과 같이 ISO 17363~17367에 이르는 표준을 이미 제정하였으나 사용 가능한 주파수 대역, 지적 재산권, 무선통신 규약 등과 같은 문제는 여전히 해결하여야 할 과제로 남아 있다.

ISO/TC 122에서는 유통 과정에서 언제, 어디서든지 모든 패키징에 대한 정보를 추적할 수 있도록 패키징에 대한 사물 인터넷 기술의 적용을 위한 표준(ISO 18574~18577)을 개발하기 시작하였다. 여기에는 사생활 침해와 같은 사회적 이슈의 해결, 금속을 포함하는 패키징과 액상 내용물에서의 전파 방해 등과 같은 기술적인 문제가 해결하여야 할 과제로 남아있다.

표 6. Smart Packaging 관련 표준 제정 현황

Work Item	Title	Stage
17363	Supply chain applications of RFID - Freight containers	60.60
17364	Supply chain applications of RFID - Returnable transport items(RTIS) and returnable packaging items(RPIs)	60.60
17365	Supply chain applications of RFID - Transport units	60.60
17366	Supply chain applications of RFID - Product packaging	60.60
17367	Supply chain applications of RFID - Product tagging	60.60
18574	Internet of Things(IoT) in the supply chain - containerized cargo	20.00
18575	Internet of Things(IoT) in the supply chain - Products and product packages	20.00
18576	Internet of Things(IoT) in the supply chain - Returnable transport items(RTIs)	20.00
18577	Internet of Things(IoT) in the supply chain - Transport units	20.00

여기서는 표준 개발이 완료된 Active & Intelligent Packaging의 핵심 기술인 RFID 관련 표준 중에서 패키징과 직접 연관이 있는 ISO 17363 과 17364의 주요 내용을 정리하였다.

3.1 ISO 17363(RFID의 공급망 적용 - 화물 컨테이너) 주요 내용

1) 적용 범위

이 규격은 읽기/쓰기가 가능한 RFID 화물선적용 태그(이하 선적태그)를 공급망 관리목적의 화물 컨테이너에 사용하는 것에 관해 정의한다. 이 규격은 ISO/TC 122, ISO/TC 104, 그리고 ISO/IEC JTC 1/SC 31에 속해 있는 다른 규격들을 참조하여 에어 인터페이스 통신, 일반적인 필요 데이터 구조, 공통된 구문 및 의미론을 통한 일반적으로 조직된 보조적인 데이터 요구사항에 대해서 정의한다.

2) 적합성 및 성능 기준

이 규격을 따르는 모든 장비와 장치는 성능과 관련해서는 KS X ISO/IEC 18046에 규정된 적합한 섹션과 파라미터를 따라야 하며 433.92 MHz에서 동작하는 능동형 장치의 적합성과 관련해서는 KS X ISO/IEC 18047-7의 적합한 섹션과 파라미터를 따라야 한다.

이 규격의 기본적인 적합성 요구조건은 이 규격으로 만들어진 구성요소와 시스템간의 상호운용성의 수준을 높이기 위해 필요한 체계를 제공하기 위한 것이다. 한편으로, 지속적인 기술 향상과 차별성을 위한 기회는 열어 놓는다.

컨테이너화물 공급망용 RFID 시스템과 그 구성요소의 실행은 다음의 여섯 가지 요구조건을 만족해야 한다.

- 5)에 규정된 기능적 요구 성능
- 6)에 규정된 데이터 요구조건
- 7)에 규정된 데이터 보안 요구조건
- 8)에 규정된 태그 위치 요구조건
- 9)에 규정된 태그 운영 요구조건
- 10)에 규정된 보안과 프라이버시 요구조건

3) 정의

이 규격에서는 KS X ISO/IEC 19762:2005 정보기술-자동인식 및 데이터획득(AIDC) 기술-관련용어와 KS A ISO 830:2002 국제 화물 컨테이너-용어에서 주어진 정의와 다음의 정의가 적용된다.

- 수송 단위(Transport unit)
수송 포장 또는 단위 적재
- 단위 적재(Unit load)
하나 이상의 수송 포장 또는 수송, 적재, 보관을 용이하게 하기 위하여 파렛트, 간지(slip sheet), 묶기(strapping), 교차 메기(interlocking), 접착(glue), 수축 포장(shrink wrap), 또는 그물 포장(net wrap)과 같은 방법으로 각기 다른 품목을 하나의 단위로 함께 묶어서 만든 또 다른 품목
- 수송 포장(Transport package)
하나 이상의 물품, 작은 포장 단위 또는 벌크 화물(bulk material)을 처리하고 운반할 목적의 포장
- 회수용 운송 용기(Returnable Transport Item: RTI)
공급망에서 운송, 저장, 취급 및 제품보호를 위해 상품을 하나로 모으기 위한 모든 기구를 나타내며 다시 사용하기 위하여 회수된다. 현금 보증의 유무와 상관없는 파렛트뿐만 아니라 모든 형태의 재사

용이 가능한 상자(crate), 트레이(tray), 박스, 롤 팔레트(roll pallet), 통(barrel), 손수레(trolley), 팔레트 이음 고리(pallet collar), 상자뚜껑(lids)을 포함한다.

주) 회수용 수송 용기는 보통 2차 포장이나 3차 포장에 배정된다. 그러나 특정한 환경에서는 1차 포장으로 회수용 수송 용기를 고려할 수 있다. 화물 컨테이너, 트레일러 그리고 다른 유사한 포장 단위(module)는 회수용 수송 용기에 해당하지 않는다.

○ 제품 포장(Product package(Primary))

단일 품목 또는 이를 완전히 식별 가능한 일정분량으로 포장하는 1차 묶음, 포장 또는 컨테이너

주) 제품 포장은 단일 포장된 품목, 일괄 포장된 다수의 동종 품목 또는 일괄 포장된 한 묶음의 부품이 될 수 있다.

○ 제품(Product)

사용할 수 있는 완전한 형태로 판매되는 1차 또는 그 이상의 조립품

○ 의무적과 선택적(Mandatory and optional)

ISO 관점에서 나온 요구조건 상태이며 컨테이너에 부착된 태그를 포함하는 RFID 기술에 관련된 어떤 특정한 상태, 사용 또는 적용이 정부 간 협정, 법률, 규제 등의 결과인지 아닌지를 의미하지 않는다.

○ 의무 선적 태그 정보(Mandatory shipment tag information)

집적회로의 영구적인 고유 ID(칩 ID)와 실제 태그의 영구적인 고유 ID(태그 ID), 이 두 데이터 요소로 구성되는 의무적이며 변경될 수 없는 선적 태그 정보

주) 태그 제작사는 이러한 데이터 요소를 선적태그에 내장시켜야 한다.

- Permanent container tag information(영구 컨테이너 태그 정보)
컨테이너의 수명 주기 동안(또는 컨테이너에 대한 소유권이나 장비 ID가 바뀔 때까지) 컨테이너 태그에 내장되어 변경될 수 없는 정보와 컨테이너 소유자에 의해서 또는 소유자를 위해서 그 책임 하에 업로드 되고 유지되는 정보

주) 영구적으로 변경할 수 없는 정보 요소는 KS A ISO 10374에서 규정한다.

- 화물 선적 상세 태그 정보(Cargo Shipment Specific(CSS) tag information)
화물 선적 특정(CSS) 태그 정보는 선택적이며 최종 목적지까지 컨테이너 화물 선적기간 동안 선적 태그 내에 존재해야 한다.

주) 이와 같은 정보는 화주의 판단에 의해 결정되며 화주가 책임을 진다. 또한 그 정보는 태그에 업로드, 수정, 대체, 변환 그리고 삭제되며 이는 국제적인 무역 공급망에서 무역업무절차와 관례에 따라 화주 자신이나 또는 그 지시에 의한 대리인 또는 화주에게 인가받은 업체 등이 요구한대로 이루어진다. 화물 선적용 태그의 상세 정보는 항상 선택적이다. 태그에 저장되어있거나 태그와 통신되거나 태그로부터 취득되는 화물 선적 상세 데이터는 이 규격의 요구조건을 충족시키기 위한 보안성을 가져야 한다. 화물 선적 상세 정보를 갖는 선적태그는 최종 도착지의 수하인에 의해 제거된다.

- 무결성(Integrity)
전자적으로 저장된 정보의 어떠한 수정도 적절한 인증 없이는 불가능하도록 제작된 상태

- 독창성(유효성)(Originality(also validity))
다음과 같은 상황에서 선적태그 정보의 전달오류로 인한 선적의 변경(compromise)이 불가능하도록 제작된 변경이 금지되어 있는 정보

의 수정, 선택적으로 변경될 수 있는 정보의 비인가 수정

○ 화물 컨테이너(Freight containers)

다른 ISO 규격에서는 정의하지 않고 ISO 668에서 규정한 ISO 화물 컨테이너

○ 기밀 정보(Classified information)

국가 안보를 이유로 정부의 인가 또는 허가를 받은 관계자에게만 제한되어 있는 정보.

4) 개념

○ 전후 계층 간의 차이

‘공급망’이란 원자재로부터 판매, 사용, 유지 그리고 잠재적인 1회성 사용 그리고 회수품에 대하여 최종 목적지까지 완제품을 수송하는 모든 과정을 포함하는 다단계 개념이다. 각 단계에서 다루는 제품과 업무 프로세스는 다른 단계에 대하여 독립적이기도 하고 유기적으로 영향을 미치기도 한다. 아래 그림 40은 “공급망”을 도식화한 것이다. 계층 0부터 4까지는 “RFID의 공급망 적용”을 위한 표준을 나타내며 공급망의 가시성을 증대시킬 것이다. 한번 부착된, 제품 계층 태그는 RFID 호출기/판독기에 탑재된 “그룹 선택”방식을 사용함으로써 하위 계층 태그와 구분될 수 있다. 그룹 선택 기능을 이용하여 판독기와 자동정보시스템(AIS)은 제품 포장 계층 태그를 빠르게 인식할 수 있다. 이 규격에서는 그림 40의 4번째 계층까지를 포함한다.

○ 고유 품목 식별자 - 화물 컨테이너

고유 품목의 식별은 고유한 데이터 스트링을 각 화물 컨테이너에 할당하는 과정이며, 이 경우 화물 컨테이너에 RFID 태그를 할당하는 것이다. 각 화물 컨테이너에 태그를 부착하는 것이 의미를 갖기 위해서는 일련화된 RFID 태그가 전 세계적으로 고유해야 할 필요

가 있다. 화물컨테이너의 고유한 일련번호는 단위수준에서 데이터를 수집하고 관리하는 것을 가능하게 된다. 단위수준의 데이터를 이용하여 유지 및 보수 또는 전자거래시 기록을 가능하게 되는 등의 이익을 얻을 수 있다. 단위정보는 각각의 태그가 장착된 컨테이너가 고유한 식별자를 가질 때에만 가능하다.

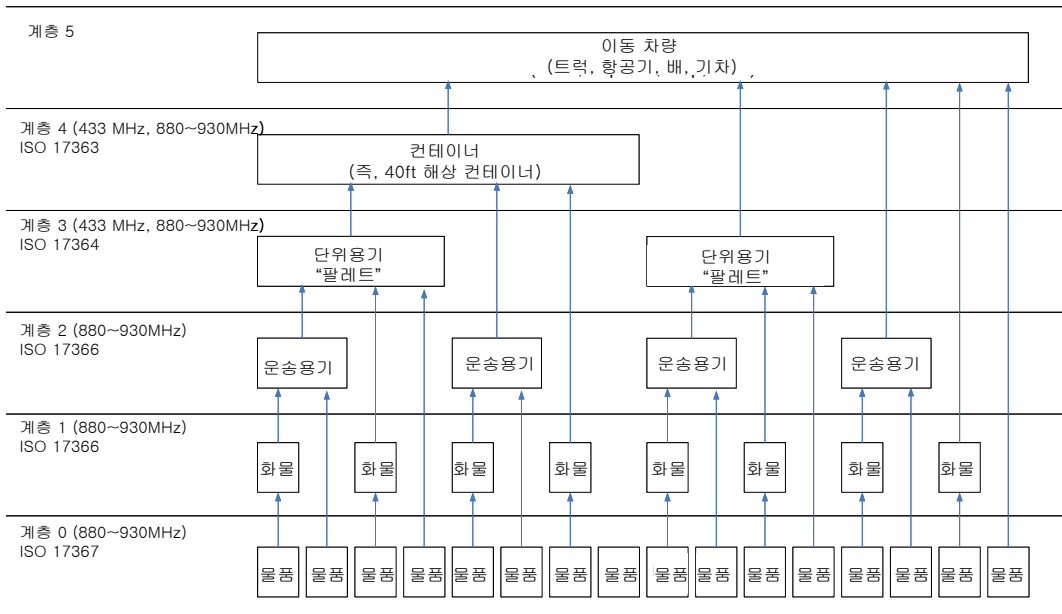


그림 40. 공급망 계층

ISO 15459에서 정의된 것처럼 고유 품목 식별자(UII: Unique Item Identifier)는 RFID 태그로 인식하여 동일한 상품간에 단위구분을 할 수 있도록 해준다. ISO 15963에서 정의된 고유한 태그 ID는 RFID 태그를 고유하게 인식하도록 하는 메커니즘이다.

화물 컨테이너 식별에 대한 기존의 참고 자료를 찾아 볼 수 있다. 특히 ISO 6346, 화물 컨테이너 - 코딩(Coding), 식별과 마킹(Marking), 그리고 RFID를 위한 ISO 10374, 화물 컨테이너 - 자동 식별에서 이전의 참고문헌을 찾아볼 수 있다. 이 규격에서 제시하는 화물 컨테이너 식별 구조는 ISO 6346에서 정의된 것과 같고 ISO 10374에서 정의된 것처럼 부호화 되어야 한다.

○ 태그의 종류

화물컨테이너에 사용하도록 계획된 RF 기기는 4가지 종류가 있다. 개별적으로 다음과 같은 장치들을 사용한다.

- 영구적인 컨테이너의 '라이선스 플레이트' 태그

"컨테이너 태그"로도 언급되는 이 태그는 이 규격의 도입부에서 제시되었으며, ISO 10374에서 전반적으로 설명한다.

- 화물 선적 상세 태그

"선적태그"로 제시된 이 태그는 이 규격에서 전반적으로 설명한다.

- 컨테이너 e-seal

ISO PAS 17712에서 정의된 높은 수준의 보안에 적합하고, 그 개정판인 ISO 18185에 적합한 읽기 전용의 재사용이 불가능한 화물 컨테이너 seal은 컨테이너 도어를 통하여 침입이나 손상에 대한 증거들을 전자적으로 증명한다.

- 품목 태그

일반적으로 수동형 태그 형태로 품목 추적을 위해 붙여지는 태그이다. 품목이란 것은 상품 자체나 상품을 싸고 있는 포장 혹은 파렛트나 외부케이스와 같이 상품을 나르기 위해 사용되는 운송 용기이다. 이 태그는 회수용 운송 용기 등의 경우일지라도 일반적으로 1회용으로 사용되지만, 재사용 될 수도 있다.

○ 부가적 식별 요구사항

이 규격은 안전이나 관리적 목적의 마킹, 레이블링 요구조건 등을 대체하거나 범위를 넘어설 수 없으며, 다른 필수 레이블링 요구조건에 부가적으로 적용된다.

5) 계층내의 차이

이 규격은 위의 그림 40에서 제시하는 계층 4의 요구사항을 정의한다. 이 계층은 다음과 같은 방법에서 다른 계층과 차별화된다.

○ 고유 식별자

구체적으로 화물컨테이너 인식을 위한 ISO 6346, 화물 컨테이너 - 코딩(Coding), 식별과 마킹(marking)과 RFID를 위한 ISO 10374, 화물 컨테이너 - 자동식별에서 이전의 참고문헌을 찾아 볼 수 있다. 이 규격에서 화물 컨테이너 인식 구조는 ISO 6346과 같이 정의되고, ISO 10374에서와 같이 코드화 되어야 한다.

○ 공급망 RFID 시스템에서 컨테이너화 된 화물의 요구사항

- RFID 시스템의 구성요소

공급망 RFID 시스템에서 컨테이너화 된 화물은 화물 컨테이너에 부착된 선적태그와 이 규격에서 정의된 선적태그에 읽기/쓰기가 가능한 화물 컨테이너와 떨어진 곳에 위치하고 있는 장비로 구성된다.

- RFID 시스템의 능력

공급망 RFID 시스템에서 컨테이너화 된 화물은 다음과 같은 능력을 갖추어야 한다.

- 선적태그에 관한 정보의 무결성 유지
- 판독 장비까지 정보 이동을 위한 적합한 형태로 정보 부호화
- 의무적으로 재프로그래밍 될 수 없는 정보를 제외한 영역 내에서의 기록
- 화물 인수자가 30cm×6cm×2cm 크기를 넘지 않는 가능한 작은 태그를 제거하는 최종 인도시점까지 컨테이너 선적태그의 부착유지
- 전원의 정지가 임박했다는 표시를 제공
- 선적태그가 10m 이하의 범위 일 때, 50km/h이하의 속도로 RFID 판독 시스템을 지날 때, 식별이 가능하도록 3m를 초과하지 않는 인접한 유사 태그와 충분히 분리된 상태일 때, ISO 18185-3에 기술된 환경 상태 내에서의 동작되고 보관될 때 읽기가 가능해야 함.

○ RFID의 공급망 적용을 위한 규격 제정과 관련한 업무 처리

- 조달/획득(Procurement/Acquisition) : 데이터베이스의 키로서 RFID 태그의 고유한 ID를 이용하여 품목이 최초로 획득하는 데이터를 참조함으로써 관련된 세부사항이나 요구사항을 인식하는 것을 포함한 주문
- 선적(Shipping) : 품목이 원래모양과 다르지만 서로 동일한 형태로 세분화하는 컴퓨터 소프트웨어 화물이 가진 것과 같은 서로 다른 외형이나 특성을 가질 수 있는 장소가 적합하고 적합한 품목이 선적되었는지 확인하는 판독된 태그를 이용하여 출하하고 선적될 수 있다. 무방해 트래킹이나 물체추적을 하는 수준은 다른 규격에서 기술된 더 높은 수준의 RFID 적용사항을 충족한다.
- 수취(Receiving) : 수취 데이터의 무방해 수집은 자동 재고관리 시스템을 지원하며 데이터 수집 시간을 단축시킬 수 있으며 프로세스 내에서 전자거래에 대한 기록정보를 더 일찍 제공해 준다. 보유하고 있는 재고에 관한 빠른 정보 제공은 재고 품질과 신속한 프리미엄 운송의 필요를 줄일 수 있다.
- 크로스 도킹(Cross Docking) : 인바운드 영수증과 아웃바운드 선적을 기록하는 것에 더하여 태그 부착 품목들은 분류될 수 있다. 많은 품목들은 상품 태그를 판독하는 것 대신에 사용되는 외부 마킹(태깅)이 이루어진다.
- 재공품 : 개별 요소와 최종 조립(Bill of Material)를 추적하기 위해 그리고 제작이나 제조 과정에서 상품을 모니터 하기 위해서 사용된다.
- 유지 및 보수 : 재고품과 관련되어 실제 업무보다 선행되거나 그 후에 일어난다는 점에서 구별된다. 이는 결함 분석과 식별, 포장 준비와 포장 등을 포함한다.
- 재고 관리 : 품목 단위의 일련화는 개별 품목 관리를 보조하는 가시성을 제공한다. 이는 부여시점에서 개별 품목에 대한 데이터 수집 및 추적을 가능하게 한다.
- 처분(Disposal) : 재활용 되거나 그 외에 폐기가 필요한 물품의 식별
- 분류(Sorting) : 각각의 품목들을 몇몇 선택 기준을 바탕으로 그룹으로 배치하여 빠르게 실행되는 절차

- 식별(Identification) : 위에서 언급한 각 기능의 본래의 절차

6) 데이터 내용

○ 일반

이 규격에는 현재 의무적 조건인 변경이 불가능한 데이터, 선택적 조건인 재프로그래밍이 가능한 화물 선적 상세 데이터 두 가지 종류의 선적태그 규격 데이터가 있다. 화주는 컨테이너 태그나 e-seal에 있는 선적태그 정보를 판단과 책임을 가지고 업로드 해야 하고, 이 정보는 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템의 한 부분으로서 접근이 가능하고 판독될 것이다. 컨테이너의 보안이나 식별을 위한 컨테이너 태그나 e-seal에 있는 정보의 판독은 선적태그를 통해서가 아니라 분리된 메시지를 통해서 이루어 져야 한다.

○ 의무적인 데이터

태그 ID는 위의 ISO/IEC 15963에서 나타낸 것과 같아야 한다. 이 의무적인 데이터 요소는 항상 재프로그래밍이 불가능하고, 태그 제조업자에 의하여 선적태그에 입력된다.

○ 선택적인 화물 선적 상세 데이터

- 일반

선택적인 화물 선적 상세 데이터는 아래의 의미론과 구문 규칙에 따라 화주의 판단과 책임 하에 정의된다. 선택적인 화물 선적 상세 데이터는 선적태그에 처음 입력되거나 추후 변경, 수정, 변화되거나 삭제되는 시점에서 암호화되거나 부호화되어야 한다. 부호화되거나 안정화 되지 않은 선택적인 화물 선적 상세 데이터는 선적태그에 저장되거나 허용되지 않는다.

- 데이터 의미론

선적태그에 포함되는 선택적인 화물 선적 상세 데이터는 ISO/IEC 15418의 의미론을 따라야 한다.

- 데이터 구분

선적태그에 내재되는 선택적인 화물 선적 상세 데이터는 ISO/IEC 15434의 구문을 따라야 한다.

7) 데이터 보안

○ 일반

컨테이너화 된 화물의 공급망 RFID 시스템은 이 규격을 따를 것이며, 선택적인 화물 선적 상세 데이터를 보호하고 안전하게 할 것이다. 시스템의 데이터 보호와 보안은 여기에 규정된 최소 수준을 만족시키거나 그 이상이 되어야 한다. 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템에 의해 제공되는 데이터 보안과 보호의 최소 수준은 비보호된 화물 선적 상세 데이터의 식별을 방지해야 한다. 데이터 보안이나 보호에 대한 최소 수준은 선적태그가 최초로 입력되기 이전에 설정되어야 하며 다음과 같은 조건이 요구되어진다.

- 직·간접적인 화물의 인식을 방지
- 화주나 알선자, 대리인이나 실무 담당자를 통하여 인가되지 않은 자가 공급망 정보를 확인, 입수, 변경, 수정, 변화나 삭제하는 것을 방지
- 적의 공격(해킹, 바이러스, 서비스 거부)로부터 네트워크와 관련 정보 시스템을 보호
- 시스템에 의해 허용, 처리, 저장된 데이터의 무결성 및 유효성을 보장

○ 기밀성

태그에 저장되거나 통신하는 선택적인 CSS 데이터는 위의 요구조건을 충족시키도록 보호되어야 한다. 데이터 보호 기술은 예를 들면 EDI 같은 기업 파트너 통신에서 확보되어야 한다. CSS 데이터는 선적태그에 처음 입력되거나 추후 변경, 수정, 변화되거나 삭제되는 시점에 암호화되거나 안전화되어야 한다. CSS 데이터 보안의 방법으로 암호화가 선택된다면, 암호화의 수준이나 종류는 화주의 판단

과 책임에 있다. 태그는 태그의 디자인 또는 구조에 방해받지 않고 데이터를 입력하거나 읽어내는데 암호화되고 안전화할 수 있어야 한다.

○ 데이터 무결성

이 규격을 따르는 모든 선적태그는 일반적으로 "잠금" 데이터라고 알려진 재프로그래밍할 수 있는 화물 선적 상세 데이터의 변경이나 삭제를 방지해야 한다. 이와 관련된 사항은 화주가 결정하고 이에 대한 책임을 진다. 태그 제조업자는 단지 제조자와 관련한 데이터의 저장 인식을 위한 태그 데이터의 일부분만을 잠금 기능을 사용해야 한다.

○ 인증

이 규격을 따르는 모든 선적태그의 데이터 저장과 전송에 관한 프로토콜은 태그 데이터를 인식하기 전에 호출기의 접근권한에 대한 인증을 요구해야한다. 하지만 단지 태그 ID나 칩 ID의 판독을 위해서는 인증이 필요하지 않다.

○ 필수 응답/ 감사 추적

이 규격을 따르는 모든 선적태그는 의도적으로 부정확하거나 잘못된 데이터를 제공하지 말아야한다. 태그는 적절한 신호를 인식했을 때 제조업자나 데이터의 크기, 종류를 인식 할 수 있어야 한다.

8) 태그 위치

선적태그는 ISO 10374에서 규정하는 선적태그의 위치와 근접하게 위치해야한다. 선적태그와 컨테이너 태그 모두 인식장비의 편파와 매칭이 이루어지게 해야 한다.

9) 태그 운영

○ 데이터 프로토콜

이 규격을 따르는 데이터 프로토콜 즉, 선적태그에 주어지거나 보내지는 명령이나 메시지는 ISO/IEC 15961과 ISO/IEC 15962의 요구조건을 만족해야 한다. 데이터 구문이나 의미론은 위의 7)을 따라야 한다.

○ 최소 성능 요구조건

이 규격을 따르는 선적태그의 성능은 ISO/IEC 18046에서 제시한 조건에 맞도록 측정되어야 한다. 통과속도, 범위, 그리고 식별력(태그 분리)를 포함하는 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템의 최소 성능 요구사항은 위의 5)에서 정의된 바와 같다.

○ 환경적 요구사항

위의 5)에서 정의된 최소 환경적 요구사항에 더하여 이 규격을 따르는 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템은 일반적으로 운송 시설에서 발견되는 전자기 환경에서 완전히 운영될 수 있어야 한다. 선적태그는 일반적인 운영상태에 있는 선박용 고정 레이더 또는 그 밖의 다른 RF 소스로부터의 충돌이 생길 수 있듯이 60초 동안 최대 전계 강도 50V/m내에서 저장된 데이터의 무결성을 유지하고 보존해야 한다.

○ 에어 인터페이스

이 규격을 따르는 선적태그를 위한 에어 인터페이스 요소들은 ISO/IEC 18000-7에서 정의한다.

○ 메모리 요구사항

이 규격을 따르는 선적태그의 최소 메모리 용량은 256 바이트이다.

- 임박한 전원 부족의 인식
선적태그는 60일 동안 지속될 수 있도록 충분한 배터리가 있어야 하고, 이동 중 최소 20번의 인식을 할 수 있는지에 대한 표시를 제공해야 한다. 게다가 태그는 판독기로부터 요청 받았을 때 배터리의 잔여 수명을 나타낼 수 있는 배터리 수명 초읽기 타이머 기능을 가지고 있어야 한다.
- 실시간 시간 클럭 옵션
선적태그는 필수적인 것은 아니지만 매초마다 날짜와 시간의 변화를 계산할 수 있는 기능을 갖출 수 있어야 한다. 만약 선적태그가 이 기능을 가지고 있다면 카운터는 UTC(협정 세계시)인 1999년 1월 1일 자정을 기점으로 경과된 시간의 숫자를 세도록 프로그램 되어야 한다. 이는 제조 시점에서 초기화되고 이 후 바뀌지 않는다. 시간의 정확도는 하루에 ± 5 초 범위 이내이다.
- 외부 통신
컨테이너화 된 화물 공급망 관리를 목적으로 한 센서와 같은 “지능형” 컨테이너 기술을 구체화한 이 규격의 향후 일들은 선적태그와 외부 통신을 포함하는 것을 언급할 수 있다.
- 제한적으로 응용되는 센서 인터페이스
컨테이너화 된 화물 공급망 관리를 목적으로 한 센서와 같은 “지능형” 컨테이너 기술을 구체화한 이 규격의 향후 일들은 센서 인터페이스의 표준을 언급할 것이다.
- 안전과 규제 고려
선적태그의 안테나와 호출기를 포함하여 이 규격을 따르는 모든 선적태그는 전원, 듀티사이클과 전자기 방사를 포함하는 FCC Part 15, ERC 70-03, ICNIRP와 같은 적합한 정부 규제와 안전의 요구조건을 충족해야 한다. 게다가 태그나 안테나, 호출기와 같은 장비들은 이 기술이 사용되는 나라의 전파 규정을 포함한 안전과 규제에 관

련된 요구조건을 준수해야한다. 적합한 기관에서 안전에 대하여 허
가 받지 않은 경우 위와 같은 장비들은 폭발물이나 가연성 가스화
인접한 위험한 환경에서의 사용을 제한한다.

○ 최소 신뢰도와 정확성

ISO/IEC 18046의 규정과 5), 6), 7), 8)의 조항에 따라 태그가 부착
및 프로그램 되어 있고, 판독 장치가 인식할 수 있는 컨테이너화
된 화물 공급망 RFID 시스템은 최소 99,99%의 시스템 신뢰성과(즉
10,000번의 판독에서 한번 이상의 판독 오류가 발생하지 않음)
99,999%의 시스템 정확성(즉 1,000,000의 판독에서 판독 오류가 1번
발생)을 나타내야 한다.

○ 태그의 재활용성

선적태그의 재활용성은 사용된 개별 태그를 구성하는 재료물질에
따라 결정된다. 태그 제조업자는 선적태그에 재활용에 관한 설명이
나 태그의 올바른 처리를 돕기 위한 적당한 로고를 명확히 표시해
야한다. 태그 재활용에 관한 가이드라인은 ISO/IEC TR24729-2를
참조한다.

○ 태그의 재사용성

선적태그는 컨테이너화 된 화물 선적의 최종 인도 시 인수자에 의
해 제거되면서 재사용될 수 있다. 화주, 화주가 위임한 자, 컨테이
너를 화물로 채우는 물리적인 일을 하는 사람은 화주에 의해 인가
된 단체 또는 대표, 화주 또는 화주의 대리인에 의하여 확인된 수
하인에 의하여 식별, 재생, 회수될 수 있도록 사람이 읽을 수 있는
문자 또는 로고를 갖는 재사용 선적 태그를 분명히 표시해야 한다.

10) 화물 선적 상세 데이터의 프라이버시

○ 데이터 프라이버시

화주가 판단과 책임을 가지고 데이터 프라이버시를 측정하는데 선

택될 수 있는 데이터 보안 요구조건에 더하여 화주가 선적태그에 저장과 업로드 하는 것을 결정 할 수도 있다. 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템은 동일하거나 다른 컨테이너화 된 선적물에 부착될 수 있는 다른 RFID 장치의 운영에 영향을 미치거나 방해하지 않는다면 위와 같은 프라이버시 방법을 수용해야한다.

○ 개인 데이터 프라이버시

집계된 데이터의 보안은 수집자의 책임이다. 수집자와 선적태그로부터 화물 선적 상세 데이터를 수집·보관하는 운영자는 데이터 수집이나 보관의 책임을 수행하고 있는 국가의 요구조건과 모든 관련한 개인 데이터 프라이버시 규제를 따라야 한다. 선적태그의 인식을 통한 개인 데이터의 수집이나 저장은 다른 방법을 통해 수집·저장된 개인 데이터의 보호와 보안과도 일치해야 한다.

○ 인증과 인식

- 호출기의 권한에 관한 인증에 더하여 이 규격에서 정의하는 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템의 부분에서 화물 선적 상세 데이터를 다루는 정보시스템으로써 화물선적 특정 데이터를 수집·저장·처리·공유·분배 또는 처리하는 어떠한 시스템이라도 거절 불가 및 개인인식 접근제어 수단을 사용해야한다. 이와 같은 거절 불가 및 개인인식 방식은 기기와 네트워크 수준에서 실행되어야 한다.
- 무선 장비는 저장이나 처리 또는 분류된 정보의 전달에 사용될 수 없다.

11) 상호 운용성, 호환성 그리고 다른 RF 시스템으로부터의 비간섭성

이 규격에서 요구하는 선적태그나 안테나, 호출기를 포함하는 모든 컨테이너화 된 화물 공급망 RFID 시스템은 동일한 스펙트럼에서 운영되는 다른 모든 RFID 시스템과 엄격하게 비간섭성을 기초로 운영되어야 하며, 계획된 특정 주파수에서 상호운용되고 호환되어야 한다.

3.2 ISO 17364(RFID의 공급망 적용 - 재사용 운송용기) 주요 내용

1) 적용 범위

이 규격은 공급망에서 RTI에 적용하여 사용되는 RFID의 기본적인 특성을 정의하고 다음을 규정한다.

- RTI의 식별을 위한 명세서를 제공한다.
- RF 태그에 추가적 정보에 대해 제안한다.
- 사용될 의미론, 데이터 구문을 지정한다.
- 비즈니스 응용과 RFID 시스템을 연결하기 위해 사용될 데이터 프로토콜을 지정한다.
- 최소 성능 요구사항을 지정한다.
- RFID 호출기와 RF 태그 사이의 에어 인터페이스 규격을 지정한다.
- RF 태그의 재사용(recyclability), 재활용성(reusability)을 지정한다.

2) 용어의 정의

- 수송단위(transport unit)
운송 포장 또는 단위 적재
- 단위 적재(unit load)
하나 또는 그 이상의 운송 포장 또는 다른 품목을 파렛트, 간지(slip sheet), 묶기(strapping), 교차 메기(interlocking), 접착(glue), 수축 포장(shrink wrap), 또는 그물 포장(net wrap)과 같은 방법으로 묶어 운송, 적재, 저장에 적합하도록 만든 단위
- 운송 포장(Transport packaging)
하나 또는 그 이상의 물품, 작은 포장단위 또는 벌크화물을 처리하고 운반할 목적으로 포장 하는 것

- 회수용 운송 용기(RTI : Returnable transport Items)
재사용이 가능한 상자(crate), 트레이(tray), 박스, 롤 파렛트(roll pallet), 통(barrel), 손수레(trolley), 파렛트 이음 고리(pallet collar), 뚜껑 등의 형태와 같은 것으로 현금 보증의 유무와 관계없는 파렛트를 포함하며, 다시 사용하기 위하여 회수되는, 공급망에서 제품보호와 운송, 저장, 처리를 위한 물품을 조합하기 위한 모든 수단이다.

주1) 회수용 운송 용기는 보통 2차, 3차 포장으로 지정된다. 그러나 특정한 환경에서는 1차 포장도 RTI의 형태로 고려될 수 있다.

주2) 화물컨테이너, 트레일러 그리고 다른 유사한 포장 모듈은 RTI 용어에 포함되지 않는다.

주3) 회수용 운송 용기는 전자 교환문서(EDI: Electronic Data Interchange) 환경 내에서 같은 정의를 갖는 것으로 여긴다.

- 제품 포장(Product package)
단일 품목 또는 이를 완전히 식별 가능한 일정분량으로 포장하는 1차 묶음, 포장 또는 컨테이너

주) 제품 포장은 단일 품목이 단독으로 포장될 수도 있고 동종 품목 다수가 포장될 수도 있으며 포장된 부품의 한 묶음이 될 수도 있다.

- 제품(Product)
완전한 최종 소비품의 단계에서 팔리는 1차 또는 그 이상의 조립품

- 의무적과 선택적(Mandatory and optional)
ISO 관점에서 나온 요구조건을 나타내는 상태로 컨테이너에 부착된 태그를 포함하는 RFID 기술에 관련된 어떤 특정한 상태, 사용 또는 적용이 정부 간 협정, 법률, 규제 등의 결과인지 아닌지를 의미하지 않는다.

- 무결성(Integrity)
적합한 인가 없이는 전자 문서의 형태로 저장된 정보의 수정이 이루어질 수 없도록 제작된 상태

- 화물 컨테이너(Freight containers)
아래와 같은 특징을 가지고 있는 운송 장비 물품
 - 재사용할 수 있을 만큼 충분히 강하고 영구적인 성질을 가지고 있음.
 - 하나 이상의 운송 수단을 통해, 중간에 다시 적재할 필요 없이 운송에 용이 하도록 특별히 설계됨.
 - 특히 다른 운송수단으로 옮길 때, 즉시 처리가 가능한 기기를 갖추.
 - 쉽게 채우고, 비울 수 있도록 설계됨.
 - 1m³(35.3ft³) 이상의 내부 부피를 가짐.

- 국제 고유 식별 태그(IUI tag : International Unique Identification Tag)
ISO/IEC 18000-6 Type C 태그로 프로토콜 제어 비트 17이 “1”로 지정되어 있으며 이는 다음에 오는 것이 응용 AFI(Application Family Identifier)라는 것을 나타낸다.

- EPC 태그 (EPC tag)
ISO/IEC 18000-6 Type C 태그로 프로토콜 제어 비트 17이 “0”으로 지정되어 있으며 이는 다음에 오는 것이 EPC Header라는 것을 나타낸다.

- 유즈 케이스(use case)
입출력 데이터와 수행/시간 요구사항, 오류 상태의 처리, 외부 응용과의 연결을 식별하는 비즈니스 프로세스내의 단일 활동을 상세 묘사

- 단일 기억 구조(monolithic memory structure)
개별 요소로 분리되며 접근을 위해 복합 주소 매김 요소가 필요한 기억 저장소

- 분리 기억 구조(segmented memory structure)
개별 요소로 분리되며 접근을 위해 복합 주소 매김 요소가 필요한 기억 저장소

- 운송가능(conveyable)
움직이는 고정 라인 위를 물체가 이동 하도록 만들어진 운송기기에
서 효율적이며 안전하게 움직일 수 있는 품목

주) 위와 같은 운송 기기나, 컨베이어 등은 이 규격의 목적에 맞게 연속 루프 벨트 시스템이 되리라 여겨지며 이 시스템은 미리 지정된 경로를 따라 화물이나 물건을 이동 시키고 고정되거나 선택적인 적재 또는 하역 포인트를 가진다. 품목이 운송가능한지는 벨트의 너비, 설비범위 내로 허용된 높이, 벨트의 무게용량(weight capacity)에 따라 결정될 것이다.

- 운송 불가능(non-conveyable)
컨베이어 시스템에서 움직임을 방해하는 너비, 높이, 또는 무게를 가진 품목

- 단위화(unitized)
하나의 실체로 다뤄지기 위해 견고하게 합쳐진 상태

3) 개념

- 공급망 모델
"공급망"은 어떤 제품이 원자재로부터 최종제품까지 이동해가는 모든 상황에 관련되는 다단계 개념이다. 여기서 최종제품은 판매, 사용, 유지보수 그리고 앞으로 있을 폐기를 위해 최종목적지까지 선택되는 제품을 포함한다. 더 나아가 공급망은 회수물류나 반송된 제품도 포함한다. 각 단계는 많은 제품처리 상황을 포함하고 각 단계별 업무절차는 고유한 부분도 있으며 서로 다른 단계들과 겹치는

부분도 있다. 그림 41은 “공급망”을 도식으로 나타낸 것이다. 이 그림은 물리적인 개체의 일대일관계가 아닌 가능한 공급망 관계를 나타낸 개념적 모델이다. 그림 41에서 일부 계층은 물리적인 명확한 대응물을 가지지만, 일부 공통적인 공급망 품목은 사용되는 상황에 따라 여러 계층에 적용된다. 예를 들면, 일정한 소유권 하에서 반복적으로 사용되는 팔레트는 ISO 17364의 RTI에 포함된다. 또한 통합된 단위 적재 부분인 팔레트는 수송 단위로서 ISO 17365에 포함된다. 그리고 단일 품목으로 통합된 팔레트는 포장된 제품으로서 ISO 17366에 포함된다. 계층 0부터 4까지는 "RFID의 공급망 적용"을 위한 규격을 나타낸다. 그림 41의 계층 3과 2)의 RTI 정의는 이 규격의 주제이다.

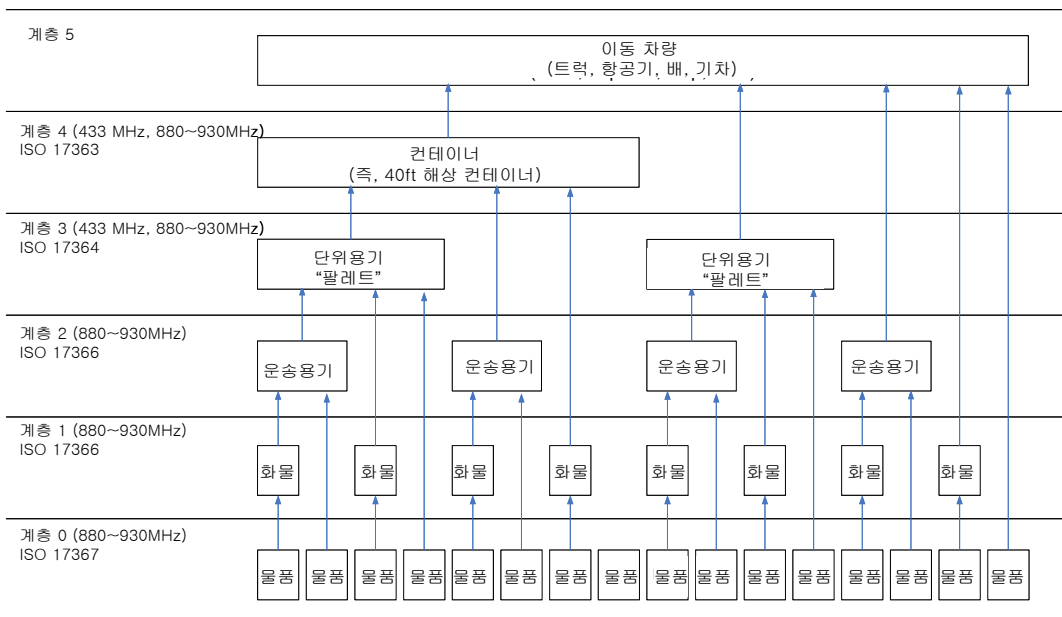


그림 41. 공급망 계층

RTI 태그는 RFID 호출기/판독기에 포함된 “그룹 선택”방식에 의하여 앞뒤 계층의 태그와 구별될 수 있다. 이 그룹 선택 기능은 호출기와 자동정보시스템(AIS : Automated Information system)이 RTI 계층 태그를 빠르게 인식할 수 있도록 한다. 그룹선택 방식은 이 규격의 3)에 언급되어 있으며 KS X ISO/IEC 15961에는 보다 구체적으로 설명되어 있다.

○ RTI 고유 식별

- 개요

RTI의 고유 식별은 고유한 데이터 열을 개별 RTI에 부여하거나 RTI와 연관되어 있는 RFID 태그에 고유한 데이터 열을 부여하는 과정을 말한다. 고유한 데이터 열은 RTI 고유 식별자라고 부른다. RTI의 고유품목식별을 통하여 낱개(granular) 수준에서 데이터 수집과 관리가 이루어진다. 개별수준 데이터의 이점은 유지보수, 보증과 같은 분야에서 분명하게 나타나며 기록의 전자전송이 가능하게 하는데 있다. 이러한 데이터의 미세(낱개) 수준화(granularity)는 태그가 부착된 각각의 품목이 고유품목식별자를 보유하고 있으면 가능하다. 공급망 내에서 품목에 관한 정보는 종종 컴퓨터 시스템 내에 존재하며, 그 정보와 관련된 회사들은 EDI(전자문서 교환)와 XML(eXtended Markup Language) 스키마를 사용하여 정보를 교환할 수도 있다. 품목 고유 식별자는 이 정보에 접근하기 위한 중요한 요소로 사용하기 위해 고안되었다. RTI 태그를 부착함으로써 RTI의 고유 식별이 가능하다. 고유 식별에 필요한 최소 데이터 요소는 기관식별자(Enterprise Identifier)/업체식별코드(Company Identification Number)와 기관식별자 내의 고유한 일련번호(SN : Serial Number)이다. 이 규격은 RTI 고유 식별을 위해 RTI를 위한 고유 식별자 (ISO/IEC 15459-5), 국제회수가능 자산식별자 (GRAI) 등의 식별 메커니즘을 사용한다.

- RTI 고유 식별자(IUI RTIs)

RTI의 국제고유식별(International Unique Identification; IUI)은 고유품목식별자(UII)의 한 형태로 회수용 운송 품목에 일련번호화된 고유식별을 가능하게 한다. IUI는 계층 0인 생산품에서부터 계층 3인 회수용 운송 용기에 이르기까지 공급망의 모든 계층에 대한 식별 계획을 포함한다. 특히 IUI의 데이터 구조는 이 규격의 요구 조건을 만족한다. 고유 식별은 세 가지 구성요소인 발행기관코드(IAC : Issuing Agency Code), 업체식별코드(CIN), 일련 번호(SN)로 나타낸다. 추가적으로 시스템사용(응용 집단 식별자; Application Family Identifier-AFI) 데이터 의미론(데이터 식별자;

Data Identification-DI)에 관련한 데이터 구성성분이 포함되어야 한다. AFI는 상품/상품포장은 $B1_{HEX}$, 수송 단위는 $B2_{HEX}$, 회수용 운송 용기는 $B3_{HEX}$ 으로 공급망 계층의 식별을 가능하게 한다. EPC는 AFI를 사용하지 않는다. 그러므로 당연히 EPC Global을 사용하는 소매업용 RTI를 위한 AFI는 없다. AFI " $B2_{HEX}$ "는 비소매업용 RTI에 사용할 수 있다. RTI 고유 식별자는 RTI 클래스 (ISO/IEC 15459의 의미에서)를 정의하기 위해 데이터 식별자 "25B"로 식별하는 연합 클래스 식별자를 가져야 한다. 6)은 회수용 운송 품목용 IUI에 관한 데이터 구조를 설명한다. 회수용 운송 품목의 고유 식별자는 영문자와 숫자로 이루어진 최대 35자 길이의 문자로 나타내며 데이터 식별자(an3+an..32)를 포함한다.

주) 반드시 필요한 것은 아니지만 현재와 미래의 식품 안전 규제 의 관점에서 볼 때 식품과 비식품 어플리케이션으로 구분 짓는 것은 유익할 수 있다. 특히 상호 오염(cross-contamination)에 대한 위험분석은 중점을 두어 다루어져야 한다.

표 7. IUI 요소 배열

라이선스 플레이트 형식	
데이터 식별자	IAC 업체식별번호 (CIN) 일련 참조
25B	N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ N ₉ N ₁₀ N ₁₁ N ₁₂ N ₁₃ N ₁₄ N ₁₅ N ₁₆ N ₁₇ . . . N ₃₅

- Global Returnable Asset Identifier(GRAI)

국제회수가능자산식별자(GRAI)는 RTI의 고유품목식별을 가능하게 하는 고유품목식별자(IUI)이다. GRAI는 다음과 같은 정보요소로 구성되어 있다.

- EAN 또는 UCC가 관리주체(managing entity)에 부여하는 업체식별접두코드(company prefix). 이러한 업체식별접두코드는 EAN·UCC·GRAI 십진코드 내부의 업체식별접두코드 자리수와 동일하다.

- 자산 유형, 관리주체가 특정한 종류(등급)의 자산에 지정한다.
- 관리 주체가 개별 품목에 부여하는 일련번호의 EPC 표현방식은 일반적인 EAN·UCC 기준에서 허용하는 일련번호의 일부분을 표시할 수 있다. 특히, 0(zero)부터 시작하지 않는 한 개 이상의 자리 수로 되어있는 일련번호만 허용한다.

고유품목식별자의 클래스를 정의하기 위해 응용식별자(AI : Application Identifier)는 결합클래스 식별자 "8003"을 가져야한다. 6)은 GRAI의 데이터 내용을 다룬다.

○ 부가적인 식별 요구조건

이 표준은 적용이 가능한 임의의 안전성 또는 규정에 관련된 마크 또는 라벨 부착 요구조건을 대신하거나 대체하지 않는다. 이 표준의 목적은 다양한 응용분야와 산업체의 최소제품식별 요구조건을 만족시키는데 있다. 이 표준의 적용가능성은 광범위한 산업분야에 존재하기 때문에 이 표준을 위한 각각의 산업분야별 세부적용지침이 다를 수 있다. 이 표준은 그 밖의 다른 의무적인 라벨부착 요구조건에 덧붙여 추가적으로 적용되어야 한다.

4) 계층 내의 차이

○ 비즈니스 프로세스

‘공급망’은 다단계 개념으로써 원자재로부터 최종 생산품에 이르기까지 임의의 제품을 최종 판매지에 공급하기 위한 모든 단계를 포함한다. 이들 각 단계는 제품을 처리하는 많은 단계를 포함하고 각 단계별 비즈니스 프로세스는 각각의 고유한 형태와 다른 단계와 공통된 형태의 프로세스를 동시에 가지고 있다. RTI로 대표되는 계층은 다음과 같은 고유한 특성을 갖는다.

- RTI는 한번 이상 사용될 수도 있다.
- 동일한 RTI는 서로 다른 시점에 각기 다른 사용자가 여러 다양한 형태로 반복 선적하는데 사용될 수 있다.

- RTI는 태그가 부착되어 있는 (포장)상품 그리고(또는) 태그가 부착되어 있지 않은 (포장)상품으로 구성된다.
- RTI는 자체적인 가치를 가지고 있으며 그 가치가 전적으로 내용물의 가치로부터 얻어지는 것은 아니다.
- RTI RF 태그에 저장되거나(또는) 써져 있는 데이터 요소에 선택적으로 접근할 수 있어야 한다.
- RTI의 물리적인 처리는 청소, 저장, 수리, 정비, 운송 등과 같은 세부적인 단계를 포함한다.

전형적인 RTI의 공동관리(Pool) 시스템은 다음과 같다.

- 생산자가 제품을 생산한다.
- 제품의 1차포장이 이루어진다. 이것은 그 자체로 RTI가 될 수 있으며 예를 들면 농축된 주스나, 물, 맥주를 담은 드럼이나 자루와 같은 경우가 이에 속한다.
- 포장된 제품들이 RTI에 포장된다.(다수의 제품 또는 서로 다른 제품이 한 RTI에 포함될 수 있다.) 또한 작은 크기의 RTI(상자, 트레이, 박스, 통)가 큰 크기의 RTI(파렛트, 롤 컨테이너)에 저장될 수 있다.
- RTI가 최종사용자(대부분의 산업체)에게 직접 운송되는 것은 운송수단(트럭, 보트, 기차, 비행기)에 적재되고, 그렇지 않은 경우에는 (소매)유통센터에서 새로운 형태로 재포장된다.
- RTI는 유통센터에서 행선지가 바뀌며 (일부분이)비워지고 (다른)제품으로 채워질 수 있다.
- RTI는 최종 사용자 또는 소매점에서 내려져 비워진다.
- 비어있는 RTI는 (공동)소유자에 의해 보관(포개어 놓거나 쌓아놓는 등) 및 수집되거나 포장 된 상품의 제조자에게 돌려보내 진다.
- 비어있는 RTI는 (포장된) 상품의 재 선적을 위해 청소·저장·수리 및 재프로그램이 이루어진다.

- RTI 관리 및 물류 관련 역할 : RTI 공급자, 발송자, 수취인, 서비스 제공자
 - RTI 공급자는 RTI를 소유하고, RTI를 공동 관리하며, 발송자가

RTI를 사용할 수 있도록 만든다. RTI 공급자, 공동관리자(pool-operator)는 같은 의미로 사용된다.

- 발송자는 상품 배송에 RTI를 사용한다. 발송자는 비어있는 RTI를 상품으로 채우거나, 채워진 RTI를 수취인에게 전달한다. 발송자는 상품을 채우는 사람이거나, 브랜드 제조업자, 유통센터, 통합(consolidation) 지점 등이 될 수 있다.
- 수취인은 발송자로부터 RTI를 받아서 서비스 제공자가 이를 수집 가능하게 한다. 수취인은 소매상인, 유통센터, 통합 지점 등이 될 수 있다.
- 서비스 제공자는 RTI를 수취인으로부터 수집하고, 보증금이 전제된 물품인 경우 이 보증금을 회수해 줄 책임이 있다. 또한 (수집) 분류된 RTI를 제공자나 발송자가 사용가능하도록 한다.

○ 위의 역할 중 임의의 업체가 수행 가능한 한 가지 이상의 역할 : 아래 예시 참조

- 음료생산자는 자체 수송상자(crates)를 사용할 수 있다. 이 경우 제조자는 RTI 제공자와 발송자의 역할을 한다.
- 소매유통센터(RDC)는 수취된 용기를 소매점으로 보낸다. 이 경우 RDC는 수취인뿐만 아니라 발송자 역할을 한다.
- RDC는 사용 후의 빈 수송상자(crates)를 분류하고 수집한다. 이 경우 RDC는 수취인과 서비스 제공자 역할을 한다.
- 공동관리자가 빈 상자(crates)를 수집하거나 분류한다. 이 경우 공동관리자는 RTI 공급자와 서비스 제공자의 역할을 한다.

○ 이 규격으로 구상할 수 있는 응용의 실례가 되는 비즈니스 프로세스

- 수취(Receipt) : 환적·저장·판매·데이터기록·수집·분류·수리 등 향후 이용을 위한 상품/비거나 채워진 RTI/단위 적재물의 수취
- 하기(Unloading) : 단위적제품의 운송 수단으로부터의 물리적인 이동
- 인식(Identification) : 서로를 구별하기 위해 이 규격의 코드체계를 따르는 물건의 체계적인 확인과 등록(측정 포함). 이는 전자적인 인식(scanning)의 가능성을 포함한다.
- 검사(Inspection) : 제품, 비거나 채워진 RTI 또는 단위적제품의 완

- 전성 확인, 제품/비거나 채워진 RTI/단위 적재물이 특정 품질기준을 만족시켰는지를 검사.
- 주문 피킹(Order picking) : 주문(리스트)에 따라 물품을 단위 적재물로 선별·조합
 - 유지(Retaining) : 운송 중에 있는 단위 적재품의 안전을 보증하기 위한 줄(stripe)과 같은 유지 수단
 - 적재>Loading) : 단위 적재물의 운송수단으로의 물리적인 이동
 - 저장(Storage) : 내부 이동작업을 포함하는 창고 내의 상품, 비거나 채워진 RTI, 단위 적재물의 재고 유지
 - 환적/크로스 도킹(Transshipment/Cross Docking) : 주문에 따라 운송 중에 있을 때 제품, 비어있거나 채워져 있는 RTI, 단위 적재물을 하나의 운송수단에서 다른 운송수단으로 이송
 - 발송(Despatching) : 데이터 기록을 포함하는 제품/비어있거나 채워져 있는 RTI/단위 적재물의 운송
 - 라벨링(Labelling) : EAN의 권고에 따른 라벨부착/태그정보쓰기 즉, 물류 데이터의 기록
 - 운송(Transport) : 운송수단을 이용한 한 지점에서 다른 지점에서의 상품/비거나 채워져 있는 RTI/단위 적재물의 운송
 - 창고업무(Warehousing) : 상점에서 상품/비어있거나 채워져 있는 RTI/단위 적재물을 수취, 대기, 처리, 발송하는 모든 작업
 - 수집(Collecting) : 데이터 기록을 포함하는 주문에 따라 임의의 장소로 부터의 상품 및 비어있는 RTI의 회수(회수 물류)
 - 분류(Sorting) : 데이터 기록을 포함하는 RTI의 종류별 분리와 향후 작업을 위한 사용 가능 준비
 - 수리(Reconditioning) : RTI의 재사용을 가능하게 하는 수리, 세척 등의 모든 물리적인 행위.

공급망 내에 존재하는 서로 다른 비즈니스 프로세스는 위에서 약속한 역할과 프로세스별로 명확히 다른 집단화(같은 종류의 집단으로 분류하는 작업, grouping)를 사용해야 한다. 태그를 판독하고 태그에 쓰거나 삭제하는 작업은 연관된 제품 및 프로세스에 대한 인식

및 데이터 수집을 위한 것이며 이것은 비즈니스 프로세스 소유자에 의해 요구된 대로 비즈니스 프로세스에 통합되어야 한다. RTI와 그 사용되는 시스템은 서로 밀접하게 연관되어 있다. 게다가 서로 다른 공급망에서 가능한 모든 변형시스템은 RTI의 특성과 RTI의 사용에 기인한 공급망의 RTI의 계층에서도 역시 찾아 볼 수 있다.

5) 적합성과 성능 기준

이 규격에 맞는 성능 및 적합성을 가지기 원하는 모든 기기나 장비는 성능 평가를 위해 KS X ISO/IEC 18046에서 규정된 적절한 섹션과 파라미터를 따르며, 제안된 주파수의 적합성을 위해서는 KS X ISO/IEC 18047, Part6, Type C를 따라야 한다. 비록 무역 상대자와의 동의가 있을지라도 다른 특정 KS X ISO/IEC 18000 에어 인터페이스가 적용될 때(즉, KS X ISO/IEC 18000, Part 2, Type A, KS X ISO/IEC 18000, Part 3, Mode 1, 그리고 KS X ISO/IEC 18000 Part 7)에는 이에 상응하는 KS X ISO/IEC 18047을 사용해야 한다.

6) 데이터 내용

○ 또 다른 인식 요구사항의 추가

이 절은 RTI 계층을 위한 RFID 태그 데이터 내용을 기술한다. 다른 것도 있지만 그 중에서도 특히 다음과 같은 내용을 인식한다.

- 태그에 반드시 존재하거나 또는 존재 할 수 있는 데이터 요소
- 데이터 요소가 인식되는 방식(의미론)
- 논리 메모리 내에서의 데이터 요소 표현
- 태그 메모리에서의 데이터 요소 배치

주) RTI에 부착하기 위해서는 오직 읽기-쓰기 태그만 사용한다. 이것은 RTI 공동 소유자가 그들의 RTI에 특정한 영구 UII를 부여할 수 있게 하기 위함이다.

○ RTI 고유 인식

이 규격을 따르는 태그의 첫 번째 데이터 요소는 ISO/IEC 15495-5에 기술되어 있는 고유 인식이 되어야 한다. 고유 인식의 길이와 특성은 이 데이터 요소에서 정의된다. ISO/IEC 18000-6, Type C를 따르는 태그에 대하여, “고유 인식” 데이터 요소는 메모리 구조에 의한 부가적인 데이터 요소(사용자 데이터)와 분리·선택된다. 고유 인식 데이터 요소는 사용자 기억 장치(Bank 11)에 저장되는 추가 데이터와 함께 UII 기억 장치(Bank 01)에 저장된다. 제품 포장의 고유 식별자는 데이터 식별자를 포함해서 35자리까지의 문자 숫자식이 될 수 있다.(an 3+an..35)

○ 데이터 의미론

RTI 고유 인식만을 부호화한 태그는 KS X ISO/IEC 15961를 따라야 한다. 복합 데이터 구조나 보다 큰 데이터 세트를 포함하는 태그는 ISO/IEC 15418과 KS X ISO/IEC 15961을 따르는 의미론을 포함해야 한다.

○ 데이터 구문

인식을 부호화한 태그는 단지 구문을 갖지 않는 것으로 고려한다. 복합 데이터 구조나 보다 큰 데이터 세트를 포함하는 태그는 KS X ISO/IEC 15434와 KS X ISO/IEC 15962를 따라야 한다.

○ 태그 구조(ISO/IEC 18000-6 Type C)

- 태그 헤더

태그 헤더는 RTI를 위한 KS X ISO/IEC 15961 AFI를 포함해야 한다. 즉 18_{HEX} - $1F_{HEX}$ 비트에 $B3_{HEX}$ 가 포함되어야 한다. ISO 표준(AFI 포함)을 지원하기 위해 17_{HEX} 에 “1”을 지정한다. 반대로 그 헤더는 EPC 태그 데이터 규격에 설명된 대로 EPC 헤더를 포함할 수 있다. EPCglobal 부호화를 지원하기 위해 비트 17_{HEX} 를 “0”으로 지정한다.

주) 96-bit GRAI는 EPC 헤더 33_{HEX}으로 표현된다.

- 태그 메모리

그림 42는 태그 메모리를 도표를 사용하여 표현한 것이다.

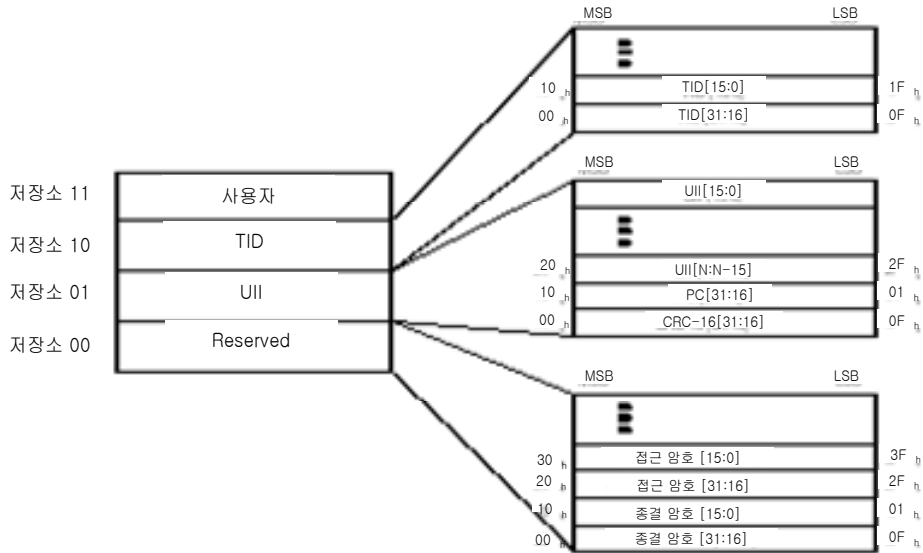


그림 42. 메모리 지도

- 태그 기억 저장소(Tags memory banks)

태그 메모리는 4개의 전혀 다른 기억 저장소(bank)로 논리적으로 분할되어 있어야 하며 각 기억저장소마다 하나 이상의 기억 단어 (Memory words)로 이루어질 수 있다. 논리 메모리의 개념도를 그림 42에 나타냈다. 기억 저장소는 다음과 같다.

- Reserved 메모리는 종결 및 접근 암호를 포함해야 한다. 종결 암호는 메모리 어드레스 00_{HEX} ~ 1F_{HEX}에 저장되며, 접근 암호는 메모리 어드레스 20_{HEX} ~ 3F_{HEX}에 저장되어야 한다. 만약 태그가 종결 그리고/또는 접근 암호를 실행하지 못하면, 태그는 영구적으로 판독/쓰기가 고정된 0값의 암호를 갖는 것처럼 작동해야 하고 Reserved 메모리에 상응하는 기억 장소가 존재할 필요가 없다.
- UII 메모리는 메모리 어드레스 00_{HEX} ~ 0F_{HEX}에 CRC-16, 10_{HEX}

~ $1F_{HEX}$ 에 프로토콜-제어(PC) 비트를 포함하여야 하며 어드레스 20_{HEX} 에서 시작하는 태그가 부착되거나 부착될 대상을 인식하는 코드 즉, UII를 포함하여야 한다. PC는 메모리 저장위치 10_{HEX} 에서 14_{HEX} 에 UII 길이 필드, 15_{HEX} 에 RFU 비트, 16_{HEX} 에 위험 물품 표시자, 17_{HEX} 에 ISO/EPC 비트, 18_{HEX} 에서 $1F_{HEX}$ 까지는 번호화 체계 식별자(NSI : Numbering System Identifier)로 세분된다. CRC-16, PC, UII는 MSB의 첫 번째에 저장해야 한다. (UII의 MSB는 20_h 지역에 저장된다.)

c) TID 메모리는 00_{HEX} 에서 07_{HEX} 까지의 메모리 저장 위치에 8비트의 KS X ISO/IEC 15963 할당 클래스 식별자를 포함해야 한다. TID 메모리는 태그가 지원하는 고객의 요구나 부가적 기능을 고유하게 인식하기 위한 호출기를 위해서 07_{HEX} 이상의 메모리 지역에 충분한 인식 정보를 포함해야 한다. KS X ISO/IEC 15963 할당 클래스 식별자가 11100010_2 인 EPC 태그에 대해 이 인식 정보는 메모리 지역 $08_{HEX} \sim 13_{HEX}$ 에 12비트 태그 마스크-생성자 식별자와 메모리 지역 $14_{HEX} \sim 1F_{HEX}$ 의 12비트 태그 모델 번호를 구성하여야 한다. KS X ISO/IEC 15963 할당 클래스 식별자가 11100111_2 인 ISO/IEC 15459-5 태그에 대해, 이 인식정보는 메모리 지역 $08_{HEX} \sim 13_{HEX}$ 에 12 비트 태그 마스크-생성자 식별자와 메모리 지역 $14_{HEX} \sim 1F_{HEX}$ 에 12 비트 태그 모델 번호를 구성하여야 한다. 태그는 $1F_{HEX}$ 이상의 TID 메모리에 태그와 공급자의 명세 자료(예를 들어, 태그의 일련번호)를 포함할 수 있다.

d) 사용자 메모리는 사용자-규정 데이터 저장을 허용한다. 기억장치 구조는 사용자가 정의한다.

- 프로토콜 제어 (Protocol Control : PC) 비트

PC 비트는 재고 관리 작업 동안 임의의 태그가 자신의 UII를 백스캐터하는 물리적 계층의 정보를 포함한다. 어드레스 $10_{HEX} \sim 18_{HEX}$ 에서 UII 메모리에 저장된 16 PC 비트는 그 값이 다음과 같이 정의된다.

- 비트 $10_{HEX} \sim 14_{HEX}$: word 내에 태그가 백스캐터하는 (PC+UII)

의 길이, 그 단어는

00000₂ : 한 개의 단어 (UII 메모리내의 10_{HEX}~1F_{HEX}의 주소에 지정한다.)

00001₂ : 두 개의 단어 (UII 메모리내의 10_{HEX}~2F_{HEX}의 주소에 지정한다.)

00010₂ : 세 개의 단어 (UII 메모리내의 10_{HEX}~3F_{HEX}의 주소에 지정한다.)

.....

11111₂ : 32개의 단어 (UII 메모리내의 10_{HEX}~1F_{HEX}의 주소에 지정한다.)

- 비트 15_{HEX} : 향후 사용을 위한 예비 영역(RFU) (0₂에 지정되어야 한다)
- 비트 16_{HEX} : 위험물 표시자. 위험물이 아닌 경우 “0”이 할당되고, 위험물인 경우 “1”이 할당되어야 한다.
- 비트 17_{HEX} : 비트 18_{HEX}~1F_{HEX}에 EPC를 부호화한 경우 “0”이 지정되고, KS X ISO/IEC 15961 AFI를 부호화한 경우 “1”이 지정된다.
- 비트 18_{HEX} ~ 1F_{HEX} : 부호화 체계 식별자(NSI)의 초기 값이 00000000₂으로 지정되고, KS X ISO/IEC 15961에 의해서 정의된 AFI가 포함할 수 있다(ISO 규격을 따르는 태그를 부호화할 때). NSI의 MSB는 메모리 지역 18_h에 저장된다.

초기(프로그램 되지 않은) PC 값은 0000_h로 설정되어야 한다. 표 8은 위의 내용을 요약한 것이다.

표 8. PC 메모리 지도

10 _{HEX} - 1F _{HEX} 까지 프로토콜 제어 비트															
10	11	12	13	14	X	0/1	0/1	18	19	1A	1B	1C	1D	1E	1F
길이 식별자					RFU	Haz Mat	EPC /ISO	응용 집단 식별자 (AFI) / 부호화 체계 식별자 (NSI)							

○ 데이터 요소

- 고유한 RTI 식별자

RFID 태그는 서로 다른 여러 가지 형태가 가능하다. 읽기 전용, 한번 쓰고 여러 번 읽기(read only, write once/read many : WORM) 그리고 읽기/쓰기를 반복할 수 있는 형태의 태그가 있

다. 모든 태그에는 KS X ISO 15963에 따라 생산자에 의해 쓰인 칩 ID를 갖는다. 만약 읽기 전용 또는 WORM 태그를 사용하려면, 두 개의 태그가 사용되어야 한다. 하나의 태그는 RTI 고유 인식을 나타내고 다른 하나는 선적 고유 인식을 나타낸다. 선적 고유 인식은 ISO 17365에 있는 길이로 주소 매김 된다. 반복적으로 읽기/쓰기를 할 수 있는 태그에 대한 부가적인 태그 데이터는 적합한 고유 품목 식별 - RTI 식별자와 고유 품목 식별, 즉 수송단위 식별자를 포함해야 한다. 태그에 쓰인 의무 데이터는 태그 형식의 기능과 특정 태그 응용 목적이 되어야 한다. 이 규격의 목적을 위해 규격을 따르는 태그에서 유일하게 필요한 데이터 요소는 품목 고유 식별, 즉 RTI 식별자 이지만 실용적인 목적으로는 UII, 즉 RTI와 고유 품목 식별, 즉 수송 단위 식별자 모두 ISO/IEC 15434의 구문과 ISO/IEC 15418의 의미론을 사용하여 부호화될 수 있다. UII-RTI는 고정되어 있어야 한다.

- 위험물

저장·운송 또는 사용하기에 위험한 것으로 분류된 물품을 위한 RFID 태그는 그 품목이 위험하다는 것을 표현하는 단일 비트의 기준 정보를 포함해야 한다. 태그에 더하여 규정은 위험물질에 대한 더 자세한 분류를 요구 할 수 있다. 비트에 “1” 값을 지정한 것은 포함된 상품취급자를 MSDS로 지시한다. 만약 필요한 권한에 의해 다른 방법으로 요청된 위험 데이터에 대한 교체가 승인되지 않는다면 추가적인 분류는 의무사항이 되지 않는다. 특정 위험물 코드는 적합한 데이터 식별자와 한정자를 포함해야하며 사용자 데이터 메모리에 반영되어야 한다. PC 비트 16_{HEX} 에 “1”이 지정되면 위험물임을 나타낸다.

- 다른 사용자 데이터 요소

태그의 형식이나 용량에 따라 선택적 데이터가 요구된 IUI 태그에 표기된다. 선택적 데이터는 태그 생성자의 결정을 보호하기 위해서 부호화 하거나 다른 방법을 사용한다. 다른 사용자 데이터의 의미론은 ISO/IEC 15961이나 ISO/IEC 15418를 따른다. 다른 사용자 데이터의 구문은 ISO/IEC 15962이나 ISO/IEC 15434

를 따른다. ISO 15394는 다른 데이터 요소를 ISO/IEC 15418 의 미론과 ISO/IEC 15434 구문을 사용해서 명세화 된 예로 제시한다.

○ 추적가능성

고유 식별은 추적이 가능하다. 추적가능성은 유사한 품목 사이를 구별하여 특정 품목을 구별할 수 있도록 하는 것이며, 또한 유사하지 않은 품목 사이를 구별하여 유사 품목 집단을 가려낼 수 있는 것을 의미한다. 일련 스키마는 ISO/IEC 15459-5를 따른다.

○ 결합된 RTI와 운송 단위의 데이터

- ISO 데이터 구조

두 자산의 식별뿐만 아니라 데이터 기반의 고유 포인터 즉, 수송 ID 또는 라이선스 플레이트를 부호화하기 위한 응용 요구가 있을 때, 이러한 하나 또는 두 개의 RF 태그의 고유한 식별을 부호화하는 것이 가능하다. ISO 시스템에서 두 개 태그의 경우, 각 태그는 그 자신의 고유한 AFI 즉, 라이선스 플레이트(수송식별)인 경우 " $B2_{HEX}$ "을, RTI의 전제인 경우 " $B3_{HEX}$ "을 포함해야 한다. AFI는 ISO/IEC 15418에 의해서 정의된 각각의 ASC MH10 데이터 식별자를 따른다. RTI의 데이터 식별자인 경우는 "25S"이다. 수송 단위의 데이터 식별자인 경우는 적합한 "J" 데이터 식별자이다. 단일화 된 메모리 구조(즉, ISO/IEC 18000-3 Mode 1, 18000-6 Type A&B, and 18000-7)를 갖는 단일 태그에서 양쪽의 데이터 구조를 부호화 할 때 첫 번째 데이터 구조는 ID "25S"에 의해서 다른 것보다 우선시 되어서 IUI-RTI 로 고정되고, 두 번째 데이터 구조는 "J" DI에 의해서 RTI의 같은 트립과 바뀌어서 우선시 되는 IUI-운송 단위가 된다. 태그가 분리된 메모리 구조를 갖기 위해서(즉, ISO/IEC 18000-6 Type C, the IUI-RTI) UII 메모리에 작성되고 고정된다. IUI-수송 용기는 "J"DI에 의해서 우선시 되고, 추가적 데이터(고유한 DI와 함께) 중에서 작성되며, 사용자 메모리 내에서 작성되고 고정된다. 복합적 데이터 구조를 합병할 때 데이터의 구문이 ISO/IEC 15434의 표준에 따른다.

- EPCglobal 데이터 구조

두 자산의 식별뿐만 아니라 데이터 기반의 고유 포인터 즉, 수송 ID 또는 EAN.UCC 일련화된 선적 컨테이너(SSCC : Serialized Shipping Container)를 부호화하기 위한 응용 요구가 있을 때, 하나 또는 두 개의 RF 태그의 고유한 식별을 부호화 하는 것이 가능하다. EPCglobal 시스템에서 두 개 태그의 경우 각 태그는 그 자신의 고유한 헤더 즉, SSCC인 경우 "31"을, GRAI인 경우 "33"을 포함해야 한다. 두 데이터 구조를 하나의 태그에 부호화 하는 경우, 첫 번째 데이터 구조는(96 비트) GRAI가 되어 고정되며, 두 번째 데이터 구조는(96 비트) 각각의 RTI 트립으로 바뀌어 지는 SSCC가 된다. 두 데이터 필드가 고정된 길이이기 때문에, 데이터 요소 분리자는 필요하지 않다.

○ 고유 품목 일련화

고유 품목 식별은 데이터의 네 요소를 연결시킴으로 확인된다. 이것은 발행기관코드(IAC : Issuing Agency Code), 기관식별자(EI : Enterprise Identifier-IAC와 관련), 부품이나 모델의 번호, 그리고 ISO/IEC 15495-3에 설명되어 있는 고유 일련화이다. RTI-RF 태그 데이터 형식은 고유 수송 단위 식별과 그 내용 사이 태그의 주요 8 비트 외에 AFI 또는 NSI이 지정한 9번째 비트 (17번째 HEX 위치)로 명확히 구분된다. 자산을 식별해주는 데이터 구조는 고정된다. 이 정보는 소유권이 바뀐 경우에만 변경된다. 단일화 된 기억 구조를 갖는 태그의 경우, 화물을 식별해 주는 데이터 구조를 자산 라이선스 플레이트에 추가되며, 새 화물에 대해 재기록된다. 분리된 기억 구조를 갖는 태그의 경우, 자산 라이선스 플레이트는 품목 라이선스 플레이트를 위해 제공된 기억 공간에 (즉, UII 메모리) 저장된다. 화물을 식별해 주는 데이터 구조는 추가 데이터를 위해 제공된 저장 공간에 (즉, User 메모리) 저장되며, 새 화물에 대해 재기록된다.

주) 이 조항은 이전에 언급하지 않은 개념의 의무적인 요구조건을

만든 마지막 문장을 제외하고 단지 다른 곳에서 이미 만들어진 설명만을 포함한다. 그 개념이 고유한 수송 단위 식별자인 경우 현행의 조건을 적용한다.

이와 같은 경우 “고유한 수송단위 식별자”가 “RTI 사용자”로 되는 경우 문제가 되는 것을 의미한다(RTI pool 소유권자의 IAC 하에서). 가능한 모든 접근방법과 동시에, “수송단위 식별자”의 특이성을 보증하기 위해서 “고유한 RTI 식별자”의 주의 깊은 할당이 요구된다.

○ RTI의 소유권과 책임

공급망에서의 RTI는 어떠한 포장된 상품의 POS에서 ‘종결 명령’에 의한 태그의 기능 정지가 불가능하다. RTI의 소유권과 RTI의 내용 정보가 정의되어 있다. 이러한 태그의 적용과 마찬가지로 RTI 자체에 적용된다.

7) 데이터 보안

○ 기밀성

인가된 사용자만 태그를 판독 할 수 있게 하기를 원하는 태그 사용자는 태그에 부호화된 데이터를 기록할 수 있다. 태그의 디자인 또는 구조의 간섭 없이 부호화된 데이터를 태그에 기록할 수 있고 이를 판독할 수 있다. 이 특성의 사용은 사용자의 의사에 따른다.

○ 데이터 무결성

태그는 변경을 방지할 수 있고, 일반적으로 “잠김” 데이터로 알려진 데이터의 삭제를 방지할 수 있다. 이는 사용자의 의사에 따라 사용된다. 태그 제조자는 사용자가 아닌 제조자와 관련된 데이터를 식별하고 저장하기 위해 태그 데이터의 일부를 잠글 수 있는 선택권을 갖는다.

○ 데이터 보호

공급망의 RTI에서, 태그는 포장된 제품의 판매시점에서 '종결 명령'에 의해 정지시킬 수 있어서는 안 된다.

○ 인증

태그의 데이터 저장과 전환 프로토콜은 태그 데이터의 판독에 앞서 호출기에 대한 허가 인증을 요구할 수 있는 사용자의 강화된 선택권을 제공한다. 태그 식별만을 판독하는 것은 인증을 필요로 하지 않는다.

○ 필수 응답 / 감사 추적

태그는 의도적으로 정확하지 않거나 잘못 판독한 데이터를 제공하지 않는다. 태그는 적합한 호출이 있는 경우, 그들의 제조자, 크기, 데이터 내용의 형식을 식별할 수 있도록 한다.

8) RFID 라벨이 부착된 물품의 식별

본 표준을 따르는 RTI, RF 태그와 RF 라벨은 하나 이상의 국제적으로 승인된 RFID 문장을 포함한다. 그림 43에 나타나 있는 승인된 로고는 AIM Global Standard for the use of the AIM RFID Mark and index to identify ISO/IEC 15459-2 RFID-enabled labels에 설명된 AIM Global RFID 문장과 EPCglobal Tag Notification Brand Guidelines에 설명된 EPCglobal 로고이다.



그림 43. AIM Global 과 EPCglobal RFID의 문장

주) 이 도식은 적합한 크기로 조정될 수 있고 밝은 바탕에 어두운 도식으로도, 어두운 바탕에 밝은 도식으로도 사용 가능하다.

9) 육안 판독 정보

○ 육안 판독 가능 해석

RTI RFID 태그 데이터의 육안 판독 가능 해석은 규정 또는 진술에서 요구하는 경우를 제외하고는 선택적으로 적용된다. 육안 판독 가능 해석은 의미론을 포함한 태그 데이터의 모든 문자상의 표현을 나타낸다. 육안 판독 가능 해석이 사용될 때, 이것은 RTI의 외부에 부착된다. 사용되는 곳에서 RF 태그에 2진수로 암호화된 필수 정보(고유 RTI 식별)는 ISO/IEC TR 24729-1에 나타난 것과 같이 8진법 또는 16진법의 등식으로 표시한다.

○ 육안 판독 정보(HRI : Human Readable Information) 와 UII의 바코드 표시 태그 데이터의 육안 판독 가능 번역은 완전한 데이터이기 보다는 선택적인 데이터로써 데이터 의미론을 포함하거나, 하지 않는다. 육안 판독 가능 번역은 공간제약 또는 프라이버시로 인해 육안 판독 가능 해석의 사용이 허용되지 않을 때 사용한다.

- ISO 데이터를 위한 HRI

ISO UII 태그의 HRI는 ISO/IEC 24729-1에 나타난 것과 같이 입력된 데이터의 대문자와 숫자로써 표시한다.

- EPC 데이터를 위한 HRI

ISO UII 태그의 HRI는 ISO/IEC 24729-1에 나타난 것과 같이 입력된 데이터의 대문자와 숫자로써 표시한다.

○ 데이터 표제

데이터 표제의 사용은 ISO 15394 또는 General EAN.UCC의 세부 규정에 나타난 것과 같다.

○ 지원

육안 판독 정보의 사용은 품목 사용에 있어 중요한 데이터를 위해 강력히 권장되며, 이 정보는 RFID 태그가 어떠한 이유로 인해 판독되지 않거나 판독 오류일 경우 초기 대비책으로의 역할을 한다. 만

약 광학 판독 가능 매체가 사용된다면, 판독되는 상대는 ISO/IEC 15417에 설명된 코드 128과 같은 선형 기호 또는 ISO/IEC 16022에 설명된 데이터 매트릭스와 같은 이차원 기호 또는 ISO/IEC 18004에 설명된 QR 코드가 된다.

10) 태그 운영

○ 데이터 프로토콜

이 규격을 위한 데이터 프로토콜은 ISO/IEC 15961의 요구와 ISO/IEC 15418과 ISO/IEC 15962의 의미론, 15434의 구문론을 지원한다.

○ 최소 성능요구조건 (범위와 속도)

태그의 성능은 ISO/IEC TR 18046에 따라 측정한다. 최소 성능 요건은 RFID의 서로 다른 기능적 응용에 따라 다르다. 표 9는 세 가지 정상적인 환경에서 수동형 태그의 운영 성능 요건을 보여준다. 이 세부 사항은 태그의 작성과도 연관 된다. 최대 거리는 RF 태그의 작성에서 보다 RF 태그의 판독에서 나타난다.

표 9. 수동형 태그 성능

수동형 기술			
요소	컨베이어블	년 컨베이어블	단위화된
거리성능 최소 판독 거리	3 meter	<1 meter	<1 meters
속도성능 판독 시 최대 품목 속도	16 km/h	0 km/h	0 km/h
데이터성능 태그 당 데이터 양	256 bits	256 bits	256 bits
동시 판독 성능 태그 데이터 전송률과 충돌 방지 가능성의 효과적인 측정	500 tags/second for 500kHz and 200 tag/second for 200 kHz bandwidth	1 tag	1 tag

○ 환경 인자

운영 환경은 장소에 따라 매우 두드러지게 달라진다. RTI 사용자

단체에 의해 지정된 아래의 주어진 일반 변수가 환경요소로써 고려된다.

- 최대, 최소 기온 +40℃ ~ -30℃, 세척 시에는 90℃.
- 습도 95%
- 선반을 포함한 창고 건물
- 운송 수단
- 판독기에 대한 태그 움직임의 방향과 속도
- 태그의 판독기에 대한 지향성, (즉, 제어 또는 임의)
- 판독 거리
- 작성 거리 (적용 가능한 경우)
- 모터, 형광 등, 기타 스펙트럼 사용자로부터의 전자기 간섭
- 태그가 부착된 품목의 포장과 내용물의 전자기 특성
- 안테나의 모양과 크기 제한, 기타 태그가 부착된 품목으로부터 안테나 분리 요구
- 크기, 모양, 압력 저항, 기온, 습기, 세척과 오염물질(먼지, 기름(자연식, 석유, 합성물질), 산성과 알칼리성과 같은 제한 형태 요소
- 형태 요소의 흡착 방법
- 판독기의 열, 습기, 충격 손상 저항
- 건강 및 안전 제약
- RTI RF 태그는 -40℃에서 +80℃의 온도 범위 내에서 올바르게 기능해야 한다. -50℃에서 +100℃ 범위 내의 심한 상태에서는 지정된 일정 시간 동안을 견뎌야 한다.

RTI의 운영 변수는 RTI가 그 역할을 다 하고 있을 때, RTI 내의 포장된 제품의 형태와 공급망의 형태(산업 또는 소비자, 고가치 또는 다량)에 많은 영향을 받는다. 두 주요 분야는 물리적 환경과 데이터 처리 각각에 관련하여 구분된다. 수동형 RFID(범위와 속도)의 성능은 컨테이너, 수송 단위 또는 포장된 제품 내의 금속 그리고/또는 액체의 유무에 의해 부정적 영향을 받는다. 방해를 감소시키기 위해 적합한 차폐를 사용한다. 만약 과정 중에서 판독율이 연속하여 초당 200개 초과라면, 비교 판독이 계획되어야 한다.

- 태그 지향성
처리 작업은 RTI 내의 개별 포장 제품과 대형 RTI(롤 컨테이너, 팔레트, 기타)내의 개별 소형 RTI(상자, 박스, 기타)의 지향성을 미리 예측할 수 없다고 가정한다. 이것은 현장 그리고/또는 경로 상 판독 장비의 효율적인 사용에 지장을 준다.
- 포장 물질
다양한 범위의 물질은 기초 포장과 소형 그리고 대형 RTI(나무, 금속, 플라스틱, 유리, 종이, 직물 등)에 활용된다. 또한, 부호화 그리고 식별뿐만 아니라 낙인찍기, 그리고 법적으로 요구되는 정보의 표현을 위한 물질도 사용된다. 이것은 RFID 장비를 간섭할 수 있다.
- 충격 부하 및 마모
전형적으로 다양한 RTI는 물리적 취급 과정에서 화물에 충격을 줄 수 있다. 이는 의도적 또는 비의도적으로 RFID 태그에 손상을 준다. 충격으로 인한 손상을 최소화하기 위한 방식으로 태그가 배치되고 부착된다.
- 무방해(Nonintrusive) 비즈니스 프로세스
일반적으로, 사람 개입 없는 운영(zero human intervention operation : ØHIO)은 RFID 적용의 대상이 되는 요구사항이며 인체공학적 사항은 기준이 된 고정된 헤드 판독기와 함께 최소화 되어야 한다. 수동형 휴대 단말기(hand held terminal)를 필요로 할 때에는 RFID를 기존 기능에 대해 강화된 기능의 일부로써, 혹은 바코드와 통합된 RFID의 기능으로써, 단말기와 태그가 부착된 품목의 태그가 사용하기 쉽고 복잡성이 최소화 되는 위치를 고려해야 한다.
- 태그 수명
RTI에 부착된 태그는 RTI의 사용기간 동안 지속적으로 사용된다. RTI에 부착된 모든 태그는 RTI와 태그 자체에 즉, 플라스틱 형태에 정보를 보유함으로써 재활용 활성화를 시킬 수 있다. 이러한 측면

에서, 공급망 데이터구조를 손상시키지 않고도 재프로그램한 후 태그의 재사용이 가능하다. 이 사항의 적용은 재사용/재활용의 환경적 영향과 태그 비용에 영향을 받는다.

○ 에어 인터페이스

본 표준에 제안된 에어 인터페이스 적용 세부 사항은 ISO/IEC 18000, Part 6 Type C이다. ISO/IEC 18000, Part 2 Type A; ISO/IEC 18000, Part 3, Mode 1; 그리고 ISO/IEC 18000, Part 7은 상대방과의 협약에 의해 사용가능하다.

○ 응용을 위한 메모리 요구사항

RTI의 RFID 태그를 위한 기억장치의 요구조건은 96비트, 256비트, 256비트 이상의 3개의 기본 범주로 나뉜다. 만약 에어 인터페이스가 변경되지 않으면 다른 기억장치 용량도 허용된다. 대체 기억장치 사용의 요구조건은 본 표준에 명시되어있지 않은 경우라도 최소 요구사항과 그 형식의 필수 데이터 요소 또는 태그 데이터 구조의 변경을 가져오지는 않는다.

○ 외부 통신

RTI RFID 태그를 위해서 외부 통신(데이터 전송, 읽기/쓰기와는 대조적인 상호작용)이 요청되지는 않는다.

○ 실시간 시간기록 옵션

실시간 시간기록은 센서가 장치되고 시간 기록이 필요한 응용이 있는 곳의 RTI RFID 태그에 포함된다.

○ 적용 가능한 경우의 센서 인터페이스

센서가 부착된 RTI RFID 태그는 태그와 센서 사이의 물리적 간섭에 대해서 IEEE 1451을 준수한다.

- 안전과 규제 고려
본 표준을 따르는 모든 태그는 전원, 의무 충격계수(duty cycle) 그리고 전자기 복사를 포함하는 FCC Part 15/EU ERC 70-03/NTIA의 안전 규제요구를 만족한다.

- 최소 신뢰도
ISO/IEC 18046 규정과 위의 10)에 따라 판독 장비에 태그가 위치하고, 프로그램되고 표시되는 시스템은 99.99%의 최소 판독 신뢰성을 갖는다. 즉, 태그가 판독 범위 내에 있을 때, 10,000번의 판독 중 하나 이상의 판독 오류가 발생해서는 안 된다. 판독 신뢰성이 99.998%라면 이것은 100,000의 판독 중 2 개가 발견되지 않은 판독오류가 있는 경우이다.

- 태그 프라이버시
태그 프라이버시의 특성은 개별 태그 응용 프로그램이 공급망 내의 다른 태그의 운영을 방해하거나 능력을 저하시키거나 영향을 주지 않는다면 어떠한 프라이버시 방법이든 선택하여 활용할 수 있다. 공급망 상에서 사용할 목적인 태그는 판독 가능한 의무 데이터 요소를 갖는다.

- 태그 재활용성
RFID 태그의 재활용성은 사용되고 있는 개별 태그에 이용되는 구성 물질의 영향을 받는다. RFID 태그에 재활용을 요구하는 표시를 부착한 품목은 적합한 로고 또는 다른 재활용 요구를 알리는 분명한 심볼을 사용한다. 태그는 재활용 되어야 하지만 재활용이 규정, 진술 또는 운영 상태에 의해 요구되지 않는 경우, 태그에는 사용자가 태그의 적합한 폐기를 할 수 있도록 도와주는 적합한 재활용 심볼이 표시된다. 태그는 RTI의 재활용에 방해가 되지 않아야 한다.

- 태그 재사용성
기술적인 면에서 모든 RFID 태그는 이론적으로 재사용이 가능하다.

태그가 부착된 제품의 고유한 식별 측면에서 물리적으로 부착된 태그의 내구성과 태그 자체의 저 비용으로 인하여 상업용 소매품, 일용품 등의 제품단위에 부착한 태그는 일반적으로 재사용하지 않는다. 가치가 높거나 매우 중요한 임무의 물품인 경우에는 재사용해도 되는 비용에서 더 좋은 기능(쓰기/읽기, 대용량 기억장치, 가능한 센서)을 갖춘 태그를 활용한다.

11) 태그 위치와 표시

태그 위치 및 표시와 관련된 지침은 ISO/IEC TR24729-1, Information technology - Radio frequency identification for item management - Implementation guidelines - Part 1 : RFID-enabled labels 에 나타나 있다. 태그 위치와 표시는 RTI와 그것이 포함하고 있는 제품에 대하여 입구에서 다중판독과 전 방향성 판독이 가능하게 해야 한다. 손상을 최소화하기 위하여 선호되는 태그의 위치는 RTI 내부 또는 외부의 오목한 곳이다.

○ 태그가 붙여진 또는 삽입된 물질

RTI내의 금속은 RF 신호의 장애를 최소화하기 위해 크기가 최소화 되어야 한다.

○ 포장의 구조/태그 환경

RTI에 대해서, 금속 부분까지의 거리(RTI 또는 그것이 포함하고 있는 제품)는 RF신호의 간섭을 최소화하기 위해 최대화 되어야 한다.

○ 작업 환경

RTI의 수명 주기 내에서 RTI 태그에 손상을 주지 않는다면 RTI 태그의 다중 세척이 가능하다. RTI나 태그 또는 그 어느 쪽에도 손상을 주지 않는다면 비어 있는 RTI의 외부 적재도 가능하다. 이는 비, 먼지, UV나 다른 날씨 상황에의 노출을 포함 한다.

12) 호출기와 판독기 요구조건

○ 안전과 규제 고려

RF 응용 분야에서 모든 안전과 규제 요구사항이 적용된다. 이에 추가적으로 중첩, 간섭 왜곡으로 인한 즉, RFID 태그가 부착된 RTI와 정보가 잘못 짝지어져 RTI가 채워지는 경우가 발생하는 것과 관련하여 판독과 프로그램 장비의 적합한 조합을 고려해야 한다.

○ 보안

- 결집 데이터

수집된 데이터의 보안은 수집자의 책임 하에 있다. 데이터 수집자와 데이터 저장 운영자는 개인적 데이터의 수집, 저장, 배포를 통제하는 모든 개인적 프라이버시 규제와 규칙을 따르게 된다. RFID 태그의 판독을 통해 발생하고 수집된 개인적 데이터는 다른 수단을 통해 수집된 개인적 데이터와 같은 보호와 보안 수준을 적용한다.

- 기업 재산 데이터

기업 재산의 데이터는 사전에 식별되며 남용을 방지하기 위해 가능한 RFID 태그내의 위치 또는 매너에 부호화되거나 저장된다.

13) 상호 운용성, 호환성 그리고 다른 RF 시스템으로부터의 비 간섭성

태그, 호출기와 판독기를 포함한 모든 RFID 시스템은 같은 스펙트럼 내에서 운영되는 다른 모든 RF 시스템을 절대 간섭하지 않는다는 기준으로 운영된다. 본 기준을 따르는 태그, 호출기, 판독기를 포함한 모든 RFID 시스템은 지정된 특정 주파수에서는 공용으로 사용하거나 호환이 가능 하다.

4. Active & Intelligent Packaging 현황과 전망 분석

ISO/TC 122(Packaging)의 “Strategic Business Plan”에서는 Intelligent Packaging 기술과 Active Packaging 기술 개발의 필요성과 향후 전망을 다음과 같이 요약하고 있다.

- 매년 350억 유로에 해당하는 식품이 유통 중 부패로 인해 버려지고 있고 미국에서는 매년 처방 의약품의 40%가 폐기되고 있다.
- 매우 정교한 위조 기술의 발달로 주류, 식품, 화장품, 의류 등에 대한 위조품 시장이 매년 6,000억 달러에 이르는 것으로 추정되고 있으며 이에 따라 Active packaging과 Intelligent packaging 기술의 역할이 점점 더 중요해지고 있다.
- Active packaging과 Intelligent packaging 기술 개발을 통해 패키징의 폐기물 저감, 저장수명 연장, 재료비 및 물류비 절감, 내용물의 안전성과 신뢰성 등을 제공할 수 있다.
- Smart Sensor Tag는 현재 생산자와 유통업자, 판매자와 소비자 등 여러 물류 단계에서 사용되고 있고 저렴하고 탄성력이 있는 다기능 Tag와 인쇄전자 Tag는 향후 5년간 급속한 성장이 이루어질 것이다.
- 나노 기술은 패키징 솔루션의 새로운 혁신 기술이 될 것이며 이미 여러 분야에서 안전하게 사용되고 있다.
- 제품과 소비자 사이의 의사소통은 제품이 아니라 패키징 기술에 의존할 수밖에 없으며 이것이 패키징에 의한 새로운 마케팅 수단이 되고 있다.
- RFID/NFC와 모바일 상거래의 활성화로 매장을 나설 때 구입한 상품이 자동으로 결제되는 시대가 멀지 않았으며 소비자의 구매 습관

이나 패턴에 대한 세부 자료를 쉽게 수집할 수 있을 것이다.

- 신선도와 품질 Indicator, 시간온도 Indicator, 향 방출 기술, 천연 향균제, 자체 가열 냉각 기술 등은 향후 5년 내에 소비자에게 가장 중요하고 혁신적인 기술로 인식될 것이며 특히 유통기한 표시 라벨과 같은 Indicator에 대한 기술 개발이 시급히 이루어져야 할 것이다.
- 이러한 유통기한 표시 라벨과 같은 Indicator의 개발을 통해 내용물에는 이상이 없으나 인쇄되어 있는 유통기한 날짜로 인해 먹지 않고 버려지는 식품 쓰레기의 발생을 현저히 줄일 수 있고, 이로 인해 저개발 국가의 음식물 부족으로 인한 아동의 영양실조나 심지어 죽음에 이르는 안타까운 현실이 개선될 수 있을 것이다.
- 최근에는 Intelligent Packaging의 초점이 유통기한, 제품 변질과 같은 제조업자의 관점에서 신선도, 품질, 정보 등과 같은 소비자의 관점으로 이동되어 소비자가 비용을 더 지불하더라도 Indicator가 부착된 포장 제품을 구매하려는 경향이 더욱 강력해 지고 있다.
- 따라서 가치 사슬의 효율성을 전달하고 제품손실을 감소시킴으로써 제조업자들이 자신의 제품을 차별화하고 효율성을 높이는 기회를 제공하는 Indicator의 기술은 저가품으로까지 이동할 것으로 전망된다.
- 무선 인터넷 기술과 융합된 저렴한 가격의 Indicator 개발은 가격적인 문제로 적용을 기피하였던 많은 식품이나 의약품 제조업체에 그 적용 범위를 더욱 넓힘으로써 향후 Indicator 부착을 법적으로 규제할 수 있는 수준까지 발전할 수 있을 것이다.
- 식품과 의약품 분야에서의 이러한 Indicator의 혁신적인 글로벌 패키징 기술 시장은 2012년에 333억 달러에서 2017년 443억 달러로 성장할 것으로 예상되어 국내에서도 이에 대한 연구 개발이 시급히 이루어져야 할 것이다.

ISO/TC 122(Packaging) “Strategic Business Plan”에서의 전망을 바탕으로 Smart packaging 핵심요소기술별 기술개발 목표 및 기술수준은 표 10과 같다. 이중 온습도, 가스, 신선도 Indicator 기술은 선진국 대비 80% 수준에 이르고 있으나 2020년에는 선진국과 동등한 수준을 달성할 수 있을 것으로 전망하고 있다.

표 10. 스마트패키징기술 핵심요소기술별 기술개발 목표 및 기술 수준

Smart Packaging 핵심요소기술	기술 수준		
	국내수준	선진국 수준	목표(2020)
온습도, 가스, 신선도 Indicator 기술	80%	100%	100%
Smart Sensor Tag 기술	60%	100%	80%
모바일 기반 물품식별 기술	50%	100%	80%
위치 확인, 추적 RFID 기술	80%	100%	100%
인쇄 전자 기술	60%	100%	80%
위변조 방지 Packaging 기술	80%	100%	90%
Gas 흡수 또는 방출 Packaging 기술	80%	100%	90%
스마트 라벨 기술	70%	100%	90%
자체 가열, 냉각 Packaging 기술	70%	100%	90%
나노 입자 Packaging 적용 기술	60%	100%	80%

5. 참고문헌

1. ISO/TC 122 N0715 (2014), Strategic Business plan
2. Smithers Pira (2014), "The Future of Global Packaging to 2018", <http://www.smitherspira.com/market-reports/packaging/global-world-packagingindustry-market-report.aspx> (12 September 2014).
3. AIPIA (Active and Intelligent Packaging Industry Association) (2014), News, <http://www.aipia.info/news.php>(6 October 2014)
4. MarketsandMarkets (2011), "Global Active, Smart and Intelligent Packaging Market By Products, Applications, Trends and Forecasts (2010-2015)", <http://www.marketsandmarkets.com/pressRelease/smart-packaging-market.asp> (February 2011)
5. 60th ICOMST(International Congress of Meat Science and Technology), "Active and Intelligent Packaging Systems for a Modern Society" (19 August 2014),
6. 한국생산기술연구원 패키징기술센터 (2012), 「패키징산업 통계조사 결과 보고서」 부천: 패키징기술센터
7. ISO 17363(Supply Chain Applications - Freight Container)
8. ISO 17364(Supply Chain Applications - Returnable Transport Items)

부록 5

**Intelligent Packaging에 사용하는
Indicator 관련 특허동향 분석 보고서**

2015. 10.

한국생산기술연구원

목 차

1. Indicator에 대한 특허 분석 개요	1
1.1 분석 대상 및 범위	1
1.2 기술 분류 및 검색식	2
1.3 유효 특허 검색 결과	4
1.4 분석 방법 및 지표	5
2. Indicator에 대한 국내·외 특허동향 조사 및 분석	7
2.1 연도별 특허 출원 동향	7
2.2 국가별 특허 출원 동향	12
2.3 IPC별 특허 출원 동향	15
2.4 시장별 세부 기술 동향	22
2.5 출원인별 특허 출원 동향	26
2.6 주요기업의 특허 출원 동향	35
2.7 Indicator 인쇄 관련 주요 특허현황	40
2.8 특허 기술의 품질 분석	42
3. 결 론	44
3.1 분석 결과 종합	44
3.2 시사점	50
[첨부(요지 리스트)]	53
첨부 1. Indicator 인쇄 기술 관련 특허(30개)	54
첨부 2. 다수국가 진입 특허(23개)	84
첨부 3. 한국 Indicator 관련 주요 특허(15개)	107
첨부 4. 일본 Indicator 관련 주요 특허(15개)	122
첨부 5. 미국 Indicator 관련 주요 특허(15개)	137
첨부 6. 유럽 Indicator 관련 주요 특허(15개)	152
첨부 7. 국제 Indicator 관련 주요 특허(15개)	167

1. Indicator에 대한 특허 분석 개요

1.1 분석 대상 및 범위

- 표 1과 같이 1976년 1월 ~ 2015년 8월까지 출원 공개된 한국, 일본, 유럽 및 미국 공개특허와 1976년 1월 ~ 2015년 8월까지 출원 등록된 한국, 미국 등록특허 중 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 분야를 특허분석 대상 및 범위로 설정 하였다.
- 특허 검색은 한국의 KIPRIS(www.kipris.or.kr), 미국특허청(www.uspto.gov), 일본특허청 특허정보 플랫폼(www.j-platpat.inpit.go.jp), 유럽특허청 (worldwide.espacenet.com)의 DB를 이용하였다.

표 1. 특허분석 대상 및 범위

국가	문헌종류	데이터 범위
한국	공개특허	1983.03.09 ~ 현재
	공고특허	1979.07.12 ~ 1999.07.20
	등록특허	1997.04.07 ~ 현재
미국	공개특허	2001.03.15 ~ 현재
	등록특허	1975.01.07 ~ 현재
일본	공개특허	1971 ~ 1992
		1993.01.08 ~ 현재
	공표특허	1996.01.09 ~ 현재
	재공표특허	1996.01.23 ~ 현재
	공고특허	1994.01.05 ~ 1996.03.29
	등록특허	1996.05.29 ~ 현재
유럽 및 WO	PAJ	1976.10.01 ~ 현재
	공개특허	1978.12.20 ~ 현재
	등록특허	1980.01.09 ~ 현재

1.2 기술 분류 및 검색식

- 분석 대상 특허의 기술 분류는 표 2와 같이 포장 내용물의 품질 변화 요인인 지표물질, 이 지표물질을 인지하여 표시하는 표시물질, Indicator의 적용분야 등 크게 3가지로 대분류를 설정하고 대분류인 지표물질, 표시물질, 적용분야에 해당하는 세부 내용을 중분류로 하여 기술을 분류하였다.

표 2. 분석 대상 기술 분류

대분류	중분류	분류 기호
감지할 수 있는 지표물질 (A)	온도	AA
	CO2	AB
	습도	AC
	산소	AD
	PH	AE
	미생물	AF
	시간	AG
	신선도	AH
표시물질 (B)	색상	BA
	라벨	BB
	RFID	BC
적용 분야 (C)	식품	CA
	의약품	CB
	포장	CC
	화장품	CD
	반도체	CE

- 이렇게 분류된 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술을 정량분석 모집단으로 설정하여 동향분석(정량분석)을 실시하였고 기술별 유효특허를 선별하였다.
- 표 3과 같이 관련 특허가 하나도 빠짐없이 검색될 수 있도록 관련 핵심 키워드와 단어배열을 고려하여 검색식을 설정하였고 검색 대상 기술별, 국가별 검색 건수를 함께 나타내었다.

표 3. 검색식에 따른 특허 검색 건수

검색 대상 기술		검색식	검색 건수					계
			KR	US	JP	EP	WO	
지표 물질 (A)	온도 (AA)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + ((온도*,감온*,변온*,템퍼라*,Temperature*)n/1 (지시*,표시*,인디케*,Indicator*))	66	124	77	31	46	344
	CO2 (AB)	(포장*,패키징*,팩키징*, packag*) + ((탄소*,탄산*,이산화탄소*, CO2*, carbon*) n/1 (지시*,표시*,인디케*, Indicator*))	504	41	470	3	16	1034
	습도 (AC)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + ((습도*,습기*,humid*,Moistur*)n/1 (지시*,표시*,인디케*,Indicator*))	172	443	429	80	44	1168
	산소 (AD)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*)+ ((산소*,O2*,oxygen*)n/1 (지시*,표시*,인디케*,Indicator*))	141	240	906	76	72	1435
	PH (AE)	(포장*,패키징*,팩키징*, packag*) + ((피에이치*,페하*, 수소이온*, PH*) n/1 (지시*,표시*,인디케*, Indicator*))	608	90	1078	25	46	1847
	미생물 (AF)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + ((미생물*,세균*,병원 *,microbe*,microorganism*,bacillus*,bacteria*)n/1 (지시*,표시*,인디케*,Indicator*))	104	243	156	62	113	678
	시간 (AG)	(포장*,패키징*,팩키징*, packag*) + ((시간*,타임*, time*) n/1 (지시*,표시*,인디케*, Indicator*))	78	40	69	8	10	205
	신선도 (AH)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + ((신선도*,선도*,Freshness*)n/1 (지시*,표시*,인디케*,Indicator*))	66	94	102	8	42	312
표시 물질 (B)	색상 (BA)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + (지시*,표시*,인디케*,Indicator*) + (색상*,색깔*,컬러*,칼리*,명암*,색조*,color*)	418	856	383	104	289	2050
	라벨 (BB)	(포장*,패키징*,팩키징*, packag*) + (지시*,표시*,인디케*, Indicator*) + (라벨*, 레벨*, label*)	520	482	1360	82	212	2656
	RFID (BC)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + (지시*,표시*,인디케*,Indicator*)+ (((전파*,무선*,전자*,freq*,RF*)n/1 (태그*,식별*,인식*,recog*,identi*)),RFID*)	135	166	134	8	47	490
적용 분야 (C)	식품 (CA)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + (지시*,표시*,인디케*,Indicator*) + (식품*,음식*,냉동식품 *,먹을거리*, 식료품*,푸드*,food*,grocery*)	489	273	762	61	162	1747
	의약품 (CB)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + (지시*,표시*,인디케*,Indicator*)+ (의약품*,약품*,의료*,메디컬*,메디칼*,약국*, 병원*,약제*,medical*,medicin*,drug*)	514	339	976	53	187	2069
	포장 (CC)	추후에 분류과정에서 추가된 분류로서, 키워드 검색 없이 분석과정에서 분류됨	0	0	0	0	0	0
	화장품 (CD)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + (지시*,표시*,인디케*,Indicator*) + (화장품*,뷰티*,미용*,cosmet*,beauty*)	94	53	109	12	21	289
	반도체 (CE)	(포장*,패키징*,팩키징*,packag*) + (지시*,표시*,인디케*,Indicator*) + (반도체*,칩*,semiconduct*,chip*)	447	374	175	36	101	1133

1.3 유효특허 검색 결과

- 상기 검색식을 통해 추출된 데이터를 제목, 기술분류, 중복제거 등을 통해서 1차 필터링을 진행하였고 각 특허의 요약과 청구항 내용을 검토하여 노이즈를 제거한 결과 표 4와 같이 한국 69건, 일본 122건, 미국 85건, 유럽 33건, PCT 65건으로 총 374건의 분석 대상 특허를 추출하였다.

표 4. 분석 대상 특허 선별 결과

검색 대상 기술		유효 데이터 건수					
		KR	US	JP	EP	WO	계
지표물질 (A)	A. 온도	31	64	52	27	42	216
	B. CO2	7	2	23	2	1	35
	C. 습도	15	13	18	3	10	59
	D. 산소	3	2	14	0	2	21
	E. PH	9	2	10	1	4	26
	F. 미생물	4	0	2	0	0	6
	G. 시간	0	2	3	0	3	8
	H. 신선도	0	0	0	0	3	3
	계	69	85	122	33	65	374
표시물질 (B)	A. 색상	55	71	100	30	51	307
	B. 라벨	7	10	18	2	9	46
	C. RFID	7	4	4	1	5	21
	계	69	85	122	33	65	374
적용분야 (C)	A. 식품	44	55	72	26	49	246
	B. 의약품	3	9	29	3	3	47
	C. 포장	15	11	14	2	9	51
	D. 화장품	0	3	3	1	0	7
	E. 반도체	7	7	4	1	4	23
	계	69	85	122	33	65	374

1.4 분석 방법 및 지표

- 본 분석에서는 표 5와 같이 연도별, 출원인별, 국가별 특허 건수와 특허활동 지수와 같은 양적인 통계를 의미하는 정량분석을 실시하였고 인용도 지수, 기술력 지수 등과 같은 기술의 유사성을 기준으로 주요특허에 대한 질적인 측면의 정성분석을 실시하여 각국의 Indicator 관련 기술의 수준을 파악하였다.

표 5. 분석방법 및 지표

구분	지표	의미	정의
양적 측면	특허 건수	특허 활동	-
	특허 활동 지수 (Activity Index)	상대적 특허 활동	$A.I = \frac{\frac{\text{특정기술분야의특정출원인건수}}{\text{특정기술분야전체출원건}}}{\frac{\text{특정출원인총건수}}{\text{전체총건수}}}$
질적 측면	인용도 지수 (Cites Per Patent)	인용도 지수, 영향력	$CPP = \frac{\text{피인용수}}{\text{특허건수}}$
	영향력 지수 (Patent Impact Index)	상대적 영향력	$PII = \frac{\text{해당국가(출원인)의피인용비}}{\text{전체피인용비}}$
	기술력 지수 (Technology strength)	기술력	$TS = \text{특허건수} * \text{영향력지수}$
	시장 확보 지수 (Patent Family Size)	시장 확보 지수, Market size	$PFS = \frac{\text{해당출원인 평균 특허Family수}}{\text{전체평균 특허Family수}}$
	과학적 연계성 (Science Linkage)	기초과학과의 연계성	$SL(NPR) = \frac{\text{인용비특허문헌수}}{\text{특허건수}}$

- 특허 활동 지수(Activity Index)
상대적 집중도를 살펴보기 위한 지표로서, 그 값이 1보다 큰 경우에는 상대적 특허활동이 활발함을 나타낸다.

- 인용도 지수(CPP, Cites Per Patent)
특정 특허권자의 특허들이 이후 등록되는 특허들에 의해 인용되는 회수의 평균값으로, 이 값이 클수록 주요특허 또는 원천특허를 많이 가지고 있다는 것을 의미하며 많이 인용되는 특허를 가진 특허권자는 경쟁에서 유리한 위치를 점할 수 있다.
- 영향력 지수(Patent Impact Index)
한 시점을 기준으로 삼아 과거의 기술적 활동을 반영하는 지표로서, 특정 출원인(특허권자)이 소유한 기술의 질적 수준을 측정하는 지수이다. PII가 1이면 평균 인용 빈도임을 나타내고, 2이면 평균보다 2배 높은 빈도로 인용됨을 나타낸다.
- 기술력 지수(Technology Strength)
기술력지수가 클수록 해당 국가(또는 연구주체)의 기술력이 높음을 의미한다.
- 시장 확보 지수(Patent Family Size)
한 발명에 대해 각 국가마다 출원된 특허를 Family patent라 지칭한다. 해당국가에서 상업적인 이익 또는 기술경쟁 관계에 있을 때에만 해외에 특허를 출원하므로 Family Patent 수가 많을 때에는 특허를 통한 시장성이 크다고 판단되어 이를 시장 확보력의 지표로 사용한다.
- 과학적 연계성(Science Linkage)
과학과 기술과의 연계성을 알아보는 지표로 미국특허에서 인용된 문헌 중에 비특허문헌이 많은 경우 기초과학(basic science)과의 연계성이 깊은 것으로 해석되며, 특허문헌이 많은 경우 응용기술(applied technology)과의 연계성이 깊은 것으로 해석된다.

2. Indicator에 대한 국내·외 특허동향 조사 및 분석

2.1. 연도별 특허 출원 동향

- 분석 대상 특허의 연도별 출원 동향과 각국별 점유율을 살펴보면, 표 5와 같이 1970년대 후반부터 소량의 출원 활동이 있었지만, 2000년 초반부터 서서히 증가하여 중후반에 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 일본은 2000년부터 서서히 출원 활동이 증가하여 2006년에 가장 많은 출원 활동을 하였으며, 그 이후에 서서히 감소하고 있다.
- 한국은 1995년에 처음으로 특허를 출원한 뒤 2000년대 까지 꾸준히 출원을 하다가 2012년에 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났다.
- 미국은 대상국들 중에서 가장 빠르게 1975년부터 출원을 하였으며 최근까지 지속적으로 소량 출원을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 유럽은 상대적으로 가장 낮은 출원 활동을 보이고 있으며 2010년 이후에는 거의 출원 활동이 없는 것으로 나타났다.
- PCT 특허는 2000년대 이후부터 꾸준히 소량씩 출원되고 있는 것으로 나타났다.
- 특허 출원 후 공개 시점까지 18개월이 소요되는 점을 감안하면 조사 시점 18개월 이전인 2014년 이후는 검색이 제대로 이루어지지 않고 있다는 점에 유의하여야 한다.
- 표 6, 그림 1과 같이 전체 374개의 분석 대상 특허 중에서 33%에 해당하는 122개가 일본에서 출원되어 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났으며 미국 23%, 한국 18%, PCT 18%, 유럽 9%

순으로 나타났다.

표 6. 분석 대상 특허의 국가별, 연도별 출원 현황

연도	KR	JP	US	EP	WO	계
1975	0	0	2	0	0	2
1976	0	0	3	0	0	3
1977	0	0	1	0	0	1
1979	0	0	1	0	0	1
1984	0	0	1	0	0	1
1987	0	1	2	1	1	5
1988	0	4	0	0	0	4
1989	0	0	1	1	0	2
1991	0	0	2	1	1	4
1992	0	1	1	2	0	4
1993	0	1	0	0	0	1
1994	0	2	1	2	0	5
1995	1	0	1	0	0	2
1996	0	1	1	0	0	2
1997	1	2	3	1	1	8
1998	3	6	1	2	3	15
1999	1	3	3	0	2	9
2000	3	3	1	0	0	7
2001	2	5	2	2	4	15
2002	2	6	2	1	1	12
2003	1	8	6	2	5	22
2004	6	10	9	4	7	36
2005	5	12	8	2	5	32
2006	0	23	5	2	7	37
2007	7	14	9	4	8	42
2008	4	7	0	1	2	14
2009	3	3	5	3	5	19
2010	4	6	1	1	0	12
2011	8	2	5	1	3	19
2012	11	1	2	0	1	15
2013	5	1	4	0	4	14
2014	2	0	2	0	4	8
2015	0	0	0	0	1	1
계	69	122	85	33	65	374
비율(%)	18.5	32.6	22.7	8.8	17.4	100.0

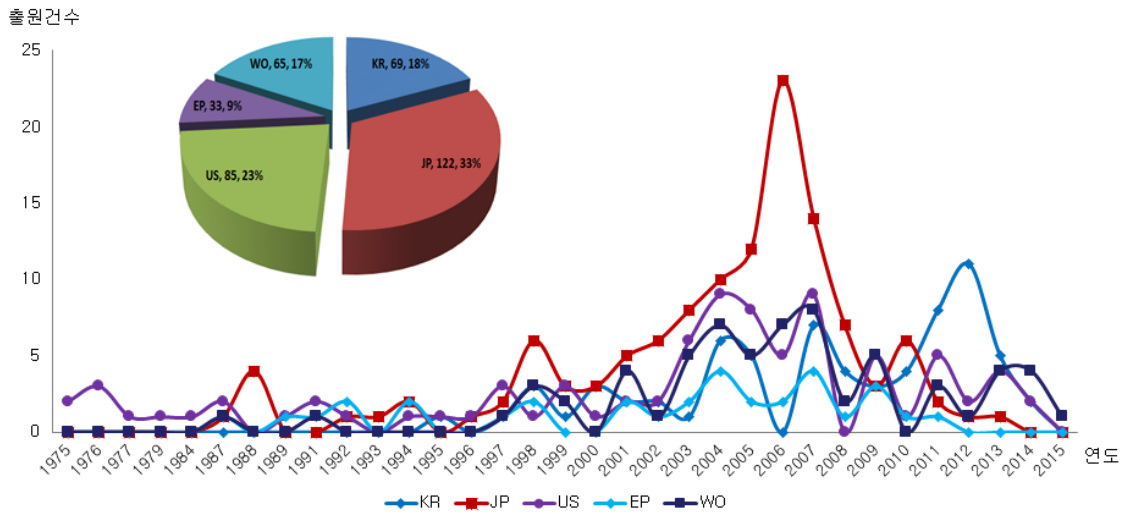


그림 1. 분석 대상 특허의 국가별, 연도별 출원 동향

- 각 국가별 분석 대상 특허의 기술 발전 단계를 알아보기 위해 표 7 과 같이 1995년 이후부터 현재까지 4개의 구간으로 나누어서 특허 수와 출원인수를 비교하여 나타내었다.

표 7. Indicator 기술 국가별, 연도별 출원현황

구분		1구간	2구간	3구간	4구간	계
		1995-1999	2000-2004	2005-2009	2010-2015	
한국	특허수	6	14	19	30	69
	출원인수	4	11	16	14	45
일본	특허수	12	32	59	10	103
	출원인수	10	22	30	10	72
미국	특허수	9	20	27	14	70
	출원인수	8	16	21	14	59
유럽	특허수	3	9	12	2	26
	출원인수	2	6	10	2	20
국제(PCT)	특허수	6	17	27	13	63
	출원인수	6	13	18	12	49

- 한국은 각 구간별로 전반적으로 증가하고 있으며 2~3 구간은 1구간에 비해 2배 이상 증가된 수치를 나타내고 있다. 4구간에서 출원인수가 줄고 출원건수는 늘어나는 양상을 보여주고 있어 이는 기술의 발전 단계가 그림 2와 같이 발전기를 지나서 성숙기에 이르렀음을 알 수 있다. 기술개발이 포화된 상태로서 이는 시장에 참여하는 기

업이 포화상태에 이르러 기술개발활동은 점차 감소하는 현상을 나타내는 것이라 할 수 있다.

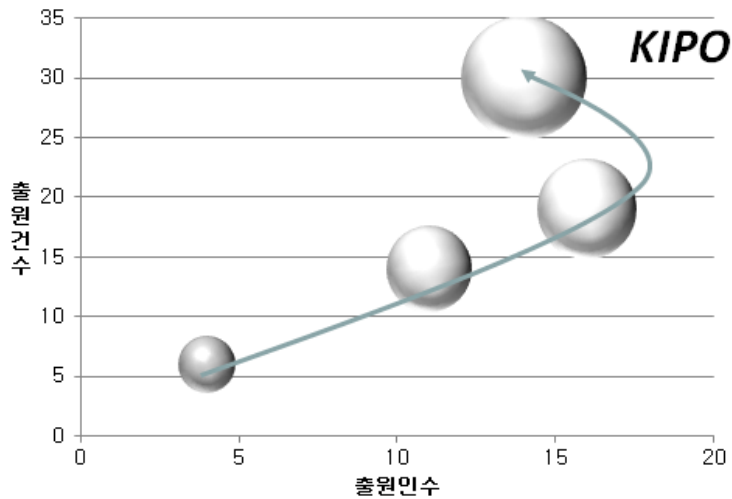


그림 2. 한국의 구간별 출원인수 및 출원건수 동향

- 일본은 그림 3과 같이 1-3구간까지는 2배 이상씩 출원량과 출원인이 증가하는 발전기를 나타냈으나 4구간에서 출원인과 출원량 모두가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 2014년과 2015년 현재 공개되지 않은 건들이 많아 출원량에 통계화되지 않은 것으로 볼 수도 있으나 급격한 수치의 감소로 볼 때 퇴조기에 돌입한 것으로 볼 수 있다.

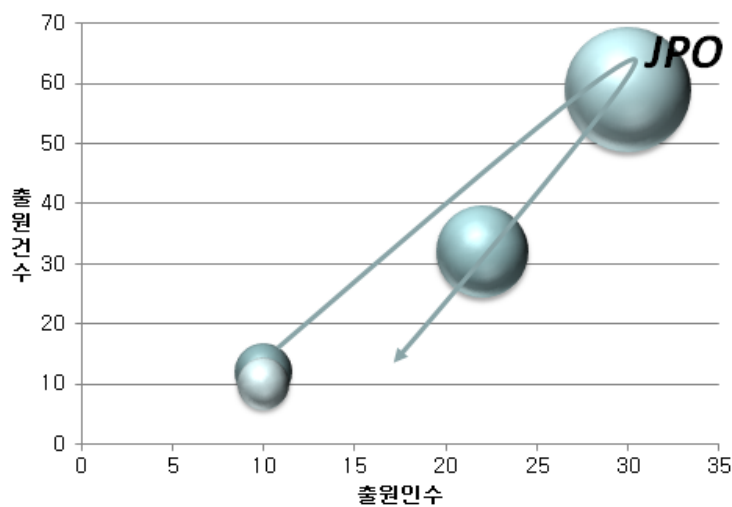


그림 3. 일본의 구간별 출원인수 및 출원건수 동향

- 미국은 그림 4와 같이 1~3 구간에서 2배 이상씩 출원량이 증가하고 있으나 4번째 구간에서는 2구간의 수치 이하로 돌아오는 형태를 보이고 있다. 마지막 구간이 감소하고 있는 것은 2014년과 2015년 현재 공개되지 않은 건들이 많아 통계 수치에 포함되지 않은 것으로 볼 수도 있으나, 출원인수와 출원건수가 감소하는 것은 전체적으로 기술의 수준이 성숙기와 퇴조기 사이에 존재한다고 볼 수 있다.

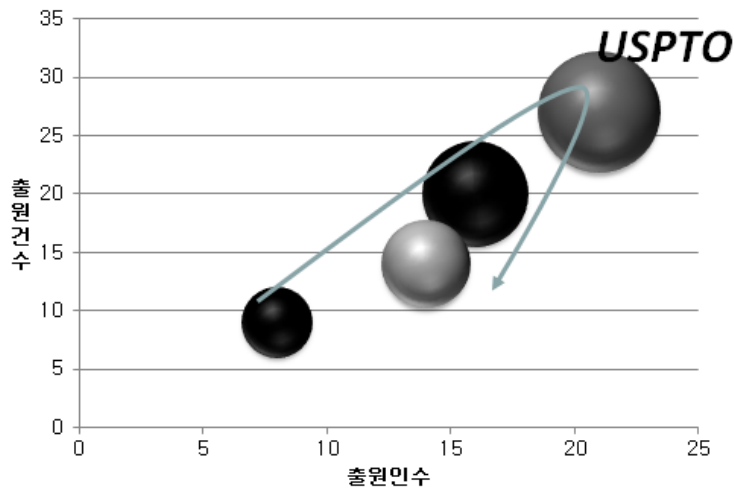


그림 4. 미국의 구간별 출원인수 및 출원건수 동향

- 유럽과 PCT도 그림 5, 6과 같이 1-3구간은 출원량과 출원인수가 모두 증가하나 4구간에서는 모두 감소하는 퇴조기로 접어든 상태라 할 수 있다.

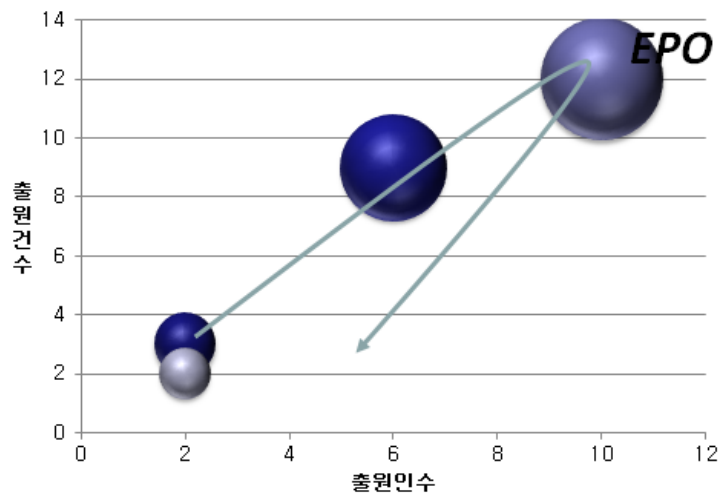


그림 5. 유럽의 구간별 출원인수 및 출원건수 동향

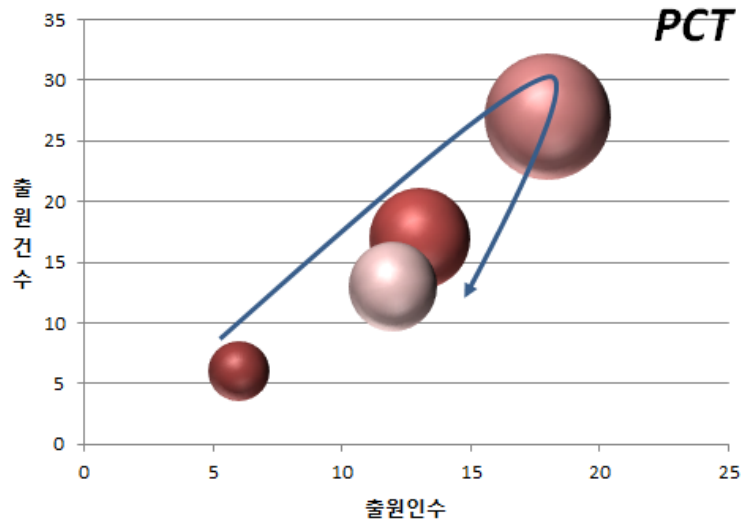


그림 6. PCT의 구간별 출원인수 및 출원건수 동향

- 한국을 제외한 모든 나라가 4구간에서 출원건수와 출원인수가 급격히 줄어든 것은 앞에서 언급한 바와 같이 출원 등록 후 18개월이 지나야 공개되는 특허의 특성상 2014년과 2015년 출원된 특허가 아직 공개되지 않아 분석 데이터 상에 포함되지 않았을 수 있기 때문이며, 따라서 Indicator 기술의 발전단계에 대한 보다 정확한 분석을 위해서는 출원 동향을 지속적으로 모니터링 해야 할 필요가 있다.

2.2 국가별 특허 출원 동향

2.2.1 한국 내 내·외국인 연도별 출원 동향

- 한국 내 내·외국인 연도별 대상 특허의 출원현황을 표 8에 나타냈다.

표 8. 한국 내 내·외국인 연도별 출원현황

구분	'93	'95	'96	'97	'98	'99	'00	'01	'02	'03	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	'12	계
한국	1	0	1	1	2	2	2	1	3	2	2	4	1	3	8	10	4	2	49
외국	0	1	2	0	1	0	0	0	3	3	5	0	2	1	0	1	1	0	20

- 한국에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 49개(71%), 외국인에 의한 출원은 20개(29%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 일본, 미국, 스위스 순으로 나타났고 캐나다, 독일, 스페인, 핀란드, 노르

웨이 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.

- 한국은 1990년대 초반부터 현재까지 매년 소량의 출원 활동이 이루어지고 있으며, 2000년대 중반이후에 가장 활발한 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 2008년에서 2012년 사이의 국내 출원량이 전체 출원량의 절반이 넘는 것으로 나타나 출원 활동이 가장 활발한 시기라고 볼 수 있으며 외국인의 출원 활동은 특정 시기에 집중되지 않고 소량의 출원이 지속적으로 이루어진 것으로 나타났다.

2.2.2 일본 내 내·외국인 연도별 출원 동향

- 일본 내 내·외국인 연도별 대상 특허의 출원현황을 표 9에 나타냈다.

표 9. 일본 내 내·외국인 연도별 출원현황

구분	'87	'88	'92	'93	'94	'96	'97	'98	'99	'00	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	'12	'13	계
일본	0	4	0	1	1	1	2	5	2	3	1	6	5	7	9	21	9	6	1	4	1	0	1	90
외국	1	0	1	0	1	0	0	1	1	0	4	0	3	3	3	2	5	1	2	2	1	1	0	32

- 일본에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 90개(74%), 외국인에 의한 출원은 32개(26%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 미국, 독일, 스위스 순으로 나타났고 핀란드, 프랑스, 캐나다, 한국, 영국, 스페인 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 일본은 1980년대 말부터 현재까지 매년 소량의 출원 활동이 꾸준히 이루어지고 있으며, 2000년대 중반 가장 활발한 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다. 외국인의 일본 내 출원 활동은 2000년 초반부터 현재까지 소량 이루어지고 있는 것으로 나타났다.

- 2004년부터 2008년 사이의 국내 출원량이 전체 출원량의 절반이 넘어가는 것으로 나타나 이 시기에 Indicator 관련 기술의 출원 활동이 일본 내에서 가장 활발했던 것으로 나타났다.
- 일본인을 제외한 외국인의 일본 내 출원 활동은 특정 시기에 집중되는 것이 아니라 소량의 출원 활동이 지속적으로 나타나는 것으로 나타났다.

2.2.3 미국 내 내·외국인 연도별 출원 동향

- 미국 내 내·외국인 연도별 대상 특허의 출원현황을 표 10에 나타냈다.

표 10. 미국 내 내·외국인 연도별 출원현황

구분	'75	'76	'77	'79	'84	'87	'89	'91	'92	'94	'95	'96	'97	'98	'99
미국	2	3	1	1	1	0	1	2	1	0	1	1	3	1	2
외국	0	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	1
구분	'00	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'09	'10	'11	'12	'13	'14	계
미국	1	2	1	2	2	3	3	3	2	0	4	0	3	2	48
외국	0	0	1	4	7	5	2	6	3	1	1	2	1	0	37

- 미국에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 48개(56%), 외국인에 의한 출원은 37개(44%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 미국, 독일, 스위스 순으로 나타났고 외국인의 국적은 독일, 스위스, 일본, 프랑스, 스페인 순으로 나타났으며, 핀란드와 대한민국, 중국, 대만 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 미국은 1970년대 중반부터 현재까지 매년 소량의 출원 활동이 이루어지고 있으며, 2000년대 중반 가장 활발한 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다. 자국인의 출원 활동은 특정시기에 상관없이 소량 출원을 하고 있으나, 외국인은 2003년부터 2009년 사이에 집중 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다.

- 전체적인 출원량에 비해서 출원인 국적이 다양하게 나타난 것은 특정 기업이나 특정인에 의한 출원 활동이 주도되는 것이 아님을 알 수 있다.

2.2.4 유럽 내 내·외국인 연도별 출원 동향

- 유럽 내 내·외국인 연도별 대상 특허의 출원현황을 표 11에 나타냈다.

표 11. 유럽 내 내·외국인 연도별 출원현황

구분	'87	'89	'91	'92	'94	'97	'98	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	계
유럽	1	1	0	1	0	1	0	1	0	2	3	1	1	4	0	3	1	0	20
비유럽	0	0	1	1	2	0	2	1	1	0	1	1	1	0	1	0	0	1	13

- 유럽에서의 출원량은 유럽인에 의한 출원이 20개(61%), 비유럽인에 의한 출원은 13개(39%)를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 다출원 순으로 구분하면 미국이 가장 많은 출원 활동을 하고 있으며, 핀란드, 독일, 스페인, 오스트리아가 그 다음 순으로 나타났으며, 스위스, 프랑스, 영국, 일본 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 유럽은 1980년대 후반부터 현재까지 매년 소량의 출원 활동이 이루어지고 있으며, 2011년 이후에는 출원 활동이 없는 것으로 나타났다.

2.3 IPC(International Patent Classification)별 특허 출원 동향

2.3.1 IPC 분포 현황

- Indicator 기술과 관련된 특허문헌의 대표 국제특허 분류를 분석한 결과 표 12와 같이 B65D에 해당하는 특허가 가장 많은 것으로 나타났다. 이 분류는 “물품 또는 재료의 보관 또는 수송용의 용기”에 대한 기술로서 포장과 관련된 내용임을 알 수 있다. 그 다음으로는

G01K 분류로 “온도의 측정; 열량의 측정; 달리 속하지 않는 감온소자”에 대한 것으로 Indicator의 온도 감지기능과 관련이 있는 내용이며, G01N 분류는 “재료의 화학적 또는 물리적 성질의 검출에 의한 재료의 조사 또는 분석”에 대한 것으로 포장 재료에 대한 분석 기술과 관련이 있는 것으로 나타났다.

표 12. IPC 대표 국제특허 분류 현황

구분	IPC	기술	특허 수
1	B65D	물품 또는 재료의 보관 또는 수송용의 용기	83
2	G01K	온도의 측정; 열량의 측정; 달리 속하지 않는 감온소자	82
3	G01N	재료의 화학적 또는 물리적 성질의 검출에 의한 재료의 조사 또는 분석	79
4	A61J	의료 또는 제제 목적을 위해 특히 적합한 용기	10
5	C12Q	효소 또는 미생물을 함유한 측정 또는 시험방법; 그것을 위한 조성물 또는 시험지; 그 조성물을 조제하는 방법; 미생물학적 또는 효소학적 방법에 있어서의 상태 응답 제어	10
6	G06Q	관리용, 상업용, 금융용, 경영용, 감독용 또는 예측용으로 특히 적합한 데이터 처리시스템 또는 방법; 그밖에 분류되지 않는 관리용, 상업용, 금융용, 경영용, 감독용 또는 예측용으로 특히 적합한 시스템 또는 방법	10
7	B01D	분리	9
8	C09K	그밖에 분류되지 않는 응용되는 물질 ; 그밖에 분류되지 않는 물질의 응용(염료)	8
9	B32B	적층체, 즉 평평하거나 평평하지 않은 형상	6
10	C08L	고분자 화합물의 조성물	5
11	G09F	표시; 광고; 사인; 라벨 또는 명찰; 시일	5
12	A23B	식육, 어류, 난류, 과일, 채소, 식용종자의 보존	4
13	B65B	물품 또는 재료를 포장하기 위한 기계, 기구, 장치 또는 방법	4
14	C09D	피복조성물, 예. 페인트, 바니시 또는 락카	4
15	A45D	이미용 또는 면도기구; 매니큐어 또는 그 외의 화장	3
16	A61B	진단; 수술; 개인식별	3
17	C07D	이종 원자고리 화합물	3
18	C12M	효소학 또는 미생물학을 위한 장치	3
19	G01D	특정 변량을 위해서 특별히 적용 되지 않는 측정	3
20	G06F	전기에 의한 디지털 데이터 처리	3

- A61J 분류는 “의료 또는 제제 목적을 위해 특히 적합한 용기” 분야로 의약품 포장에 대한 기술 분류이며, C12Q 분류는 “효소 또는 미생물을 함유한 측정 또는 시험방법” 분야로 포장 내부 미생물의 측정에 대한 기술과 관련이 있는 내용이다.
- C09K 분류는 “그밖에 분류되지 않는 응용되는 물질 ; 그밖에 분류되지 않는 물질의 응용(염료)” 분야로 포장내부의 정보를 외부로 표현하기 위한 염료 성분에 대한 기술 분류이며, G09F 분류는 “표시; 광고; 사인; 라벨 또는 명찰; 시일” 분야로 내부 포장 정보를 외부에 표시하는 기술과 관련이 있는 내용이다.
- C08L 분류는 “고분자 화합물의 조성물” 분야로 천연수지의 조성물도 포함하고 있으며 단백질의 조성물, 탄소 결합물 등에 대한 내용이며, C09D 분류는 “피복 조성물” 즉, 잉크 등에 대한 분야로 Indicator 성분의 인쇄기술과 관련이 있는 내용이다.

2.3.2 기술 분류별 IPC 분포 현황

2.3.2.1 지표물질별 IPC 분포 현황

- 지표물질별 IPC 대표 국제특허 분류를 표 13에 나타내었다. 전체 대상 특허 374건 중 지표물질별 출원 수는 온도 216건(58%), 습도 59건(16%), CO₂ 35건(9%), PH 26건(7%) 순으로 나타났으며 온도는 G01K, 습도와 CO₂ 및 PH는 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허의 지표물질은 온습도가 대부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있다.
- 포장과 관련된 기술 분류인 B65D에는 온도, 습도, CO₂, 산소, 시간, PH, 신선도 순으로 특허가 출원되어 각 지표물질별로 고르게 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다.

- G01N에는 전체 출원 건수인 82건 중 온도와 관련된 특허가 81건, PH에 관련된 특허가 1건으로 온도 부분에서 압도적인 출원 건수를 나타냈으며 이는 기술 분류상 당연한 결과로 판단된다.

표 13. 지표물질별 IPC 대표 국제특허 분류 현황

IPC	온도	CO2	습도	산소	PH	미생물	시간	신선도	계
B65D	35	12	17	9	3	0	4	3	83
G01K	81	0	0	0	1	0	0	0	82
G01N	21	14	19	11	10	3	1	0	79
A61J	3	1	0	0	6	0	0	0	10
C12Q	4	2	0	0	3	1	0	0	10
G06Q	10	0	0	0	0	0	0	0	10
B01D	0	0	9	0	0	0	0	0	9
C09K	8	0	0	0	0	0	0	0	8
B32B	3	2	1	0	0	0	0	0	6
C08L	3	0	2	0	0	0	0	0	5
G09F	4	0	0	0	0	0	1	0	5
A23B	2	2	0	0	0	0	0	0	4
B65B	2	0	1	0	1	0	0	0	4
C09D	1	2	0	1	0	0	0	0	4
A45D	2	0	1	0	0	0	0	0	3
A61B	2	0	1	0	0	0	0	0	3
C07D	3	0	0	0	0	0	0	0	3
C12M	0	0	0	0	2	1	0	0	3
G01D	1	0	2	0	0	0	0	0	3
G06F	2	0	0	0	0	0	1	0	3
A23L	2	0	0	0	0	0	0	0	2
A61K	1	0	1	0	0	0	0	0	2
A61L	1	0	1	0	0	0	0	0	2
B41M	2	0	0	0	0	0	0	0	2
B42D	0	0	2	0	0	0	0	0	2
B67D	2	0	0	0	0	0	0	0	2
C12N	1	0	0	0	0	1	0	0	2
E04D	2	0	0	0	0	0	0	0	2
H01B	2	0	0	0	0	0	0	0	2
A21D	1	0	0	0	0	0	0	0	1
A22C	1	0	0	0	0	0	0	0	1
A24F	0	0	1	0	0	0	0	0	1
A47G	1	0	0	0	0	0	0	0	1
A61F	1	0	0	0	0	0	0	0	1
B05D	1	0	0	0	0	0	0	0	1
B31C	1	0	0	0	0	0	0	0	1
B41F	1	0	0	0	0	0	0	0	1
B65H	0	0	1	0	0	0	0	0	1
C01K	1	0	0	0	0	0	0	0	1
C09J	0	0	0	0	0	0	1	0	1
D04H	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G01L	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G01T	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G03B	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G03C	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G04F	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G06K	1	0	0	0	0	0	0	0	1
G08B	1	0	0	0	0	0	0	0	1
계	216	35	59	21	26	6	8	3	374

2.3.2.2 표시물질별 IPC 분포 현황

○ 표시물질별 IPC 대표 국제특허 분류를 표 14에 나타내었다.

표 14. 표시물질별 IPC 대표 국제특허 분류 현황

IPC	색상	라벨	RFID	계
B65D	70	8	5	83
G01K	68	10	4	82
G01N	66	11	2	79
A61J	9	0	1	10
C12Q	10	0	0	10
G06Q	4	6	0	10
B01D	6	3	0	9
C09K	8	0	0	8
B32B	6	0	0	6
C08L	3	1	1	5
G09F	3	1	1	5
A23B	4	0	0	4
B65B	4	0	0	4
C09D	4	0	0	4
A45D	3	0	0	3
A61B	3	0	0	3
C07D	3	0	0	3
C12M	3	0	0	3
G01D	3	0	0	3
G06F	1	1	1	3
A23L	2	0	0	2
A61K	2	0	0	2
A61L	1	0	1	2
B41M	2	0	0	2
B42D	1	1	0	2
B67D	0	2	0	2
C12N	1	1	0	2
E04D	2	0	0	2
H01B	0	0	2	2
A21D	1	0	0	1
A22C	1	0	0	1
A24F	1	0	0	1
A47G	1	0	0	1
A61F	1	0	0	1
B05D	1	0	0	1
B31C	0	0	1	1
B41F	0	1	0	1
B65H	1	0	0	1
C01K	1	0	0	1
C09J	1	0	0	1
D04H	0	0	1	1
G01L	1	0	0	1
G01T	1	0	0	1
G03B	1	0	0	1
G03C	1	0	0	1
G04F	1	0	0	1
G06K	1	0	0	1
G08B	0	0	1	1
총합계	307	46	21	374

- 전체 대상 특허 374건 중 표시물질별 출원 수는 색상 307건(82%), 라벨 46건(12%), RFID 21건(6%) 순으로 나타났으며 색상과 RFID는 B65D, 라벨은 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허의 표시 물질은 색상으로 표시하는 기술이 대부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있다.

2.3.2.3 적용분야별 IPC 분포 현황

- 적용분야별 IPC 대표 국제특허 분류를 표 15에 나타내었다.
- 전체 대상 특허 374건 중 적용분야별 출원 수는 식품 246건(66%), 포장 51건(14%), 의약품 47건(13%) 순으로 나타났으며 식품은 G01K, 포장은 B65D와 G01N, 의약품은 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허는 식품과 의약품에 적용하기 위해 개발된 것이 대부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있다.
- 적용 분야를 포장으로 구분한 것은 출원 내용에 특정 적용분야가 명시되지 않고 포장과 관련된 기술로만 언급되어 있어 포장으로 구분하였지만 이들 중 상당수가 식품이나 의약품 분야에 적용될 것으로 판단되어 적용분야별 IPC 분포에서는 식품과 의약품이 거의 대부분을 차지할 것으로 판단된다.
- A61J 분류 기술은 의료 용기에 대한 기술로서 특허 의약품 분야에 대한 특허들을 많이 포함하고 있는 것으로 나타났다.
- 상기 3가지 기술 분류별 국제특허분류 현황을 종합하여 분석하면 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 관련 기술에 해당하는 특허는 B65D, G01K, G01N 분류에 대부분이 분포하고 있는 것으로 나타났다.

- 즉, Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 관련 특허는 식품이나 의약품의 변질 여부를 온도 또는 습도를 모니터링 하여 색상으로 확인할 수 있도록 하는 특허가 대부분임을 알 수 있다.

표 15. 적용분야별 IPC 대표 국제특허 분류 현황

IPC	식품	의약품	포장	화장품	반도체	계
B65D	51	8	11	3	10	83
G01K	69	5	6	0	2	82
G01N	51	12	11	0	5	79
A61J	1	8	1	0	0	10
C12Q	10	0	0	0	0	10
G06Q	10	0	0	0	0	10
B01D	0	3	5	0	1	9
C09K	7	0	1	0	0	8
B32B	5	1	0	0	0	6
C08L	3	0	2	0	0	5
G09F	4	0	1	0	0	5
A23B	4	0	0	0	0	4
B65B	3	0	0	0	1	4
C09D	2	2	0	0	0	4
A45D	0	0	0	3	0	3
A61B	0	2	1	0	0	3
C07D	3	0	0	0	0	3
C12M	3	0	0	0	0	3
G01D	1	1	0	0	1	3
G06F	3	0	0	0	0	3
A23L	2	0	0	0	0	2
A61K	0	1	0	1	0	2
A61L	0	1	0	0	1	2
B41M	2	0	0	0	0	2
B42D	0	0	0	0	2	2
B67D	0	0	2	0	0	2
C12N	2	0	0	0	0	2
E04D	0	0	2	0	0	2
H01B	0	0	2	0	0	2
A21D	1	0	0	0	0	1
A22C	1	0	0	0	0	1
A24F	1	0	0	0	0	1
A47G	1	0	0	0	0	1
A61F	0	1	0	0	0	1
B05D	1	0	0	0	0	1
B31C	0	0	1	0	0	1
B41F	1	0	0	0	0	1
B65H	0	0	1	0	0	1
C01K	1	0	0	0	0	1
C09J	0	1	0	0	0	1
D04H	0	0	1	0	0	1
G01L	0	1	0	0	0	1
G01T	1	0	0	0	0	1
G03B	0	0	1	0	0	1
G03C	1	0	0	0	0	1
G04F	1	0	0	0	0	1
G06K	0	0	1	0	0	1
G08B	0	0	1	0	0	1
계	246	47	51	7	23	374

2.4 시장별 세부 기술 동향

각 나라별(시장별)로 어떠한 세부기술이 관심 있게 특허 출원되고 있는가를 파악하고자 해당 세부기술별로 특허 출원현황을 분석하였다.

2.4.1 지표물질별 시장별 특허 분포 현황

- 각 나라별(시장별)로 지표물질별 특허의 분포현황을 그림 7에 나타내었다.

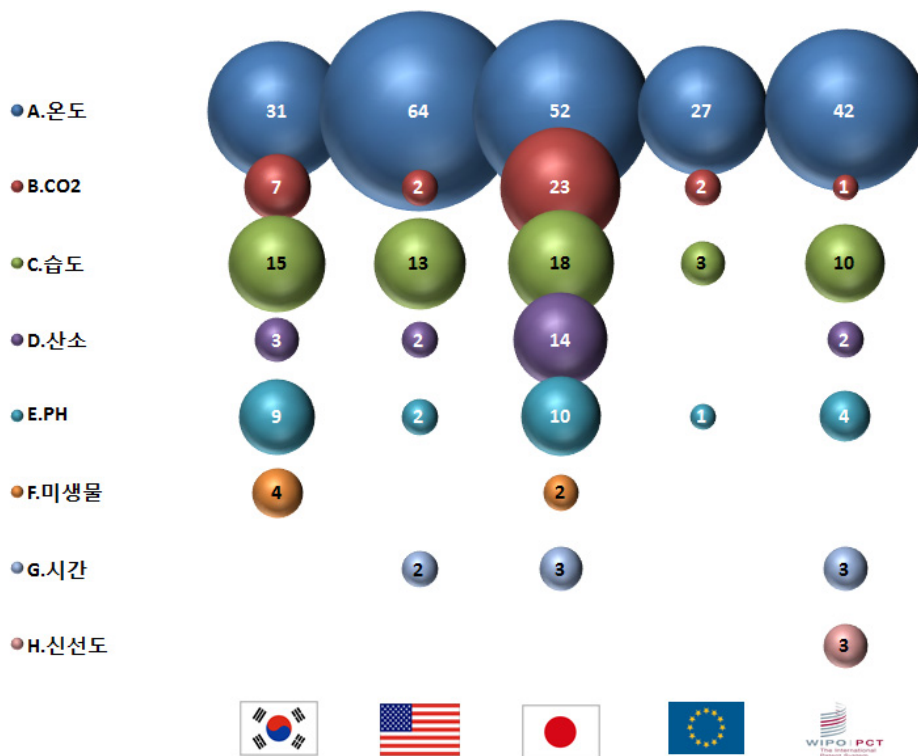


그림 7. 지표물질별 시장별 분포현황

- 모든 시장에서 Indicator의 지표물질 중에서 온도 관련 기술의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 미국이 가장 많은 64개의 특허를 출원하였다. 일본에서는 CO2, 습도, 산소, PH Indicator 기술, 한국에서는 미생물 Indicator 기술이 타 국가에 비해 상대적으로 가장 활발한 것으로 나타났다. 유럽은 기술 분야도

다양하지 못하고 출원 활동도 미미한 상태임을 알 수 있다.

- 한국은 8개의 지표물질 중에서 온도 Indicator 관련 기술의 특허가 가장 많이 출원되었고 습도, PH Indicator 기술 분야에서도 활발한 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다. 시간, 신선도 Indicator에 대한 출원 활동은 없는 것으로 나타났다.
- 미국은 8개의 지표물질 중에서 온도 Indicator 관련 기술의 특허가 가장 많이 출원되었고 CO₂, 산소, PH, 시간 Indicator에 대한 기술이 2건씩 출원되었다. 미생물과 신선도 Indicator 기술에 대한 출원 활동은 없는 것으로 나타났다.
- 일본은 8개의 지표물질 중에서 신선도 Indicator를 제외한 모든 종류의 특허들이 출원되어 Indicator 기술 분야에서 지표물질별로 가장 다양한 기술 개발을 하고 있음을 알 수 있었다. 가장 많이 출원된 특허는 온도 Indicator 관련 기술이었고 타 국가들에 비해서 CO₂ Indicator 기술이 월등하게 많이 출원되고 있어 이 분야에 대한 기술 개발이 활발하다는 것을 알 수 있었다.
- 유럽에서도 역시 온도 Indicator 관련 기술의 특허가 주를 이루었고 CO₂, 습도, PH Indicator 관련 기술의 특허가 소량 출원되고 있었으며 그 외의 분야에서는 출원 활동이 전무함을 알 수 있다.
- PCT 역시 4개 시장별 추이와 동일하게 온도와 습도 Indicator 관련 기술의 특허가 주를 이루었고 미생물 Indicator 관련 기술의 특허를 제외한 나머지 분야에서 고르게 출원 활동이 이루어지고 있는 것을 알 수 있었다. 이는 여러 국가에서 출원한 특허들이 각 나라별로 진입하기 위해 PCT 특허를 출원하였기 때문에 유사한 경향을 보이는 것으로 판단된다.

2.4.2 표시물질별 시장별 분포 현황

- 각 나라별(시장별)로 표시물질별 특허의 분포현황을 그림 8에 나타내었다.

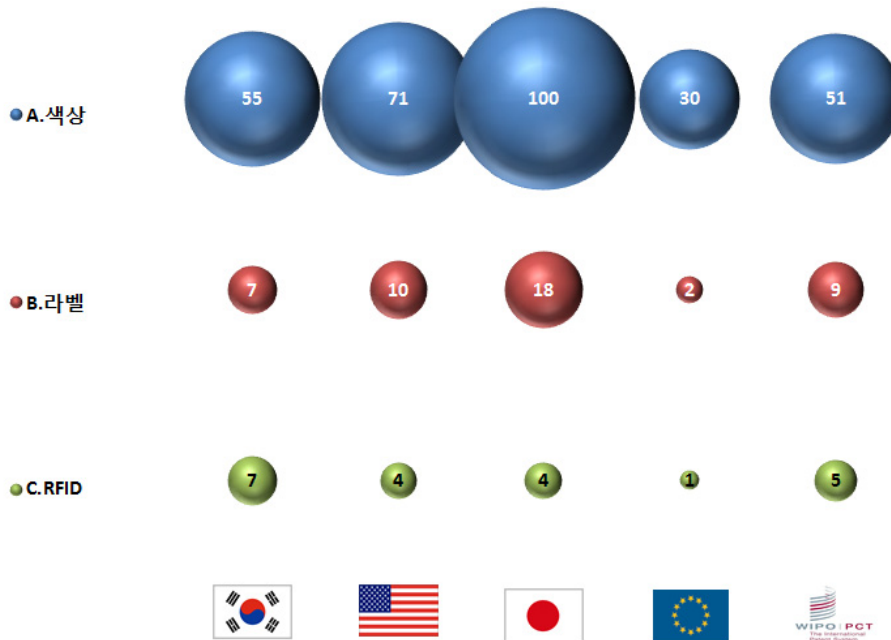


그림 8. 표시물질별 시장별 분포현황

- 모든 시장에서 Indicator의 표시물질 중에서 색상 관련 기술의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 일본이 가장 많은 100개의 특허를 출원하였고 미국, 한국, PCT, 유럽 순으로 나타났다. 라벨을 통한 표시 기술 역시 일본이 가장 활발한 출원 활동을 보이고 있으며 한국은 RFID 관련 표시 기술이 타 국가에 비해 상대적으로 활발한 것으로 나타났다.
- 타 분야 RFID 기술 관련 특허들은 다수 존재하나 포장 내용물의 품질을 표시하기 위한 RFID 기술에 대한 출원 활동은 상대적으로 부진한 것으로 나타났다.

2.4.3 적용분야별 시장별 분포 현황

- 각 나라별(시장별)로 표시물질별 특허의 분포현황을 그림 9에 나타내었다.

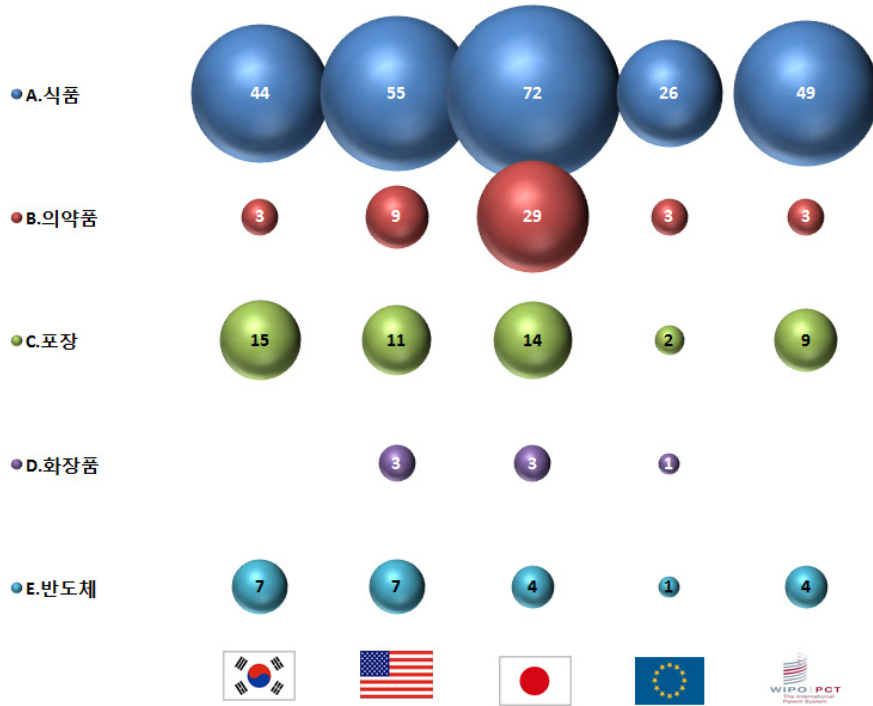


그림 9. 적용분야별 시장별 분포현황

- 모든 시장에서 식품 분야에 적용되는 Indicator 기술 관련 특허의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 일본이 가장 많은 72개의 특허를 출원하였고 그 다음으로는 미국, PCT, 한국의 순으로 출원활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 한국은 5개의 적용분야 중에서 식품에 적용되는 Indicator 관련 기술의 특허가 가장 많이 출원되었고 포장, 반도체, 의약품의 순으로 출원활동을 하고 있었으며 화장품에 적용되는 특허에 대한 출원활동은 없는 것으로 나타났다.

- 미국은 5개의 적용분야 중에서 식품에 적용되는 Indicator 관련 기술의 특허가 가장 많이 출원되었고 포장, 의약품, 반도체, 화장품의 순으로 5개 전 분야에서 출원활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 일본은 5개의 적용분야 중에서 식품과 의약품에 적용되는 Indicator 관련 기술의 특허가 타 시장에 비해 많이 출원되었고 포장, 반도체, 화장품의 순으로 5개 전 분야에서 출원활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 유럽에서는 식품을 제외한 나머지 분야에서는 출원 활동이 매우 저조한 것으로 나타났으며, PCT는 식품, 포장, 반도체, 의약품의 순으로 출원활동을 하고 있었으며 화장품 분야에서는 출원 활동이 없는 것으로 나타났다.

2.5 출원인별 특허 출원 동향

2.5.1 각 나라별 다출원인 Top 10

- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술에 대한 각 나라별 다출원인 상위 10개의 현황을 표 16에 나타내었다. 모든 국가에서 다출원 상위 10개에 포함된 기업은 스위스의 Intelligent Packaging 기술 관련 기업인 Freshpoint Holdings SA로 나타났다.
- 한국에서는 동국대학교 산학협력단이 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 분야에서 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났으며 기업으로는 (주)지피엔이라는 습도 Indicator Card 전문기업이 다출원 기업 2위를 기록하였다. 그 이외에도 한국식품개발연구원, 경남대학교 산학협력단, 진생원 등이 국내 출원인으로 랭크되었으며, 외국기업으로는 오츠카 제약 공장, ciba corporation, NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION, Freshpoint Holdings SA 등이 등록되어 있었다.

표 16. 각 나라별 다출원인 상위 10개 사 현황

No	KR	JP	US	EP	WO
1	동국대학교 산학협력단	TOPPAN PRINTING	Freshpoint Holdings SA	NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS	NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS
2	(주)지피엔이	TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	TEMPTIME CORPORATION	TRIGON INDUSTRIES LIMITED	Freshpoint Holdings SA
3	한국식품개발연구원	SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	Eastman Kodak Company	Freshpoint Holdings SA	Sun Chemical Corporation
4	OTSUKA PHARMA FACTORY	OTSUKA PHARMA FACTORY	NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS	Avantone Oy	VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
5	Ciba Corporation	KYODO PRINTING CO LTD	L'OREAL	BASF SE	Ciba Corporation
6	NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING	일본테트라팩 주식회사	OSCAR MAYER FOODS CORPORATION	Lifelines Technology, Inc.	TEMPTIME CORPORATION
7	동국대학교 산학협력단 경남대학교 산학협력단	Freshpoint Holdings SA	Humidial Corporation	British American Tobacco	BASF SE
8	이동희	L'OREAL	Ciba Corporation	OSCAR MAYER FOODS CORPORATION	British American Tobacco
9	Freshpoint Holdings SA	OTSUKA PHARMA FACTORY, SENJU PHARMA CO	Avantone Oy	MPRECHAS Lucas, TSOMOKOS Ioannis, POLIMEROS Alechandros	KALFON, RAMI ABRAHAM
10	주식회사 진생원	오에 화학공업 주식회사	BASF SE	Johns Manville International, Inc.	CAMBRIDGE CONSULTANTS LIMITED

- 일본에서는 TOPPAN PRINTING이 가장 많은 출원 활동을 한 것으로 나타났으며, OTSUKA PHARMA FACTORY와 TOPPAN PRINTING의 공동출원, SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, OTSUKA PHARMA FACTORY, KYODO PRINTING CO LTD 순으로 나타났다. Freshpoint Holdings SA와 L'OREAL을 제외하고는 다출원 기업이 모두 일본 기업으로 나타났다.
- 미국에서는 Freshpoint Holdings SA가 가장 많은 출원 활동을 한 것으로 나타났으며, 시간 온도 지시 장치 개발 업체인 TEMPTIME CORPORATION이 2위를 기록하고 있었다. NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS, L'OREAL, OSCAR MAYER FOODS CORPORATION 등 유럽과 PCT에서 다출원인에 랭크된 기업들이 미국에서도 활발한 출원 활

등을 하고 있는 것을 알 수 있다.

- 유럽과 PCT에서는 NORRBY Henry, NYGÅRDH Mats 2명의 개인 출원인이 가장 많은 출원 활동을 하였으며, Freshpoint Holdings SA도 각각 3위와 2위를 기록하고 있었다.

2.5.2 지표물질별 다출원인 분포 현황

- 분석 대상 특허의 기술분류인 지표물질별 다출원인 현황을 표 17에 나타내었다.

표 17. 지표물질별 다출원인 분포 현황

출원인	온도	CO2	습도	산소	PH	미생물	시간	신선도	합계
TOPPAN PRINTING	1	2	2	8	1	0	1	0	15
동국대학교 산학협력단	8	1	0	2	1	3	0	0	15
Freshpoint Holdings SA	14	0	0	0	0	0	0	0	14
TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	0	12	0	0	0	0	0	0	12
NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS	11	0	0	0	0	0	0	0	11
(주)지피엔이	0	0	9	0	1	0	0	0	10
OTSUKA PHARMA FACTORY INC	0	4	0	1	4	0	1	0	10
SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	10	0	0	0	0	0	0	0	10
BASF SE	8	0	0	0	0	0	0	0	8
Ciba Corporation	8	0	0	0	0	0	0	0	8
기타	156	16	48	10	19	3	6	3	261
총합계	216	35	59	21	26	6	8	3	374

- 8개의 지표물질 중에서 대다수의 다출원인이 온도 관련 Indicator 기술에 대한 특허를 가장 많이 출원하고 있었으나, 특정 출원인은 하나의 기술에만 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타났다.
- CO2 관련 Indicator 기술에 대해서는 TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY 공동출원인이 가장 활발한 출원 활동을 하고 있었으며 OTSUKA PHARMA FACTORY가 그 뒤를 따르고 있었다.
- 습도 관련 Indicator 기술에 대해서는 한국의 (주)지피엔이가 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타났다.

- 산소 관련 Indicator 기술은 TOPPAN PRINTING이 출원 활동을 집중하고 있었으며 PH Indicator는 OTSUKA PHARMA FACTORY, 미생물 Indicator는 동국대학교 산학협력단이 출원 활동을 가장 활발히 하는 것으로 나타났다.
- 시간 관련 Indicator 기술은 TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY가 각각 한건씩 출원하고 있으며, 신선도 Indicator 기술은 다출원인 중에서는 출원 활동을 하고 있지 않는 것으로 나타났다.

2.5.3 표시물질별 다출원인 분포 현황

- 분석 대상 특허의 기술분류인 표시물질별 다출원인 현황을 표 18에 나타내었다.

표 18. 표시물질별 다출원인 분포 현황

출원인	색상	라벨	RFID	총합계
TOPPAN PRINTING	14	1	0	15
동국대학교 산학협력단	12	2	1	15
Freshpoint Holdings SA	14	0	0	14
TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	12	0	0	12
NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS	10	1	0	11
(주)지피앤이	9	1	0	10
OTSUKA PHARMA FACTORY	10	0	0	10
SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	0	10	0	10
BASF SE	8	0	0	8
Ciba Corporation	8	0	0	8
기타	210	31	20	261
총합계	307	46	21	374

- 3개의 표시물질 중에서 대다수의 다출원인이 색상 관련 Indicator 기술에 대한 특허를 가장 많이 출원하고 있었으며 TOPPAN PRINTING과 Freshpoint Holdings SA가 가장 활발한 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.

- 라벨 관련 Indicator 기술에 대해서는 SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO가 가장 활발한 출원 활동을 하고 있었으며 동국대학교 산학협력단, TOPPAN PRINTING, (주)지피엔이, NORRBY HENRY와 NYGAARDH MATS가 소량 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 다출원인 중에서 RFID 관련 Indicator 기술에 대해서는 동국대학교 산학협력단에서 1건의 특허만 출원하고 있었다.

2.5.4 적용분야별 다출원인 분포 현황

- 분석 대상 특허의 기술분류인 적용분야별 다출원인 현황을 표 19에 나타내었다.

표 19. 적용분야별 다출원인 분포 현황

출원인	식품	의약품	포장	화장품	반도체	총합계
TOPPAN PRINTING	12	2	1	0	0	15
동국대학교 산학협력단	15	0	0	0	0	15
Freshpoint Holdings SA	13	1	0	0	0	14
TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	0	12	0	0	0	12
NORRBY HENRY, NYGAARDH, MATS	11	0	0	0	0	11
(주)지피엔이	2	0	4	0	4	10
OTSUKA PHARMA FACTORY	0	10	0	0	0	10
SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	10	0	0	0	0	10
BASF SE	8	0	0	0	0	8
Ciba Corporation	8	0	0	0	0	8
기타	167	22	46	7	19	261
총합계	246	47	51	7	23	374

- 5개의 적용분야 중에서 대다수의 다출원인이 식품 관련 Indicator 기술에 대한 특허를 가장 많이 출원하고 있었으며 식품 분야에서는 동국대학교 산학협력단, Freshpoint Holdings SA, TOPPAN PRINTING의 순으로 출원 활동을 활발히 하는 것으로 나타났다.

- TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY의 공동출원인은 타 분야의 출원 활동 없이 의약품 분야에만 출원 활동을 집중하고 있었으며, OTSUKA PHARMA FACTORY 역시 타 분야 출원 활동 없이 의약품 분야에만 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 포장 관련 Indicator 기술은 (주)지피엔이가 가장 많은 출원 활동을 하고 있었으며, TOPPAN PRINTING에서도 1건의 특허를 출원하고 있었다.
- 반도체 관련 Indicator 기술은 다출원인 중에서 (주)지피엔이만 출원 활동을 하고 있었으며, 화장품 분야에서는 다출원인중에서 출원 활동을 하는 기업은 없는 것으로 나타났다.

2.5.5 다출원 기업의 특허활동지수

특허활동지수(AI : Activity Index)는 앞의 표 5에서 설명한 바와 같이 상대적 특허활동을 의미하는 지표로서 그 값이 1보다 클 경우 상대적으로 특허활동이 활발함을 알 수 있다.

2.5.5.1 다출원인별 지표물질에 대한 특허활동 지수

- 다출원인별 지표물질에 대한 특허활동지수를 표 20에 나타내었다.
- TOPPAN PRINTING은 산소 Indicator, CO2 Indicator와 시간 Indicator 기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- 동국대학교 산학협력단은 미생물 Indicator와 산소 Indicator 기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- Freshpoint Holdings SA는 온도 Indicator 기술에만 특허활동을 집

중하고 있는 것으로 분석되었다.

표 20. 다출원인별 지표물질에 대한 특허활동 지수

출원인	온도	CO2	습도	산소	PH	미생물	시간	신선도
TOPPAN PRINTING CO LTD	0.12	1.42	0.85	9.50	0.96	0.00	3.12	0.00
동국대학교 산학협력단	0.92	0.71	0.00	2.37	0.96	12.47	0.00	0.00
Freshpoint Holdings SA	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	0.00	10.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NORRBY HENRY, NYGAARDH,MATS	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(주)지피엔이	0.00	0.00	5.71	0.00	1.44	0.00	0.00	0.00
OTSUKA PHARMA FACTORY INC	0.00	4.27	0.00	1.78	5.75	0.00	4.68	0.00
SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BASF SE	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ciba Corporation	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

- TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY 공동출원인은 CO2 Indicator 기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- NORRBY Henry와 NYGÅRDH Mats는 온도 Indicator 기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- (주)지피엔이는 습도 Indicator와 PH Indicator 기술에 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- OTSUKA PHARMA FACTORY는 PH Indicator, 시간 Indicator, CO2 Indicator, 산소 Indicator 기술에 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, BASF, Ciba corporation은 온도 Indicator 기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.

2.5.5.2 다출원인별 표시물질에 대한 특허활동 지수

- 다출원인별 표시물질에 대한 특허활동지수를 표 21에 나타내었다.

표 21. 다출원인별 표시물질에 대한 특허활동 지수

출원인	색상	라벨	RFID
TOPPAN PRINTING CO LTD	1.14	0.54	0.00
동국대학교 산학협력단	0.97	1.08	1.19
Freshpoint Holdings SA	1.22	0.00	0.00
TOPPANPRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	1.22	0.00	0.00
NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS	1.11	0.74	0.00
(주)지피엔이	1.10	0.81	0.00
OTSUKA PHARMA FACTORY INC	1.22	0.00	0.00
SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	0.00	8.13	0.00
BASF SE	1.22	0.00	0.00
Ciba Corporation	1.22	0.00	0.00

- TOPPAN PRINTING, NORRBY Henry와 NYGÅRDH Mats, (주)지피엔이는 색상을 통한 표시기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- 동국대학교 산학협력단은 RFID를 통한 표시기술과 라벨을 통한 표시기술에 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- Freshpoint Holdings SA, TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY 공동출원인, OTSUKA PHARMA FACTORY, BASF, Ciba corporation은 색상을 통한 표시기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO는 라벨을 통한 표시기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.

2.5.5.3 다출원인별 적용분야에 대한 특허활동 지수

- 다출원인별 적용분야에 대한 특허활동지수를 표 22에 나타내었다.

표 22. 다출원인별 표시물질에 대한 특허활동 지수

출원인	식품	의약품	포장	화장품	반도체
TOPPAN PRINTING CO LTD	1.22	1.06	0.49	0.00	0.00
동국대학교 산학협력단	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00
Freshpoint Holdings SA	1.41	0.57	0.00	0.00	0.00
TOPPANPRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY	0.00	7.96	0.00	0.00	0.00
NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00
(주)지피엔이	0.30	0.00	2.93	0.00	6.50
OTSUKA PHARMA FACTORY INC	0.00	7.96	0.00	0.00	0.00
SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00
BASF SE	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00
Ciba Corporation	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00

- TOPPAN PRINTING 식품, 의약품 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- 동국대학교 산학협력단, NORRBY Henry와 NYGÅRDH Mats, SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, BASF, Ciba corporation는 식품 분야에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- Freshpoint Holdings SA는 식품 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY의 공동출원인, OTSUKA PHARMA FACTORY는 의약품 분야에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- (주)지피엔이는 반도체와 포장 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.

2.6 주요기업의 특허 출원 동향

다출원 기업을 대상으로 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 특허의 핵심기술이라 할 수 있는 주요 지표물질별 특허현황을 표 23~27에 나타내었다.

표 23. TOPPAN PRINTING CO LTD의 Indicator 관련 주요 특허현황

발행번호	출원년도	발명의 명칭	패밀리 수
JP004853169B2	2006	포장체	2
JP2008000296971A	2007	산소 인디케이터 포장재료 및 포장체	1
JP2009000286416A	2008	포장체	1
JP2010000023899A	2008	산소 인디케이터(indicator) 첨부 포장체	2
JP2007000168817A	2005	PACKAGING BODY	1
JP2010000023898A	2008	산소 인디케이터(indicator) 첨부 포장체	2
JP2004000168387A	2002	인디케이터(indicator) 개재 및 개재 가고정 셀	1
JP2008000001783A	2006	RESIN COMPOSITION HAVING MOISTURE INDICATOR FUNCTION AND PACKAGE	2
JP004239481B2	2002	습도 혹은 온도 응답성을 가지는 수지 조성물과 그것을 이용한 인디케이터 및 포장 용기	2
JP2006000056963A	2004	산소 검지용 잉크 조성물, 산소 인디케이터 및 산소 인디케이터를 구비한 포장체	1
JP1996000082558A	1994	인디케이터 및 인디케이터 포장 용기	1
JP2007000198828A	2006	MOISTURE INDICATOR AND PACKAGE	1
JP2006000090773A	2004	OXYGEN INDICATOR, AND PACKAGE ARRANGED WITH OXYGEN INDICATOR	1
JP2007000187644A	2006	INK COMPOSITION FOR OXYGEN INDICATOR, OXYGEN INDICATOR USING IT AND PACKAGING MATERIAL CONTAINING OXYGEN INDICATOR	2
JP004816907B2	2006	산소 인디케이터용 잉크 조성물 및 그것을 사용한 산소 인디케이터 및 산소 인디케이터를 함유하는 포장재료	2

- TOPPAN PRINTING의 특허는 특히 산소 Indicator 기술 분야에 많은 출원 활동을 하고 있으며 습도나 온도 Indicator에 일부 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다. 패밀리 규모가 1~2 정도로 작은 것으로 볼 때 기술의 시장과급력은 낮은 것으로 판단된다.

표 24. 동국대학교 산학협력단의 Indicator 관련 주요 특허현황

발행번호	출원년도	발명의 명칭	패밀리 수
KR10001495555B1	2012	미생물형 시간-온도 이력 지시계의 반응속도 제어를 위한 미세고정화된 미생물 비드를 포함하는 미생물형 시간-온도 이력지시계 및 이의 제조 방법	1
KR10001444809B1	2012	미생물 형 T T I 적합 지시약의 선별방법	1
KR10001305143B1	2011	음식물 상태 표시 장치 및 방법	1
KR10001224598B1	2011	미생물형 T T I 용 인쇄 페이스트 및 이의 제조방법	0
KR10001247642B1	2011	시간-온도 지시계, 시간-온도 지시계의 제조방법, 시간-온도 지시계를 이용한 품질보증 시스템 및 품질보증 시스템을 이용한 품질보증 방법	4
KR10001406933B1	2012	라카아제를 이용한 새로운 효소형 시간-온도 이력지시계	3
KR102013000025847A	2012	온도 의존성이 조절된 맞춤형 T T I 및 이의 제조 방법	0
KR10001361763B1	2012	활성화 조절형 산소 지시계	1
KR10001451330B1	2012	겔 형성 천연 고분자를 이용한 내수성 산소 지시계 및 이의 제조방법	1
KR102014000027032A	2013	잔탄옥시다제와 니트로블루 테트라졸리움 지시약의 혼합액의 색 변화를 통한 수산물의 선도 확인방법	0
KR10001347282B1	2011	키토산을 이용한 이산화탄소 지시계 및 이를 포함하는 식품 포장재	2
US2013000209615A1	2011	SYSTEM FOR PROVIDING FOOD EXPIRATION DATE INFORMATION USING TTI AND METHOD FOR PROVIDING FOOD EXPIRATION DATE INFORMATION USING THE SAME	3
KR10001494502B1	2012	세균 검출용 식품 포장 키트	1
WO2011000162477A1	2011	SYSTEM FOR PROVIDING FOOD EXPIRATION DATE INFORMATION USING TTI AND METHOD FOR PROVIDING FOOD EXPIRATION DATE INFORMATION USING THE SAME	3
KR10001205785B1	2011	T T I 를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법	3

- 동국대학교 산학협력단은 국내에서 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 출원인으로서 TTI와 미생물 Indicator 기술에 집중하고 있으며 CO₂, 산소 Indicator에 대해서도 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.

표 25. Freshpoint Holdings SA의 Indicator 관련 주요 특허현황

발행번호	출원년도	발명의 명칭	패밀리 수
US201000034961A1	2007	PHOTOSTABILIZED TIME TEMPERATURE INDICATOR	6
JP2010000515793A	2007	광안정화 시간 온도 인디케이터(indicator)	7
WO2008000083925A1	2007	PHOTOSTABILIZED TIME TEMPERATURE INDICATOR	6
EP002102307B1	2007	PHOTOSTABILIZED TIME TEMPERATURE INDICATOR	6
KR102009000122925A	2007	광안정화된 시간 온도 지시계	6
US008968662B2	2009	Time temperature indicator	3
US008267576B2	2005	Time-temperature indicating device	7
WO2006000048412A1	2005	TIME-TEMPERATURE INDICATING DEVICE	7
WO2008000083926A1	2007	TIME TEMPERATURE INDICATOR	10
EP002102615B1	2007	TIME TEMPERATURE INDICATOR	10
WO2009000156285A1	2009	TIME TEMPERATURE INDICATOR	3
JP005351044B2	2007	시간-온도 인디케이터(indicator)	11
WO2005000050192A1	2004	METHOD AND SYSTEM FOR DETERMINING THE CONDITION OF A TIME-TEMPERATURE INDICATOR	3
US008277749B2	2005	Time-temperature indicator based on valence isomerizations	14

- Freshpoint Holdings SA의 특허는 표 25에서 볼 수 있듯이 거의 다 TTI 기술에 집중하고 있음을 알 수 있으며 패밀리 규모가 평균적으로 7이 넘으므로 시장 확보력도 갖추고 있음을 알 수 있다.
- 2007년에 출원한 Time-Temperature Indicator는 패밀리 수가 10 이상으로 시간 온도 지시계 관련 특허 출원을 위해서는 반드시 이 특허에 대한 선행조사가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

표 26. OTSUKA PHARMA Factory INC의 Indicator 관련 주요 특허현황

발행번호	출원년도	발명의 명칭	패밀리 수
JP1997WC0048365A1	1997	중탄산염 함유 약액 용기 포장체 및 pH 인디케이터	20
KR10000304846B1	1997	중탄산염 함유 약액 용기 포장체 및 피에이치 인디케이터	20
KR10000381326B1	1998	안관류·세정액 백 포장체	17
JP2000000288066A	1999	안관류·세정액 가방 포장체	1
JP2000000308669A	1999	중탄산염 함유 약액 용기 포장체	1
JP003116118B2	1998	안관류·세정액 가방 포장체	2
JP004619058B2	2004	포장재료, 포장체, 및 포장재료용 차광성 가스 인디케이터 (indicator) 필름	2
JP2005000029263A	2004	탄산 가스 인디케이터, 이것을 이용한 포장체, 및 그 사용 방법	1
JP2010000269851A	2010	포장재료 및 포장체	2
JP004018930B2	2002	산소 인디케이터 기능부 포장체	2
KR10000743536B1	2000	탄산가스 검지용 잉크조성물, 및 이것을 사용한 탄산가스 인디케이터, 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	1
JP2002000309191A	2001	시간경과 인디케이터(indicator) 테이프	2

- OTSUKA PHARMA FACTORY INC 특허는 CO2 Indicator 기술과 PH Indicator 기술에 집중하고 있음을 알 수 있으며, 시간 Indicator나 산소 Indicator에 대해서도 일부 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 특허 패밀리 규모가 큰 “중탄산염 함유 약액 용기 포장체 및 PH Indicator”와 “안관류 세정액 백 포장체”는 기술 파급력이 클 것으로 예상되며, 특히 PH Indicator에 대한 특허 출원을 위해서는 반드시 선행조사가 이루어져야 할 특허로 판단된다.

표 27. TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY의 Indicator 관련 주요 특허현황

발행번호	출원년도	발명의 명칭	패밀리 수
JP2003000093474A	2002	탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체에 수용된 중탄산염 함유 약액	1
JP2008000195445A	2007	탄산가스 인디케이터 포장체	1
JP004240888B2	2000	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	17
JP004028760B2	2002	탄산가스 검지용 잉크 조성물, 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터, 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체 및 이것을 이용한 권롤의 검지 방법	2
JP2005000054048A	2003	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	1
JP005568292B2	2009	탄산가스 인디케이터 및 이것을 이용한 포장체	2
JP005469824B2	2008	탄산가스 인디케이터 및 포장체	2
JP2009000085633A	2007	탄산가스 인디케이터 및 이것을 이용한 포장체	1
JP004594356B2	2007	탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	2
JP2009000122048A	2007	탄산가스 인디케이터 및 포장체	1
JP2009000079936A	2007	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	1
JP004843530B2	2007	소수층을 배치한 탄산가스 인디케이터 및 이것을 갖춘 포장체	2

- TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMA FACTORY가 공동출원한 특허는 CO2 Indicator 기술에만 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타났다. TOPPAN PRINTING사는 단독으로 출원할 경우에는 산소 Indicator에 대한 특허에 집중하고 OTSUKA PHARMA FACTORY사와 공동으로 출원하는 특허는 CO2 Indicator에 집중하는 등의 특징을 나타내고 있었다.
- 특허등록도 많이 된 상태로서 특히 패밀리 규모가 크고 출원연도가 2000년인 JP004240888B2 특허는 CO2 Indicator 기술개발에 있어서는 선행적으로 특허 분석이 필요할 것으로 판단된다.

2.7 Indicator 인쇄 관련 주요 특허현황

- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator를 형성하기 위한 방법 중에서 잉크를 이용하여 인쇄하는 방식의 특허들이 다수 존재하며 이를 표 28에 나타내었다.

표 28. Indicator 인쇄 관련 주요 특허 현황

발행번호	발명의명칭	출원인/특허권자	패밀리 수
JP2001WC0044385A1	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	16
KR102002000060260A	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 사용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	1
JP004240888B2	탄산 가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터, 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	17
JP2005000054048A	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	1
KR10000743536B1	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 사용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	1
KR10001530273B1	습도 표시 기능을 갖는 제습제 및 그 제조방법	(주)지피엔이	1
KR102007000064596A	아조 커플링 반응에 기초하는 시간-온도 인디케이터를 기재에 인쇄하는 방법	CIBA Specialty Chemicals Holding Inc	9
KR102015000019278A	습도 표시 기능을 갖는 제습제 및 그 제조방법	(주)지피엔이	1
JP2007000525664A	시간 온도 인디케이터(TTI) 시스템	SUN Chemical Corporation	3
JP2008000516190A	효소에 근거하는 시간-온도 인디케이터	CIBA Specialty Chemicals Holding Inc	12
JP2010000515793A	광안정화 시간 온도 인디케이터(indicator)	Freshpoint Holdings SA	7
JP2006000056963A	산소 검지용 잉크 조성물, 산소 인디케이터, 및 산소 인디케이터를 구비한 포장체	TOPPAN PRINTING	1
JP2009000079936A	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	1
JP004843530B2	소수층을 배치한 탄산가스 인디케이터 및 이것을 갖춘 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	2
JP2008000224391A	소수층을 배치한 탄산가스 인디케이터 및 이것을 갖춘 포장체	TOPPAN PRINTING , OTSUKA PHARMA FACTORY	2
JP004878930B2	가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물	MATSUI SHIKISO CHEM CO	2

- 표 28에 나타난 리스트 중에서 TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY가 공동출원한 “탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 사용한 탄산가스 인디케이터 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체”는 우리나라를 포함하여 10개국 이상에서 출원된 상태이며 따라서 탄산가스 Indicator 연구 개발 시에는 선행특허의 분석을 면밀히 수행할 필요가 있는 것으로 판단된다.
- 국내 기업의 특허 중 (주)지피엔이는 습도 Indicator 구현을 위해 성분의 조합을 통한 잉크 제조에 대한 기술을 구비하고 있으므로 참고해야할 필요가 있는 것으로 판단된다.
- TOPPAN PRINTING사는 산소 검지 Indicator 기술을 위한 잉크 조성물에 대한 특허를 구비하고 있으므로 산소 Indicator 연구개발 시 선행 특허분석을 통해 회피 및 개량기술을 개발 할 필요가 있는 것으로 판단된다.
- CIBA Specialty Chemicals Holding Inc는 TTI를 기재에 인쇄하는 방법에 대한 특허를 국내 및 9개국에 출원한 상태로 이 특허에 대한 분석도 필요한 것으로 판단된다.
- SUN Chemical Coporation과 MATSUI SHIKISO CHEM CO도 온도에 반응하는 잉크 조성물에 대한 특허를 구비하고 있는 상태이므로 인쇄를 통한 온도 Indicator에 대한 기술개발 시 특허에 대한 분석이 필요한 것으로 판단된다.

2.8 특허 기술의 품질 분석

- 출원인별 시장확보력은 각 특허의 평균 해외 진출을 나타내는 척도(평균 PFS : 특허 1개당 평균 패밀리 국가 수)로 사용되며 이 값이 높을수록 해외시장으로 진출하고자 하는 경향이 강하다고 볼 수 있다.
- 출원인별 기술영향력은 특허가 기술적으로 영향을 미치는 정도(평균 CPP : 특허당 타 특허로부터의 평균 피인용도)로서 이 값이 높을수록 기술적인 면에서 중요하다고 볼 수 있다.

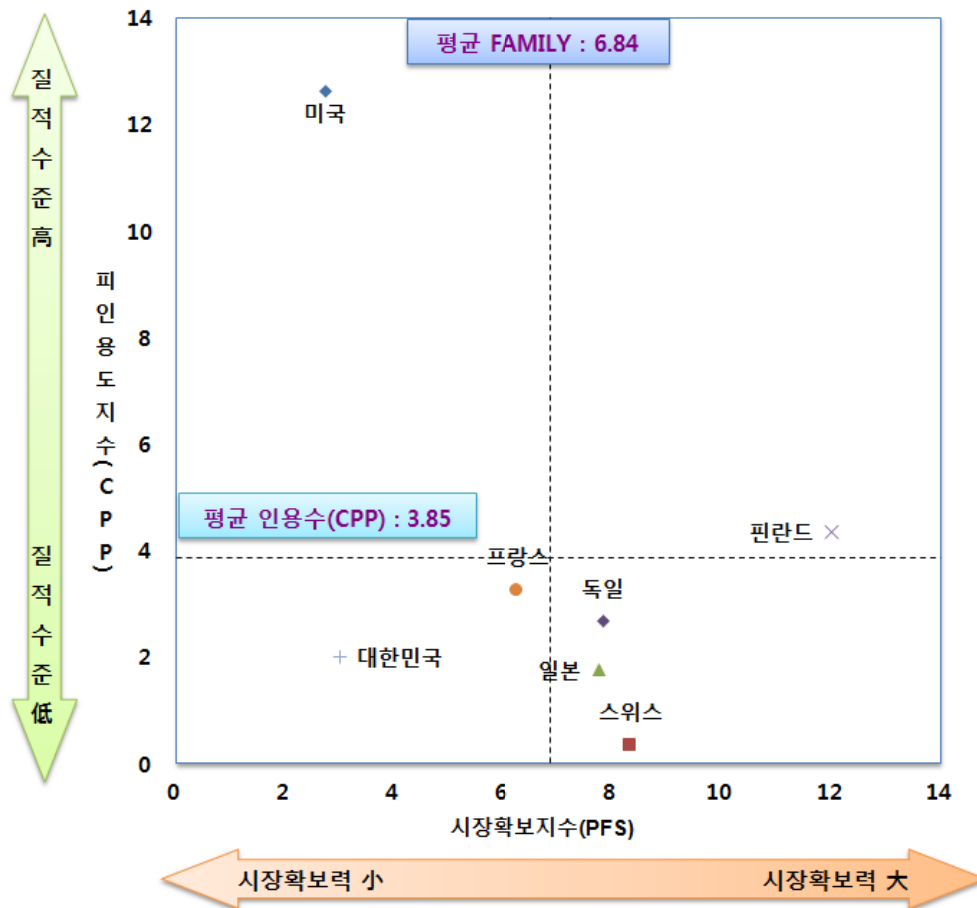


그림 10. 주요출원인의 PFS-CPP 지수 분석

- 피인용도지수(CPP)에 대한 전체 평균 3.85를 상회하는 국가(질적 수준이 높은 국가)로는 미국과 핀란드가 있으며 프랑스, 독일, 일본

대한민국, 스위스는 평균이하를 나타내 질적 수준이 다소 낮은 것으로 볼 수 있다.

- 시장확보지수(PFS)에 대한 전체 평균 6.84를 상회하는 국가(시장 확보력이 높은 국가)는 핀란드, 독일, 일본, 스위스가 있으나 이 네 국가의 출원량은 미비하여 몇 개의 특허로 인한 수준이 높게 평가된 것이므로 국가의 시장 확보 의미보다 특허 자체의 시장 확보력이 높은 것으로 판단된다.
- 미국특허가 특허건수 대비 가장 질적으로 우수하나 시장 확보력에서는 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술의 평균에는 미치지 못하는 것으로 나타났다.
- 기술력 지수(TS)를 알아보기 위해서 각 구간별로 특허수를 살펴본 결과 각 구간별로 특허수가 모두 다 존재하는 국가는 미국밖에 없으며 미국을 제외한 기타 국가의 합계 특허수가 5건이 채 되지 않으므로 개별 특허의 명세서 분석을 통한 파악이 유의미하여 기술력 지수의 분석은 의미가 없을 것으로 판단된다.
- 이는 특허 기술의 Quality를 평가하기 위한 특허 지표들은 미국 특허의 서지사항에 포함되어 있는 Reference 정보를 토대로 분석이 진행되기 때문에 미국에 출원된 특허를 대상으로 분석하여 초래된 결과이다.
- 과학적 연계성(Science Linkage) 분석의 경우에도, 인용 비특허 문헌의 개수가 적어 통계적인 데이터로의 분석의 무의미하여, 분석에서 제외하였다.

3. 결 론

3.1 분석 결과 종합

- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 관련 국내외 주요 국가의 특허를 지표물질, 표시물질, 적용분야로 구분하여 조사한 결과 한국 69건, 미국 85건, 일본 122건, 유럽 33건, PCT 65건 등 총 374건의 대상특허를 선별하였다.
- 검색된 374건의 특허는 다시 지표물질별로 8개, 표시물질별로 3개, 적용분야별로 5개로 구분하여 분류하였으며 이를 통해 하나의 특허에서 지표물질, 표시물질, 적용분야를 다 파악할 수 있도록 하였다.
- Indicator 기술에 대한 연도별 출원현황은 1970년대 후반부터 소량의 출원 활동이 있었고 2000년대 초반부터 서서히 증가하여 중후반에 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- Indicator 기술에 대한 국가별 출원현황은 전체 출원량의 33%가 일본에서 출원되어 일본이 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났고 미국이 23%, 한국, PCT, 유럽이 18%, 17%, 9%의 순으로 나타났다.
- 특허건수와 출원인수의 변화의 상관관계를 통해 기술의 위치를 살펴보는 포트폴리오 기본 모델에서는 한국은 성숙기에 접어든 상태이며 미국과, 일본, 유럽, PCT는 퇴조기에 접어든 상태로 나타났다. 하지만 2014년 이후의 특허는 공개대상에서 제외되어 기술발전 단계에 대한 평가는 지속적인 모니터링이 필요한 상황이다.
- 한국에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 49개(71%), 외국인에 의한 출원은 20개(29%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 일본, 미국, 스위스 순으로 나타났고 캐나다, 독일, 스페인, 핀란드, 노르

웨이 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.

- 일본에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 90개(74%), 외국인에 의한 출원은 32개(26%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 미국, 독일, 스위스 순으로 나타났고 핀란드, 프랑스, 캐나다, 한국, 영국, 스페인 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 미국에서의 출원량은 내국인에 의한 출원이 48개(56%), 외국인에 의한 출원은 37개(44%)를 차지하고 있으며, 외국인의 국적은 미국, 독일, 스위스 순으로 나타났고 외국인의 국적은 독일, 스위스, 일본, 프랑스, 스페인 순으로 나타났으며, 핀란드와 대한민국, 중국, 대만 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- 유럽에서의 출원량은 유럽인에 의한 출원이 20개(61%), 비유럽인에 의한 출원은 13개(39%)를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 다출원 순으로 구분하면 미국이 가장 많은 출원 활동을 하고 있으며 핀란드, 독일, 스페인, 오스트리아가 그 다음 순으로 나타났으며, 스위스, 프랑스, 영국, 일본 국적의 출원인이 소량의 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- Indicator 기술과 관련된 특허문헌의 대표 국제특허 분류를 분석한 결과 B65D에 해당하는 특허가 가장 많은 것으로 나타났다. 이 분류는 “물품 또는 재료의 보관 또는 수송용의 용기”에 대한 기술로서 포장과 관련된 내용임을 알 수 있다. 그 다음으로는 G01K 분류로 “온도의 측정; 열량의 측정; 달리 속하지 않는 감온소자”에 대한 것으로 Indicator의 온도 감지기능과 관련이 있는 내용이며, G01N 분류는 “재료의 화학적 또는 물리적 성질의 검출에 의한 재료의 조사 또는 분석”에 대한 것으로 포장 재료에 대한 분석 기술과 관련이 있는 것으로 나타났다.

- 전체 대상 특허 374건 중 지표물질별 출원 수는 온도 216건(58%), 습도 59건(16%), CO2 35건(9%), PH 26건(7%) 순으로 나타났으며 온도는 G01K, 습도와 CO2 및 PH는 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허의 지표물질은 온습도가 대부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있다.
- 전체 대상 특허 374건 중 표시물질별 출원 수는 색상 307건(82%), 라벨 46건(12%), RFID 21건(6%) 순으로 나타났으며 색상과 RFID는 B65D, 라벨은 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허의 표시물질은 색상으로 표시하는 기술이 대부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있다.
- 전체 대상 특허 374건 중 적용분야별 출원 수는 식품 246건(66%), 포장 51건(14%), 의약품 47건(13%) 순으로 나타났으며 식품은 G01K, 포장은 B65D와 G01N, 의약품은 G01N 분류에서 가장 많은 출원이 이루어지고 있는 것으로 나타났다. 즉, 현재까지 출원된 Indicator 관련 특허는 식품과 의약품에 적용하기 위해 개발된 것이 대부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있다.
- 모든 시장에서 Indicator의 지표물질 중에서 온도 관련 기술의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 미국이 가장 많은 64개의 특허를 출원하였다. 일본에서는 CO2, 습도, 산소, PH Indicator 기술, 한국에서는 미생물 Indicator 기술이 타 국가에 비해 상대적으로 가장 활발한 것으로 나타났다. 유럽은 기술 분야도 다양하지 못하고 출원 활동도 미미한 상태임을 알 수 있다.
- 모든 시장에서 Indicator의 표시물질 중에서 색상 관련 기술의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 일본이 가장 많은 100개의 특허를 출원하였고 미국, 한국, PCT, 유럽 순으로 나타

났다. 라벨을 통한 표시 기술 역시 일본이 가장 활발한 출원 활동을 보이고 있으며 한국은 RFID 관련 표시 기술이 타 국가에 비해 상대적으로 활발한 것으로 나타났다.

- 모든 시장에서 식품 분야에 적용되는 Indicator 기술 관련 특허의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 나타났으며 그 중에서 일본이 가장 많은 72개의 특허를 출원하였고 그 다음으로는 미국, PCT, 한국의 순으로 출원활동을 하고 있는 것으로 나타났다.
- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술에 대한 각 나라별 다출원인 상위 10개의 현황을 조사한 결과 모든 국가에서 다출원 상위 10개에 포함된 기업은 스위스의 Intelligent Packaging 기술 관련 기업인 Freshpoint Holdings SA로 나타났다.
- 한국에서는 동국대학교 산학협력단이 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 분야에서 가장 많은 출원 활동을 하고 있는 것으로 나타났으며 기업으로는 (주)지피엔이라는 습도 Indicator Card 전문기업이 다출원 기업 2위를 기록하였다. 그 이외에도 한국식품개발연구원, 경남대학교 산학협력단, 진생원 등이 국내 출원인으로 랭크되었으며, 외국기업으로는 오츠카 제약 공장, ciba corporation, NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION, Freshpoint Holdings SA 등이 등록되어 있었다.
- 일본에서는 TOPPAN PRINTING이 가장 많은 출원 활동을 한 것으로 나타났으며, OTSUKA PHARMA FACTORY와 TOPPAN PRINTING의 공동출원, SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, OTSUKA PHARMA FACTORY, KYODO PRINTING CO LTD 순으로 나타났다. Freshpoint Holdings SA와 L'OREAL을 제외하고는 다출원 기업이 모두 일본 기업으로 나타났다.
- 미국에서는 Freshpoint Holdings SA가 가장 많은 출원 활동을 한

것으로 나타났으며, 시간 온도 지시 장치 개발 업체인 TEMPTIME CORPORATION이 2위를 기록하고 있었다. NORRBY HENRY, NYGAARDH MATS, L'OREAL, OSCAR MAYER FOODS CORPORATION 등 유럽과 PCT에서 다출원인에 랭크된 기업들이 미국에서도 활발한 출원 활동을 하고 있는 것을 알 수 있다.

- 유럽과 PCT에서는 NORRBY Henry, NYGÅRDH Mats 2명의 개인 출원인이 가장 많은 출원 활동을 하였으며, Freshpoint Holdings SA도 각각 3위와 2위를 기록하고 있었다.
- 지표물질 기술 분류 중에서 대다수의 다출원인은 온도 Indicator 기술에 대한 출원 활동이 가장 활발하게 나타났으나, TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY의 공동출원인은 CO2 Indicator 기술에만 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타났다.
- 표시물질 기술 분류 중에서 색상을 통한 표시기술에 대다수의 다출원인의 출원 활동이 집중되고 있는 것으로 나타났으며, TOPPAN PRINTING과 Freshpoint Holdings SA가 가장 활발한 출원 활동을 하고 잇는 것으로 나타났다.
- 적용분야 기술 분류 중에서 대다수의 다출원인은 식품 분야에 출원 활동을 집중하고 있는 것으로 나타났으며, 동국대학교 산학협력단, Freshpoint Holdings SA, TOPPAN PRINTING의 순으로 출원 활동을 활발히 하는 것으로 나타났다.
- 지표물질 기술 분류 중에서 TOPPAN PRINTING은 산소 Indicator, CO2 Indicator와 시간 Indicator 기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다. 동국대학교 산학협력단은 미생물 Indicator와 산소 Indicator 기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다. Freshpoint Holdings SA는 온도 Indicator 기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.

- 표시물질 기술 분류 중에서 TOPPAN PRINTING, NORRBY Henry 와 NYGÅRDH Mats, (주)지피엔이는 색상을 통한 표시기술에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다. 동국대학교 산학협력단은 RFID를 통한 표시기술과 라벨을 통한 표시기술에 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다. Freshpoint Holdings SA, TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY 공동출원인, OTSUKA PHARMA FACTORY, BASF, Ciba corporation은 색상을 통한 표시기술에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- 적용분야 기술 분류 중에서 TOPPAN PRINTING은 식품, 의약품 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다. 동국대학교 산학협력단, NORRBY Henry와 NYGÅRDH Mats, SEIKATSU KYODO KUMIAI COOP SAPPORO, BASF, Ciba corporation는 식품 분야에만 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다. (주)지피엔이는 반도체와 포장 분야에 상대적으로 특허활동을 집중하고 있는 것으로 분석되었다.
- 피인용도지수(CPP)에 대한 전체 평균 3.85를 상회하는 국가(질적 수준이 높은 국가)로는 미국과 핀란드가 있으며 프랑스, 독일, 일본 대한민국, 스위스는 평균 이하를 나타내 질적 수준이 다소 낮은 것으로 볼 수 있다. 시장확보지수(PFS)에 대한 전체 평균 6.84를 상회하는 국가(시장 확보력이 높은 국가)는 핀란드, 독일, 일본, 스위스가 있으나 이 네 국가의 출원량은 미비하여 몇 개의 특허로 인한 수준이 높게 평가된 것이므로 국가의 시장 확보 의미보다 특허 자체의 시장 확보력이 높은 것으로 판단된다.
- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 관련 특허의 전체 평균 패밀리 규모는 4.72 정도로서 일반적으로 4개국 정도의 시장에 출원 활동을 한다는 의미로 여러 시장을 확보할 필요가 있는 기술임을 알 수 있다.

3.2 시사점

- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술과 관련하여 한국은 발전기를 지나 성숙기에 이르는 것으로 나타났으나 미국, 일본, 유럽은 기술의 퇴조기에 해당하는 것으로 나타났다.
- 퇴조기는 출원인과 출원건수가 증가하지 않고 감소하는 것으로 신규 기술 개발 아이템이 부족한 경우, 사장되는 기술의 경우, 연구개발비용 보다 시장 확대에 중점을 두고 있는 시점 등으로 원인을 유추 할 수 있다.
- 하지만, 출원 등록 후 18개월이 지나야 공개되는 특허의 특성상 2014년과 2015년 출원된 특허가 분석 데이터에 누락되어 선진국의 경우 잠시 퇴조기로 나타나고 있는 것으로 분석될 수 있기 때문에 Indicator 기술의 발전단계에 대한 보다 정확한 분석을 위해서는 출원 동향을 지속적으로 모니터링 해야 할 필요가 있다.
- 또한, Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술의 향후 출원 동향과 시장 진입 기업의 동향을 지속적으로 파악하여야만 더욱더 면밀한 파악이 가능할 것이지만, 현재 시점으로는 시장에 기술이 접목되어 확산되는 과정에서 보여지는 일시적인 출원 감소 현상으로 볼 수 있으며, 시장의 확대가 이루어지고 나면, 다시 출원량과 출원인수 증가가 가능할 것으로 판단됨
- 국가별 출원인의 분석 결과 한국은 동국대학교 산학협력단이 가장 많은 출원 활동을 하고 있고 특히 미생물 Indicator와 TTI 분야에 집중하고 있었고 (주)지피엔이라는 습도 지시 카드 전문기업이 습도 Indicator 분야에 출원 활동을 활발히 하고 있는 것으로 나타나 관련 특허에 대한 조사가 이루어져야 할 것으로 판단된다.
- 일본 TOPPAN PRINTING은 산소, CO2 Indicator에 대한 특허에

집중하고 있으며 관련 출원건들이 시리즈물로서 공개, 등록되고 있어 선행특허들에 대한 면밀한 검토가 필요한 것으로 판단된다.

- 미국은 Freshpoint Holdings SA가 가장 많은 출원 활동을 하고 있으며 특히 온도 Indicator에 대해서 많은 활동을 하고 있고, 관련 특허들의 출원일이 빨라서 권리 기한의 확인 및 청구범위를 확인하여 기술회피 및 소멸기술 이용 등의 판단을 해야 할 것으로 보인다.
- 일본의 TOPPAN PRINTING과 OTSUKA PHARMA FACTORY는 공동연구를 통해 CO2 Indicator 기술 관련 출원활동을 집중하고 있어 관련 기술에 대한 연구개발 시 참조하여야 할 것으로 판단된다.
- Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 분야에서 한국의 기술수준은 미국, 일본, 유럽 등에 비해서 출원량과 시장 확보력 면에서 낮은 편이라고 볼 수 있으며 Indicator의 연구 개발 분야도 TTI와 미생물에 한정되는 것으로 볼 때 관련 기술의 개발을 좀 더 확대할 필요가 있는 것으로 판단된다.
- 특히 한국 출원인들의 특허의 경우 모두 비교적 자국 이외 다른 국가로의 진출은 평균 이하인 것으로 나타나 우수한 기술 개발 및 권리 확보와 더불어 보다 적극적인 시장 확대 전략을 수립할 필요가 있는 것으로 판단된다.
- 또한 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술의 특징상 적용 분야가 넓어 원천적인 기술 개발 이외에 각 기술 분야에 특화된 응용기술의 개발을 통해 권리범위에 대한 다각화 전략을 수립할 필요가 있는 것으로 판단된다.
- 출원량이 감소하고 있는 현 시기에 연구 활동과 출원 활동을 활발히 하여 개량특허나 우수 핵심 특허를 선점하는 전략이 필요할 것

으로 판단된다.

- 한국의 경우에는 특히, 다국적 기업에서 출원한 질적으로 우수한 특허들의 적극적 매입이나 이들과의 라이선싱을 통한 한국 내에서의 실시권 확보, 공백기술 도출을 통한 회피 전략 등의 특허 전략을 면밀하게 세워, 향후 Intelligent Packaging에 사용하는 Indicator 기술 시장에서 기술적, 특허적 우위를 점할 수 있도록 노력해야 할 것으로 보인다.

[첨부(요지 리스트)]


- 첨부 1. Indicator 인쇄 기술 관련 특허(30개)
- 첨부 2. 다수국가 진입 특허(23개)
- 첨부 3. 한국의 Indicator 관련 주요 특허(15개)
- 첨부 4. 일본의 Indicator 관련 주요 특허(15개)
- 첨부 5. 미국의 Indicator 관련 주요 특허(15개)
- 첨부 6. 유럽의 Indicator 관련 주요 특허(15개)
- 첨부 7. IPC의 Indicator 관련 주요 특허(15개)

첨부 1. Indicator 인쇄 기술 관련 특허(30개)

1	발명의 명칭	탄산 가스 검지용 잉크 조성물, 및 이것을 이용한 탄산 가스 인디케이터, 및 탄산 가스 인디케이터를 배치한 포장체	
출원인	토판 인쇄 주식회사/ 주식회사 오오츠카 제약공장	발명자	오치아이 신야 다이니치방야지 미즈마 히로유키 오카 미노루 혼다 히로시 하마자키 아라타
출원No (출원일)	JP102001000544865 (2000.12.08.)	공개No (공개일)	JP2001WO0044385A1 (2003.06.03.) - 발행일
IPC	C09D11/00 A61J3/00 B65D81/20 B65D85/50 C09D129/14 C09D175/04 G01N31/00 G01N31/22	우선권No (주장일)	JP1999355915 (1999.12.15.)
Family Patent	AT2006339478T_20061015 AU20011734601A_20010625 AU2004774875B2_20040708 CA20012393393A1_20010621 CA20082393393C_20080318 CN100340857C_20071003 CN100411496A_20030416 DE200660030775D1_20061026 DE200760030775T2_20071115 EP001266944A1_20021218 EP001266944A4_20030514 EP001266944B1_20060913 JP004240888B2_20090318 TW2006I258497B_20060721 US2003000045608A1_20030306 WO2001000044385A1_20010621		
대표도 및 요약		pH지시약, 결합제 및 용매를 포함해, 탄산 가스 농도에 의한 지시부의 정색변화를 용이하게 시인 할 수 있는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물이며, 이것을 탄산 가스 인디케이터 및 포장체에 적용하는 것으로써, 탄산 가스를 포함한 치환 가스를 봉입한 가스 치환 포장의 핀홀, 및 싺 불량 발생을 간단하게 확인할 수 있는 잉크 조성물	
대표 청구항	<p>[Claim 1] pH지시약, 결합제 및 용매를 포함한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물.</p> <p>[Claim 6] 지지체와 pH지시약, 결합제 및 용매를 포함한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 형성된 지시부를 구비하는 탄산 가스 인디케이터.</p> <p>[Claim 17] 지지체와 pH지시약, 결합제 및 용매를 포함한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 형성된 지시부를 구비하는 탄산 가스 인디케이터를, 탄산 가스를 포함한 가스를 봉입한 외장 체내에 배치한 것을 특징으로 하는 포장체.</p>		

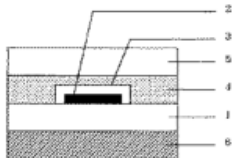
2	발명의 명칭	산소 인디케이터 및 산소 인디케이터 포장체	
출원인	투스판 인쇄 주식회사	발명자	타케시타 코지 오치아이 신야 다이니치방야지
출원No (출원일)	JP102002000315830 (2002.10.30)	공개No (공개일)	JP2004000150924A (2004.05.27)
IPC	G01N31/00 B65D25/20 B65D79/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP003931789B2_20070620 JP2004000150924A_20040527		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 인쇄 타입의 산소 인디케이터 및 산소 인디케이터 포장체이며, 정제형의 산소 인디케이터와 동등의 변색 속도를 가지는 산소 인디케이터 및 그 산소 인디케이터를 일체적으로 마련해서 되는 산소 인디케이터 포장체의 제공을 목적으로 한다.</p> <p>산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 되는 인쇄 타입의 산소 인디케이터에 대하고, 산소 검지 기능을 가지는 잉크로부터 되는 피막중에 다수의 미세한 공공을 존재시켜, 피막중에서의 산소의 확산을 양호하게 한다. 다수의 미세한 공공중에는 공공을 일으키게 하기 위해서 이용한 열팽창성의 미소 캡셀이 위치하고 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 되는 인쇄 타입의 산소 인디케이터에 대하고, 산소 검지 기능을 가지는 잉크의 피막은 다수의 미세한 공공을 가지고 있어 해당 다수의 미세한 공공중에는 열팽창성의 미소 캡셀이 위치하고 있는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

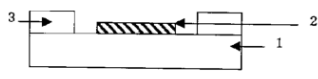
3	발명의 명칭	산소 인디케이터 및 그것을 이용한 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	타케시타 코지 오치아이 신야 다이니치방야지
출원No (출원일)	JP102003000368539 (2003.10.29)	공개No (공개일)	JP2005000134176A (2005.05.26)
IPC	G01N31/00 B65D75/52 B65D81/20	우선권No (주장일)	
Family Patent	-		
대표도 및 요약	-	<p>산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터 가운데, 환원제로서 잉크중에 아스코르브산을 가지는 산소 인디케이터에 대하고, 아스코르브산의 대기하에서의 산화 분해를 억제해, 인쇄된 인디케이터 잉크가 대기하에 장시간 방치되어도, 산소 인디케이터의 능력을 유지할 수 있는 인쇄 타입의 산소 인디케이터를 제공한다.</p> <p>해 잉크중에 아스코르브산의, 메타린산등의 안정제를 포함한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터 가운데, 환원제로서 잉크중에 아스코르브산을 가지는 산소 인디케이터에 대하고, 해 잉크중에 아스코르브산의 안정제를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

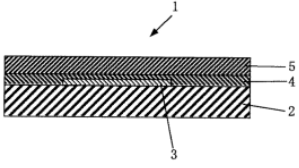
4	발명의 명칭	친환경 습도지시잉크	
출원인	다하텍(주)	발명자	김종표 김기배
출원No (출원일)	KR102009000066741 (2009.07.22)	공개No (공개일)	KR10001123626B1 (2012.04.06)
IPC	C09D11/00 C09D7/12	우선권No (주장일)	
Family Patent	KR102011000009372A_20110128		
대표도 및 요약	 <p>본 발명은 수분을 흡수하거나 방출하여 대기중의 습도를 쉽게 인지할 수 있는 습도지시잉크에 있어서 탄소수가 1~4개인 알코올 용매 95~99.5wt%, 지시약 0.5~5wt%로 이루어진 지시제 73~99.8wt%와, 완충용액(Buffer solution) 0.1~2wt% 및 염화나트륨, 황산나트륨, 수산화마그네슘, 폴리에틸렌글리콜(Poly ethylene glycol, PEG), 글리세린 중에 1종 이상 포함하는 조습제 0.1~25wt%를 포함하여 구성되는 습도지시용액 87~99.7wt%와; 안료 0.1~5wt%와; 분산제 0.1~3wt% 및; 점도유지제 0.1~5wt%:를 포함하여 구성되는 친환경 습도지시잉크에 관한 것이다.</p>		
대표 청구항	<p>[CLAIM 3]지시제와 조습제로 되는 습도지시용액(A)과, 안료(B)와, 분산제(C)와, 점도유지제(D)를 함유하는 습도지시잉크에 있어서, A) 탄소수 1~4의 알코올 용매 95~99.5wt%, 안토시아닌, 크레졸레드, 페놀프탈레인 중 1종의 지시약 0.5~5wt%을 함유하는 지시제 73~99.8wt%와; pH 7.3~9.3의 완충용액 0.1~2wt%: 및 염화나트륨, 황산나트륨, 수산화마그네슘, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린 중에 1종 이상 포함하는 조습제 0.1~25wt%를 함유하는 습도지시용액 87~99.7wt%와; B) 안료 0.1~5wt%와; C) 분산제 0.1~3wt%와; D) 점도유지제 0.1~5wt%:를 함유하는 것을 특징으로 하는 친환경 습도지시잉크.</p>		

5	발명의 명칭	산소 인디케이터 및 산소 인디케이터 포장재료	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	진지토시유키 오치아이 신야 다이니치방야지
출원No (출원일)	JP102002000027780 (2002.02.05)	공개No (공개일)	JP2003000227818A (2003.08.15)
IPC	G01N31/00 B65D65/40 G01N21/77 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP003982274B2_20070926 JP2003000227818A_20030815		
대표도 및 요약		<p>용액중에 있어서의 시간의 경과에 수반한 색조의 변화를 막는 것을 목적으로 하는 것이며, 게다가 종래의 산소 인디케이터와 같은 발색을 나타내는 산소 인디케이터를 제공한다.</p> <p>기재상에, 적어도 산화 환원 색소를 포함하는 층과 적어도 그 색소를 변색시킬 수 있는 환원제를 포함하는 층을 접촉하도록(듯이) 적층한 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터이다. 또, 상기 산소 인디케이터에 열접착층이 적층되어서 되는, 산소 인디케이터 포장재료이다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]기재상에, 적어도 산화 환원 색소를 포함하는 층과 적어도 그 색소를 변색시킬 수 있는 환원제를 포함하는 층을 접촉하도록(듯이) 적층한 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터</p> <p>[Claim 6]청구항 1내지 청구항 5의 어느 쪽인가에 기재의 산소 인디케이터에 열접착층이 적층되어서 되는, 산소 인디케이터 포장재료.</p>		

6	발명의 명칭	산소 인디케이터 및 포장재료	
출원인	투스판 인쇄 주식회사	발명자	다이니치방야지
출원No (출원일)	JP102003000050618 (2003.02.27)	공개No (공개일)	JP2004000257930A (2004.09.16)
IPC	G01N31/00 B65D65/40 C09D11/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP004062126B2_20080319 JP2004000257930A_20040916		
대표도 및 요약	-	<p>산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터에 대해, 산소 분자에 의한 산화 환원 색소의 산화 반응을 촉진시키고, 변색 속도를 향상시킨 인쇄 타입의 산소 인디케이터 및 그것을 이용한 포장재료를 제공한다.</p> <p>산소 검지 기능을 가지는 잉크중에 천이 금속의 염화물 또는 유산염을 포함해, 바람직하지는, 잉크가, 메틸렌 블루 및 아스코르빈산을 산소 검지 반응의 주성분으로 하는 잉크이며, 천이 금속의 염화물 또는 유산염이, 염화 제일철, 염화 제2철, 염화 코발트, 염화 망간, 황산제일철, 황산 제2철, 황산 코발트, 유산 망간 중 적어도 어느쪽이든 하나인 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터에 대해 산소 검지 기능을 가지는 잉크중에 천이 금속의 염화물 또는 유산염을 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

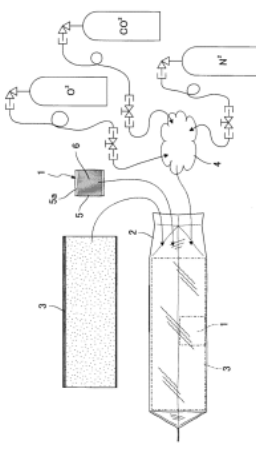
7	발명의 명칭	산소 인디케이터	
출원인	투스판 인쇄 주식회사	발명자	시노하라 히로미
출원No (출원일)	JP102003000050621 (2003.02.27)	공개No (공개일)	JP2004000257931A (2004.09.16)
IPC	G01N31/00 G01N31/22 B65D81/24	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP004241086B2_20090318 JP2004000257931A_20040916		
대표도 및 요약		<p>산소 검지 기능을 가지는 잉크 2를 기재 1상에 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터에 대하고, 변색 속도를 향상시킨 인쇄 타입의 산소 인디케이터를 제공하는 것을 목적으로 한다.</p> <p>산소 검지 기능을 가지는 인쇄된 잉크 도막 2가, 헴 또는 코바르트포르피린 착체를 포함한 피막 3으로 덮여 헴 또는 코바르트포르피린 착체를 구성하는 포르피린이 피켓트펜스포르피린이며, 바람직하지는 피막 3이, 배위자를 가지는 고분자에 헴 또는 코바르트포르피린 착체를 배위결합시켜서 되는 고분자로부터 되는 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터에 대해 산소 검지 기능을 가지는 잉크 도막이 금속 포르피린 또는 그러한 착체를 포함한 피막으로 덮여 있는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

8	발명의 명칭	산소 인디케이터 포장재료 및 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	타케시타 코지 오치아이 신야 다이니치방야지 진지토시유키
출원No (출원일)	JP102002000131285 (2002.05.07)	공개No (공개일)	JP2003000327269A (2003.11.19)
IPC	B65D65/40 B32B27/00 B65D79/02 G01N31/00 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재 필름상에 부분적으로 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터부와 해당기재 필름의 인디케이터를 인쇄한 면과 같은 면에 열융착성의 수지를 적층해서 완성되는 히트 실층으로 구성된 산소 인디케이터 포장재료에 대해, , 시르 성능이 충분한, 산소의 유무를 검지해 재빠르게 변색하는 인디케이터(indicator) 포장재료 및 그것을 이용한 포장체(을)를 제공한다.</p> <p>산소 인디케이터부가 히트 실층에 덮이지 않은 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터(indicator) 첨부포장재료.</p>	
대표 청구항	<p>【청구항 1】산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재 필름상에 부분적으로 인쇄해서 완성되는 산소 인디케이터부와 해당기재 필름의 인디케이터를 인쇄한 면과 같다면에 열융착성의 수지를 적층해서 완성되는 히트 실층으로 구성된 산소 인디케이터 포장재료에 대해, 산소 인디케이터부가 히트 실층에 덮여도 좋은 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터(indicator) 포장재료.</p>		

9	발명의 명칭	산소 인디케이터용 잉크 및 포장재료	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	사노 타케시윙
출원No (출원일)	JP102006000005826 (2006.01.13)	공개No (공개일)	JP2007000187556A (2007.07.26)
IPC	G01N31/22 G01N31/00 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>형광등등으로부터의 빛이나 태양광이 장기에 걸쳐 조사되어도 산소 인디케이터 기능이 쇠약해지지 않고, 한편 안전 위생성에도 뛰어난 산소 인디케이터용 잉크와 이 잉크로부터 되는 산소 인디케이터부가 지지체상에 적어도 설치되고 있는 포장재료의 제공을 목적으로 한다.</p> <p>산화 환원 색소와 이 산화 환원 색소의 모두를 환원색에 변화시키고 얻는 환원제와 로즈메리 추출물로부터 되는 천연 산화 방지제가 잉크중에 적어도 첨가되고 있는 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산화 환원 색소와 이 산화 환원 색소의 모두를 환원색에 변화시킬 수 있는 환원제와 천연 산화 방지제가 적어도 첨가되고 있는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터용 잉크.</p> <p>[Claim 5] 청구항 1~4의 어느 쪽인가에 기재의 산소 인디케이터용 잉크로부터 되는 산소 인디케이터부가 지지체상에 적어도 설치되고 있는 것을 특징으로 하는 포장재료.</p>		

10	발명의 명칭	산소 인디케이터 조성물 및 해조성물을 이용해서 되는 포장재	
출원인	토요 잉크 제조 주식회사 주식회사박양 산쿄포리에칠렌 주식회사	발명자	야스다 히데키 타카노 히로시행 타카기 쿠니히코 마츠나가 케이히토
출원No (출원일)	JP102006000167144 (2006.06.16)	공개No (공개일)	JP2007000333620A (2007.12.27)
IPC	G01N31/00 G01N31/22 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	-	<p>식품, 의약품, 전자 부재, 전자 제품등을 보존하기 위한 탈산소포장재에 대해, 포장재내가 무산소 상태인지 아닌지를 색 변화에 의해 식별 할 수 있기 위한 산소 인디케이터 조성물 및 해조성물을 이용해서 되는 포장재를 제공한다.</p> <p>적어도 산화 환원 색소인 메틸렌 블루와환원제인 D-글루코오스와 산가가 50~300 mgKOH/g인 것과 동시에 유리 전이점이 10~70°C인 아크릴계 공중합체라든지들 되는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터 조성물.</p> <p>유동성이나 레벨링성, 용해성이나 판이나 모습성이라고 하는 인쇄 적성 및 내블로킹성이나 접착성이라고 하는 도막 물성이 뛰어나안정된 발색, 유산소 상태→탈산소상태 및 탈산소상태→유산소 상태의 변화에 대한 변색도 지극히 양호하다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]적어도 산화 환원 색소인 메틸렌 블루와 환원제인 D-글루코오스와 산가가 50~300 mgKOH/g인 것과 동시에 유리 전이점이 10~70°C인 아크릴계 공중합체라든지들 되는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터 조성물.</p> <p>[Claim 3]청구항 1또는 2 기재의 산소 인디케이터 조성물이 인쇄에 의해 기재상에 형성되어 산소 인디케이터 기능이 포장재 및/또는 탈산소제와 일체가 되고 있는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

11	발명의 명칭	산소 인디케이터	
출원인	롯데인쇄 주식회사	발명자	니이미 켄이치 오야장인 카토 테츠야
출원No (출원일)	JP102006000188945 (2006.07.10)	공개No (공개일)	JP004929881B2 (2012.05.09)
IPC	B65D81/26 B65D81/20 B65D77/24 G01N31/00	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP004929881B2_20120509 JP2008000013238A_20080124		
대표도 및 요약		<p>기재상에 산소 검지 기능을 가지는 인디케이터 잉크로부터 되는 산소 인디케이터부가 적어도 설치되고 있는 산소 인디케이터이며, 산소폭폭의 상황을 수단 층에서 변색 표시할 수 있도록 한 산소 인디케이터를 제공하는 것을 목적으로 한다.</p> <p>기재상에 산소 검지 기능을 가지는 인디케이터 잉크로부터 되는 산소 인디케이터부가 적어도 설치되고 있는 산소 인디케이터이며, 산소 인디케이터부는 2층 이상의 인디케이터층이 적층되어서 되는 것이며, 한편, 각 인디케이터층은 기재측으로부터 단계적으로 면적이 커지도록(듯이) 설정되어 있음과 동시에, 기재 측에 위치하는 인디케이터층에는 적색 색소가 배합되어 계다가 층에 적층되고 있는 인디케이터층에는 적색 색소가 배합되어 있지 않은 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]기재상에 산소 검지 기능을 가지는 인디케이터 잉크로부터 되는 산소 인디케이터부가 적어도 설치되고 있는 산소 인디케이터이며, 산소 인디케이터부는 2층 이상의 인디케이터층이 적층되어서 되는 것이며, 한편, 각 인디케이터층은 기재측으로부터 단계적으로 면적이 커지도록(듯이) 설정되어 있음과 동시에, 기재 측에 위치하는 인디케이터층에는 적색 색소가 배합되고 있고, 계다가 층에 적층되고 있는 인디케이터층에는 적색 색소가 배합되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

12	발명의 명칭	탄산 가스 인디케이터	
출원인	쇼와 탄산 주식회사	발명자	와타나베화
출원No (출원일)	JP102005000027522 (2005.02.03)	공개No (공개일)	JP2006000214857A (2006.08.17)
IPC	G01N31/00 B65D30/10 B65D33/04 B65D77/00 G01N21/77 G01N21/78 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>본 발명은 탄산 가스가 충전되고 있는지 아닌지를 확인할 수가 있는 것과 동시에, 식품 포장에의 사용할 만하고 얻을 뿐(만큼)의 안전과 염가로, 전수 검사가 가능한 탄산 가스 인디케이터를 얻는에 있다.</p> <p>가스 배리어성이 없게 내부의 색의 변화를 외부로부터 확인할 수가 있는 합성 수지재제의 인디케이터용 용기와 이 인디케이터용 용기내에 외부에 유출하지 않게 수납된 비타민 P(루틴)의 알칼리 용액으로 탄산 가스 인디케이터를 구성해 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 가스 배리어성이 없게 내부의 색의 변화를 외부로부터 확인할 수가 있는 합성 수지재제의 인디케이터용 용기와 이 인디케이터용 용기내에 외부에 유출하지 않게 수납된 비타민 P(루틴)의 알칼리 용액이라든지들 되는 것을 특징으로 하는 탄산 가스 인디케이터.</p>		

13	발명의 명칭	탄산 가스 인디케이터, 및 이것을 이용한 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사 주식회사 오오츠카 제약공장	발명자	이노우에 타다시소
출원No (출원일)	JP102007000252516 (2007.09.27)	공개No (공개일)	JP2009000085633A (2009.04.23)
IPC	G01N31/00 B65D81/20 G01N31/22 A61J1/00 A61J3/00	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>수분이 많은 조건하에서도, 양호한 외관 및 색조를 유지하는 탄산 가스 인디케이터를 얻는다.</p> <p>기재와 해기재상에 pH지시약, 결합제, 및 용매를 함유하는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 인쇄된 지시부와 조 습건조제를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산 가스 인디케이터.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 기재와 해기재상에 pH지시약, 결합제, 및 용매를 함유하는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 인쇄된 지시부와 조 습건조제를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산 가스 인디케이터.</p> <p>[Claim 13] 기재와 해기재상에 pH지시약, 결합제, 및 용매를 함유하는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 인쇄된 지시부를 포함한 탄산 가스 인디케이터와 조 습건조제를 함유하는 부재를, 탄산 가스를 포함한 치환 가스를 봉입한 외장 체내에 배치한 것을 특징으로 하는 포장체.</p>		

14	발명의 명칭	온도 이력 인디케이터(indicator)	
출원인	니치유기켄공업 주식회사	발명자	카지와라무성해 미 마에다 타다오
출원No (출원일)	JP101998000284370 (1998.10.06)	공개No (공개일)	JP004397441B2 (2010.01.13)
IPC	G01K11/12 C09K3/00	우선권No (주장일)	JP1997279998 (1997.10.14)
Family Patent	JP004397441B2_20100113 JP1999000194053A_19990721		
대표도 및 요약			<p>사용 개시시에는 염료색을 식별하지 못하고, 온도가 상승해 시간이 경과했을 때는 염료색이 명료하게 식별할 수 있어 또 구성이 간단하고 쉽고 저비용인 온도 이력 인디케이터(indicator)를 제공한다.</p> <p>온도 이력 인디케이터(indicator)는, 표면의 적어도 일부에 노출하고 있는 확산성의 염료 10을 가지는 기재 4와 투명 또는 반투명의 염료 확산층 1을, 개별적으로 가지고 있다. 염료 확산층 1의 비관찰면과 기재 4의 염료 노출 표면이 접촉해 확산성의 염료 10이 염료 확산층 1에 확산하는 것으로 나타나는 경시적색변화에 의해 온도 이력을 표시한다. 확산성 염료 10과 비확산성의 색소 11이 혼합되고, 기재 4의 염료 노출 표면의 적어도 일부에 노출하고 있어도 괜찮다.</p>
대표 청구항	<p>[Claim 1]표면의 적어도 일부에 노출하고 있는 확산성의 염료를 가지는 기재와 투명 또는 반투명의 염료 확산층을, 개별적으로 가져, 염료 확산층의 비관찰면과 기재의 염료 노출 표면이 접촉해 확산성의 염료가 염료 확산층에 확산하는 것으로 나타나는 경시적색변화에 의해 온도 이력을 표시하는 온도 이력 인디케이터(indicator)</p>		

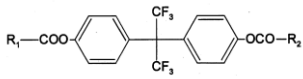
15	발명의 명칭	산소 인디케이터	
출원인	다이니혼 인쇄 주식회사	발명자	오카베 미츠오
출원No (출원일)	JP101987000223141 (1987.09.08)	공개No (공개일)	JP002601285B2 (1997.04.16)
IPC	G01N31/22 G01N31/00	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP002601285B2_19970416 JP1989000066561A_19890313		
대표도 및 요약	-	본 발명은 신규 산소 인디케이터에 관해, 더욱 자세한 것은, 산소의 존재를 싫어하는 포장내에 동봉하고, 포장 내의 산소의 유무를 육안으로 식별 가능하게 하는 산소 인디케이터에 관한 것임	
대표 청구항	[CLAIM 1] 투명하지 않은 합성지의 적어도 한편의 면에 인쇄에 의해 산소 인디케이터 층이 설치되어 상기 합성지가, 합성 수지 필름을 베이스로 해, (a) 2축연신 필름 성형법에 의해 마이크로 보이드를 발생시키면서 성막 한 것이며, 상기 베이스와 그 양측의 지장층의 3층 구조인 것,또는(b) 상기 베이스의 표면에 백색 안료를 도공한 것인 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.		

16	발명의 명칭	인디케이터 및 이것을 이용한 적층체 및 포장 용기	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	오야장인
출원No (출원일)	JP102003000164712 (2003.06.10)	공개No (공개일)	JP2005000003413A (2005.01.06)
IPC	G01N31/22 B32B27/30 B65D65/40 B65D65/42 B65D81/26 C09D11/00 G01N31/00	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	-	<p>인디케이터 기능을 장기간에 걸쳐서 유지한 인디케이터 및 이것을 이용한 적층체 및 포장 용기를 제공한다.</p> <p>지지체에 산소 인디케이터 기능을 가지는 조성물을 인쇄 또는 코팅 한 산소 인디케이터에 대하여, 지지체와 산소 인디케이터 조성물층의 중간 또는/및 인디케이터 조성물층 위에, 흡습성 재료의 층이 존재해, 특히 흡습성 재료가, 폴리비닐 알코올, 에틸렌?비닐 알코올 공중합체, 셀로판등의 셀룰로오스류, 폴리비닐 아세탈, 폴리에틸렌 글리콜등의 다가 알코올 중 언젠가인 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 지지체에 인디케이터 기능을 가지는 조성물을 인쇄 또는 코팅 한 인디케이터에 대해인디케이터 조성물층 위에도는 지지체와 인디케이터 조성물층의 중간에흡습성 재료의 층이 존재하는 것을 특징으로 하는 인디케이터.</p>		

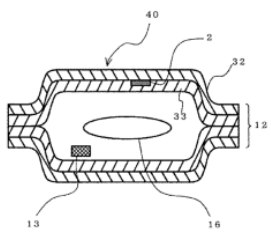
17	발명의 명칭	가스 치환 포장체	
출원인	아사히화학 케미컬즈 주식회사	발명자	카와시마 마사히코
출원No (출원일)	JP102006000249599 (2006.09.14)	공개No (공개일)	JP2008000070250A (2008.03.27)
IPC	G01N31/00 B65D81/20 G01N21/77 G01N21/78 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	-	<p>용기 또는 후쿠로우치의 내용물의 열화에 크게 관여하는 산소의 존재를 검지해, 변색이라고 하는 수단을 이용해 한눈에 용기 또는 후쿠로우치의 산소 가스를 파악할 수 있는 산소 인디케이터를 구비한 가스 치환 포장체를 제공한다.</p> <p>산화 환원 색소, 휘발성 환원제, 바인더, 용매로부터 되는 잉크 조성물로, 잉크 조성물중의 바인더 함유량이 10 중량%이상인 잉크 조성물로부터 되는 산소 인디케이터를 구비한 가스 치환 포장체를 이용한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]산화 환원 색소, 휘발성 환원제, 바인더, 용매로부터 되는 잉크 조성물로, 잉크 조성물중의 바인더 함유량이 10 중량%이상인 잉크 조성물로부터 되는 산소 인디케이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 가스 치환 포장체.</p>		

18	발명의 명칭	잉크 조성물 및 산소 인디케이터	
출원인	아사히 화학 케미컬즈 주식회사	발명자	에에로후르메 테아시피라이넨마름 안나리사라스케이파 카와시마 마사히코 우에사카 케스케
출원No (출원일)	JP102007000558386 (2006.08.07)	공개No (공개일)	JP2009000504806A (2009.02.05)
IPC	C09D11/02 G01N31/00 G01N21/78	우선권No (주장일)	
Family Patent	CN101268159A_20080917 EP001913101A1_20080423 EP001913101A4_20110601 FI200520050808A0_20050809 JP005143573B2_20130213 JP2009000504806A_20090205 US2010000135858A1_20100603 WO2007000018301A1_20070215		
대표도 및 요약	-	색소로서의 산화 환원 화합물과 환원제로서의 휘발성제 와 바인더로서의 폴리머 재료와 휘발성 용매를 포함해, 인쇄에 사용할 때에 3~150 mPa·s의 점도를 가지는 잉 크 조성물.	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 색소로서의 산화 환원 화합물과 환원제로서의 휘발성제와 바인더로서의 폴리머 재료와 휘발성 용매를 포함해, 인쇄에 사용할 때에 3~150 mPa·s의 점도를 가지는 잉크 조성물.</p> <p>[Claim 14] 청구항 1~12까지의 어느쪽이든 일항에 기재의 잉크 조성물을 드립 하는 것에 의해서 조제한 산소 인디케이터.</p>		

19	발명의 명칭	인텔리전트 안료 및 플라스틱	
출원인	유니버시티 오브 파업 러스크 놀이 기구	발명자	앤드류 밀스 폴링 로스 핸즈 그라함스키나
출원No (출원일)	JP102012000533687 (2010.10.14)	공개No (공개일)	JP005575252B2 (2014.08.20)
IPC	G01N31/22 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	GB0918212.2 (2009.10.16)
Family Patent	AU20122010308169A1_20120510 AU20142010308169B2_20140821 CA20112777747A1_20110421 CN102782474A_20121114 EP002488850A1_20120822 EP002488850B1_20150520 GB20090918212D0_20091202 GB2010201017340D0_20101124 GB20112474571A_20110420 GB20122474571B_20120328 JP005575252B2_20140820 JP2013000508676A_20130307 US008790930B2_20140729 US2012000276647A1_20121101 WO2011000045572A1_20110421		
대표도 및 요약		<p>화학 지시약은, 입자장 무기물질과 해당 입자장 무기물질을 피복 해 및/또는 이것에 함침시킨 적어도 1개의 반응성 염료 혹은 잉크를 포함한다. 적어도 1개의 반응성 염료 혹은 잉크를 입자장 무기물질에 피복 하는 것 및/또는 이것에 함침시키는 것은, 비교적 불안정한 화합물을 통상은 포함한, 전기 적어도 1개의 반응성 염료 혹은 잉크의 보존 안정성 및/또는 열안정성을 개선한다. 이것은, 신규 지시약의 유효성 및 안정성을 유지하면서, 본 발명의 지시약이 열가소성 폴리머 재료에 짜넣어져 종래대로 처리되는 것을 가능하게 한다. 지시약은, 아니모 니어, 이산화탄소 및 산소등의 분석물을 검출하는, 간편하고 신뢰성이 있어 한편 비용 효율이 높은 검출수단을 제공해, 식품 포장 및 의학적 용도등의 적용에 있어서의 사용을 찾아낼 수 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 적어도 1개의 열가소성 폴리머와 적어도 1개의 화학 지시약을 포함해, 해당 적어도 1개의 화학 지시약이, 입자장 무기물질과 해당 입자장 무기물질을 피복 해 및/또는 이것에 함침시킨 적어도 1개의 반응성 염료 혹은 잉크를 포함한 폴리머 복합재료.</p>		

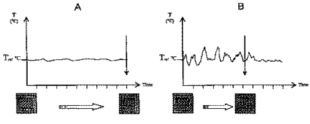
20	발명의 명칭	가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물	
출원인	주식회사 마츠이 색소 화학공업소	발명자	키타가와 요스케 말복쇼우조우 카리야 마사노리
출원No (출원일)	JP102006000164260 (2006.06.14)	공개No (공개일)	JP2007000332232A (2007.12.27)
IPC	C09K9/02 C09K3/00 C09J7/02 C09D11/00 C09D201/00 C09D7/12 C09D5/26 D06M13/236 H01B7/32 F16B31/02	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP004878930B2_20120215 JP2007000332232A_20071227		
대표도 및 요약	 <p>The diagram shows a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and two benzene rings. Each benzene ring has an ester group (-COO-R₁ and -COO-R₂) attached to it.</p>	<p>넓은 히스테리시스폭을 가져, 통상 사용 조건하(상온역)에서, 외관상, 불가역적인 정색상태를 나타내는 가역 감온 변색성 조성물을 제공하는 것.</p> <p>로이코 색소, 현색성 물질, 및 변색 온도 조정제를 포함해서 되는 가역 감온 변색성 조성물에 대하여, 변색 온도 조정제가 아래와 같이 화합물인 것을 특징으로 하는 가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물.(식중의 R1 및 R2는, 탄소수 8~18의 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.)</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1](이) 로이코 색소, (로) 현색성 물질, 및(하) 변색 온도 조정제를 포함해서 되는 가역 감온 변색성 조성물에 대하여, (하) 변색 온도 조정제가 화 1으로 나타나는 화합물인 것을 특징으로 하는 가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물. (식중의 R1 및 R2는, 탄소수 8~18의 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.)</p> <p>[Claim 6]물품이, 인디케이터(indicator)인 청구항 5 기재의 물품. [Claim 7]물품이, 감온 변색 모양성 의료품인 청구항 5 기재의 물품. [Claim 15]물품이, 온도 표시용 라벨 또는 포장재인 청구항 5 기재의 물품.</p>		

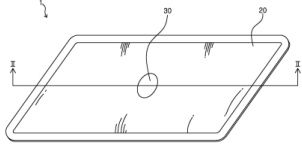
21	발명의 명칭	소수층을 배치한 탄산 가스 인디케이터, 및 이것을 갖춘 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사 주식회사 오츠카 제약공장	발명자	미마츠 아야코 오야장인 유야마향평 이노우에 타다시소 오카모토 에이지
출원No (출원일)	JP102007000062377 (2007.03.12)	공개No (공개일)	JP2008000224391A (2008.09.25)
IPC	G01N31/00 C09D11/02 G01N31/22 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	-
Family Patent	JP004843530B2_20111221 JP2008000224391A_20080925		
대표도 및 요약		<p>pH지시약을 함유 하는 잉크를 이용해 인쇄된 탄산 가스 인디케이터 주위 분위기의 상대습도가 상승했을 경우에서도, 외관 불량이 발생하지 않고, 양호한 탄산 가스 응답성을 나타내는 지시부를 가지는 탄산 가스 인디케이터를 얻는다.</p> <p>탄산 가스 인디케이터에, 적어도 2층 이상의 탄산 가스 검지층, 및 적어도 해탄산 가스 검지층간에 개재해, 물에 대한 용해도가 0내지 10 중량%이하이며, 보수율이 1내지 15 중량%인 수지를 함유 하는 소수층을 포함한 다층 지시부를 마련한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]지지체와 지지체상에 설치되어 pH지시약, 결합제, 및 용매를 포함한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 형성된 적어도 2층 이상의 탄산 가스 검지층, 및 적어도 해탄산 가스 검지층간에 개재해, 물에 대한 용해도가 0내지 10 중량%이하이며, 보수율이 1내지 15 중량%인 수지를 함유 하는 소수층을 포함한 다층 지시부를 구비하는 탄산 가스 검지용 인디케이터이며, 해탄산 가스 검지층의 합계의 두께는, 0.8μm이상이며, 한편 소수층의 두께는, 인접하는 탄산 가스 검지층의 합계의 두께보다 작은 것을 특징으로 하는 탄산 가스 검지용 인디케이터</p>		

22	발명의 명칭	산소 검지용 잉크 조성물, 산소 인디케이터, 및 산소 인디케이터를 구비한 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	오치아이 신야
출원No (출원일)	JP102004000239155 (2004.08.19)	공개No (공개일)	JP2006000056963A (2006.03.02)
IPC	C09D11/00 B65D81/20 B65D81/24	우선권No (주장일)	-
Family Patent	-		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 산소 인디케이터(indicator)의 산화 환원 색소의 내용물예의 이행 방지를 목적으로 하고 있다. 그 제1의 목적은, 구성 성분인 산화 환원 색소의 내용물예의 이행 방지가 가능한 산소 인디케이터를 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 제2의 목적은, 구성 성분인 산화 환원 색소의 내용물예의 이행 방지가 가능한 산소 검지용 잉크 조성물을 제공하는 것에 있다. 게다가 본 발명의 제3의 목적은, 구성 성분인 산화 환원 색소의 내용물예의 이행 방지가 가능한 산소 인디케이터를 갖춘 포장체를 제공하는 것에 있다.</p> <p>산화 환원 지시약, 환원제, 물에 대한 용해도가 10 중량%이하이며, 보수율이 1? 15 중량%인 바인더 수지, 및 그 바인더 수지를 용해 또는 분산하기 위한 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 검지용 잉크 조성물, 산소 인디케이터 및 산소 인디케이터를 구비한 포장체이다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산화 환원 지시약환원제물에 대한 용해도가 10 중량%이하이며보수율이 1?15 중량%인 바인더 수지및 그 바인더 수지를 용해 또는 분산하기 위한 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 검지용 잉크 조성물.</p>		

23	발명의 명칭	광안정화 시간 온도 인디케이터(indicator)	
출원인	프레시 포인트 홀딩스 SA	발명자	테네토후, 에레이나 살만, 후세인 아스, 주리안 페이라, 레온하르트 라이만, 토마스
출원No (출원일)	JP102009000545133 (2007.12.28)	공개No (공개일)	JP2010000515793A (2010.05.13)
IPC	C09K3/00 G01K11/16 C09D11/02 C09K9/02 B65D79/02 B65D65/38 C07D491/107 B65D23/00	우선권No (주장일)	EP07100411.3 (2007.01.11)
Family Patent	CN101611115A_20091223 EP002102307A1_20090923 EP002102307B1_20120523 JP2010000515793A_20100513 KR102009000122925A_20091201 US2010000034961A1_20100211 WO2008000083925A1_20080717		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 식(I)(식중, R1는, 수소, -C1~C6알콕시, 할로젠, -C1~C6알킬 또는-NO2이며, R2는, 수소 또는-C1~C6알콕시이며, R3는, NO2 또는 할로젠이며, R4는, 수소, -C1~C6알콕시 또는 할로젠이며, R5는,수소, 할로젠, -C1~C6알콕시, -COOH, -COO-C1~C6알킬, -CF3 또는 페닐이며, R11는, 수소인지, R5와 함께 되어 페닐환을 형성해, Y는, 페닐, 나후틸, 안트라센-9-일, 9 H-후르오렌 9-일 또는 식(A)의 잔기이며,R6는, 수소, 할로젠, -C1~C6알콕시, -NO2, -CF3, -O-CF3, -CN, -COO-C1~C6알킬, 페닐 또는 비페닐, 9 H-후르오렌 9-일이며, R7는, 수소, 할로젠, -CN, -C1~C6알콕시인지, R6와 함께 되어 페닐환을 형성해,R8는, 수소, 할로젠, -CN 또는-C1~C6알콕시이며, R9는, 수소 또는 할로젠 또는 CN이며, R10는, 수소 또는 할로젠 또는 CN이며, Ra는, -(CH2) n -(n=1-6) 또는 -CH2-CH=CH-이다)의 스피로피란인지케이터(다만, 식(B) 및 식(C)을 제외한다)을 포함한 시간 온도 인디케이터(indicator)(TTI) 시스템에 관한.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]식(I) (식중, R1는, 수소, -C1~C6알콕시, 할로젠, -C1~C6알킬 또는-NO2이며, R2는, 수소 또는-C1~C6알콕시이며, R3는, NO2 또는 할로젠이며, R4는, 수소, -C1~C6알콕시 또는 할로젠이며, R5는, 수소, 할로젠, -C1~C6알콕시, -COOH, -COO-C1~C6알킬, -CF3 또는 페닐이며, R11는, 수소인지, R5와 함께 되어 페닐환을 형성해, Y는, 페닐, 나후틸, 안트라센-9-일, 9 H-후르오렌 9-일 또는 잔기 (이어)여, R6는, 수소, 할로젠, -C1~C6알콕시, -NO2, -CF3, -O-CF3, -CN, -COO-C1~C6알킬, 페닐 또는 비페닐, 9 H-후르오렌 9-일이며, R7는, 수소, 할로젠, -CN, -C1~C6알콕시인지, R6와 함께 되어 페닐환을 형성해, R8는, 수소, 할로젠, -CN 또는-C1~C6알콕시이며, R9는, 수소 또는 할로젠 또는 CN이며, R10는, 수소 또는 할로젠 또는 CN이며, Ra는, -(CH2) n -(n=1-6) 또는-CH2-CH=CH-이다) (이)가 적어도 하나의 스피로피란인지케이터를 제외한다) (을)를 포함한 시간 온도 인디케이터(indicator).</p>		

24	발명의 명칭	효소에 근거하는 시간·온도 인디케이터	
출원인	치바스페샤르티케미카르즈호르딘그인 코포레이티드	발명자	라이히르트, 한스 즈멘딘가, 페터 보레, 토마스
출원No (출원일)	JP102007000525285 (2005.08.03)	공개No (공개일)	JP2008000516190A (2008.05.15)
IPC	G01K11/12 C09D11/02 G09F3/02 G01N21/75 C12Q1/34 G04F1/00	우선권No (주장일)	-
Family Patent	AT2009451472T_20091215 BR2008PI0514311A_20080610 CN101001959A_20070718 DE2010602005018226D1_20100121 EP001781805A2_20070509 EP001781805B1_20091209 JP2008000516190A_20080515 KR102007000046919A_20070503 US007736866B2_20100615 US2009000226948A1_20090910 WO2006000015961A2_20060216 WO2006000015961A3_20060601		
대표도 및 요약	-	본 발명은, 고정화 효소와 이 효소의 기질을 포함한, 온도의 경시 변화를 표시하기 위한 시간·온도 인디케이터이며, 효소에 의해 촉매 되는 기질의 반응에 의해서, 시간 및 온도 의존적으로 반응 생성물이 생성해, 그리고 이 반응 생성물의 형성, 기질 및/또는 생성물의 농도에 관련하는 물리적 특성을 모니터 하는 것으로써 검출할 수 있는, 인디케이터에 관한. 본 발명은 더욱, 효소 촉매 반응의 공정을 포함한 시간·온도의 표시 방법, 효소에 근거하는 시간·온도 인디케이터를 포장재료 또는 라벨에 인쇄하는 방법, 효소에 근거하는 시간·온도 인디케이터의 성분을 포함한 인쇄 잉크 또는 인쇄 잉크 농축액, 및 효소에 근거하는 시간·온도 인디케이터를 포함한 포장재료 또는 라벨에 관한.	
대표 청구항	[Claim 1] 고정화 효소와 이 효소의 기질을 포함한, 온도의 경시 변화를 표시하기 위한 시간·온도 인디케이터이며, 효소에 의해 촉매 되는 기질의 반응에 의해서, 시간 및 온도 의존적으로 반응 생성물이 생성해, 그리고 이 반응 생성물의 형성, 기질 및/또는 생성물의 농도에 관련하는 물리적 특성을 모니터 하는 것으로써 검출할 수 있는 인디케이터.		

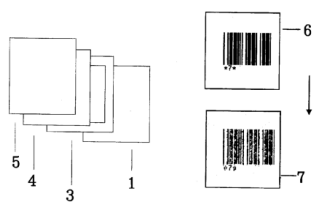
25	발명의 명칭	시간 온도 인디케이터(TTI) 시스템	
출원인	SUN 케미컬 코퍼레이션	발명자	바렛토그란차아비엘
출원No (출원일)	JP102006000552355 (2005.02.09)	공개No (공개일)	JP2007000525664A (2007.09.06)
IPC	G01K11/16 G04F1/00 C09D11/02 C09D11/10 C09J133/00 C12Q1/02	우선권No (주장일)	US60/542,993 (2004.02.09)
Family Patent	EP001725846A1_20061129 JP2007000525664A_20070906 WO2005000078402A1_20050825		
대표도 및 요약	 <p>약 2°C로부터 약 40°C의 사이의 온도로 저장되어서 취급되는, 식료,식품첨가물, 화학 약품, 생체 물질, 의약품, 화장품등이 같은 열에 민감한 생성물을 모니터 하기 위해서 사용되는 시간 온도 인디케이터(TTI) 시스템/디바이스를 제공한다. 본 발명의 TTI 시스템은, 플라스틱 필름상에 인쇄된 수성 비히크루중의 미생물,예를 들어 효모를 포함한 반응성 잉크층과 다른 플라스틱 필름상에 인쇄된, 해미생물에 특정의 활성화제를 포함한 접촉층을 접촉시키는 것으로 활성화 된다. 모니터 되는 생성물에 첨부된 활성화 된 TTI는, 미생물에 의한 당류의 발효에 의해 일으켜지는, TTI 시스템내에 포함되는 변색 지시약의 변색에 의해 생성물의 시간 온도 이력을 나타낸다.</p>		
대표 청구항	<p>[Claim 1](a) 미생물을 포함한 제1의 부분 ; (b) 활성화제를 포함한 제2의 부분 ; 및 (c) pH - 감수성의 변색 지시약, 을 포함한 시간-온도 인디케이터(TTI) 시스템이며, 여기서 pH - 감수성의 변색 지시약은(a)과(b)의 부분의 적어도 1개에 포함되어 있는 TTI 시스템.[Claim 2]pH - 감수성의 변색 지시약의 최종의 색과 일치하는 대조색을 가지는 영구 잉크를 한층 더 포함한, 청구항 1 기재의 TTI 시스템</p>		

26	발명의 명칭	습도 표시 기능을 갖는 제습제 및 그 제조방법	
출원인	(주)지피엔이	발명자	조일훈 이동규 박동아 양영열
출원No (출원일)	KR102013000095936 (2013.08.13.)	공개No (공개일)	KR102015000019278A (2015.02.25.)
IPC	B01D53/26 B65D90/48 C09D11/00	우선권No (주장일)	-
Family Patent	KR10001530273B1_20150623		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 제습제에 관한 것으로서, 상기 제습제의 한 특징은 제습 부재를 내장한 파우치, 그리고 상기 파우치의 외부면에 위치하고 상기 제습 부재의 상태가 포화 상태인 경우 색상이 변하는 습도 표시부를 포함하고, 상기 습도 표시부는 25~50중량%의 브롬화코발트나 브롬화구리, 25~50중량%의 폴리프로필렌글리콜, 그리고 10~30중량%의 글리세린을 함유한다. 이로 인해, 환경 규제 대상 물질이 포함되지 않은 습도 표시부는, 인체에 무해하며, 또한, 사용자가 제습제의 포장지에 부착된 습도 표시부의 색상을 이용해 제습제의 함습 상태와 교체 시기를 판정할 수 있으므로, 제습제의 불필요한 사용을 줄이고 사용자의 편의성이 향상된다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]제습 부재를 내장한 파우치, 그리고상기 파우치의 외부면에 위치하고 상기 제습 부재의 상태가 포화 상태인 경우 색상이 변하는 습도 표시부를 포함하고, 상기 습도 표시부는 25~50중량%의 브롬화코발트나 브롬화구리, 25~50중량%의 폴리프로필렌글리콜, 그리고 10~30중량%의 글리세린을 포함하는 습도 표시 기능을 갖는 제습제.</p>		

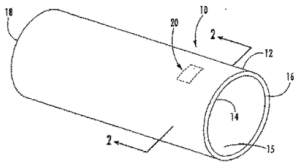
27	발명의 명칭	아조 커플링 반응에 기초하는 시간-온도 인디케이터를 기재에 인쇄하는 방법	
출원인	시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크	발명자	라이헤르트 한스 뮐러 베른하르트
출원No (출원일)	KR102007007005652 (2005.08.03)	공개No (공개일)	KR102007000064596A (2007.06.21)
IPC	C09D11/00	우선권No (주장일)	EP04103872.0 (2004.08.11)
Family Patent	BR2008PI0514197A_20080603 CN101002090A_20070718 CN101002090B_20111123 EP001779104A1_20070502 JP004717881B2_20110706 JP2008000509415A_20080327 US007754273B2_20100713 US2007000218206A1_20070920 WO2006000015962A1_20060216		
대표도 및 요약	-	본 발명은 캡핑된 디아조늄 성분과 커플링 성분 사이의 아조 커플링 반응에 기초하는 발색성을 갖는 하나 이상의 시간-온도 인디케이터를 기재에 인쇄(a)함을 포함하는, 기재의 인쇄방법에 관한 것이다.	
대표 청구항	[CLAIM 1]캡핑된 디아조늄 성분과 커플링 성분 사이의 아조 커플링 반응에 기초하는 발색성(chromic property)을 갖는 하나 이상의 시간-온도 인디케이터(time-temperature indicator)를 기재에 인쇄(a)함을 포함하는, 기재의 인쇄방법.		

28	발명의 명칭	탄산가스 검지용 잉크조성물, 및 이것을 사용한 탄산가스인디케이터, 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	
출원인	롯데인쇄주식회사 주식회사 오츠카 제약공장	발명자	오치아이신야 오비나타노에 미즈마히로유키 오카미노루 혼다히로시 하마자키신
출원No (출원일)	KR102002007007452 (2000.12.08)	공개No (공개일)	KR102002000060260A (2002.07.16)
IPC	C09D11/02	우선권No (주장일)	JP-P-1999-00355915 (1999.12.15)
Family Patent	KR10000743536B1_20070727		
대표도 및 요약		<p>pH 지시약, 결합제 및 용매를 포함하고, 탄산가스 농도에 의한 지시부의 정색변화를 용이하게 육안확인할 수 있는 탄산가스 검지용 잉크조성물로서, 이것을 탄산가스 인디케이터 및 포장체에 적용함으로써, 탄산가스를 포함하는 치환가스를 봉입한 가스치환 포장의 핀홀, 및 실링 불량 발생을 간단하게 확인할 수 있는 잉크조성물.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] pH 지시약, 결합제 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산가스 검지용 잉크조성물.</p> <p>[CLAIM 17] 지지체와, pH 지시약, 결합제 및 용매를 포함하는 탄산가스 검지용 잉크조성물을 사용하여 형성된 지시부를 구비하는 탄산가스 인디케이터를, 탄산가스를 포함하는 가스를 봉입한 외장체내에 배치한 것을 특징으로 하는 포장체.</p>		

29	발명의 명칭	인돌레닌계 스피로피란을 포함하는 시간 온도 인디케이터	
출원인	바스프 에스이	발명자	라이헤르트, 한스 휘긴, 막스 뒤겔리, 마티아스 파일러, 레온하르트
출원No (출원일)	KR102011007018304 (2009.12.30)	공개No (공개일)	KR102011000106433A (2011.09.28)
IPC	C07D491/107 C09K9/02	우선권No (주장일)	EP09150214.6 (2009.01.08) EP09160627.7 (2009.05.19)
Family Patent	AU20112009336646A1_20110728 CN102272137A_20111207 EP002385947A1_20111116 IL2011213744D0_20110731 JP2012000514620A_20120628 MX20112011007123A_20110808 RU20132011132941A_20130220 US2011000269242A1_20111103 WO2010000079114A1_20100715		
대표도 및 요약	-	본 발명은 하기 화학식 I의 시클로헥실 잔기를 포함하는 인돌레닌계 스피로피란을 포함하는 시간-온도 인디케이터 (TTI) 시스템, 시간 온도 인디케이터 시스템의 제조 방법, 및 상기 시스템을 이용하여 부패하기 쉬운 상품의 시간 온도 이력을 측정하는 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 상기 시스템을 포함하는, 인쇄 잉크 또는 인쇄 잉크 농축물, 페인트, 바니시, 표지, 포장 재료 및 중합체 물질로부터 선택되는 매트릭스에 관한 것이다.	
대표 청구항	[CLAIM 1]하기 화학식 I의 스피로피란 화합물. <math>\text{I}>\text{상기 식에서,R은 할로젠, 아미노, -COOH, -C1-C18 알킬 및 -C1-C18 알콕시이고;n은 0 내지 10이고;R1은 수소, -C1-C18 알콕시, -C1-C18 알킬티오, -C1-C18 알킬-SO-, -C1-C18 알킬-SO2-, 페닐티오, 페닐, 할로젠, -C1-C18 알킬 또는 -NO2이고;R2는 수소, -C1-C18 알킬 또는 -C1-C18 알콕시이고;R3은 수소, -C1-C18 알킬, -NO2 또는 할로젠이고;R4는 수소, -C1-C18 알킬, -C1-C18 알콕시 또는 할로젠이고;R5는 수소, 할로젠 또는 -C1-C18 알킬이고;R6은 수소, 할로젠, -C1-C18 알킬, -C1-C18 알콕시, -COOH, -COO-C1-C18알킬, -CF3 또는 페닐이고;R7 및 R8은 독립적으로 수소, 할로젠 또는 -C1-C18 알킬이거나, 또는 이들은 함께 비치환되거나 할로젠, -C1-C18 알킬, -C1-C18 알콕시, -COOH, -NO2 또는 아미노로 치환될 수 있는 아릴 고리를 형성하고;R9 내지 R13은 독립적으로 수소, 할로젠, -C1-C18 알킬, -C1-C18 알콕시, -COOH, -NO2, -COO-C1-C18알킬, -CF3, 페닐 및 아미노로부터 선택되거나, 또는 R9 내지 R13 중 2개의 인접한 잔기는 함께 방향족 고리를 형성할 수 있다.		

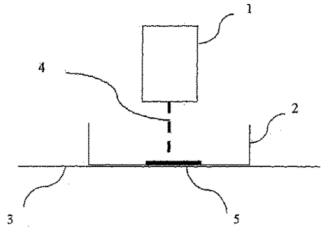
30	발명의 명칭	시온표시장치	
출원인	주식회사 크로믹 이시이 타다시호	발명자	이시이 타다시호 츠노다 카츠노리 개요네미치 아사카와 요코
출원No (출원일)	JP102001000261094 (2001.08.30)	공개No (공개일)	JP2003000065862A (2003.03.05)
IPC	G01K11/12 B65D25/20 C09J7/02 G01K11/06 G09F3/02	우선권No (주장일)	-
Family Patent	-		
대표도 및 요약	 <p>본 발명은, 간단한 구조로, 소정 온도 이상의 열이력에 대해서 확실히, 한편 불가역적으로 열이력을 표시할 수 있는 표시체를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 또, 본 발명은 체온제층 및 정보 기록막층을 가지는 적층체를 제공하는 것이다.</p> <p>본 발명은, 소정의 온도 노출되었을 경우에 불가역적인 변화가 생기고, 온도 이력을 표시할 수 있는 지온표시장치에 관한. 또, 본 발명은, 정보가 기록된 정보 기록막층, 그것을 보관 유지하는 정보 기록 보관 유지층, 및 온도에 의존해 상태가 변화하는 물질으로부터 되는 체온제층을 가져, 소정 온도를 이력 했을 경우에 해당 체온제층의 물질의 상태가 변화해 전기 정보 기록막층에 기록되고 있던 정보의 표시 상태를 변화시키는 것을 특징하는 지온표시장치, 그 적층체, 그것을 설치해서 되는 용기, 및 라벨인가 된 지온표시 가능한 라벨에 관한.</p>		
대표 청구항	[Claim 1]정보가 기록된 정보 기록막층, 및 온도에 의존해 상태가 변화하는 물질으로부터 되는 체온제층을 가져, 소정 온도를 이력 했을 경우에 해당 체온제층의 물질의 상태가 변화해 전기 정보 기록막층에 기록되고 있던 정보의 표시 상태를 변화시키는 것을 특징 하는 시온표시장치		

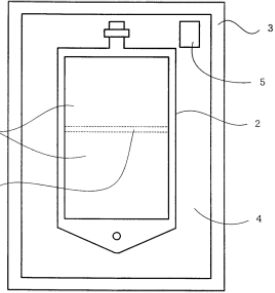
첨부 2. 다수국가 진입 특허(23개)

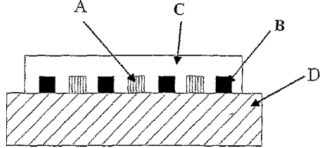
1	발명의 명칭	다층 관 모양 구조체를 위한 식별 장치	
출원인	소노코데베롭먼트, 인코포레이티드	발명자	베람, 크리후 로우리, 제임스
출원No (출원일)	JP102007000507404 (2005.04.01)	공개No (공개일)	JP2007000531676A (2007.11.08)
IPC	B65D25/20 B65H75/10 B65H75/50 B65D3/22 B31C3/00	우선권No (주장일)	US10/818,379 (2004.04.05)
Family Patent	AT2008405496T_20080915 AU20052005231825A1_20051020 AU20082005231825B2_20080904 BR2007PI0509636A_20070918 CA20052562118A1_20051020 CA20102562118C_20100720 CN100532210C_20090826 CN100956890A_20070502 DE2008602005009163D1_20081002 DK20081737735T3_20081208 EP001737735A2_20070103 EP001737735B1_20080820 ES20092310819T3_20090116 JP004376288B2_20091202 JP2007000531676A_20071108 KR102006000135938A_20061229 MX2007PA06011565A_20070123 NO200720064696A_20070104 NZ2009550476A_20091030 RU20082006138598A_20080520 RU20082341428C2_20081220 US007038587B2_20060502 US2005000237200A1_20051027 WO2005000097604A2_20051020 WO2005000097604A3_20051215		
대표도 및 요약		처리중 및 사용중에 손상 또는 파손하지 않는 전자 검출 장치를 가지는 다층 관 모양 구조체를 제공하는 것. 제품을 보존하기 위한 다층 관 모양 구조체이며, 전자 검출 장치가 그 관 모양 구조체의 다수의 층의 2개의 사이에 매설 또는 개재되는 다층 관 모양 구조체가 제공된다. 전자 검출 장치는, 고주파에 응답해, 다층 관 모양 구조체, 제품, 및 그것들에 대해서 된 프로세스에 대한 정보를 기억해, 한편 송신할 수 있다. 전자 검출 장치를 다수의 층의 2개의 사이에 매설하는 것에 의해서, 다층 관 모양 구조체를 제조하는 방법도 제공된다.	
대표 청구항	[Claim 1] 제품을 보존하기 위한 다층 관 모양 구조체이며, 축을 중심으로 거듭해 휘감겨져 한편 서로 접착된 유연성 재료의 다수의 층으로부터 형성되어 내면과 외면 및 양단을 가지는 관상체와 전기 관상체의 다수의 층의 2개의 사이에 개재해, 한편 전기 관상체의 전기 양단으로부터 소정 거리만 이간해 배설되고 있는 전자 검출 장치와 (을)를 갖추고 있는, 다층 관 모양 구조체.		

2	발명의 명칭	미생물 검출용의 스마트 포장	
출원인	우니베르시다도데사라고사	발명자	네린데라프에르타, M.시.크리스티나 그티에레스바르토로메, 라우라 산체스, 하라보, 크리스티나
출원No (출원일)	JP102012000509063 (2010.04.21)	공개No (공개일)	JP2012000525832A (2012.10.25)
IPC	C12M1/34 C12Q1/04	우선권No (주장일)	ESP200930141 (2009.05.07)
Family Patent	AU20122010244344A1_20120112 AU20142010244344B2_20140320 CA20102765632A1_20101111 CN102439166A_20120502 CN102439166B_20150107 CO20126470867A2_20120629 DK20152428580T3_20150420 EA2012201101582A1_20120430 EP002428580A1_20120314 EP002428580A4_20121010 EP002428580B1_20150121 ES20112354677A1_20110317 ES20122354677B1_20120223 ES20152534838T3_20150429 IL2012216168D0_20120131 JP2012000525832A_20121025 KR102012000024724A_20120314 MX20112011011711A_20111208 NZ2014596884A_20140328 PE201206412012A1_20120620 PT20152428580E_20150427 SG2011175942A1_20111229 US008741596B2_20140603 US2012000135455A1_20120531 WO2010000128178A1_20101111		
대표도 및 요약	-	본 발명은, 바니린 용액이 함침된 부분적으로 극성의 흡착성 고체기재를 포함한 신규 재료를 사용해 설계되어 미생물 또는 그것을 함유 하는 매질과의 직접 접촉을 필요로 하지 않고 , 여러가지 타입의 제품중에서의 미생물 증식을 시각적으로 검출하는 것을 가능하게 하는 신규의 스마트 포장에 관한.	
대표 청구항	[Claim 1] 바니린을 포함한 용액에 함침된 부분적으로 극성의 흡착성 고체 보관 유지체를 포함한 재료.		

3	발명의 명칭	중탄산염 함유 약액 용기포장체 및 pH인디케이터	
출원인	주식회사 오오츠카 제약공장	발명자	이구치 세이이치로우 시노미야자내 빈본리향 아베 아키라대 이나이 마사토시 카와카미 케이치
출원No (출원일)	JP101998000502663 (1997.06.13)	공개No (공개일)	JP1997WO0048365A1 (1999.07.21)
IPC	A61J1/00	우선권No (주장일)	
Family Patent	AT2004267574T_20040615 AU19983189697A_19980107 AU1999708369B2_19990805 CA19972258535A1_19971224 CA20022258535C_20020528 CN100158984C_20040728 CN100222069A_19990707 DE200469729299D1_20040701 DE200569729299T2_20050602 EG200021124A_20001129 EP000909555A1_19990421 EP000909555A4_20011017 EP000909555B1_20040526 ES20042219768T3_20041201 ID199717068A_19971204 JP003879017B2_20070207 KR102000000016718A_20000325 MY2005118686A_20050131 US006232128B1_20010515 WO1997000048365A1_19971224		
대표도 및 요약	-	본 발명은, 중탄산염을 함유 하는 약액을 봉입한 가스 투과성 플라스틱제 용기를 가스비투과성 플라스틱제 포장재에서 포장한 중탄산염 함유 약액 용기포장체에 대해, 상기 용기와 포장재와의 공간부가 탄산 가스 분위기로 여겨지고 있어 한편 해공간부에 더욱 중탄산염을 함유 하는 액과 해액의 pH변화에 따라 색조 변화를 일으키는 pH지시약을 가스 투과성 플라스틱제소용기에 봉입한 pH인디케이터를 배치한 중탄산염 함유 약액 용기포장체를 제공한다.해포장체에 의하면, 장기 보존이나 2차 포장재에 있어서의 핀홀 발생등의 트러블에 의한 약액의 pH변화 및 이것 에 수반되는 열화를, 용이하게 목시 확인할 수 있다.	
대표 청구항	1. 중탄산염을 함유 하는 약액을 봉입한 가스 투과성 플라스틱제 용기를 가스 비투과성 플라스틱제 포장재에서 포장한 중탄산염 함유 약액 용기포장체 냄새 (이)라고, 상기 용기와 포장재와의 공간부가 탄산 가스 분위기로 여겨지고 있어 한편 해공간부에 더욱 중탄산염을 함유 하는 액과 해액의 pH변화에 따라 색조 변화를 일으키는 pH 손가락 시약을 가스 투과성 플라스틱제소용기에 봉입한 pH인디케이터를 배치 한 것을 특징으로 하는 중탄산염 함유 약액 용기포장체.		

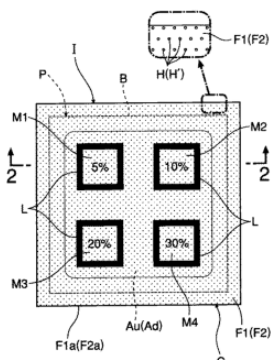
4	발명의 명칭	패키지내의 변화를 깨닫기 위한 방법, 패키지를 밝혀내기 위한 방법, 패키지, 및, 패키지를 밝혀내기 위한 시스템	
출원인	파르티온테크니리넨토토김스케스크스	발명자	헤이르만야리 리나하누 시피라이넨마룸테아 후르메에이로 스모란다마리아 니카넨헤리
출원No (출원일)	JP102006000505646 (2004.04.23)	공개No (공개일)	JP2006000524168A (2006.10.26)
IPC	B65D75/52	우선권No (주장일)	
Family Patent	<p>AT2007362453T_20070615 CA20042523438A1_20041104 CN100497116C_20090610 CN100802295A_20060712 DE2007602004006513D1_20070628 DE2008602004006513T2_20080117 EP001628891A1_20060301 EP001628891B1_20070516 ES20082289509T3_20080201 FI200320030623A0_20030424 FI200420030623A_20041025 FI2006117596B_20061215 JP004304705B2_20090729 JP2006000524168A_20061026 KR10001062814B1_20110906 KR102006000003057A_20060109 US2007000059837A1_20070315 WO2004000094262A1_20041104</p>		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 적하 기술을 사용하고, 지표를 포장재료에 접착하는 것에 의해서, 새어 산소 함유량, 및/또는, 제품의 열화에 의해서 생긴 변화를 깨닫기 위한, 패키지를 손상하지 않는 방법에 관해, 이 지표는, 패키지 상태의 변화를 변색에 의해서 나타내 보인다. 게다가 본 발명은, 패키지에 접착된 지표에 의해서 형성된 식별자에 의해서, 적하 기술을 사용하고, 패키지를 밝혀내기 위한 방법에 관한. 본 발명은 또, 상술의 방법에 따라 생성된 패키지, 및, 패키지를 밝혀내기 위한 시스템에도 관한.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]지표를 포장재료에 접착하는 것에 의해서, 새어 산소 함유량, 및/또는, 패키지의 제품의 열화에 의해서 생긴 변화를 깨닫기 위한 패키지를 손상하지 않는 방법이며, 적하 기술을 사용하고, 전기 패키지를 봉지하기 전에 포장에 관련해 전기 포장재료의 표면에 지표를 접착하는 스텝과 전기 패키지의 누락, 산소 함유량의 변화, 및/또는, 전기 제품의 열화를 전기 지표의 변색에 의해서 나타내 보이는 스텝과 (을)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.</p>		

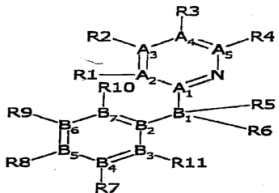
5	발명의 명칭	안관류·세정액 백포장체	
출원인	가부시키가이샤 오츠카 세이야쿠 고쥬 센주세이야쿠 가부시키가이샤	발명자	이나다가쓰히로 니시오미쓰히라 기무라요시유키 가가준지 무라오카고이치 스미요시노부아키 이구치세이이치로 야마모토히로아키
출원No (출원일)	KR102000007004483 (1998.10.23)	공개No (공개일)	KR10000381326B1 (2003.04.23)
IPC	A61J1/00	우선권No (주장일)	JP294310/1997 (1997.10.27) JP313083/1997 (1997.11.14)
Family Patent	AT2008407652T_20080915 CA19992307162A1_19990506 CA20062307162C_20060321 CN100187031C_20050202 CN100277547A_20001220 DE200869840003D1_20081023 EP001033124A1_20000906 EP001033124A4_20040414 EP001033124B1_20080910 ES20092313753T3_20090301 HK20051033257A1_20050603 JP003060133U_19990730 KR102001000031451A_20010416 US006764481B1_20040720 US007047708B2_20060523 US2004000123563A1_20040701 WO1999000021527A1_19990506		
대표도 및 요약		<p>일실에 옥시글루타치온 함유 약액 또는 고형제, 타실에 중탄산이온액이 봉입되고, 백(bag)과 포장재의 공간부가 탄산가스분위기가 되는, 가스 투과성 플라스틱제 복실(複室)백을 가스 비투과성 플라스틱 포장재로 포장한 안관류(眼灌流)·세정액 백포장체.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]가스 투과성 플라스틱제 복실백을 가스 비투과성 플라스틱 포장재로 포장한 포장체이고, 이 복실백은 옥시글루타치온 및 포도당으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 약액 또는 고형제가 봉입된 A실과, 중탄산이온을 포함하는 약액이 봉입된 B실을 적어도 가지고 있고, 상기 복실백과 포장재의 공간부는 탄산가스 분위기로 되어 있는 것을 특징으로 하는 안관류·세정액 백포장체.</p>		

6	발명의 명칭	인쇄 TTI 인디케이터(indicator)	
출원인	아바토네오사케유키츄아	발명자	코이브쿤나스, 펙카 후르메, 에이로
출원No (출원일)	JP102006000502073 (2004.02.25)	공개No (공개일)	JP2006000519371A (2006.08.24)
IPC	G01K11/12	우선권No (주장일)	
Family Patent	AT2011499594T_20110315 BR2006PI0407925A_20060221 CA20042516571A1_20040910 CN100754088A_20060329 CN100754088B_20101110 DE2011602004031505D1_20110407 EP001597551A1_20051123 EP001597551B1_20110223 FI200320030298A0_20030227 FI200420030298A_20040828 FI2005116318B_20051031 JP004469367B2_20100526 JP2006000519371A_20060824 RU20062005130003A_20060127 US007430982B2_20081007 US2006000130734A1_20060622 WO2004000077001A1_20040910		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, TTI 인디케이터(indicator)로서도 기존인, 온도 시간 적산 인디케이터(indicator)와 관련된다. 해 TTI 인디케이터(indicator)는, 포장재료등의 피인쇄물상에 용이하게 인쇄 가능하다. 또, 본 발명은, 인쇄된 TTI 인디케이터(indicator)를 가지는 포장재료의 제조의 방법과 관련된다. 인쇄된 TTI 인디케이터(indicator)는, 손상되기 쉬운 제품의 포장시에, 혹은, 손상되기 쉬운 제품의 포장의 개봉시에, 선택적으로 작동된다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] TTI 인디케이터(indicator)이며, 전기 TTI 인디케이터(indicator)는, 피인쇄물층상에 인쇄되어 전기피인쇄물상의 임의의 보호층과 확산층이라고 전기피인쇄물상 또는 전기 보호층상 또는 전기 확산층상에 작용 물질 A 및 작용 물질 B와 임의의 외측 보호층과 임의의 외측피인쇄물층과 (을)를 가지는 것을 특징으로 하는, TTI 인디케이터(indicator).</p>		

7	발명의 명칭	폴리머 복합재료, 그 제조 방법 및 사용, 식품 포장 물품, 의료 기구, 이산화탄소 센서 또는 인디케이터(indicator), 암모니아 센서 또는 인디케이터(indicator), 및, 산소 센서 또는 인디케이터(indicator)	
출원인	유니버시티 오브 파업 러스크 놀이 기구	발명자	앤드류 밀스 폴링 로스 핸즈 그라함스키나
출원No (출원일)	JP102012000533687 (2010.10.14)	공개No (공개일)	JP005575252B2 (2014.08.20)
IPC	G01N31/22 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	GB0918212.2 (2009.10.16)
Family Patent	AU20122010308169A1_20120510 AU20142010308169B2_20140821 CA20112777747A1_20110421 CN102782474A_20121114 EP002488850A1_20120822 EP002488850B1_20150520 GB20090918212D0_20091202 GB2010201017340D0_20101124 GB20112474571A_20110420 GB20122474571B_20120328 JP005575252B2_20140820 JP2013000508676A_20130307 US008790930B2_20140729 US2012000276647A1_20121101 WO2011000045572A1_20110421		
대표도 및 요약	$\{Q^+D_x \cdot xH_2O\} + CO_2(g) \rightleftharpoons \{Q^+HCO_3^-(x-1)H_2O \cdot HD\} \quad (1)$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 色 A 色 B </div>	본 발명은, 입자장 무기물질과 해당 입자장 무기물질을 피복 할까 또는 이것에 함침시킨 적어도 1개의 반응성 염료 혹은 잉크를 포함한 화학 지시약	
대표 청구항	[CLAIM 1]적어도 1개의 열가소성 폴리머라고 전기 적어도 1개의 열가소성 폴리머중에 분산하고 있는 적어도 1개의 화학 지시약을 포함해, 해당 적어도 1개의 화학 지시약이, 입자장 무기물질과 해당 입자장 무기물질을 피복 해 및/또는 이것에 함침시킨 적어도 1개의 반응성 염료 혹은 잉크를 포함한 폴리머 복합재료		

8	발명의 명칭	시간-온도 적산 인디케이터	
출원인	Oscar Mayer Foods Corporation	발명자	Jalinski; Thomas J.
출원No (출원일)	JP101992000016115 (1992.01.31)	공개No (공개일)	JP1993000099754A (1993.04.23)
IPC	G01K3/02 C12Q1/44 C12Q1/58 G01D21/02 G01K11/06	우선권No (주장일)	US648712 (1991.01.31)
Family Patent	AU19921055392A_19920806 AU1993644935B2_19931223 BR19929200449A_19921020 CA19922059798A1_19920801 CN100068423A_19930127 CZ19939200258A3_19930217 EP000497459A1_19920805 HU19929200273D0_19920528 HU1993T62412A_19930428 JP1993000099754A_19930423 NZ1993241438A_19930727 PL1992293329A1_19920907 TW1993201817B_19930311 US005085802A_19920204		
대표도 및 요약	-	<p>제품의 안전성과 품질을 직접 볼 수 있는, 실온 저장 또는 냉동 저장에 적절한 식품용이 새로운 시간-온도 적산 인디케이터를 제공하는 것.</p> <p>활성 시약과 이 활성 시약에 대해서 특이적인 기질을 포함한 제1 특이적 반응대와 제2 특이적 반응대 및 pH 감수성 염료로부터 되는 것을 특징으로 할 시간-온도 적산 인디케이터.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]다음의 요소 : 활성 시약과 전기 활성 시약에 특이적인 기질을 포함해, 인디케이터의 pH치를 중성으로부터 산성 혹은 알칼리성의 제1 방향으로 변화시키는 경향이 있는 제1 특이적 반응 생성물을 형성하도록(듯이) 반응성인 제1 특이적 반응대 ; 활성 시약과 전기 활성 시약에 특이적인 기질을 포함해, 인디케이터의 pH치를 전기 제 1 방향과는 반대의 제2 방향에,중성을 넘어 변화시키는 경향이 있는 제2 특이적 반응 생성물을 형성하도록(듯이) 반응하는 제2 특이적 반응대 [전기 제 1 반응 생성물과 전기 제 2 반응 생성물과는 반응해 제3 반응 생성물을 형성해, 전기 제 3 반응 생성물은 인디케이터의 pH치를, 전기 제 2 반응 생성물이 이미 제조되지 않게 될 때까지,중성의 전기 제 2 방향측의 안정치에 유지하는 안정인 pH버퍼를 포함해, 전기 제 1 특이적 반응대의 전기 기질은 전기 제 2 특이적 반응대의 기질량을 넘는 화학량론적 과잉량으로 존재하는] ; 및 알칼리성 pH범위내의 pH에 대해서 1색을 나타내, 산성 pH범위내의 pH에 대해서 제2가 다른 색을 나타내는 적어도 1종의 pH감수성 염료를 포함해,비교적 정상인 온도에서의 폭로시에 소정 시간의 경과후에 또는 고온에서의 폭로시에 비교적 단시간의 경과후에 전기 제 1색과 제2색 한편으로부터 한편에의 신속하고 한편 명백한 변색을 나타내는 시간-온도 적산(time-temperature integrating) 인디케이터.</p>		

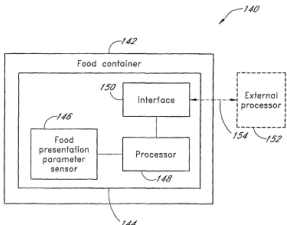
9	발명의 명칭	습도 인디케이터(indicator)	
출원인	야마카와 요이치	발명자	야마카와 요이치
출원No (출원일)	JP102003000436211 (2003.12.02)	공개No (공개일)	JP003921596B2 (2007.05.30)
IPC	G01N31/00 G01N21/77 G01N21/78 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	CN100886653A_20061227 CN101949860A_20110119 EP001696232A1_20060830 EP001696232A4_20081224 JP003921596B2_20070530 JP2005000164563A_20050623 KR10000858257B1_20080911 KR102006000093349A_20060824 KR102006000105766A_20061011 MY2009139094A_20090828 TW2005200526944A_20050816 US007316198B2_20080108 US2007000113775A1_20070524 WO2005000054842A1_20050616		
대표도 및 요약	 <p data-bbox="718 1097 1356 1276">본 발명은, 전자 부품의 수송 시에 기밀성 상품포장용 종이 가방의 내부에 해전자 부품 및 건조제와 함께 봉입되어 사용되어 전기 건조제와는 별개에 구성되는 습도 인디케이터(indicator)</p>		
대표 청구항	<p data-bbox="367 1411 1340 1635">[CLAIM 1] 전자 부품(E)의 수송 시에 기밀성 상품포장용 종이 가방(DP)의 내부에 해전자 부품(E) 및 건조제(D)와 함께 봉입되어 사용되어 전기 건조제(D) (와)는 별개에 구성되는 습도 인디케이터(indicator)이며, 카드상의 베이스지(B)에 염화 코발트(Co)를 보관 유지시켜서 되는 습도 판정판(P)의 표면에, 해염화 코발트(Co)가 노출하는 적어도 1개의 습도 판정면(M1~M4)이 설치되어 이 습도 판정면(M1~M4)에서의 염화 코발트(Co)의 변색에 의해 습도 판정을 실시할 수 있도록(듯이) 한 것에 대하고,</p> <p data-bbox="367 1646 1340 1713">전기 습도 판정판(P)의 표면을 가리는 제1 필름(F1)으로 동판정판(P)의 이면을 가리는 제2 필름(F2)을 갖추어</p> <p data-bbox="367 1724 1340 1792">적어도 제1 필름(F1)과 습도 판정판(P)의 표면과의 사이에는, 전기 습도 판정면(M1~M4)의 전면을 임하게 한 평평한 공기층(Au)이 형성되어</p> <p data-bbox="367 1803 1340 1982">이 공기층(Au)을 대기에 직접 연통시키는 복수의 작은 구멍(H)이 서로 간격을 두어 제1 필름(F1)에 형성되어, 전기 습도 판정판(P)의 외주 절단면으로부터의 더스트의 발생을 방지하기 위해서, 전기 제 1 및 제2 필름(F1, F2)은 해습도 판정판(P)의 바깥 둘레로부터 넘치도록(듯이) 형성됨과 동시에 그 각 필름(F1, F2)의 바깥 둘레부(F1a, F2a) 상호가 직접 접합(m)되는 일을 특징으로 하는 습도 인디케이터(indicator).</p>		

10	발명의 명칭	손상되기 쉬운 제품을 포장해 또는 거기에 첨부하기 위한 기재 및 그 품질 결정의 방법	
출원인	HAARER, DIETRICH EICHEN, YOAV	발명자	HAARER, DIETRICH EICHEN, YOAV
출원No (출원일)	JP102000000529600 (1999.01.27)	공개No (공개일)	JP2002000501862A (2002.01.22)
IPC	B65D79/02 C09K3/00 G01K11/12	우선권No (주장일)	DE19803208.0 (1998.01.28)
Family Patent	AT2007354086T_20070315 DE199919803208A1_19990805 DE200319803208C2_20030430 DE200759914197D1_20070329 EP001049930A1_20001108 EP001049930B1_20070214 ES20072281168T3_20070916 IL2001137490D0_20010724 IL2007137490A_20070211 JP003661846B2_20050622 JP2002000501862A_20020122 US007081364B1_20060725 WO1999000039197A1_19990805		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 매트릭스와 전이 반응에 근거하는 광호변특성을 나타내는, 거기에 파묻힌 적어도 1개의 가역성 지시약이라든지들 되는 기재의 영역에 배치된 평면상의 시간-온도 적분기를 갖추는 노화 및 온도에 민감한 제품을 포장해 또는 거기에 첨부하기 위한 기재에 관한.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]기재의 한 벌역에 시간-온도 적분기를 설치한 노화 및 온도에 민감한 제품을 포장해 또는 거기에 첨부하기 위한 기재이며, 시간-온도 적분기가, 매트릭스와 전이 반응에 근거해 광호변특성을 나타내는, 거기에 파묻힌 적어도 1개의 가역성 지시약을 포함하는 것을 특징으로 하는 기재.</p>		

11	발명의 명칭	Fluent product dispenser with temperature indicating means	
출원인	Flexible Products Company	발명자	Dean; Michael
출원No (출원일)	US10000090304387 (1999.05.04)	공개No (공개일)	US006161725A (2000.12.19)[
IPC	B67D5/06	우선권No (주장일)	
Family Patent	AU20004813100A_20001117 BR20020010280A_20020115 CA20002372161A1_20001109 CA20092372161C_20091229 CZ200320013933A3_20030416 EP001189831A1_20020327 EP001189831A4_20030212 JP2002000543407A_20021217 MX2002PA01011179A_20021104 PL2003351023A1_20030224 TR2002200103209T2_20020621 US006296146B2_20011002 US2001000002027A1_20010531 WO200000066483A1_20001109		
대표도 및 요약			An improved fluent product dispensing apparatus is disclosed and includes a temperature indicator so that the user may view the temperature of the fluent product components prior to and during dispensing. The apparatus includes one or more supply containers of a reactive component, a dispenser and a conduit for conveying the reactive components to the dispenser. One or more of the supply containers has a temperature indicator mounted to its exterior that is viewable through a package, or carton, that encloses the supply containers. This indicator displays the temperature of the contents of the supply container so that a user can ensure proper dispensing of the reactive components.
대표 청구항	1. A dispensing assembly for dispensing a multi-component foam from two separate, foam component supply containers, the apparatus comprising: first and second supply containers, each respectively containing a supply of first and second reactive foam components, which when reacted with each other form a foam; a housing for housing said first and second supply containers in an orientation that facilitates handling of said supply containers by a user of said assembly; a mechanism for releasing foam components of said supply containers for dispensing thereof; a dispenser for dispensing a foam reacted from said supply container foam components; means interconnecting said supply containers with said dispenser for conveying foam components released from said supply containers to said dispenser; and, at least one temperature indicator for indicating the temperature of said foam component contained within said first supply container, the temperature indicator having a temperature-indicating layer disposed on one surface thereof and a pressure-sensitive adhesive layer disposed on another surface thereof, said temperature indicator further including visual indicia for indicating a minimum predetermined application temperature of said foam component contained within said first supply container, said visual indicia being readable through said housing from exterior of said carrier assembly.		

12	발명의 명칭	Time-temperature indicator based on valence isomerizations	
출원인	Freshpoint Holdings S.A.	발명자	Yoav Levy Dietrich Haarer
출원No (출원일)	US100000100587586 (2005.01.24)	공개No (공개일)	US008277749B2 (2012.10.02)
IPC	G01N33/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	AU20052005210754A1_20050818 AU20102005210754B2_20101202 CN100914509A_20070214 CN100914509B_20121128 EP001711809A2_20061018 JP004685033B2_20110518 JP2007000531873A_20071108 KR10001173524B1_20120814 KR102006000124740A_20061205 MX2007PA06008688A_20070216 TW2005200530581A_20050916 US2007000172951A1_20070726 WO2005000075978A2_20050818 WO2005000075978A3_20051006		
대표도 및 요약		<p>The present invention relates to a time temperature indicator comprising at least one indicator compound in a first isomeric form, which is converted into a second isomeric form of said indicator compound in a valence isomerization reaction without migration of an atom or chemical group attached to said indicator compound in a time and temperature dependent manner, wherein the formation of the second isomeric form is detectable by monitoring a physical characteristic of the indicator. The present invention also relates to a method of manufacturing such a time-temperature indicator comprising the steps of (a) embedding in or atop a matrix said indicator compound; and (b) inducing the formation of a metastable state of said embedded indicator compound.</p>	
대표 청구항	<p>1. A time-temperature indicator for indicating a temperature change over time, comprising:</p> <p>(a) at least one indicator compound selected from the group consisting of a diarylethene compound and a spiroaromatic compound in a first isomeric form, which is converted into a second isomeric form of said indicator compound in a valence isomerization reaction without migration of an atom or chemical group attached to said indicator compound in a time and temperature dependent manner, wherein the formation of the second isomeric form is detectable by monitoring a physical characteristic of the first isomeric form or the second isomeric form of the indicator, and</p> <p>(c) a color filter that substantially filters out only the wavelength ranges causing undesirable renewed coloration of the indicator after the time-temperature clock has started.</p>		

13	발명의 명칭	INDICATOR INK COMPOSITIONS	
출원인	NORTH AMERICAN SCIENCE ASSOCIATES, INC.	발명자	BEALING, JOHN GORSKI, JOEL, R.
출원No (출원일)	WO911996US0005137 (1996.04.12)	공개No (공개일)	WO1996000033242A2 (1996.10.24)
IPC	A61L2/28 C09D11/00 G01N31/22	우선권No (주장일)	US42345295 (1995.04.19)
Family Patent	AT2000188722T_20000115 AU19965483996A_19961107 AU2000719851B2_20000518 CA19962218704A1_19961024 CA20082218704C_20080708 DE200069606173D1_20000217 DE200069606173T2_20000928 EP000821714A2_19980204 EP000821714B1_20000112 US005990199A_19991123 WO1996000033242A3_19970109		
대표도 및 요약	-	<p>The invention relates to indicator ink compositions that contain a water-based dispersion of a phenol-formaldehyde resin, at least one colorant and an amine-terminated catalyst. These indicator ink compositions are fixed to a surface, such as by drying, and respond to specific conditions of time, temperature, humidity, pressure and the presence or absence of certain chemicals by changing color. Compositions provide a means for detecting exposure to a predetermined condition and can be fixed or otherwise attached to nearly any article or designed into patterns on materials. Exposure of the indicator ink to the specific condition, the indicator ink provides a permanent detectable record of the event. Further, by varying the amount of amine-terminated catalyst in the formulation, the specific conditions at which the indicator composition will change color can be altered. Such compositions are specifically useful for determining the effectiveness of a sterilization process.</p>	
대표 청구항	1. An indicator ink comprising a dispersion of phenol-formaldehyde resin in water, at least one colorant and an amine-terminated catalyst.		

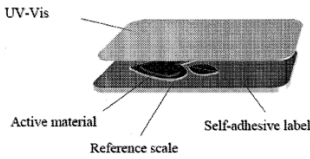
14	발명의 명칭	SYSTEM AND METHOD FOR MONITORING FOOD	
출원인	KATES, LAWRENCE	발명자	KATES, LAWRENCE
출원No (출원일)	WO912006US0006124 (2006.02.22)	공개No (공개일)	WO2006000101651A1 (2006.09.28.)
IPC	G01K3/04	우선권No (주장일)	US8660205 (2005.03.22)
Family Patent	AU20062006227936A1_20060928 AU20112011200929A1_20110324 CA20062602087A1_20060928 CN101147051A_20080319 EP001864096A1_20071212 JP2008000536774A_20080911 KR102008000009085A_20080124 MX20072007011596A_20071122 RU20092007138928A_20090427 US007372003B2_20080513 US008101892B2_20120124 US2006000213904A1_20060928 US2008000204246A1_20080828		
대표도 및 요약		<p>Systems and methods for monitoring conditions that affect the quality of food being served. Conditions such as temperature and elapsed time affect the quality of food and the safety of food consumers. Various embodiments of monitoring systems can be incorporated with different types of food containers. Sensors such as temperature probes can provide temperature information about the container and/or the food being served. The monitoring system can use such information in conjunction with elapsed time information in various ways. The monitored information can be displayed generally real-time, or it can be stored for subsequent analysis. The monitored information can also be used to trigger an alarm or similar indicator when a condition detrimental to food-serving is present. Various embodiments of the monitoring system having such features can be packaged in various embodiments, including a self-contained unit and an assembly of modular components linked by wire and/or wireless connections.</p>	
대표 청구항	<p>1. A system for monitoring one or more parameters that affect the condition of food being served to one or more consumers, comprising: a container for holding food; at least one sensor provided to said container, said sensor configured to provide a measurement indicative of one or more parameters; a timer that provides time information associated with said signal; an indicator apparatus; a processor that processes said measurement and said time information, said processor configured to use said indicator apparatus to indicate the presence of a detrimental food condition corresponding to said food according to at least one of: a specified time limit expires; or a value associated with said signal is outside of a specified first range for a specified period of time, wherein said time limit and said first value are chosen according to a characteristic of said food.</p>		

15	발명의 명칭	어느A 위치에 있어서의 미생물 또는 관련 물질의 존재의 검출	
출원인	캠브리지 메디 텍 리미티드	발명자	퍼거슨, 드류, 마서 밀란, 사나이, 디미트리 다우, 크로포드, 스투어트 스위보다, 우사야
출원No (출원일)	JP102002000533917 (2001.10.15)	공개No (공개일)	JP2004000510995A (2004.04.08.)
IPC	G01N21/77 A61L17/00 G01N21/80 G01N31/22 G01N33/02 G01N33/36 G01N33/52	우선권No (주장일)	
Family Patent	AT2007366589T_20070815 AU20029404701A_20020422 BR20030114478A_20031118 CA20022424791A1_20020418 CN100469758A_20040121 DE200760129348D1_20070823 DE200860129348T2_20080320 EP001326653A2_20030716 EP001326653B1_20070711 GB20000025084D0_20001129 IL2003155134D0_20031031 JP2004000510995A_20040408 MX2004PA03003067A_20041206 NZ2005525188A_20050128 US007611860B2_20091103 US2004000043422A1_20040304 WO2002000030478A2_20020418 WO2002000030478A3_20020725 ZA2004200302857A_20040309		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 어느A 위치에 있어서의 물질 또는 미생물의 존재의 in situ 검출을 위한 인디케이터(indicator)를 제공한다.인디케이터(indicator)는, 물질 또는 미생물 또는 미생물을 수반하는 제1 물질에 의해서 분해를 받는 층(8)와 물질 또는 미생물 또는 미생물을 수반하는 제2 물질 혹은 물질 또는 미생물과 실질적으로 같은 위치에 위치 하게 할 수 있고 있는 한층 더 물질의 존재를 나타내는 검출 가능한 시그널을 일으키도록(듯이) 구성된 시그널 전달층(7)을 구비한다.사용시에, 시그널 전달층은, 적어도 처음은, 물질 또는 미생물 또는 미생물을 수반하는 제2 물질 혹은 물질 또는 미생물과 실질적으로 같은 위치에 위치 하게 할 수 있고 있는 한층 더 물질과의 접촉으로부터 분해성층에 의해서 보호된다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 어느A 위치에 있어서의 물질 또는 미생물의 존재를 검출하는데 적합한 인디케이터(indicator)이며,(a) 물질 또는 미생물 또는 미생물을 수반하는 제1 물질에 의해서 분해를 받는 층과 ;(b) 물질 또는 미생물 또는 미생물을 수반하는 제2 물질 혹은 물질 또는 미생물과 실질적으로 같은 위치에 위치 하게 할 수 있고 있는 한층 더 물질의 존재를 나타내는 검출 가능한 시그널을 일으키도록(듯이) 구성된 시그널 전달층을 구비해 ;사용시에, 시그널 전달층(b)이, 적어도 처음은, 물질 또는 미생물 또는 미생물을 수반하는 제2 물질 혹은 물질 또는 미생물과 실질적으로 같은 위치에 위치 하게 할 수 있고 있는 한층 더 물질과의 접촉으로부터 상(a)에 의해서 보호되고 있는 인디케이터(indicator).</p>		

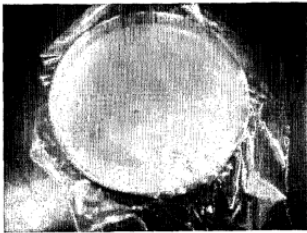
16	발명의 명칭	Method For Verifying A Time-Sensitive And/Or Temperature-Sensitive Indicator	
출원인	BIZERBA GMBH & CO. KG	발명자	Dieter Conzelmann
출원No (출원일)	US100000120374645 (2007.05.23)	공개No (공개일)	US2010000051707A1 (2010.03.04)
IPC	G06K19/06 G01K3/00	우선권No (주장일)	DE102006034810.9 (2006.07.27)
Family Patent	AT2011508351T_20110515 CN101495843A_20090729 CN101495843B_20101229 DE2008102006034810A1_20080131 DE2011502007007133D1_20110616 EP002029986A1_20090304 EP002029986B1_20110504 ES20112365361T3_20110930 JP005273738B2_20130828 JP2009000544948A_20091217 PT20112029986E_20110725 US008757503B2_20140624 WO2008000011932A1_20080131		
대표도 및 요약		<p>The invention relates to a method for verifying a time-sensitive and/or temperature-sensitive indicator for marking perishable products. According to said method, the time at which the indicator is activated is detected and stored, the time difference between the stored activation time and a verification time is determined, and verification is made as to whether the change of the indicator occurring during the determined time difference exceeds or falls short of a desired value that depends on the determined time difference. The invention further relates to an indicator for carrying out such a method.</p>	
대표 청구항	<p>19. A method for the checking of a time-sensitive and/or temperature sensitive indicator (12) for the marking of perishable products, wherein the time of the activation of the indicator (12) is detected and stored; the time difference between the stored activation time and an inspection time is determined; and a check is made whether the change of the indicator (12) which occurred in the determined time difference is greater or less than a desired value dependent on the determined time difference.</p>		

17	발명의 명칭	SUBSTRATE FOR PACKAGING PERISHABLE GOODS OR FOR APPLICATION ONTO SAME AND METHOD FOR DETERMINING THE QUALITY OF SAID GOODS	
출원인	HAARER, DIETRICH EICHEN, YOAV	발명자	HAARER, DIETRICH EICHEN, YOAV
출원No (출원일)	WO911999EP0000517 (1999.01.27)	공개No (공개일)	WO1999000039197A1 (1999.08.05)
IPC	B65D79/02 C09K3/00 C09K9/02 G01K3/04 G01K11/12 G01N31/22	우선권No (주장일)	DE19803208 (1998.01.28)
Family Patent	AT2007354086T_20070315 DE199919803208A1_19990805 DE200319803208C2_20030430 DE200759914197D1_20070329 EP001049930A1_20001108 EP001049930B1_20070214 ES20072281168T3_20070916 IL2001137490D0_20010724 IL2007137490A_20070211 JP003661846B2_20050622 JP2002000501862A_20020122 US007081364B1_20060725		
대표도 및 요약		The invention relates to a substrate for packaging time- and temperature-sensitive products or for application thereon. According to the invention a planar time-temperature integrator consisting of a matrix and at least one reversible indicator embedded therein is arranged in the area of the substrate. The indicator has photochromic properties based on transfer reactions.	
대표 청구항	1. Substrate for packaging of or for attachment to products which are sensitive to aging and temperature, having a time-temperature integrator arranged in the region of the substrate, wherein the time-temperature integrator contains a matrix and at least one reversible, crystalline indicator embedded therein, which has photochromic properties on the basis of transfer reactions in crystalline materials, and wherein further the reversible indicator is characterized by discoloration following photo-induced coloration thereof, the discoloration of the reversible indicator proceeding as a function of both time and temperature.		

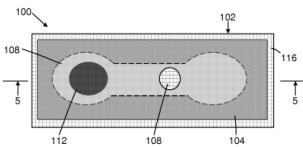
18	발명의 명칭	PACKAGE FILM DISPLAYING ELAPSED TIME AT TEMPERATURE	
출원인	TOYOBO CO LTD	발명자	KINAMI KAZUNORI
출원No (출원일)	JP102008000178250 (2008.07.08)	공개No (공개일)	JP2009000298470A (2009.12.24)
IPC	B65D65/02 G01K11/16 G01K11/06 C08L101/00	우선권No (주장일)	JP2008126300 (2008.05.13)
Family Patent	JP005114678B2_20130109 JP005151746B2_20130227 JP005151747B2_20130227 JP005320888B2_20131023 JP005332357B2_20131106 JP005470947B2_20140416 JP2009000298470A_20091224 JP2009000299003A_20091224 JP2009000299013A_20091224 JP2009000300411A_20091224 JP2009000300985A_20091224 JP2009000300986A_20091224		
대표도 및 요약	-	<p>본 발명의 목적은, 구성의 간편함이 뛰어나 한편, 표시해야 할 물품의 온도와 그 온도에 있어서의 경과시간(온도 시간 경력)을 모두 표시할 수 있어 한편, 표시해야 할 물품의 온도 시간 경력의 위조를 방지할 수 있는 간단하고 쉬운 구성의 표시체를 제공하는 것에 있다.</p> <p>본 발명의 포장용 필름은, 고분자 및 염료로부터 되는 폴리머 조성물을 포함한 포장용 필름이며, 전기 폴리머 조성물은 고분자중에 염료가 특정의 분자 분산 상태로 고정된 것이며, 특정 온도 이상의 온도로 일정시간 이상 보관 유지되었을 때에 초기의 색상과는 다른 색상에 비가역적으로 변색하는 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 고분자 및 염료로부터 되는 폴리머 조성물을 포함한 포장용 필름이며, 전기 폴리머 조성물은 고분자중에 염료가 특정의 분자 분산 상태로 고정된 것이며, 특정 온도 이상의 온도로 일정시간 이상 보관 유지되었을 때에 초기의 색상과는 다른 색상에 비가역적으로 변색하는 것을 특징으로 하는, 포장용 필름</p>		

19	발명의 명칭	TTI INDICATOR WITH BALANCED PHOTOCHEMICAL PROCESSES	
출원인	CIBA HOLDING INC. FUCHS, ANDRE CARRIGAN, ANNE VERONICA	발명자	FUCHS, ANDRE CARRIGAN, ANNE VERONICA
출원No (출원일)	WO912007EP0064019 (2007.12.17)	공개No (공개일)	WO2008000083895A1 (2008.07.17)
IPC	C09K9/02 G01K3/00 G01N31/22	우선권No (주장일)	EP07100389 (2007.01.11)
Family Patent	AT2010489445T_20101215 CN101652448A_20100217 CN101652448B_20140129 DE2011602007010833D1_20110105 EP002102306A1_20090923 EP002102306B1_20101124 ES20112355623T3_20110329 JP005194210B2_20130508 JP2010000515902A_20100513 KR102009000098840A_20090917 US008403558B2_20130326 US2010000135353A1_20100603		
대표도 및 요약	 <p>The diagram shows a cross-section of a TTI. It consists of a substrate with a self-adhesive label on top. The label contains active material and a reference scale. The entire assembly is shown under UV-Vis light.</p>	<p>The invention relates to a time temperature indicator comprising a) at least one photo-chromic colorant introduced into and/or atop a matrix substrate and charged by exposure to UV light; b) at least a transparent colorless or a transparent colored light absorbing protecting layer adhered to the underlying layer a) which contains the photo-chromic colorant; characterized in that the light absorbing protecting layer comprises 1 -50 wt% of an UV light absorber or an UV light absorber mixture and 0.1 -10 wt% of an optical brightener wherein the weight ratio of the UV light absorber and optical brightener is 0.1 -10.</p>	
대표 청구항	<p>1. A time temperature indicator comprising a) at least one photo-chromic colorant introduced into and/or atop a matrix substrate and charged by exposure to UV light; b) at least a transparent colorless or a transparent colored light absorbing protecting layer adhered to the underlying layer a) which contains the photo-chromic colorant; characterized in that the light absorbing protecting layer comprises 1-50 wt% of an UV light absorber or an UV light absorber mixture and 0.1-10 wt% of an optical brightener wherein the weight ratio of the UV light absorber and optical brightener is 0.1-10.</p>		

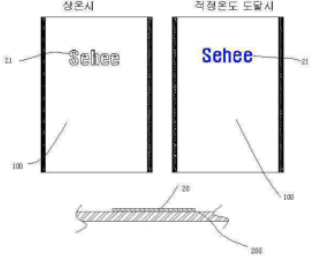
20	발명의 명칭	GAS INDICATOR FOR PACKAGE	
출원인	Trigon Industries Limited	발명자	Balderson; Simon N. Whitwood; Robert J.
출원No (출원일)	US100000080249446 (1994.05.26)	공개No (공개일)	US005439648A (1995.08.08)
IPC	G01N33/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	GBX9311426 (1993.06.03) GBX9401557 (1994.01.27)
Family Patent	AU19946331294A_19941208 AU1997676287B2_19970306 DE199669400161D1_19960530 DE199869400161T2_19980326 DK19960627363T3_19960812 EP000627363A1_19941207 EP000627363B1_19960424 ES19962091092T3_19961016 JP1995000165270A_19950627 NZ1995260598A_19951221		
대표도 및 요약		<p>A gas indicator (11) for a modified atmosphere food package (19) comprises a series of strips (12, 13, 14, 15, 16) which progressively change colour as the proportion of carbon dioxide in the atmosphere progressively changes in magnitude due to absorption of the carbon dioxide by the food product (17) over time. The indicator (11) thus is "tuned" to indicate changing atmospheric conditions inside a see-through envelope (10) and thus the condition of the product (17) can be monitored and the package (19) is tamper evident.</p>	
대표 청구항	<p>1. A food package (19) comprising: a sealed envelope (10) containing a food product (17); a predetermined ratio of gases inserted into the envelope (10) prior to sealing; and an indicator (11) which changes color when there is a change in the concentration of at least one gas of said ratio and further changes color when the sealed envelope (10) is opened.</p>		

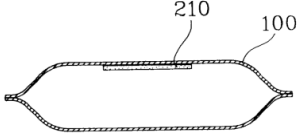
21	발명의 명칭	미생물 탐지 스마트 포장재	
출원인	유니버시다드 드 사라고사	발명자	네린 드 라 푸에르타 엠 씨 크리스티나 구티에르즈 바르톨로메 로라 산체스 자라보 크리스티나
출원No (출원일)	KR102011007029286 (2010.04.21)	공개No (공개일)	KR102012000024724A (2012.03.14)
IPC	C12Q1/04 B65D65/40 C07C39/02	우선권No (주장일)	ESP200930141 (2009.05.07)
Family Patent	AU20122010244344A1_20120112 AU20142010244344B2_20140320 CA20102765632A1_20101111 CN102439166A_20120502 CN102439166B_20150107 CO20126470867A2_20120629 DK20152428580T3_20150420 EA2012201101582A1_20120430 EP002428580A1_20120314 EP002428580A4_20121010 EP002428580B1_20150121 ES20112354677A1_20110317 ES20122354677B1_20120223 ES20152534838T3_20150429 IL2012216168D0_20120131 JP2012000525832A_20121025 MX20112011011711A_20111208 NZ2014596884A_20140328 PE201206412012A1_20120620 PT20152428580E_20150427 SG2011175942A1_20111229 US008741596B2_20140603 US2012000135455A1_20120531 WO2010000128178A1_20101111		
대표도 및 요약		본 발명은 다른 유형의 상품에서 미생물과의 직접 접촉 또는 미생물을 포함하는 배지와 접촉이 없이도 미생물의 성장을 시각적으로 탐지할 수 있도록 바닐린 용액이 흡수된 부분적으로 극성이 되는 단단한 지지물을 포함하는 새로운 물질을 사용하는 것으로 고안된 새로운 스마트 포장재에 관련된 것이다.	
대표 청구항	[CLAIM 1]바닐린을 포함하는 용액이 흡수된 부분적으로 극성이 있는 단단한 흡착성 지지물을 포함하는 물질. [CLAIM 6]제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 미생물의 성장을 시각적으로 탐지하기 위한 비색 센서로서의 물질의 용도.		

22	발명의 명칭	Food quality indicator device	
출원인	The United States of America as represented by the Department of Health and Human Services	발명자	Dwight W. Miller Jon G. Wilkes Eric D. Conte
출원No (출원일)	US100000100005004 (2001.12.04)[공개No (공개일)	US007014816B2 (2006.03.21)
IPC	G01N31/22 G01N21/17 G01N33/02	우선권No (주장일)	US 60/052,674 (1997.07.16)
Family Patent	AU19998409098A_19990210 CA19992268477A1_19990128 CA20092268477C_20090217 EP000993610A1_20000419 IL2000129002D0_20000217 IL2005129002A_20050925 IS19995002A_19990315 JP004538106B2_20100908 JP2001000510572A_20010731 NO1999991277A_19990512 NO1999991277D0_19990316 US2002000044891A1_20020418 WO1999000004256A1_19990128 WO1999000004256B1_19990429		
대표도 및 요약			<p>A food quality indicator device an indicator compound provided on a substrate. The indicator compound changes color due to the presence of volatile compounds, such as volatile bases, in spoiled food, even when the food is frozen. Alternatively, the indicator compound detects the presence of an unwanted amine-producing biological agent, such as bacteria or fungi. The indicator compound is typically contained within a polymeric matrix disposed on the substrate. Examples of suitable indicator compounds include halogenated azo dyes, sulfonated xanthene dyes, and sulfonated hydroxy-functional triphenylmethane dyes.</p>
대표 청구항	<p>1. An indicator device, comprising: a substrate; a first polymeric matrix coated on the substrate; a second polymeric matrix covering all of the first polymeric matrix except for an edge of the first polymeric matrix, the second polymeric matrix impermeable to volatile bases generated by decomposing food; and an indicator compound disposed within the first polymeric matrix, the indicator compound being colorimetrically responsive at temperatures below 0° C. to the volatile bases generated by food decomposition; wherein the first polymeric matrix is formed by an acid catalyzed polymerization of a monomer material comprising a tetraalkoxysilane, an alkyl trialkoxysilane, or a mixture thereof; wherein a distance of colorimetric response of the indicator compound disposed within the first polymeric matrix increases with increased exposure to the volatile bases, wherein food quality can be determined by measuring the distance of colorimetric response over a predetermined time period at a particular temperature.</p>		

23	발명의 명칭	COLOR-RETAINING EXCESS-TEMPERATURE EXPOSURE INDICATOR	
출원인	Dawn E. SMITH Thaddeus Prusik Omar Abbassi	발명자	Dawn E. SMITH Thaddeus Prusik Omar Abbassi
출원No (출원일)	US100000110844739 (2007.08.24)	공개No (공개일)	US2008000056329A1 (2008.03.06)
IPC	G01K11/00 G01K3/00	우선권No (주장일)	US100000600823957 (2006.08.30)[60823957]
Family Patent	EP002059777A2_20090520 EP002059777A4_20110810 US007517146B2_20090414 WO2008000027814A2_20080306 WO2008000027814A3_20080821 WO2008000027814A8_20090522		
대표도 및 요약	 <p>An excess temperature indicator can provide a visual indication of past exposure of perishable, maturing and other host products to an elevated temperature exceeding a threshold temperature. The indicator can have an upper layer provided with a viewing window and a wick attached to the upper layer. A reservoir of heat-fusible indicator material can be disposed in contact with the wick, to fuse and move along the wick changing the visual appearance of a first portion of the wick viewable through the window, in response to an excess temperature event. Also, the indicator can have a region of fused upper layer material attaching the wick to the upper layer. Optionally, a window seal can extend around the viewing window to prevent migration of the indicator material. The indicator can be employed to monitor vaccines, foods and other products providing an enduring visual signal of exposure to potentially damaging temperature conditions.</p>		
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]1. An excess temperature indicator for providing a visual indication of past exposure of the indicator to an elevated temperature exceeding a threshold temperature, the indicator comprising</p> <p>(a) an upper layer having a viewable outer surface and a heat-fusible inner surface opposed to the outer surface;</p> <p>(b) a viewing window in the upper layer permitting viewing of a portion of the indicator beneath the upper layer;</p> <p>(c) a wick attached to the inner surface of the upper layer, the wick having a first portion disposed to be viewable through the viewing window and having a second portion disposed away from the viewing window;</p> <p>(d) an indicator material reservoir disposed in wicking contact with the second portion of the wick, the indicator material being heat-fusible in response to exposure of the indicator to said elevated temperature to provide a wickable liquid indicator, the liquid indicator being transported along the wick to the viewable first portion of the wick and changing the visual appearance of the first portion of the wick;</p> <p>(e) a base layer covering the wick; and</p> <p>(f) a region of fused upper layer material attaching the wick to the upper layer.</p>		

첨부 3. 한국의 Indicator 관련 주요 특허(15개)

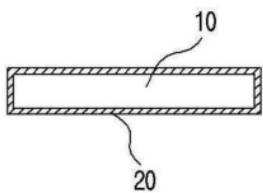
1	발명의 명칭	온도표시 기능이 구비된 진공포장지	
출원인	세희코프레이션(주) 안준영	발명자	안준근
출원No (출원일)	KR202007000002629 (2007.02.14)	공개No (공개일)	KR202008000000253U (2008.03.04)
IPC	B65D65/40 B65D30/10 B65D33/00 B65D81/20	우선권No (주장일)	-
Family Patent	-		
대표도 및 요약	 <p>본 고안은 진공 포장기에 사용되는 진공 포장지에 관한 것으로 기존의 진공 포장지에 온도 표시 기능이 형성된 인쇄에 관한 것으로서 더 상세하게 설명하자면 기존의 진공포장지에 주위 온도에 따라 색상이 변하는 감온 홀로그램 잉크를 사용하여 진공 포장지의 대면에 상품의 로고나 주의사항 등을 표시하는 방법으로 특정온도에 도달하면 지정된 색이 표출되어 사용자가 상품의 로고나 주의사항을 표출되어 사용자의 시각을 더욱 더 집중 시킬수 있는 것으로 사용자에게 상품의 특성 및 주의사항을 잘 전달 할수있는 온도 표시 기능이 구비된 진공 포장지에 관한 것이다.</p>		
대표 청구항	<p>[Claim 1]진공 상태로 저장하기 위한 음식물이 내부에 수용되고, 진공 포장지에 의해 내부가 진공으로 이루어진 후 봉합되는 진공포장지에 있어서, 상기 상부 진공포장지(101) 와 엠보싱이 형성된 하부 진공포장지(102)을 접합한 진공포장지(100)의 상부 진공포장지(101)의 진공 포장지대면(200)에 상측면에 로고, 문구 또는 표식을 방법에 있어서 상기 상부 진공포장지(101)의 대면(200)의 상측면에 로고나 기타 문구나표식등이 인쇄할때 특정온도에서만 색이 표출되는 소정색상의 감온 홀로그램 잉크로 표시부를 인쇄하여 일정온도에 도달하면 감온 홀로그램 잉크 인쇄부(20,21)가 표출되는 진공포장지</p>		

2	발명의 명칭	발효식품의 숙성도가 표시되는 포장용기	
출원인	전성도	발명자	전성도
출원No (출원일)	KR101998000007361 (1998.03.05)	공개No (공개일)	KR101999000074035A (1999.10.05)
IPC	B65D81/24	우선권No (주장일)	-
Family Patent	KR10000289708B1_20010601		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 발효식품의 숙성도가 표시되는 포장용기에 관한 것으로서, 종래에는 시간이 경과할수록 내부에서 숙성되는 발효식품의 숙성정도를 알기 위해서는 포장용기를 개봉하여 내용물을 확인하는 방법밖에 없으므로 원하는 숙성도를 가진 발효식품을 선택하지 못하는 경우도 발생하고 구입후 숙성정도를 알기 위해 개봉하였다가 변질되는 문제점이 있었다.</p> <p>따라서 본 발명은 발효식품의 포장용기(100)에 PH에 따라 색상이 변화하는 감지부(210)와, PH에 따라 변화되는 감지부(210)의 색상을 나타낸 색상표(220)와 색상에 따른 내용물의 숙성정도를 나타낸 숙성도표(230)로 구성된 표시부(200)를 형성하여 외부에서 발효식품의 포장용기를 개봉하지 않고도 내용물의 숙성정도를 판단할 수 있게되어 원하는 숙성도를 가진 발효식품을 구입하여 알맞게 숙성되었을때 섭취할 수있도록 한 것을 특징으로 하는 유용한 발명이다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]발효식품의 포장용기에 있어서, 내부 일측에 PH에 따라 색상이 변화하는 감지부(210)를 부착하고, 상기 감지부(210)가 부착되는 부분은 투명하게 형성하며, 감지부(210)가 부착되는 부분의 외부 일측에는 PH에 따라 변화되는 감지부(210)의 색상을 나타낸 색상표(220)와 색상에 따른 내용물의 숙성정도를 나타낸 숙성도표(230)로 구성된 표시부(200)를 형성한 것을 특징으로 하는 발효식품의 숙성도가 표시되는 포장용기.</p>		

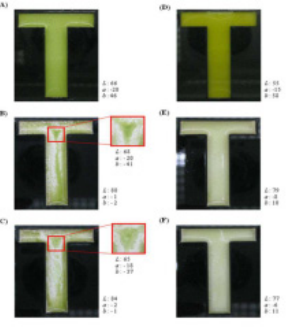
3	발명의 명칭	기체누출 감지 지시계 함입 다층필름재 및 그의 제조방법	
출원인	한국식품개발연구원	발명자	홍석인 박완수 김동만
출원No (출원일)	KR101998000044227 (1998.10.21)	공개No (공개일)	KR102000000026623A (2000.05.15)
IPC	B32B33/00 B32B31/00	우선권No (주장일)	-
Family Patent	KR10000308110B1_20011228		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 신선 식품의 저장성 및 상품성 연장을 위해 사용되는 환경기체조절포장(modified atmosphere packaging: MAP)에서 포장 내부에 함입되는 이산화탄소와 반응하여 포장의 결손 또는 기체 누출 여부를 육안으로 감지할 수 있는 기체누출 감지 지시계 함입 다층필름재, 전기의 기체누출 감지 지시계 함입 다층필름재의 제조방법 및 그를 이용하여 제품의 포장을 뜯지 않고도 내용물의 신선도를 포장 내부에 부착된 지시계의 색깔 변화로 인지할 수 있게 하는 포장방법에 관한 것이다. 본 발명의 기체누출 감지 지시계 함입 다층필름재를 이용한 포장방법에 따르면, 내용물의 이화학적, 미생물학적 분석과 같은 번거로운 직접 확인단계를 거치지 않고도 제품의 포장을 뜯지 않은 채 포장내 환경기체조절 여부를 포장재 필름 자체에 부착된 지시계의 색깔 변화로 인지할 수 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]이산화탄소 흡수제와 발색제(염료시약)를 1 : 0.05 내지 0.5의 중량비율로 혼합한 후, 이를 고분자 수지에 50 내지 150%의 중량비율로 혼합하고, 콤파운딩(compounding)하여 마스터 बै치 펠릿(master batch pellet)을 형성하는 공정; 전기 공정에서 형성된 마스터 बै치 펠릿을 다시 고분자 수지에 0.1 내지 20% 중량비율로 혼입하고, 압출성형하여 지시계 필름을 성형하는 공정; 및, 전기 공정에서 성형된 지시계 필름을 중간층으로 하고, 외층과 내층의 고분자 수지로 구성되는 다층필름재를 적층(lamination)하는 공정을 포함하는 기체누출 감지 지시계 함입 다층필름재의 제조방법.</p>		

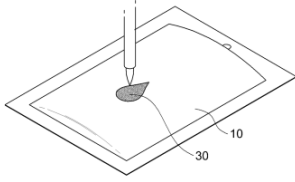
4	발명의 명칭	키토산을 이용한 이산화탄소 지시계 및 이를 포함하는 식품 포장재	
출원인	동국대학교 산학협력단	발명자	고상훈 정준호 이승주
출원No (출원일)	KR102011000060362 (2011.06.21)	공개No (공개일)	KR102012000140551A (2012.12.31)
IPC	G01N31/22 G01N33/02 B65D81/24 B65D79/02	우선권No (주장일)	710003031SB110;농업연구센터;지능형 농식품포장을 위한 지시계, RFID-지시계, 포장시스템 기술 개발;농림수산식품부;농림수산식품기술기획평가원;동국대학교;2010.09.01 ~ 2017.08.31;1/1
Family Patent	KR10001347282B1_20140103 US2012000325709A1_20121227		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 키토산을 이용한 이산화탄소 지시계 및 이를 포함하는 식품 포장재에 관한 것으로, 포장 내 헤드스페이스에 존재하는 이산화탄소의 분압 변화를 감지하여 그 결과를 시인성 있게 보여줄 수 있으며, 특정 임계점 (pH 7.0) 이하에서 급격히 반응하기 때문에 민감도가 매우 높다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]키토산을 내포하고 있는 이산화탄소 지시계.</p> <p>[CLAIM 2]제1항에 있어서,상기 이산화탄소 지시계는, 이산화탄소가 흡수되면 키토산과 반응하여 투명하게 변하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 지시계.</p> <p>[CLAIM 4]제3항에 있어서, 상기 이산화탄소 지시계는,이산화탄소가 흡수되면 키토산과 반응하여 색이 선명하게 변하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 지시계</p> <p>[CLAIM 6]제5항에 있어서,상기 반투막 재질의 외면은, 내부의 상태 변화가 외부에서 선명하게 인지될 수 있도록 투명한 소재인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 지시계</p> <p>[CLAIM 7]상기 제1항 또는 제3항의 이산화탄소 지시계가 내재되어 있는 식품 포장재.</p>		

5	발명의 명칭	세균 검출용 식품 포장 키트	
출원인	동국대학교 산학협력단	발명자	성정석 이승주 강환수 김왕준
출원No (출원일)	KR102012000144496 (2012.12.12)	공개No (공개일)	KR102013000090315A (2013.08.13)
IPC	G01N33/02 G01N33/558 B65D81/00	우선권No (주장일)	KR1020120011250 (2012.02.03)
Family Patent	KR10001494502B1_20150224		
대표도 및 요약			<p>본 발명은 세균 특이적 항체 지시계와 QR코드 및/또는 바코드를 포함하는 식품 포장 키트 및 이를 이용하여 식품의 세균 오염 여부를 현장에서 식별할 수 있는 기술에 관한 것이다. 본 발명의 식품 포장 키트를 이용하여 유통된 식품의 식중독균에 의한 오염 여부를 소비자가 구매 현장에서 식별할 수 있다. 또한, 본 발명의 식품 검사 시스템에 의하여 식품의 대량 유통 단계에서도 식품의 식중독균에 의한 오염 여부를 간편하고 신속하게 검출할 수 있다.</p>
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]세균 특이적 항체 지시계와 QR코드 및/또는 바코드를 포함하는 세균 검출을 위한 식품 포장 키트.</p> <p>[CLAIM 8]1) 다중클론항체, 라텍스 마이크로스페어 및 완충용액의 혼합 용액으로 이루어진 유동형 멤브레인을 제작하는 단계; 2) 멤브레인에 소수성 결합을 통해 단일클론 항체를 부착시킨 고정형 멤브레인을 제작하는 단계; 3) 상기 유동형 멤브레인과 고정형 멤브레인을 맞대어 연결하고 양 말단에 흡착지를 위치시키고 필름으로 코팅하여 항체 지시계를 제작하는 단계; 및 4) QR코드 및/또는 바코드의 투명 변형 유도영역, 및 상기 항체 지시계를 중첩되게 위치시켜 항체 지시계의 필름 위에 부착하는 단계를 포함하는 식품 포장 키트 제조방법.</p>		

6	발명의 명칭	온도변화 표시장치 및 이를 포함하는 포장용기	
출원인	조은기	발명자	조은기
출원No (출원일)	KR102011000008149 (2011.01.27)	공개No (공개일)	KR102012000086852A (2012.08.06)
IPC	B65D79/02 G01K11/06 G01K11/12 B65D25/20	우선권No (주장일)	
Family Patent	KR10001248769B1_20130403		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 물품의 보관 온도가 변동되어 보관 온도범위를 벗어나면 문자나 표식 등으로 나타나짐으로서 보관된 물품의 보관상태를 한 눈에 확인할 수 있도록 한 온도변화 표시장치 및 이 온도변화 표시장치를 포함하는 보관용기에 관한 것으로 더욱 자세하게는, 포장용기의 내공간에 수용되어 포장용기의 내공간 온도에 따라 상(狀)변화를 이루는 반응체와 상기 반응체에 접촉되어 반응체의 상변화 상태를 표시하는 표시부로 이루어진 온도변화 표시장치와 상기 온도변화 표시장치가 포장용기의 외면에 형성된 감시창을 통해 확인할 수 있도록 수용되어진 포장용기를 제공함으로써 이루어진다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]포장용기의 내공간에 수용되어 온도에 따라 상(狀)변화를 이루는 반응체(10)와 상기 반응체(10)에 접촉되어 반응체(10)의 상변화 여부를 나타내는 표시부(20)로 이루어진 것을 특징으로 하는 온도변화 표시장치.</p> <p>[CLAIM 9]감시창(2)을 가지는 부정형의 수용공간을 갖는 합체상으로 이루어진 포장체(1)의 내공간에 제1항 내지 제7항중 어느 하나에 따른 온도변화 표시장치(3)가 수용되어진 것을 특징으로 하는 온도변화 표시장치를 포함하는 포장용기.</p>		


7	발명의 명칭	무 항생제 축산물 신선포장재	
출원인	박기수	발명자	서정배 박기수
출원No (출원일)	KR102009000068540 (2009.07.27)	공개No (공개일)	KR102011000011076A (2011.02.08)
IPC	B65D65/46 B65D65/42 B65D65/40 B65D85/50	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	없음	<p>본 발명은 가축 사료에 법제과정(法製過程)을 거친 무 독성 유황을 첨가하여 인체에 유익한 영양성분을 식용 가축을 매개로 섭취할 수 있도록 유도하는 무 항생제 축산물을 친환경 생분해성 포장재를 사용하여 환경호르몬 위험이 없고 축산물의 맛과 신선도 유지 효과가 우수한 무 항생제 축산물 신선포장재를 제공하는 한편, 유통 환경에 따라 반응이 진행되는 내용물의 품질변화를 간접적으로 나타내 줄 수 있게 하여 축산물의 품질을 소비자가 쉽게 인지할 수 있도록 신선도 표시수단을 더 포함하는 무 항생제 축산물 포장재를 제공함에 있는 것이다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]인체에 유익한 영양성분을 식용 가축을 매개로 섭취할 수 있도록 유도하는 무 항생제 축산물 포장재를 구성함에 있어서, 상기 포장재는 우레탄을 저분자화한 엔프레진 생분해성 수지에 활성탄과 발색 또는 감광 능력이 있는 산화제 및 고형화제를 첨가하여 이를 다공성 흡착제와 일정비율로 혼합되는 합성수지필름으로 제조되는 것을 그 특징으로 하는 무 항생제 축산물 신선포장재.</p> <p>[CLAIM 2]제1항에 있어서, 상기 신선포장재 합성수지필름상에 UV 잉크를 도포하여 형성된 UV 잉크층; 상기 UV 잉크층상에 온도 변화에 따라 색상이 변하는 UV 시온잉크가 도포되는 UV시온잉크층과, 상기 UV시온잉크층을 보호하는 UV 코팅막으로 코팅되는 신선도 표시수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무 항생제 축산물 신선포장재.</p>		


8	발명의 명칭	미생물형 T T I 용 인쇄 페이스트 및 이의 제조방법	
출원인	동국대학교 산학협력단	발명자	이승주 정승원
출원No (출원일)	KR102011000115869 (2011.11.08)	공개No (공개일)	KR10001224598B1 (2013.01.21)
IPC	G01N31/22 C09D11/00 G01N21/78 B65D79/02	우선권No (주장일)	KR1020110089266 (2011.09.02)
Family Patent			
대표도 및 요약			<p>본 발명은 소듐-알지네이트에 고정된 미세 고정화 유산균을 함유하는 것을 특징으로 하는 미생물형 TTI(Time-temperature integrator)용 인쇄 페이스트 및 상기 인쇄 페이스트의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 상기의 미생물형 TTI용 인쇄 페이스트를 포함하는 미생물형 TTI에 관한 것이다.</p>
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] 1.5 내지 2.5% (w/v)의 소듐 알지네이트(sodium-alginate)에 고정된 유산균 미세 고정화 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 미생물형 TTI용 인쇄 페이스트.</p> <p>[CLAIM 6] 1) 고농도 배양을 위한 CaCO₃-알지네이트 비드를 제조하는 단계; 2) 1)의 비드를 함유한 배지에 유산균을 접종하여 유산균을 고농도 배양하는 단계; 3) 2)의 유산균을 분리, 회수하는 단계; 4) 3)의 분리, 회수된 유산균을 소듐 알지네이트를 이용하여 미세고정화하는 단계; 및 5) 4)의 미세 고정화된 입자를 함유한 인쇄 페이스트를 제조하는 단계; 를 포함하는 미생물형 TTI용 인쇄 페이스트를 제조하는 방법.</p>		

9	발명의 명칭	불흡수성 표면에 인쇄할 수 있는 방습제 포장지의 인디케이터용 잉크 및 그 인쇄방법	
출원인	김영진	발명자	김영진
출원No (출원일)	KR102013000078022 (2013.07.03)	공개No (공개일)	KR10001404220B1 (2014.06.09)
IPC	C09D11/00 C09D11/02 B41M5/00	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 내부에 방습제를 수납하는 방습제 포장지의 표면에 도포되거나 인쇄되어 방습제의 수분흡수상태를 시각적으로 확인시킬 수 있도록 수분 흡수상태에 따라 변색되고, 20~40중량%의 비율로 첨가되는 염화코발트용액과, 충전재의 역할을 행하고, 20~40중량%의 비율로 첨가되는 분말석회용액과, 염화코발트용액 및 분말석회용액을 방습제 포장지에 접촉시키도록 20~50중량%의 비율로 첨가되는 아크릴수지용액을 포함하는 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]내부에 방습제를 수납하는 방습제 포장지의 표면에 도포되거나 인쇄되어 방습제의 수분흡수상태를 시각적으로 확인시킬 수 있도록 수분 흡수상태에 따라 변색되고, 20~40중량%의 비율로 첨가되는 염화코발트용액; 충전재의 역할을 행하고, 20~40중량% 비율로 첨가되는 분말석회용액; 및 상기 염화코발트용액과 혼합되어 상기 염화코발트용액의 색상을 조절하도록 0.5~40중량%의 비율로 첨가되는 수용성물감을 포함하고; 상기 염화코발트용액은 염화코발트분말 10~15중량%와, 물 85~90중량%를 포함하여 이루어지고; 상기 분말석회용액은 분말석회 10~15중량%와, 물 85~90중량%를 포함하여 이루어지는 불흡수성 표면에 인쇄할 수 있는 방습제 포장지의 인디케이터용 잉크에 있어서,상기 염화코발트용액 및 상기 분말석회용액을 상기 방습제 포장지에 접촉시키도록 20~50중량%의 비율로 첨가되는 아크릴수지용액을 더 포함하고; 상기 아크릴수지용액은 아크릴수지 10~15중량%와, 물 85~90중량%를 포함하여 이루어지고; 상기 아크릴수지는, 아세톤 사이안산 메탄올을 원료로 하여 만든, 비중 1.18의 메타크릴산메틸에스터(메타크릴산메틸)의 중합체를 포함하고;상기 염화코발트용액과 상기 분말석회용액과 상기 아크릴수지용액과 상기 수용성물감을 혼합하여 이루어지는 혼합용액의 점성은, 상기 염화코발트용액의 점성, 상기 분말석회용액의 점성, 또는 상기 아크릴수지용액의 점성과 비교하여 낮아지는 것을 특징으로 하는 불흡수성 표면에 인쇄할 수 있는 방습제 포장지의 인디케이터용 잉크.</p>		

10	발명의 명칭	진공포장 식품 안전 표시 라벨	
출원인	유승달	발명자	유승달
출원No (출원일)	KR102010000122425 (2010.12.03)	공개No (공개일)	KR102012000061222A (2012.06.13)
IPC	G01N33/02 G09F3/00	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>본 발명은 진공 포장 내의 식품에 관하여 식품이 지니고 있는 pH값의 변화로서 변질 또는 부패 상태를 포장지 밖에서 육안으로 확인할 수 있는 라벨에 관한 것으로 라벨은 식품 접촉부위에서 변화된 pH값을 흡수 하게 되면 지시약이 함유된 부분을 통하여 표시부에 색깔의 변화를 확인할 수 있으며 유통 과정 중에 생길 수 있는 변질 또는 부패를 미연에 방지함으로써 식품안전사고를 예방할 수 있는 특징이 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]진공 포장 상태의 식품에서 발생하는 변질로 인한 식품안전사고의 예방을 위하여 진공 포장 상태의 식품이 지닌 pH값의 변화를 육안으로 확인할 수 있는 라벨에 관한 것으로 라벨은 진공 포장 내에서 식품과 접촉된 후 압축 진공하여 포장하게 되고 식품 접촉부(도1(3))와 지시약 함유부위(도1(1))를 지니고 있고 변화된 pH값을 상태 표시부(도1(2))로 확인할 수 있다.</p>		

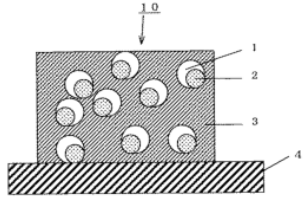
11	발명의 명칭	활성화 조절형 산소 지시계	
출원인	동국대학교 산학협력단	발명자	원기훈 이승주 장난영
출원No (출원일)	KR102012000084675 (2012.08.02)	공개No (공개일)	KR10001361763B1 (2014.02.14)
IPC	G01N31/22 G01N21/78 B65D81/00 A23L3/3436	우선권No (주장일)	
Family Patent	KR102014000018510A_20140213		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 산소의 유무를 색의 변화로 확인할 수 있으며, 활성화 시기를 조절할 수 있는 활성화 조절형 산소 지시계에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 분리된 산소 지시계의 구성 성분을 필요시에 혼합하여 활성화 시기를 조절할 수 있는 활성화 조절형 산소 지시계에 관한 것이다. 본 발명에 따른 활성화 조절형 산소 지시계는 환원성 당과 염기성 물질을 분리함으로써 반응을 방지하여 염기성 물질에 의한 환원성 당류의 갈색화 문제를 해결할 수 있으며, 산화환원 염료와 염기성 물질을 분리함으로써 염기성 물질에 의한 일부 염료의 불안정성 문제도 해결할 수 있다. 또한, 활성화가 필요한 시기에 분리된 물질들을 혼합하여 활성화 시기를 조절할 수 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]산화환원 염료 및 환원성 당류를 포함하는 제1 구역;염기성 물질을 포함하는 제2 구역; 및상기 제1 구역 및 제2 구역의 사이에 형성된 밸브를 포함하는 분리 구역;으로 이루어지며, 상기 제1 구역 및 제2 구역의 물질이 상기 밸브가 열리면 상기 분리 구역을 통하여 혼합되어 활성화되는 것을 특징으로 하는, 활성화 조절형 산소 지시계.</p>		

12	발명의 명칭	습도지시플러그가 장착된 습기방지용 포장 봉투	
출원인	(주)지피엔이	발명자	조일훈 김종표 박동아 양영열
출원No (출원일)	KR202005000020609 (2005.07.15)	공개No (공개일)	KR20000397147Y1 (2005.09.28)
IPC	B65D81/00 B65D45/00 B65D23/16	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>본 고안은 습도에 민감한 제품을 포장하는 습기방지백 (Moisture Barrier Bag, MBB)에 외부에서 내부의 습도를 파악할 수 있도록 습도지시플러그를 장착시켜서, 내부에 포장된 제품의 상태를 손쉽게 확인할 수 있게 해주는 습기 방지용 포장봉투에 관한 것이다.</p> <p>포장 시 습도에 의해 품질이 저하될 수 있는 제품의 경우 습기를 완전하게 차단할 수 있는 습기방지용 필름으로 봉투형태의 용기를 제작하고 그 내부에 제품을 넣어 보관하는데, 일정기간이 경과해서 내부 제품의 상태를 확인해야 할 경우에는 포장을 해제해서 상태를 파악하고 이를 다시 포장해야 하는 문제가 있다. 본 고안에 따르면 이러한 불편을 해소할 수 있도록 용기의 표면에 내부의 습도상태를 나타내 주는 습도지시플러그를 장착시켜 포장을 파손하지 않고도 언제라도 포장내부의 습도상태를 확인할 수 있는 습기방지용 포장봉투를 제공한다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] 습도에 민감한 제품의 포장 시 사용되는 습기방지봉투에 있어서, 상대습도를 지시해주는 습도지시플러그를 봉투에 장착시켜 제품의 보관 상태를 용이하게 검사할 수 있도록 습도지시플러그가 장착된 습기방지봉투.</p>		

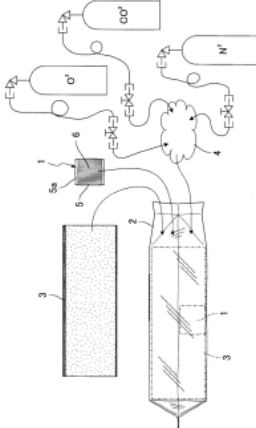
14	발명의 명칭	친환경 습도지시카드	
출원인	다하텍(주)	발명자	김기배
출원No (출원일)	KR102011000066503 (2011.07.05)	공개No (공개일)	KR10001137526B1 (2012.05.03.)
IPC	G01N31/22 G01N21/81 C09K11/06	우선권No (주장일)	-
Family Patent	WO2013000005974A2_20130110 WO2013000005974A3_20130228		
대표도 및 요약		<p>본 발명은 전기전자, 가전, 제지, 식품포장 등의 제조설비 또는 제품의 습도를 관리하는데 사용될 수 있는 습도지시기능이 있는 습도지시카드에 관한 것으로서, 탄소수가 1~4개인 알코올 용매 95~99.9wt%와 지시약 0.1~5wt%로 이루어진 주지시제 70~98wt%와; 완충용액, 가정소다용액, 수산화칼륨용액 중 어느 하나 이상의 염기성용액 0.1~10wt%와; 보습제 1~20wt%와; 안료 0.1~5wt%와; 분산제 0.1~3wt%를 포함하여 구성되는 습도지시잉크가 일정한 면적을 갖는 카드에 소정 면적 도포되어 형성된 습도지시표시가 하나 이상 구성되고, 상기 습도지시표시는 상대습도의 변화에 따라 습도지시잉크의 pH가 변화되어 색 변화되도록 구성되는 친환경 습도지시카드에 관한 것이다.</p> <p>또한 본 발명은 시약을 포함하는 주지시제, 염기성용액, 안료, 분산제를 포함하는 습도지시잉크가 보습제를 더 포함하는 습도지시잉크를 실현하여, 습도지시잉크가 공기 중의 산소에 의하여 산화되는 것을 방지가능하고, 습도지시잉크의 pH를 변화시켰던 수분을 보습시켜 습도지시잉크의 pH에 따라 색이 달라지는 지시약의 색 변화 시간을 늘려줌으로서, 습도지시잉크의 색 변화를 뚜렷하게 하여 사용자가 습도지시잉크로서 도포되어 형성된 습도지시표시의 색 변화를 보다 용이하게 확인할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] 탄소수가 1~4개인 알코올 용매 95~99.9wt%와 안토시아닌, 크레졸레드, 페놀프탈레인, o-크레졸프탈레인, 메틸레드, 나일블루, 티몰블루, 티몰블루소듐블루 또는 티몰프탈레인 중 어느 하나 이상의 지시약 0.1~5wt%로 이루어진 주지시제 70~98wt%와; 완충용액, 가정소다용액, 수산화칼륨용액 중 어느 하나 이상의 염기성용액 0.1~10wt%와; 글루카메이트, 하이루론산, 소이레시틴, D-Glucitol, urea, 세라마이드 또는 콜라겐 중 어느 하나 이상의 보습제 1~20wt%와; 안료 0.1~5wt%와; 분산제 0.1~3wt%를 포함하여 구성되는 습도지시잉크에 살리실산염, 시나메이트, 페닐벤지미다졸 술폰산 또는 벤조페논 중 어느 하나 이상의 자외선 차단제 0.1~5wt%를 더 포함하여 일정한 면적을 갖는 카드에 소정 면적 도포되어 형성된 습도지시표시가 하나 이상 구성되고, 상기 습도지시표시는 상대습도의 변화에 따라 습도지시잉크의 pH가 변화되어 색 변화되도록 구성되는 것을 특징으로 하는 친환경 습도지시카드.</p>		

15	발명의 명칭	신선 식품의 선도 감지용 지시계 및 그 제조방법	
출원인	한국식품개발연구원	발명자	홍석인 박형우 김동만
출원No (출원일)	KR102004000044540 (2004.06.16)	공개No (공개일)	KR102004000070113A (2004.08.06)
IPC	G01N31/22	우선권No (주장일)	-
Family Patent	KR10000583829B1_20060526		
대표도 및 요약	<p>본 발명은 신선 식품의 선도 감지용 지시계 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 발색/감광 능력이 있는 산화제에 고형화제를 첨가하고, 이를 다공성 흡착제와 일정비율로 혼합한 후 통상의 합성수지/섬유 필름/직포/부직포 또는 종이에 도포하여 건조한 다음, 미세기공이 형성된 합성수지 필름을 그 위에 부착 또는 합지하여 구성함을 특징으로 한다.</p> <p>상기 본 발명은, 상품의 유통 환경에 따라 반응이 진행되어 내용물의 품질변화를 간접적으로 나타내줄 수 있는 종래의 선도 감지용 지시계와는 달리, 유통중 내용물의 품질 영향 인자와 직접 상호 반응해서 이를 정량화된 정보로 나타내주는 새로운 형태와 작동 방식으로서, 밀봉 포장된 과일, 채소류 신선 식품의 품질에 직접적으로 영향을 미치는 인자인 알코올류 및 알데하이드류의 이취 성분을 신속하고 정확하게 감지함으로써 다양한 과일, 채소류 신선 식품의 신선도를 소비자 입장에서 쉽게 인지하도록 돕는 지시계 본연의 기능을 충분히 발휘할 수 있는 것이다.</p>		
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] 발색/감광 능력이 있는 산화제에 고형화제를 첨가하고, 이를 다공성 흡착제와 일정비율로 혼합한 후 통상의 합성수지/섬유 필름/직포/부직포 또는 종이에 도포하여 건조한 다음, 미세기공이 형성된 합성수지 필름을 그 위에 부착 또는 합지하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 신선 식품의 선도 감지용 지시계의 제조방법.</p>		

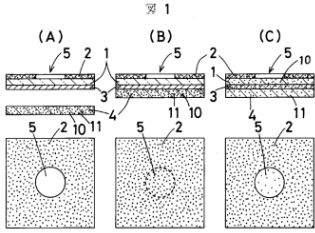
첨부 4. 일본의 Indicator 관련 주요 특허(15개)

1	발명의 명칭	산소 인디케이터 및 산소 인디케이터 포장체	
출원인	롯데인쇄주식회사	발명자	타케시타 코지 오치아이 신야 다이니치방야지
출원No (출원일)	JP102002000315830 (2002.10.30)	공개No (공개일)	JP2004000150924A (2004.05.27)
IPC	G01N31/00 B65D25/20 B65D79/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP003931789B2_20070620 JP2004000150924A_20040527		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, 인쇄 타입의 산소 인디케이터 및 산소 인디케이터 포장체이며, 정제형의 산소 인디케이터와 동등의 변색 속도를 가지는 산소 인디케이터 및 그 산소 인디케이터를 일체적으로 마련해서 되는 산소 인디케이터 포장체의 제공을 목적으로 한다.</p> <p>산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 되는 인쇄 타입의 산소 인디케이터에 대하고, 산소 검지 기능을 가지는 잉크로부터 되는 피막중에 다수의 미세한 공공을 존재시켜, 피막중에서의 산소의 확산을 양호하게 한다. 다수의 미세한 공공중에는 공공을 일으키게 하기 위해서 이용한 열팽창성의 미소 캡셀이 위치하고 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 산소 검지 기능을 가지는 잉크를 기재상에 인쇄해서 되는 인쇄 타입의 산소 인디케이터에 대하고, 산소 검지 기능을 가지는 잉크의 피막은 다수의 미세한 공공을 가지고 있어 해당 다수의 미세한 공공중에는 열팽창성의 미소 캡셀이 위치하고 있는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

2	발명의 명칭	산소 인디케이터 조성물 및 해조성물을 이용해서 되는 포장재	
출원인	토요 잉크 제조 주식회사 주식회사박양 산쿄포리에칠렌 주식회사	발명자	야스다 히데키 타카노 히로시행 타카기 쿠니히코 마츠나가 케이히토
출원No (출원일)	JP102006000167144 (2006.06.16)	공개No (공개일)	JP2007000333620A (2007.12.27)
IPC	G01N31/00 G01N31/22 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	-	<p>식품, 의약품, 전자 부재, 전자 제품등을 보존하기 위한 탈산소포장재에 대해, 포장재내가 무산소 상태인지 아닌지를 색 변화에 의해 식별 할 수 있기 위한 산소 인디케이터 조성물 및 해조성물을 이용해서 되는 포장재를 제공한다.</p> <p>적어도 산화 환원 색소인 메틸렌 블루와환원제인 D-글루코오스와 산가가 50~300 mgKOH/g인 것과 동시에 유리 전이점이 10~70°C인 아크릴계 공중합체라든지들 되는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터 조성물.</p> <p>유동성이나 레벨링성, 용해성이나 판이나 모습성이라고 하는 인쇄 적성 및 내블로킹성이나 접착성이라고 하는 도막 물성이 뛰어나안정된 발색, 유산소 상태→탈산소상태 및 탈산소상태→유산소 상태의 변화에 대한 변색도 지극히 양호하다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]적어도 산화 환원 색소인 메틸렌 블루와 환원제인 D-글루코오스와 산가가 50~300 mgKOH/g인 것과 동시에 유리 전이점이 10~70°C인 아크릴계 공중합체라든지들 되는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터 조성물.</p> <p>[Claim 3]청구항 1또는 2 기재의 산소 인디케이터 조성물이 인쇄에 의해 기재상에 형성되어 산소 인디케이터 기능이 포장재 및/또는 탈산소제와 일체가 되고 있는 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.</p>		

3	발명의 명칭	탄산 가스 인디케이터	
출원인	쇼와 탄산 주식회사	발명자	와타나베화
출원No (출원일)	JP102005000027522 (2005.02.03)	공개No (공개일)	JP2006000214857A (2006.08.17)
IPC	G01N31/00 B65D30/10 B65D33/04 B65D77/00 G01N21/77 G01N21/78 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>본 발명은 탄산 가스가 충전되고 있는지 아닌지를 확인할 수가 있는 것과 동시에, 식품 포장에의 사용할 만하고 얻을 뿐(만큼)의 안전과 염가로, 전수 검사가 가능한 탄산 가스 인디케이터를 얻는에 있다.</p> <p>가스 배리어성이 없게 내부의 색의 변화를 외부로부터 확인할 수가 있는 합성 수지재제의 인디케이터용 용기와 이 인디케이터용 용기내에 외부에 유출하지 않게 수납된 비타민 P(루틴)의 알칼리 용액으로 탄산 가스 인디케이터를 구성해 있다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 가스 배리어성이 없게 내부의 색의 변화를 외부로부터 확인할 수가 있는 합성 수지재제의 인디케이터용 용기와 이 인디케이터용 용기내에 외부에 유출하지 않게 수납된 비타민 P(루틴)의 알칼리 용액이라든지들 되는 것을 특징으로 하는 탄산 가스 인디케이터.</p>		

4	발명의 명칭	탄산 가스 인디케이터, 및 이것을 이용한 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사 주식회사 오오츠카 제약공장	발명자	이노우에 타다시소
출원No (출원일)	JP102007000252516 (2007.09.27)	공개No (공개일)	JP2009000085633A (2009.04.23)
IPC	G01N31/00 B65D81/20 G01N31/22 A61J1/00 A61J3/00	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약		<p>수분이 많은 조건하에서도, 양호한 외관 및 색조를 유지하는 탄산 가스 인디케이터를 얻는다.</p> <p>기재와 해기재상에 pH지시약, 결합제, 및 용매를 함유하는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 인쇄된 지시부와 조 습건조제를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산 가스 인디케이터.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 기재와 해기재상에 pH지시약, 결합제, 및 용매를 함유하는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 인쇄된 지시부와 조 습건조제를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산 가스 인디케이터.</p> <p>[Claim 13] 기재와 해기재상에 pH지시약, 결합제, 및 용매를 함유하는 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 인쇄된 지시부를 포함한 탄산 가스 인디케이터와 조 습건조제를 함유하는 부재를, 탄산 가스를 포함한 치환 가스를 봉입한 외장 체내에 배치한 것을 특징으로 하는 포장체.</p>		

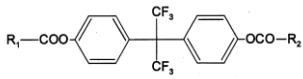
5	발명의 명칭	온도 이력 인디케이터(indicator)	
출원인	니치유기켄공업 주식회사	발명자	카지와라무성해 미 마에다 타다오
출원No (출원일)	JP101998000284370 (1998.10.06)	공개No (공개일)	JP004397441B2 (2010.01.13)
IPC	G01K11/12 C09K3/00	우선권No (주장일)	JP1997279998 (1997.10.14)
Family Patent	JP004397441B2_20100113 JP1999000194053A_19990721		
대표도 및 요약	 <p>사용 개시시에는 염료색을 식별하지 못하고, 온도가 상승해 시간이 경과했을 때는 염료색이 명료하게 식별할 수 있어 또 구성이 간단하고 쉽고 저비용인 온도 이력 인디케이터(indicator)를 제공한다.</p> <p>온도 이력 인디케이터(indicator)는, 표면의 적어도 일부에 노출하고 있는 확산성의 염료 10을 가지는 기재 4와 투명 또는 반투명의 염료 확산층 1을, 개별적으로 가지고 있다. 염료 확산층 1의 비관찰면과 기재 4의 염료 노출 표면이 접촉해 확산성의 염료 10이 염료 확산층 1에 확산하는 것으로 나타나는 경시적색변화에 의해 온도 이력을 표시한다. 확산성 염료 10과 비확산성의 색소 11이 혼합되고, 기재 4의 염료 노출 표면의 적어도 일부에 노출하고 있어도 괜찮다.</p>		
대표 청구항	<p>[Claim 1]표면의 적어도 일부에 노출하고 있는 확산성의 염료를 가지는 기재와 투명 또는 반투명의 염료 확산층을, 개별적으로 가져, 염료 확산층의 비관찰면과 기재의 염료 노출 표면이 접촉해 확산성의 염료가 염료 확산층에 확산하는 것으로 나타나는 경시적색변화에 의해 온도 이력을 표시하는 온도 이력 인디케이터(indicator)</p>		

6	발명의 명칭	산소 인디케이터	
출원인	다이니혼 인쇄 주식회사	발명자	오카베 미츠오
출원No (출원일)	JP101987000223141 (1987.09.08)	공개No (공개일)	JP002601285B2 (1997.04.16)
IPC	G01N31/22 G01N31/00	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP002601285B2_19970416 JP1989000066561A_19890313		
대표도 및 요약	-	본 발명은 신규 산소 인디케이터에 관해, 더욱 자세한 것은, 산소의 존재를 싫어하는 포장내에 동봉하고, 포장 내의 산소의 유무를 육안으로 식별 가능하게 하는 산소 인디케이터에 관한 것임	
대표 청구항	[CLAIM 1] 투명하지 않은 합성지의 적어도 한편의 면에 인쇄에 의해 산소 인디케이터 층이 설치되어 상기 합성지가, 합성 수지 필름을 베이스로 해, (a) 2축연신 필름 성형법에 의해 마이크로 보이드를 발생시키면서 성막 한 것이며, 상기 베이스와 그 양측의 지장층의 3층 구조인 것,또는(b) 상기 베이스의 표면에 백색 안료를 도공한 것인 것을 특징으로 하는 산소 인디케이터.		

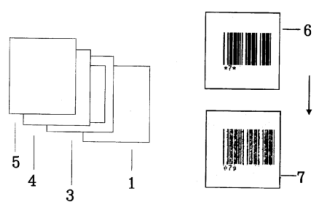
7	발명의 명칭	인디케이터 및 이것을 이용한 적층체 및 포장 용기	
출원인	롯데 인쇄 주식회사	발명자	오야장인
출원No (출원일)	JP102003000164712 (2003.06.10)	공개No (공개일)	JP2005000003413A (2005.01.06)
IPC	G01N31/22 B32B27/30 B65D65/40 B65D65/42 B65D81/26 C09D11/00 G01N31/00	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	-	<p>인디케이터 기능을 장기간에 걸쳐서 유지한 인디케이터 및 이것을 이용한 적층체 및 포장 용기를 제공한다.</p> <p>지지체에 산소 인디케이터 기능을 가지는 조성물을 인쇄 또는 코팅 한 산소 인디케이터에 대하고, 지지체와 산소 인디케이터 조성물층의 중간 또는/및 인디케이터 조성물층 위에, 흡습성 재료의 층이 존재해, 특히 흡습성 재료가, 폴리비닐 알코올, 에틸렌?비닐 알코올 공중합체, 셀로판등의 셀룰로오스류, 폴리비닐 아세탈, 폴리에틸렌 글리콜등의 다가 알코올 중 언젠가인 것을 특징으로 한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 지지체에 인디케이터 기능을 가지는 조성물을 인쇄 또는 코팅 한 인디케이터에 대해인디케이터 조성물층 위에도는 지지체와 인디케이터 조성물층의 중간에흡습성 재료의 층이 존재하는 것을 특징으로 하는 인디케이터.</p>		

8	발명의 명칭	가스 치환 포장체	
출원인	아사히화학 케미컬즈 주식회사	발명자	카와시마 마사히코
출원No (출원일)	JP102006000249599 (2006.09.14)	공개No (공개일)	JP2008000070250A (2008.03.27)
IPC	G01N31/00 B65D81/20 G01N21/77 G01N21/78 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent			
대표도 및 요약	-	<p>용기 또는 후쿠로우치의 내용물의 열화에 크게 관여하는 산소의 존재를 검지해, 변색이라고 하는 수단을 이용해 한눈에 용기 또는 후쿠로우치의 산소 가스를 파악할 수 있는 산소 인디케이터를 구비한 가스 치환 포장체를 제공한다.</p> <p>산화 환원 색소, 휘발성 환원제, 바인더, 용매로부터 되는 잉크 조성물로, 잉크 조성물중의 바인더 함유량이 10 중량%이상인 잉크 조성물로부터 되는 산소 인디케이터를 구비한 가스 치환 포장체를 이용한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]산화 환원 색소, 휘발성 환원제, 바인더, 용매로부터 되는 잉크 조성물로, 잉크 조성물중의 바인더 함유량이 10 중량%이상인 잉크 조성물로부터 되는 산소 인디케이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 가스 치환 포장체.</p>		

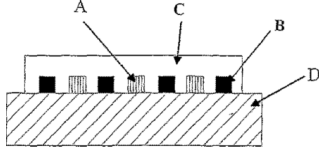
9	발명의 명칭	잉크 조성물 및 산소 인디케이터	
출원인	아사히 화학 케미컬즈 주식회사	발명자	에에로후르메 테아시피라이넨마름 안나리사라스케이파 카와시마 마사히코 우에사카 케이스케
출원No (출원일)	JP102007000558386 (2006.08.07)	공개No (공개일)	JP2009000504806A (2009.02.05)
IPC	C09D11/02 G01N31/00 G01N21/78	우선권No (주장일)	
Family Patent	CN101268159A_20080917 EP001913101A1_20080423 EP001913101A4_20110601 FI200520050808A0_20050809 JP005143573B2_20130213 JP2009000504806A_20090205 US2010000135858A1_20100603 WO2007000018301A1_20070215		
대표도 및 요약	-	색소로서의 산화 환원 화합물과 환원제로서의 휘발성제 와 바인더로서의 폴리머 재료와 휘발성 용매를 포함해, 인쇄에 사용할 때에 3~150 mPa·s의 점도를 가지는 잉 크 조성물.	
대표 청구항	<p>[Claim 1] 색소로서의 산화 환원 화합물과 환원제로서의 휘발성제와 바인더로서의 폴리머 재료와 휘발성 용매를 포함해, 인쇄에 사용할 때에 3~150 mPa·s의 점도를 가지는 잉크 조성물.</p> <p>[Claim 14] 청구항 1~12까지의 어느쪽이든 일항에 기재의 잉크 조성물을 드립 하는 것에 의해서 조제한 산소 인디케이터.</p>		

10	발명의 명칭	가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물	
출원인	주식회사 마츠이 색소 화학공업소	발명자	키타가와 요스케 말복쇼우조우 카리야 마사노리
출원No (출원일)	JP102006000164260 (2006.06.14)	공개No (공개일)	JP2007000332232A (2007.12.27)
IPC	C09K9/02 C09K3/00 C09J7/02 C09D11/00 C09D201/00 C09D7/12 C09D5/26 D06M13/236 H01B7/32 F16B31/02	우선권No (주장일)	
Family Patent	JP004878930B2_20120215 JP2007000332232A_20071227		
대표도 및 요약	 <p>The diagram shows a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and two benzene rings. Each benzene ring has an ester group (-COO-R₁ and -COO-R₂) attached at the para position relative to the central carbon.</p>	<p>넓은 히스테리시스폭을 가져, 통상 사용 조건하(상온역)에서, 외관상, 불가역적인 정색상태를 나타내는 가역 감온 변색성 조성물을 제공하는 것.</p> <p>로이코 색소, 현색성 물질, 및 변색 온도 조정제를 포함해서 되는 가역 감온 변색성 조성물에 대하여, 변색 온도 조정제가 아래와 같이 화합물인 것을 특징으로 하는 가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물.(식중의 R1 및 R2는, 탄소수 8~18의 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.)</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1](이) 로이코 색소, (로) 현색성 물질, 및(하) 변색 온도 조정제를 포함해서 되는 가역 감온 변색성 조성물에 대하여, (하) 변색 온도 조정제가 화 1으로 나타나는 화합물인 것을 특징으로 하는 가역 감온 변색성 히스테리시스 조성물. (식중의 R1 및 R2는, 탄소수 8~18의 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.)</p> <p>[Claim 6]물품이, 인디케이터(indicator)인 청구항 5 기재의 물품. [Claim 7]물품이, 감온 변색 모양성 의료품인 청구항 5 기재의 물품. [Claim 15]물품이, 온도 표시용 라벨 또는 포장재인 청구항 5 기재의 물품.</p>		

11	발명의 명칭	소수층을 배치한 탄산 가스 인디케이터, 및 이것을 갖춘 포장체	
출원인	롯데 인쇄 주식회사 주식회사 오츠카 제약공장	발명자	미마츠 아야코 오야장인 유야마향평 이노우에 타다시소 오카모토 에이지
출원No (출원일)	JP102007000062377 (2007.03.12)	공개No (공개일)	JP2008000224391A (2008.09.25)
IPC	G01N31/00 C09D11/02 G01N31/22 G01N21/77 G01N21/78	우선권No (주장일)	-
Family Patent	JP004843530B2_20111221 JP2008000224391A_20080925		
대표도 및 요약		<p>pH지시약을 함유 하는 잉크를 이용해 인쇄된 탄산 가스 인디케이터 주위 분위기의 상대습도가 상승했을 경우에서도, 외관 불량이 발생하지 않고, 양호한 탄산 가스 응답성을 나타내는 지시부를 가지는 탄산 가스 인디케이터를 얻는다.</p> <p>탄산 가스 인디케이터에, 적어도 2층 이상의 탄산 가스 검지층. 및 적어도 해탄산 가스 검지층간에 개재해, 물에 대한 용해도가 0내지 10 중량%이하이며, 보수율이 1내지 15 중량%인 수지를 함유 하는 소수층을 포함한 다층 지시부를 마련한다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1]지지체와 지지체상에 설치되어 pH지시약, 결합제, 및 용매를 포함한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물을 이용해 형성된 적어도 2층 이상의 탄산 가스 검지층, 및 적어도 해탄산 가스 검지층간에 개재해, 물에 대한 용해도가 0내지 10 중량%이하이며, 보수율이 1내지 15 중량%인 수지를 함유 하는 소수층을 포함한 다층 지시부를 구비하는 탄산 가스 검지용 인디케이터이며, 해탄산 가스 검지층의 합계의 두께는, 0.8μm이상이며, 한편 소수층의 두께는, 인접하는 탄산 가스 검지층의 합계의 두께보다 작은 것을 특징으로 하는 탄산 가스 검지용 인디케이터</p>		

12	발명의 명칭	시온표시장치	
출원인	주식회사 크로믹 이시이 타다시호	발명자	이시이 타다시호 츠노다 카츠노리 개요네미치 아사카와 요코
출원No (출원일)	JP102001000261094 (2001.08.30)	공개No (공개일)	JP2003000065862A (2003.03.05)
IPC	G01K11/12 B65D25/20 C09J7/02 G01K11/06 G09F3/02	우선권No (주장일)	-
Family Patent	-		
대표도 및 요약	 <p>본 발명은, 간단한 구조로, 소정 온도 이상의 열이력에 대해서 확실히, 한편 불가역적으로 열이력을 표시할 수 있는 표시체를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 또, 본 발명은 체온제층 및 정보 기록막층을 가지는 적층체를 제공하는 것이다.</p> <p>본 발명은, 소정의 온도 노출되었을 경우에 불가역적인 변화가 생기고, 온도 이력을 표시할 수 있는 지온표시장치에 관한. 또, 본 발명은, 정보가 기록된 정보 기록막층, 그것을 보관 유지하는 정보 기록 보관 유지층, 및 온도에 의존해 상태가 변화하는 물질으로부터 되는 체온제층을 가져, 소정 온도를 이력 했을 경우에 해당 체온제층의 물질의 상태가 변화해 전기 정보 기록막층에 기록되고 있던 정보의 표시 상태를 변화시키는 것을 특징하는 지온표시장치, 그 적층체, 그것을 설치해서 되는 용기, 및 라벨인가 된 지온표시 가능한 라벨에 관한.</p>		
대표 청구항	[Claim 1]정보가 기록된 정보 기록막층, 및 온도에 의존해 상태가 변화하는 물질으로부터 되는 체온제층을 가져, 소정 온도를 이력 했을 경우에 해당 체온제층의 물질의 상태가 변화해 전기 정보 기록막층에 기록되고 있던 정보의 표시 상태를 변화시키는 것을 특징 하는 시온표시장치		

13	발명의 명칭	중탄산염 함유 약액 용기포장체 및 pH인디케이터	
출원인	주식회사 오오츠카 제약공장	발명자	이구치 세이이치로우 시노미야자내 빈본리향 아베 아키라대 이나이 마사토시 카와카미 케이치
출원No (출원일)	JP101998000502663 (1997.06.13)	공개No (공개일)	JP1997WO0048365A1 (1999.07.21)
IPC	A61J1/00	우선권No (주장일)	
Family Patent	AT2004267574T_20040615 AU19983189697A_19980107 AU1999708369B2_19990805 CA19972258535A1_19971224 CA20022258535C_20020528 CN100158984C_20040728 CN100222069A_19990707 DE200469729299D1_20040701 DE200569729299T2_20050602 EG200021124A_20001129 EP000909555A1_19990421 EP000909555A4_20011017 EP000909555B1_20040526 ES20042219768T3_20041201 ID199717068A_19971204 JP003879017B2_20070207 KR102000000016718A_20000325 MY2005118686A_20050131 US006232128B1_20010515 WO1997000048365A1_19971224		
대표도 및 요약	-	본 발명은, 중탄산염을 함유 하는 약액을 봉입한 가스 투과성 플라스틱제 용기를 가스비투과성 플라스틱제 포장재에서 포장한 중탄산염 함유 약액 용기포장체에 대해, 상기 용기와 포장재와의 공간부가 탄산 가스 분위기로 여겨지고 있어 한편 해공간부에 더욱 중탄산염을 함유 하는 액과 해액의 pH변화에 따라 색조 변화를 일으키는 pH지시약을 가스 투과성 플라스틱제소용기에 봉입한 pH인디케이터를 배치한 중탄산염 함유 약액 용기포장체를 제공한다.해포장체에 의하면, 장기 보존시나 2차 포장재에 있어서의 핀홀 발생등의 트러블에 의한 약액의 pH변화 및 이것 에 수반되는 열화를, 용이하게 목시 확인할 수 있다.	
대표 청구항	1. 중탄산염을 함유 하는 약액을 봉입한 가스 투과성 플라스틱제 용기를 가스 비투과성 플라스틱제 포장재에서 포장한 중탄산염 함유 약액 용기포장체 냄새 (이)라고, 상기 용기와 포장재와의 공간부가 탄산 가스 분위기로 여겨지고 있어 한편 해공간부에 더욱 중탄산염을 함유 하는 액과 해액의 pH변화에 따라 색조 변화를 일으키는 pH 손가락 시약을 가스 투과성 플라스틱제소용기에 봉입한 pH인디케이터를 배치 한 것을 특징으로 하는 중탄산염 함유 약액 용기포장체.		

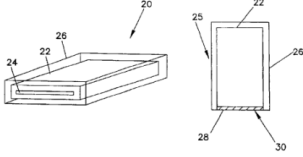
14	발명의 명칭	인쇄 TTI 인디케이터(indicator)	
출원인	아바토네오사케유키츄아	발명자	코이브쿤나스, 펙카 후르메, 에이로
출원No (출원일)	JP102006000502073 (2004.02.25)	공개No (공개일)	JP2006000519371A (2006.08.24)
IPC	G01K11/12	우선권No (주장일)	
Family Patent	AT2011499594T_20110315 BR2006PI0407925A_20060221 CA20042516571A1_20040910 CN100754088A_20060329 CN100754088B_20101110 DE2011602004031505D1_20110407 EP001597551A1_20051123 EP001597551B1_20110223 FI200320030298A0_20030227 FI200420030298A_20040828 FI2005116318B_20051031 JP004469367B2_20100526 JP2006000519371A_20060824 RU20062005130003A_20060127 US007430982B2_20081007 US2006000130734A1_20060622 WO2004000077001A1_20040910		
대표도 및 요약		<p>본 발명은, TTI 인디케이터(indicator)로서도 기존인, 온도 시간 적산 인디케이터(indicator)와 관련된다. 해 TTI 인디케이터(indicator)는, 포장재료등의 피인쇄물상에 용이하게 인쇄 가능하다. 또, 본 발명은, 인쇄된 TTI 인디케이터(indicator)를 가지는 포장재료의 제조의 방법과 관련된다. 인쇄된 TTI 인디케이터(indicator)는, 손상되기 쉬운 제품의 포장시에, 혹은, 손상되기 쉬운 제품의 포장의 개봉시에, 선택적으로 작동된다.</p>	
대표 청구항	<p>[Claim 1] TTI 인디케이터(indicator)이며, 전기 TTI 인디케이터(indicator)는, 피인쇄물층상에 인쇄되어 전기피인쇄물상의 임의의 보호층과 확산층이라고 전기피인쇄물상 또는 전기 보호층상 또는 전기 확산층상에 작용 물질 A 및 작용 물질 B와 임의의 외측 보호층과 임의의 외측피인쇄물층과 (을)를 가지는 것을 특징으로 하는, TTI 인디케이터(indicator).</p>		

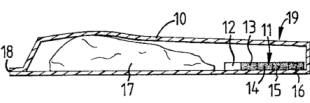
15	발명의 명칭	습도 인디케이터(indicator)	
출원인	야마카와 요이치	발명자	야마카와 요이치
출원No (출원일)	JP102003000436211 (2003.12.02)	공개No (공개일)	JP003921596B2 (2007.05.30)
IPC	G01N31/00 G01N21/77 G01N21/78 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	CN100886653A_20061227 CN101949860A_20110119 EP001696232A1_20060830 EP001696232A4_20081224 JP003921596B2_20070530 JP2005000164563A_20050623 KR10000858257B1_20080911 KR102006000093349A_20060824 KR102006000105766A_20061011 MY2009139094A_20090828 TW2005200526944A_20050816 US007316198B2_20080108 US2007000113775A1_20070524 WO2005000054842A1_20050616		
대표도 및 요약			
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]전자 부품(E)의 수송 시에 기밀성 상품포장용 종이가방(DP)의 내부에 해전자 부품(E) 및 건조제(D)와 함께 봉입되어 사용되어 전기 건조제(D) (와)는 별개에 구성되는 습도 인디케이터(indicator)이며,카드상의베이스지(B)에 염화 코발트(Co)를 보관 유지시켜서 되는 습도 판정판(P)의 표면에, 해염화 코발트(Co)가 노출하는 적어도 1개의 습도 판정면(M1~M4)이 설치되어 이 습도 판정면(M1~M4)에서의 염화 코발트(Co)의 변색에 의해 습도 판정을 실시할 수 있도록(듯이) 한것에 대하고,</p> <p>전기 습도 판정판(P)의 표면을 가리는 제1 필름(F1)으로 동판정판(P)의 이면을 가리는 제2 필름(F2)을 갖추어</p> <p>적어도 제1 필름(F1)과 습도 판정판(P)의 표면과의 사이에는, 전기 습도 판정면(M1~M4)의 전면을 임하게 한 평평한 공기층(Au)이 형성되어</p> <p>이 공기층(Au)을 대기에 직접 연통시키는 복수의 작은 구멍(H)이 서로 간격을 두어 제1 필름(F1)에 형성되어,전기 습도 판정판(P)의 외주 절단면으로부터의 더스트의 발생을 방지하기 위해서, 전기 제 1및 제2 필름(F1, F2)은 해습도 판정판(P)의 바깥 둘레로부터 넘치도록(듯이) 형성됨과 동시에 그 각 필름(F1, F2)의 바깥 둘레부(F1a, F2a) 상호가 직접 접합(m)되는일을 특징으로 하는 습도 인디케이터(indicator).</p>		

첨부 5. 미국의 Indicator 관련 주요 특허(15개)

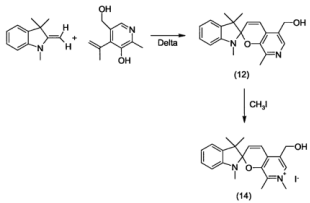
1	발명의 명칭	Time-temperature indicator based on valence isomerizations	
출원인	Freshpoint Holdings S.A.	발명자	Yoav Levy Dietrich Haarer
출원No (출원일)	US100000100587586 (2005.01.24)	공개No (공개일)	US008277749B2 (2012.10.02)
IPC	G01N33/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	AU20052005210754A1_20050818 AU20102005210754B2_20101202 CN100914509A_20070214 CN100914509B_20121128 EP001711809A2_20061018 JP004685033B2_20110518 JP2007000531873A_20071108 KR10001173524B1_20120814 KR102006000124740A_20061205 MX2007PA06008688A_20070216 TW2005200530581A_20050916 US2007000172951A1_20070726 WO2005000075978A2_20050818 WO2005000075978A3_20051006		
대표도 및 요약			<p>The present invention relates to a time temperature indicator comprising at least one indicator compound in a first isomeric form, which is converted into a second isomeric form of said indicator compound in a valence isomerization reaction without migration of an atom or chemical group attached to said indicator compound in a time and temperature dependent manner, wherein the formation of the second isomeric form is detectable by monitoring a physical characteristic of the indicator. The present invention also relates to a method of manufacturing such a time-temperature indicator comprising the steps of (a) embedding in or atop a matrix said indicator compound; and (b) inducing the formation of a metastable state of said embedded indicator compound.</p>
대표 청구항	<p>1. A time-temperature indicator for indicating a temperature change over time, comprising:</p> <p>(a) at least one indicator compound selected from the group consisting of a diarylethene compound and a spiroaromatic compound in a first isomeric form, which is converted into a second isomeric form of said indicator compound in a valence isomerization reaction without migration of an atom or chemical group attached to said indicator compound in a time and temperature dependent manner, wherein the formation of the second isomeric form is detectable by monitoring a physical characteristic of the first isomeric form or the second isomeric form of the indicator, and</p> <p>(c) a color filter that substantially filters out only the wavelength ranges causing undesirable renewed coloration of the indicator after the time-temperature clock has started.</p>		

2	발명의 명칭	Fluent product dispenser with temperature indicating means	
출원인	Flexible Products Company	발명자	Dean; Michael
출원No (출원일)	US10000090304387 (1999.05.04)	공개No (공개일)	US006161725A (2000.12.19)[
IPC	B67D5/06	우선권No (주장일)	
Family Patent	AU20004813100A_20001117 BR20020010280A_20020115 CA20002372161A1_20001109 CA20092372161C_20091229 CZ200320013933A3_20030416 EP001189831A1_20020327 EP001189831A4_20030212 JP2002000543407A_20021217 MX2002PA01011179A_20021104 PL2003351023A1_20030224 TR2002200103209T2_20020621 US006296146B2_20011002 US2001000002027A1_20010531 WO200000066483A1_20001109		
대표도 및 요약		An improved fluent product dispensing apparatus is disclosed and includes a temperature indicator so that the user may view the temperature of the fluent product components prior to and during dispensing. The apparatus includes one or more supply containers of a reactive component, a dispenser and a conduit for conveying the reactive components to the dispenser. One or more of the supply containers has a temperature indicator mounted to its exterior that is viewable through a package, or carton, that encloses the supply containers. This indicator displays the temperature of the contents of the supply container so that a user can ensure proper dispensing of the reactive components.	
대표 청구항	1. A dispensing assembly for dispensing a multi-component foam from two separate, foam component supply containers, the apparatus comprising: first and second supply containers, each respectively containing a supply of first and second reactive foam components, which when reacted with each other form a foam; a housing for housing said first and second supply containers in an orientation that facilitates handling of said supply containers by a user of said assembly; a mechanism for releasing foam components of said supply containers for dispensing thereof; a dispenser for dispensing a foam reacted from said supply container foam components; means interconnecting said supply containers with said dispenser for conveying foam components released from said supply containers to said dispenser; and, at least one temperature indicator for indicating the temperature of said foam component contained within said first supply container, the temperature indicator having a temperature-indicating layer disposed on one surface thereof and a pressure-sensitive adhesive layer disposed on another surface thereof, said temperature indicator further including visual indicia for indicating a minimum predetermined application temperature of said foam component contained within said first supply container, said visual indicia being readable through said housing from exterior of said carrier assembly.		

3	발명의 명칭	Food quality indicator device	
출원인	The United States of America as represented by the Department of Health and Human Services	발명자	Dwight W. Miller Jon G. Wilkes Eric D. Conte
출원No (출원일)	US100000100005004 (2001.12.04)[공개No (공개일)	US007014816B2 (2006.03.21)
IPC	G01N31/22 G01N21/17 G01N33/02	우선권No (주장일)	US 60/052,674 (1997.07.16)
Family Patent	AU19998409098A_19990210 CA19992268477A1_19990128 CA20092268477C_20090217 EP000993610A1_20000419 IL2000129002D0_20000217 IL2005129002A_20050925 IS19995002A_19990315 JP004538106B2_20100908 JP2001000510572A_20010731 NO1999991277A_19990512 NO1999991277D0_19990316 US2002000044891A1_20020418 WO1999000004256A1_19990128 WO1999000004256B1_19990429		
대표도 및 요약		<p>A food quality indicator device an indicator compound provided on a substrate. The indicator compound changes color due to the presence of volatile compounds, such as volatile bases, in spoiled food, even when the food is frozen. Alternatively, the indicator compound detects the presence of an unwanted amine-producing biological agent, such as bacteria or fungi. The indicator compound is typically contained within a polymeric matrix disposed on the substrate. Examples of suitable indicator compounds include halogenated azo dyes, sulfonated xanthene dyes, and sulfonated hydroxy-functional triphenylmethane dyes.</p>	
대표 청구항	<p>1. An indicator device, comprising: a substrate; a first polymeric matrix coated on the substrate; a second polymeric matrix covering all of the first polymeric matrix except for an edge of the first polymeric matrix, the second polymeric matrix impermeable to volatile bases generated by decomposing food; and an indicator compound disposed within the first polymeric matrix, the indicator compound being colorimetrically responsive at temperatures below 0° C. to the volatile bases generated by food decomposition; wherein the first polymeric matrix is formed by an acid catalyzed polymerization of a monomer material comprising a tetraalkoxysilane, an alkyl trialkoxysilane, or a mixture thereof; wherein a distance of colorimetric response of the indicator compound disposed within the first polymeric matrix increases with increased exposure to the volatile bases, wherein food quality can be determined by measuring the distance of colorimetric response over a predetermined time period at a particular temperature.</p>		

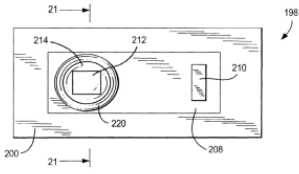
4	발명의 명칭	GAS INDICATOR FOR PACKAGE	
출원인	Trigon Industries Limited	발명자	Balderson; Simon N. Whitwood; Robert J.
출원No (출원일)	US100000080249446 (1994.05.26)	공개No (공개일)	US005439648A (1995.08.08)
IPC	G01N33/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	GBX9311426 (1993.06.03) GBX9401557 (1994.01.27)
Family Patent	AU19946331294A_19941208 AU1997676287B2_19970306 DE199669400161D1_19960530 DE199869400161T2_19980326 DK19960627363T3_19960812 EP000627363A1_19941207 EP000627363B1_19960424 ES19962091092T3_19961016 JP1995000165270A_19950627 NZ1995260598A_19951221		
대표도 및 요약		<p>A gas indicator (11) for a modified atmosphere food package (19) comprises a series of strips (12, 13, 14, 15, 16) which progressively change colour as the proportion of carbon dioxide in the atmosphere progressively changes in magnitude due to absorption of the carbon dioxide by the food product (17) over time. The indicator (11) thus is "tuned" to indicate changing atmospheric conditions inside a see-through envelope (10) and thus the condition of the product (17) can be monitored and the package (19) is tamper evident.</p>	
대표 청구항	<p>1. A food package (19) comprising: a sealed envelope (10) containing a food product (17); a predetermined ratio of gases inserted into the envelope (10) prior to sealing; and an indicator (11) which changes color when there is a change in the concentration of at least one gas of said ratio and further changes color when the sealed envelope (10) is opened.</p>		

5	발명의 명칭	COLOR-RETAINING EXCESS-TEMPERATURE EXPOSURE INDICATOR	
출원인	Dawn E. SMITH Thaddeus Prusik Omar Abbassi	발명자	Dawn E. SMITH Thaddeus Prusik Omar Abbassi
출원No (출원일)	US100000110844739 (2007.08.24)	공개No (공개일)	US2008000056329A1 (2008.03.06)
IPC	G01K11/00 G01K3/00	우선권No (주장일)	US100000600823957 (2006.08.30)[60823957]
Family Patent	EP002059777A2_20090520 EP002059777A4_20110810 US007517146B2_20090414 WO2008000027814A2_20080306 WO2008000027814A3_20080821 WO2008000027814A8_20090522		
대표도 및 요약	<p>An excess temperature indicator can provide a visual indication of past exposure of perishable, maturing and other host products to an elevated temperature exceeding a threshold temperature. The indicator can have an upper layer provided with a viewing window and a wick attached to the upper layer. A reservoir of heat-fusible indicator material can be disposed in contact with the wick, to fuse and move along the wick changing the visual appearance of a first portion of the wick viewable through the window, in response to an excess temperature event. Also, the indicator can have a region of fused upper layer material attaching the wick to the upper layer. Optionally, a window seal can extend around the viewing window to prevent migration of the indicator material. The indicator can be employed to monitor vaccines, foods and other products providing an enduring visual signal of exposure to potentially damaging temperature conditions.</p>		
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]1. An excess temperature indicator for providing a visual indication of past exposure of the indicator to an elevated temperature exceeding a threshold temperature, the indicator comprising</p> <p>(a) an upper layer having a viewable outer surface and a heat-fusible inner surface opposed to the outer surface;</p> <p>(b) a viewing window in the upper layer permitting viewing of a portion of the indicator beneath the upper layer;</p> <p>(c) a wick attached to the inner surface of the upper layer, the wick having a first portion disposed to be viewable through the viewing window and having a second portion disposed away from the viewing window;</p> <p>(d) an indicator material reservoir disposed in wicking contact with the second portion of the wick, the indicator material being heat-fusible in response to exposure of the indicator to said elevated temperature to provide a wickable liquid indicator, the liquid indicator being transported along the wick to the viewable first portion of the wick and changing the visual appearance of the first portion of the wick;</p> <p>(e) a base layer covering the wick; and</p> <p>(f) a region of fused upper layer material attaching the wick to the upper layer.</p>		

6	발명의 명칭	Time-temperature indicator based on valence isomerizations	
출원인	Freshpoint Holdings S.A.	발명자	Yoav Levy Dietrich Haarer
출원No (출원일)	US100000100587586 (2005.01.24)	공개No (공개일)	US008277749B2 (2012.10.02)
IPC	G01N33/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	
Family Patent	AU20052005210754A1_20050818 AU20102005210754B2_20101202 CN100914509A_20070214 CN100914509B_20121128 EP001711809A2_20061018 JP004685033B2_20110518 JP2007000531873A_20071108 KR10001173524B1_20120814 KR102006000124740A_20061205 MX2007PA06008688A_20070216 TW2005200530581A_20050916 US2007000172951A1_20070726 WO2005000075978A2_20050818 WO2005000075978A3_20051006		
대표도 및 요약		<p>The present invention relates to a time temperature indicator comprising at least one indicator compound in a first isomeric form, which is converted into a second isomeric form of said indicator compound in a valence isomerization reaction without migration of an atom or chemical group attached to said indicator compound in a time and temperature dependent manner, wherein the formation of the second isomeric form is detectable by monitoring a physical characteristic of the indicator. The present invention also relates to a method of manufacturing such a time-temperature indicator comprising the steps of (a) embedding in or atop a matrix said indicator compound; and (b) inducing the formation of a metastable state of said embedded indicator compound.</p>	
대표 청구항	<p>1. A time-temperature indicator for indicating a temperature change over time, comprising:</p> <p>(a) at least one indicator compound selected from the group consisting of a diarylethene compound and a spiroaromatic compound in a first isomeric form, which is converted into a second isomeric form of said indicator compound in a valence isomerization reaction without migration of an atom or chemical group attached to said indicator compound in a time and temperature dependent manner, wherein the formation of the second isomeric form is detectable by monitoring a physical characteristic of the first isomeric form or the second isomeric form of the indicator, and</p> <p>(c) a color filter that substantially filters out only the wavelength ranges causing undesirable renewed coloration of the indicator after the time-temperature clock has started.</p>		

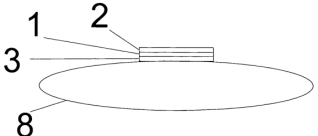
7	발명의 명칭	Indicator, an associated package and associated methods	
출원인	GICS & VERMEE, L.P.	발명자	Gics; Paul W.
출원No (출원일)	US100000080819906 (1997.03.18)	공개No (공개일)	US005997927A (1999.12.07)
IPC	C01K3/04	우선권No (주장일)	-
Family Patent	AU19986459998A_19981012 WO1998000041829A1_19980924		
대표도 및 요약		<p>An indicator including an indicator product that is adapted to change visual appearance, an indicator scale in near adjacency to the indicator product including substantially all of the visual appearances that the indicator product can display and a binary scale in near adjacency with the indicator product and the indicator scale. A package adapted to contain a product is also disclosed including a container for holding the product with an indicator secured to the container. Associated methods of (i) determining whether a product in a package is acceptable; (ii) packaging a product; and (iii) making an indicator label are also disclosed.</p>	
대표 청구항	<p>1. An indicator comprising: a time/temperature indicator that irreversibly changes visual appearances based on a combination of predetermined times and temperatures; an indicator scale in near adjacency to said time/temperature indicator including substantially all of said visual appearances that said time/temperature indicator can display; and a binary scale in near adjacency with said time/temperature indicator and said indicator scale, said binary scale including a first zone and a second zone, whereby said visual appearances of said time/temperature indicator is matched to a visual appearance on said indicator scale to create a matched area, said matched area being aligned in either said first zone or said second zone.</p>		

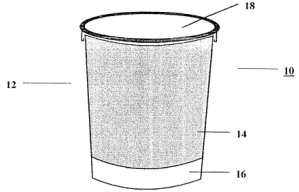
8	발명의 명칭	Time-temperature indicator	
출원인	Ideas to Market, L.P.	발명자	Bray; Alan V.
출원No (출원일)	US100000090259107 (1999.02.26)	공개No (공개일)	US006158381A (2000.12.12)
IPC	G01K1/02 G01K1/04 G01D5/02 G01D11/00	우선권No (주장일)	-
Family Patent	AU19992882499A_19990915 WO1999000044021A1_19990902		
대표도 및 요약		<p>A time-temperature indicator indicates the useful shelf life of an associated product which may be affected by the passage of time and an applied temperature. A creeping material has a first end connected to a first fixed location and a second end connected to a load applying device such as a spring. In response to application of the load applying device, the passage of time, and the application of various temperatures, the creeping material will increase in length in a known manner. An indicator associated with the creeping material indicates whether the passage of time and application of various temperatures have caused the associated product to exceed its useful shelf life.</p>	
대표 청구항	<p>1. An apparatus for indicating a useful shelf-life of an associated product affected by time and temperature, comprising: a creeping material having a first end connected to a first fixed location, said creeping material increasing in length by a predetermined amount in response to application of a load, a passage of time and an applied temperature; and a loading device connected to a second end of the creeping material for applying the load to the creeping material, and a scale which indicates remaining useful life of the product in response to said increase in length by said predetermined amount of said creeping material.</p>		

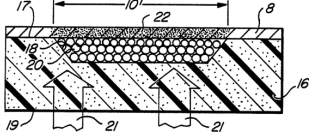
9	발명의 명칭	Freeze indicators, flexible freeze indicators, combination indicators and manufacturing methods	
출원인	TEMPTIME CORPORATION	발명자	Dene H. Taylor Thaddeus Prusik Dawn E. Smith Ray H. Baughman
출원No (출원일)	US100000120500799 (2009.07.10)	공개No (공개일)	US007891310B2 (2011.02.22)
IPC	G01K11/12 G01K3/00	우선권No (주장일)	US100000110557000 (2006.11.06)
Family Patent	US007571695B2_20090811 US2008000110391A1_20080515 US2010000024714A1_20100204 WO2008000144348A1_20081127		
대표도 및 요약		<p>Freeze indicators providing a visual indication of exposure of the freeze indicator to a freezing or near-freezing temperature and their manufacture are disclosed. The freeze indicators employ colloidal dispersions as active elements and include flexible freeze indicators, freeze indicators protected against drying out and freeze indicators employing core shell composites, for example gold coated pigments as active indicator elements. Also disclosed are: a combination freeze indicator and threshold temperature indicator; a combination threshold indicator and cumulative temperature indicator; and three-way combination indicators that can provide indications of cumulative past temperature exposure, exposure to freezing temperatures and exposure to a temperature above a threshold.</p>	
대표 청구항	<p>1. A combination temperature exposure indicator suitable for attachment to, or association with, a host product, the combination temperature exposure indicator comprising:</p> <p>(a) a substrate;</p> <p>(b) a freeze indicator supported by the substrate to provide a visual indication of exposure of the freeze indicator to a freezing temperature; and</p> <p>(c) a threshold indicator supported by the substrate to provide a visual indication of exposure of the threshold indicator to a temperature above a threshold temperature;</p> <p>wherein the visual indication provided by the threshold indicator occurs after exposure of the threshold indicator for a time interval above a pre-determined temperature;</p> <p>wherein the freeze indicator comprises an indicator volume and an indicator dispersion of solid particles dispersed in a liquid medium, the indicator dispersion being contained in the indicator volume and being capable of coagulating to provide an irreversible appearance change when subjected to freezing</p>		

10	발명의 명칭	Temperature-activated time-temperature indicator	
출원인	Temptime Corporation	발명자	Brian S. Huffman Dawn E. Smith Carl M. Lentz
출원No (출원일)	US100000130238686 (2011.09.21)	공개No (공개일)	US008671871B2 (2014.03.18)
IPC	G01K11/12 G01K3/04 G01K11/06	우선권No (주장일)	US100000610470169 (2011.03.31)
Family Patent	US2012000079981A1_20120405 US2014000144366A1_20140529 WO2012000050824A1_20120419		
대표도 및 요약			<p>A temperature-activatable time-temperature indicator that can be used to monitor the historical exposure of a host product to ambient temperatures includes an optically readable, thermally sensitive indicator element. The indicator element can be inactive below a base temperature and is intrinsically thermally responsive at or above an activation temperature which is equal to or greater than the base temperature. The indicator can record cumulative ambient temperature exposure above the activation temperature irreversibly with respect to time. The indicator element can include a synthetic polymeric material, and optionally, a dye. A side-chain crystallizable polymer such as poly(hexadecylmethacrylate), that is solid below the base temperature and is a viscous liquid above the activation temperature can be employed. Intense indicator element colors can be obtained using an appropriate dye or dyes. Various structural configurations of indicator are described and illustrated.</p>
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]1. A temperature-activatable time-temperature indicator comprising an optically readable, thermally sensitive indicator element, the indicator element being thermally inactive below a base temperature and being thermally responsive at or above an activation temperature to record irreversibly with respect to time cumulative ambient temperature exposure of the time-temperature indicator to temperatures above the activation temperature, the activation temperature being in the range of from about -10° C. to about 50° C. and being equal to or greater than the base temperature, and including an optically detectable indicator material, wherein the indicator material comprises a synthetic polymeric material having a molecular weight of at least about 2,000 Da and a viscosity at, or near, the activation temperature, when the indicator material is liquid, of at least about 50 cP, and wherein the time-temperature indicator is configured to be associated with a host product to monitor the historical exposure of the host product to ambient temperatures.</p>		

11	발명의 명칭	Time-temperature indicator device and method of manufacture	
출원인	Lifelines Technology, Inc.	발명자	Prusik; Thaddeus Arnold; Raymond M. Fields; Stephen C.
출원No (출원일)	US100000080546919 (1995.10.23)	공개No (공개일)	US005709472A (1998.01.20)
IPC	G01K3/04 G01K11/06 G01K13/00 G01K1/14	우선권No (주장일)	-
Family Patent	EP000930487A1_19990721 EP000930487B1_20030813		
대표도 및 요약			<p>A time-temperature indicator label for measuring the length of time to which a product has been exposed to a temperature above a pre-determined temperature is provided. The period of time of exposure is integrated with the temperature to which the indicator is exposed. The label is a composite of a plurality of layers adapted to be adhered at its underside to a product container. The label includes a printable surface layer, a longitudinal wicking strip that is adhered underneath the surface layer substantially at the opposite extremities only of the wicking strip and a lower substrate layer forming an envelope with said surface layer. A heat-fusible substance, which melts and flows above a pre-determined temperature, is applied on the surface of the wicking strip contiguous to at least one of the ends of the wicking member. When the heat-fusible substance is exposed to a temperature above the pre-determined temperature, the heat fusible substance flows along the length of the wicking member. The label has a printable surface layer and is sealed at its peripheral edge to the peripheral edge of the substrate layer. These layers encapsulate the wicking member and the heat-fusible substance. The surface layer is provided with a sight window at an intermediate location over the wicking member through which the progress of flow on the wicking member is observed.</p>
대표 청구항	<p>1. An indicator for signaling the exposure of a product to a temperature above a pre-determined temperature and after a period of time of exposure that is integrated with said temperature comprising in combination:</p> <p>(a) a surface layer;</p> <p>(b) a substrate layer below said surface layer adapted to be adhered at its underside to a container;</p> <p>(c) a longitudinal wicking member that is adhered, substantially only at the extremities of the member to the underside of said surface layer; and</p> <p>(d) a heat-fusible substance, which melts and flows at a temperature above a pre-determined temperature, applied to at least one of the ends of said wicking member and which, after being exposed to a temperature above said pre-determined temperature, flows along the length of said wicking member;</p> <p>(e) said surface layer covering said wicking member and heat-fusible substance and, in conjunction with said substrate layer, encapsulating said wicking member and heat-fusible substance, said surface layer being provided with a sight window at an intermediate location over said wicking member and through which the progress of flow on the wicking member of the heat fusible substance is observed.</p>		

12	발명의 명칭	Humidity indicator labels	
출원인	Masatami Hamada	발명자	Masatami Hamada
출원No (출원일)	US100000110329965 (2006.01.10)	공개No (공개일)	US2007000157702A1 (2007.07.12)
IPC	G01N19/10 G01D21/00 B65D85/00	우선권No (주장일)	-
Family Patent	WO2007000081972A2_20070719 WO2007000081972A3_20070913		
대표도 및 요약			The present invention relates to a humidity indicator label and to a desiccant packet with the humidity indicator label coupled to it.
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]1. A humidity indicator label, comprising:</p> <p>a plastic substrate comprising first and second sides;</p> <p>paper comprising humidity indicator material and disposed on the first side of the plastic substrate; and</p> <p>adhesive disposed on the second side of the plastic substrate.</p>		

13	발명의 명칭	Food freshness indicator	
출원인	Natali Chen Nadav Chen Naaman Chen	발명자	Natali Chen Nadav Chen Naaman Chen
출원No (출원일)	US100000090829962 (2001.04.11)	공개No (공개일)	US006723285B2 (2004.04.20)
IPC	G01N21/00 G01N33/02	우선권No (주장일)	-
Family Patent	EP001251350A1_20021023 IL2002149112D0_20021110 US2002000151075A1_20021017		
대표도 및 요약		<p>A system to detect spoilage of a food product is described in this invention. The present invention can be used to see if a food product is spoiled, by mixing a part of the food product with an indicator of food spoilage within a separate transparent compartment of the food container, which is visible to the consumer.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]</p> <p>1. A system for retail packaging of a food product indicating to a consumer a status of a quality of the food product, the system comprising:</p> <p>(a) a container having a first compartment containing a first portion of the food product for consumption by the consumer and a second compartment containing a second portion of the food product; and</p> <p>(b) an indicator, said indicator mixed with the portion of the food product in said second compartment.</p>		

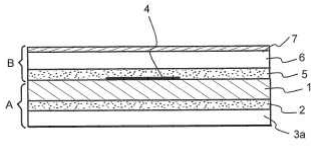
14	발명의 명칭	Delayed action irreversible humidity indicator	
출원인	AGM Cargo-Ties, Inc. Humidial Corporation	발명자	Stewart; Roger K. Blinn; James R.
출원No (출원일)	US100000060587369 (1984.03.08)	공개No (공개일)	US004793180A (1988.12.27)
IPC	G01N25/56	우선권No (주장일)	100000060311391 (1981.10.14)
Family Patent	-		
대표도 및 요약	 <p>An irreversible humidity indicator having a delayed response time includes a porous plastic carrier having upper and lower opposing surfaces, the upper surface including a depressed region for containing a deliquescent agent coated with a water soluble dye. A sheet of blotter paper overlies the upper surface of the porous plastic carrier and contacts the dye-coated deliquescent agent for absorbing the water soluble dye, and thereby providing an irreversible indication, when the humidity level directly surrounding the deliquescent agent is sufficiently high to dissolve the deliquescent agent. The plastic porous carrier is packaged to isolate the upper surface thereof from direct exposure to the environment to be monitored, and the density and thickness of the plastic porous carrier are selected to delay the passage of moisture-laden air from the lower surface to the depressed region thereof for a predetermined time.</p>		
대표 청구항	<p>1. An irreversible humidity indicator having a delayed response time for monitoring humidity levels within an enclosed space, comprising in combination:</p> <ul style="list-style-type: none"> a. a porous plastic carrier having and lower opposing surfaces, said upper surface including a depressed region; b. isolating means for isolating said upper surface from direct exposure to moisture-laden air within the enclosed space while allowing said lower surface to be directly exposed to such moisture-laden air; a. a deliquescent agent coated with a water soluble dye disposed within the depressed region of said upper surface; d. a layer of absorbent sheet material overlying disposed said upper surface of said porous carrier and directly above said dye-coated deliquescent agent for absorbing said water soluble dye when the humidity level within said depressed region is sufficiently high to dissolve said dye-coated deliquescent agent; and e. said porous plastic carrier being of a sufficient density and thickness to delay the passage of moisture-laden air within the enclosed space to said depressed region for a time period greater than the time period normally required to dissolve said deliquescent agent upon direct exposure to such moisture-laden air. 		

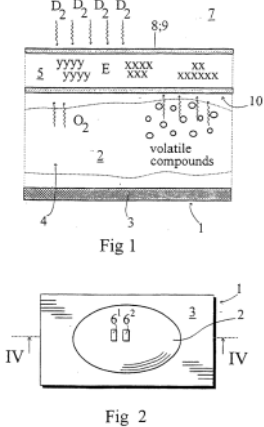
15	발명의 명칭	COLORIMETRIC INDICATORS FOR USE IN MEDICAL DEVICES	
출원인	General Electric Company	발명자	Kwok Pong Chan Sumeet Jain Matthew Jeremiah Misner Pekka Simeon Astola Johannes Harri Eemeli Osterberg
출원No (출원일)	US100000130966313 (2013.08.14)	공개No (공개일)	US2015000050196A1 (2015.02.19)
IPC	G01N31/22	우선권No (주장일)	-
Family Patent	-		
대표도 및 요약	<p>FIG. 1</p> <p>FIG. 2</p>	<p>A colorimetric time indicator configured to indicate time specificity is provided. The colorimetric time indicator includes a colorimetric layer configured to be operatively coupled to a disposable medical device. The colorimetric time indicator is configured to indicate the time specificity via one or more visual indicators upon exposure to one or more external stimuli.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]</p> <p>1. A colorimetric time indicator, comprising: a colorimetric layer configured to be operatively coupled to a disposable medical device, and wherein the colorimetric layer is configured to indicate a time specificity via one or more visual indicators upon exposure to one or more external stimuli.</p>		

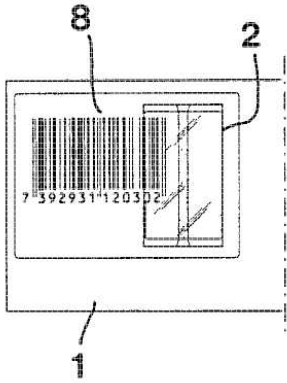
첨부 6. 유럽의 Indicator 관련 주요 특허(15개)

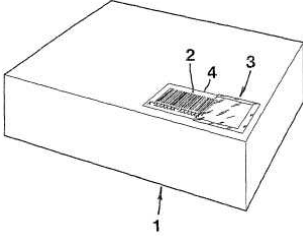
1	발명의 명칭	Temperature history indicator	
출원인	KONICA CORPORATION	발명자	Uemura, Morito
출원No (출원일)	EP102001000302601 (2001.03.21)	공개No (공개일)	EP001138777A2 (2001.10.04)
IPC	C12Q1/25 C12Q1/42 C12Q1/02 B01L3/00	우선권No (주장일)	JP2000082010 (2000.03.23)
Family Patent	EP001138777A3_20020807 JP2001000272283A_20011005		
대표도 및 요약		<p>A temperature history indicator in which a reaction is initiated by blending a plurality of separate reagents is disclosed. The temperature history indicator characterized in that an enzyme and an enzyme substrate are employed as said reagents; said enzyme and said enzyme substrate undergo color reaction; said color reaction is carried out in the specified temperature range so as to form a specified color. The disposable temperature history indicator which can be directly attached onto food packages and is useful for the management as well as the maintenance in food sanitation in the temperature range which is suitable for the growth of bacteria.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]A temperature history indicator comprising an enzyme or a microorganism and an enzyme substrate and a container to contain the enzyme or the microorganism and the enzyme substrate, wherein the enzyme substrate is separated from the enzyme or the microorganism,the enzyme substrate reacts with the enzyme or the microorganism by mixing the enzyme substrate with the enzyme or the microorganism,a specific color is created in response to the reaction, and the reaction proceeds at the specified temperature range. wherein the enzyme substrate is separated from the enzyme or the microorganism, the enzyme substrate reacts with the enzyme or the microorganism by mixing the enzyme substrate with the enzyme or the microorganism, a specific color is created in response to the reaction, and the reaction proceeds at the specified temperature range.</p>		

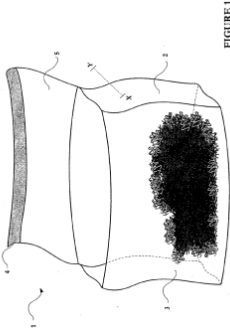
2	발명의 명칭	Color change time indicator for packaging system	
출원인	Purdue Pharma LP	발명자	Steiner, LaDonna
출원No (출원일)	EP102011000195270 (2011.12.22)	공개No (공개일)	EP002468233A1 (2012.06.27)
IPC	A61J1/03 A61J7/04	우선권No (주장일)	US201013426204 (2010.12.22)
Family Patent	US2012000165336A1_20120628		
대표도 및 요약		<p>Disclosed in certain embodiments is a pharmaceutical packaging system comprising: a receptacle (2) comprising an openable seal (4) for accessing the interior of the receptacle (2); a pharmaceutical dosage form (3) contained in the receptacle (2); and an activatable color changing material (5), wherein upon activation, the material (5) changes color after a predetermined time.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]A pharmaceutical packaging system comprising:</p> <p>i) a receptacle comprising an openable seal for accessing the interior of the receptacle;ii) a pharmaceutical dosage form contained in the receptacle; andiii) an activatable color-changing material, wherein upon activation, the material exhibits a visually discernible color change upon the lapsing of a predetermined time period.</p> <p>i) a receptacle comprising an openable seal for accessing the interior of the receptacle;</p> <p>ii) a pharmaceutical dosage form contained in the receptacle; and</p> <p>iii) an activatable color-changing material, wherein upon activation, the material exhibits a visually discernible color change upon the lapsing of a predetermined time period.</p>		

3	발명의 명칭	INDICATOR, METHOD OF MANUFACTURING THEREOF AND METHOD OF INDICATING A PREDETERMINED TEMPERATURE FOR A THERMOACTIVE SUBSTANCE			
출원인	UPM Raflatac Oy	발명자	SAXBERG, Tom KIVINEN, Sami		
출원No (출원일)	EP102007000730660 (2007.03.28)	공개No (공개일)	EP002007578B1 (2013.10.09)		
IPC	B32B33/00 H05B6/68 G01K3/04 G09F3/02	우선권No (주장일)	20065216 (2006.03.31)		
Family Patent	EP002007578A1_20081231 EP002007578A4_20101229 FI200620065216A0_20060331 FI200720065216A_20071001 WO2007000113382A1_20071011				
대표도 및 요약			<p>A layer structured indicator to indicate a specified, predetermined temperature for a thermoactive substance, which substance is heated by subjecting it to the microwave radiation. There is a microwave absorbing layer (4, 4a, 4b) in the indicator, whose layer temperature will rise due to the microwave radiation effect and a thermosensitive layer (7), a colour of which at least partially changes, when the thermoactive substance has reached a predetermined temperature for it, which colour change in the thermosensitive layer (7) occurs as a result of a temperature rise in the microwave absorbing layer (4, 4a, 4b).</p>		
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]A combination of a package and a temperature indicator fastened to the package, the package containing food (10), the indicator comprising:</p> <ul style="list-style-type: none"> - a first layer (7) arranged to change colour when heated to a temperature high enough, <p>characterized in that the indicator further comprises:</p> <ul style="list-style-type: none"> - a second layer (4, 4a, 4b) comprising material which absorbs microwave radiation, wherein the second layer (4, 4a, 4b) is arranged to heat said first layer (7) by absorbing microwave radiation, and - a third layer (1) arranged to thermally insulate the second layer (4, 4a, 4b) from the package when the food (10) and the second layer (4, 4a, 4b) are heated by the microwave radiation. 				

4	발명의 명칭	PACKAGE FOR DECAYABLE FOODSTUFFS	
출원인	VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS	발명자	AHVENAINEN, Raija PULLINEN, Timo HURME, Eero SMOLANDER, Maria SIIKA-AHO, Matti
출원No (출원일)	EP101997000911272 (1997.11.07)	공개No (공개일)	EP000936999B1 (2002.10.02)
IPC	B65D79/02	우선권No (주장일)	FI964508 (1996.11.08) FI970267 (1997.01.22)
Family Patent	AT2002225299T_20021015 AU19984870897A_19980603 DE200269716105D1_20021107 DE200369716105T2_20030522 DK20030936999T3_20030210 EP000936999A1_19990825 ES20032184065T3_20030401 JP2001000503358A_20010313 NO1999992096A_19990707 NO1999992096D0_19990430 WO1998000021120A1_19980522		
대표도 및 요약	 <p>Fig 1</p> <p>Fig 2</p>	<p>Package (1) for decayable foodstuffs (2), consisting of a package material (3) and forming a mainly closed package space (4) and a mainly closed indicator space (5) for an indicator (6). The indicator space (5) forms an exterior wall (8) adjoining the environment (7) and made of a material (9) with a controllable gas permeability so that gas can penetrate through the exterior wall into the indicator space in a controlled manner as the package (1) is ageing, so that the indicator (6) will indicate the entry of gas into the indicator space and therefore the ageing of the package upon the lapse of a certain time after the package was exposed to the environment; and an interior wall (10) of the indicator space (10), adjoining the package space (4) and made of a material controllably permeable to gas so that gas entering into and/or generated in the package space can penetrate from the package space into the indicator space in a controlled manner and the indicator will indicate that gas has entered into the package space.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]Package (1) for decayable foodstuffs (2), said package consisting of a package material (3) and forming a mainly closed package space (4) and a mainly closed indicator space (5) containing an indicator (6), characterized in that the indicator space (5) forms an exterior wall (8) adjoining the environment (7), said wall being made of a material (9) having a controllable gas permeability such that gas can penetrate through the exterior wall into the indicator space in a controlled manner as the package (1) is ageing, so that the indicator (6) will indicate the entry of gas into the indicator space and therefore the ageing of the package upon the lapse of a certain time after the package was exposed to the environment; and an interior wall (10) of the indicator space (10), adjoining the package space (4) and made of a material controllably permeable to gas so that gas entering into and/or generated in the package space can penetrate from the package space into the indicator space in a controlled manner and the indicator will indicate that gas has entered into the package space.</p>		

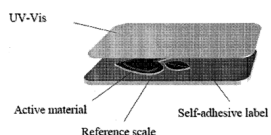
5	발명의 명칭	PACKAGE FOR KEEPING GOODS IN A TEMPERATURE-DECREASED, PRESERVATIVE STATE AND A TEMPERATURE INDICATOR THEREFOR	
출원인	Norrby, Henry Nygardh, Mats	발명자	Norrby, Henry Nygardh, Mats
출원No (출원일)	EP102001000918066 (2001.03.26)	공개No (공개일)	EP001276679A1 (2003.01.22)
IPC	B65D79/02 G01K11/06	우선권No (주장일)	USSE0001069(20000327) (2000.03.27)
Family Patent	AU20014493601A_20011008 BR20020109308A_20021217 CA20012404892A1_20011004 CN100419512A_20030521 IS20026562A_20020923 JP2003000528779A_20030930 NO200220024333A_20021125 NO200220024333D0_20020911 PL2004357814A1_20040726 RU20042002124601A_20040310 SE20000001069D0_20000327 SE20010001069L_20010928 SE2001516019C2_20011112 US2003000047477A1_20030313 WO2001000072601A1_20011004 ZA2003200207521A_20030919		
대표도 및 요약			<p>In a first aspect, the invention relates to a package (1) for keeping goods in a temperature-decreased, preservative state, in which the temperature should have a certain desired value. According to the invention, the package is connected to a temperature indicator (2) comprising means, which preserves a certain property when the temperature of the goods is decreased towards and past a predetermined limit value, which is at least somewhat higher than said desired value, but which alters this property in an irreversible way if the temperature during the storage would rise to or above said limit value. Advantageously, the temperature indicator (2) may be transparent as long as the temperature is lower than said limit value, but become opaque when the limit value is exceeded, e.g. in order to make reading of a bar-code (8) impossible. In a second aspect, the invention also relates to the temperature indicator as such.</p>
대표 청구항	<p>Claims 1. Package for keeping goods in a temperature-decreased, preservative state in which the temperature should have a certain highest desired value, characterized in that a temperature indicator (2) is connected to the same (1), which indicator comprises means (5,6), which has a certain property when the temperature of the article is decreased towards and past a predetermined limit value which is at least somewhat higher than said desired value, but which alters said property in an irreversible way if the temperature during the storage would rise to or above said desired value.</p>		

6	발명의 명칭	A PACKAGE FOR STORING GOODS IN A PRESERVATIVE STATE PROVIDED WITH A TEMPERATURE INDICATOR AND A METHOD FOR MAKING SUCH PACKAGES	
출원인	Norrby, Henry Nygardh, Mats	발명자	Norrby, Henry Nygardh, Mats
출원No (출원일)	EP102004000775421 (2004.09.14)	공개No (공개일)	EP001663812A1 (2006.06.07)
IPC	B65D79/02 G01K11/06 G01K3/04 G09F3/02	우선권No (주장일)	SE0302455 (2003.09.16)
Family Patent	CA20052539142A1_20050324 SE20030302455D0_20030916 SE20050302455A_20050317 SE2005525776C2_20050426 US2007000041423A1_20070222 WO2005000026017A1_20050324		
대표도 및 요약			<p>In a first aspect, the invention relates to a package (1) for storing goods in a preservative state in which the temperature must not pass a set limit value, the package comprising, on one hand, a bar-code (2), which in the usage state of the package is applied in a surface field (4) reserved for the same, in which field extraneous prints must not be present, and on the other hand a temperature indicator (3), the optical properties of which are variable, when the temperature passes said limit value. According to the invention, the temperature indicator (3) at least partially overlaps said surface field (4), and one or more of the bars in the bar-code (2) being applied on top of the temperature indicator. In a second aspect, the invention also relates to a method for making such packages.</p>
대표 청구항	<p>Claims 1. Package for storing goods in a preservative state in which the temperature must not pass a set limit value, comprising, on one hand, a bar-code (2), which in the usage state of the package (1) is applied in a surface field (4) reserved for the same, in which field extraneous prints must not be present, and on the other hand a temperature indicator (3), the optical properties of which are variable, when the temperature passes said limit value, characterized in that the temperature indicator (3) at least partially overlaps said surface field (4) and that one or more of the bars (5,5') in the bar-code (2) are applied on top of the temperature indicator.</p>		

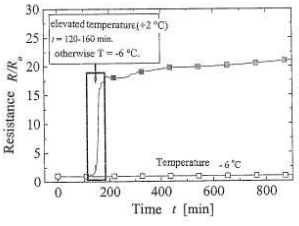
7	발명의 명칭	PACKAGING WITH HUMIDITY CONTROL	
출원인	British American Tobacco (Investments) Limited	발명자	STEPHENSON, Darryl
출원No (출원일)	EP102009000714511 (2009.02.20)	공개No (공개일)	EP002259987B1 (2012.05.30)
IPC	B65D81/22 B65D85/10 A24F25/02	우선권No (주장일)	GB0803777 (2008.02.29)
Family Patent	AR2010070711A1_20100428 EP002259987A1_20101215 ES20122387452T3_20120924 GB20080803777D0_20080409 WO2009000106493A1_20090903		
대표도 및 요약		<p>Packaging, suitable for both tobacco and food products, has a laminate structure comprising first and second polymeric layers (6, 8), and a moisture-containing layer (7) interposed between the polymeric layers (6, 8), in which the moisture-containing layer (7) is arranged to transfer moisture to the interior of a container (1) formed by the packaging. The packaging enables its contents (3) to be kept moist, and may enable a consumer to control how moist the products are maintained through an appropriate configuration of moisture-containing layer (7) and the first polymeric layer (6).</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] Packaging (1) having a laminate structure comprising: first and second polymeric layers (6, 8); and a moisture-containing layer (7) interposed between the polymeric layers, the moisture-containing layer arranged to transfer moisture to the interior of a container formed by the packaging, characterised in that a portion of the first layer (6) is removable so as to expose a corresponding portion of the moisture-containing layer to the interior of the container.</p> <p>first and second polymeric layers (6, 8); and a moisture-containing layer (7) interposed between the polymeric layers, the moisture-containing layer arranged to transfer moisture to the interior of a container formed by the packaging.</p>		

8	발명의 명칭	Dehumidifying device	
출원인	LeadX Aktiengesellschaft	발명자	Skufca, Peter
출원No (출원일)	EP102009000153283 (2009.02.20)	공개No (공개일)	EP002093163B1 (2012.04.18)
IPC	B65D81/26	우선권No (주장일)	DE102008010295 (2008.02.21)
Family Patent	AT2012554025T_20120515 DE2009102008010295A1_20090910 DK20122093163T3_20121022 EP002093163A1_20090826		
대표도 및 요약			<p>The device (100) has a carrier layer (110) for closing a perforated wall region of a closed container (10) in which a steam outlet channel (115) is formed, where the carrier layer is made of food safe polymer or metal material. Humidity in form of water vapor is withdrawn from air contained in the closed container through the steam outlet channel. A steam absorption layer (120) is arranged downstream to a steam outlet direction of the carrier layer. The absorption layer absorbs the water vapor withdrawn from the container through the steam outlet channel. Independent claims are also included for the following: (1) a one-way food package comprising a packing bowl (2) a food storage container comprising a storage bowl.</p>
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]Dehumidifying device (200; 300; 400; 500; 600) which can be fitted externally to a closed container (20; 30) for dehumidifying the air contained in the closed container (20; 30), having</p> <p>a carrier layer (210; 310; 410; 510; 610) for closing a perforated wall region of the container (20; 30), in which there is constructed at least one vapour discharge channel (215; 315; 415; 515; 615), via which moisture in the form of water vapour can be discharged from the air contained in the closed container (20; 30) and</p> <p>a vapour absorption layer (220; 320; 420; 520; 620), which is functionally connected downstream of the carrier layer (210; 310; 410; 510; 610) in the vapour discharge direction, for absorbing the water vapour which is discharged from the container via the at least one vapour discharge channel (215; 315; 415; 515; 615), characterised by an adhesive seal (201; 301; 401; 501; 601) which is arranged annularly on the surface side of the carrier layer (210; 310; 410; 510; 610) directed away from the vapour absorption layer (220; 320; 420; 520; 620), the face enclosed by the adhesive face being at least as large as the face enclosed by the perforated wall region of the container (20; 30) and</p> <p>either at least one tooth which is arranged on the carrier layer (210) within the face enclosed by the adhesive seal (201) and which projects in the manner of a rasp in order to perforate a wall region of the container (20),</p> <p>or a hollow needle (302; 402; 502; 602) which is arranged on the carrier layer (310; 410; 510; 610) so as to project in a substantially upright manner from the face enclosed by the adhesive seal (301; 401; 501; 601) in order to perforate a wall region of the container (30).</p>		

9	발명의 명칭	Package with temperature indicator	
출원인	Mondi Packaging AG	발명자	Kastner, Friedrich, Dr. Zoister, Stefan, Dipl.-Ing. (FH)
출원No (출원일)	EP102006000006492 (2006.03.29)	공개No (공개일)	EP001840046A1 (2007.10.03)
IPC	B65D81/34 B65D79/02 G01N21/81 G01N31/22	우선권No (주장일)	-
Family Patent	-		
대표도 및 요약	-	The package has a display device that is integrated into a packaging material, where the display device is provided for displaying a change of temperature in the package. The display device is in the form of a coating or a depression, which represents an irreversible color change during contact of the coating or depression with condensate or freezing moisture. The display device is covered by a humidity-reactive coating. The display device consists of a coating or depression from a water-soluble color, non-water-soluble color, mixed color, thermochrome color or liquid crystal laminate.	
대표 청구항	1. Packaging especially a well microwaveable packaging for food, ready meals, non - food products such as cold-hot packs, packaged towelettes and the like consisting of a flexible or semi-flexible or rigid packaging form, characterized in that the package is integrated in the packaging material or on applied device for indicating the change of temperature in the form of a coating or printing the irreversible color change shows in contact with condensing and / or re-freezing moisture has.		

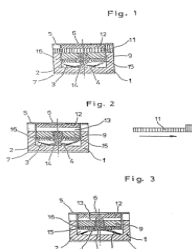
10	발명의 명칭	TTI INDICATOR WITH BALANCED PHOTOCHEMICAL PROCESSES	
출원인	CIBA HOLDING INC	발명자	FUCHS, Andre CARRIGAN, Anne Veronica
출원No (출원일)	EP102007000857653 (2007.12.17)	공개No (공개일)	EP002102306B1 (2010.11.24)
IPC	C09K9/02 G01N31/22 G01K3/00	우선권No (주장일)	EP07100389 (2007.01.11)
Family Patent	AT2010489445T_20101215 CN101652448A_20100217 CN101652448B_20140129 DE2011602007010833D1_20110105 EP002102306A1_20090923 ES20112355623T3_20110329 JP005194210B2_20130508 JP2010000515902A_20100513 KR102009000098840A_20090917 US008403558B2_20130326 US2010000135353A1_20100603 WO2008000083895A1_20080717		
대표도 및 요약			<p>The invention relates to a time temperature indicator comprising a) at least one photo-chromic colorant introduced into and/or atop a matrix substrate and charged by exposure to UV light; b) at least a transparent colorless or a transparent colored light absorbing protecting layer adhered to the underlying layer a) which contains the photo-chromic colorant: characterized in that the light absorbing protecting layer comprises 1 -50 wt% of an UV light absorber or an UV light absorber mixture and 0.1 -10 wt% of an optical brightener wherein the weight ratio of the UV light absorber and optical brightener is 0.1 -10.</p>
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]A time temperature indicator comprising</p> <p>a) at least one photo-chromic colorant introduced into and/or atop a matrix substrate and charged by exposure to UV light;b) at least a transparent colorless or a transparent colored light absorbing protecting layer adhered to the underlying layer a) which contains the photo-chromic colorant:characterized in that the light absorbing protecting layer comprises 1-50 wt% of an UV light absorber or an UV light absorber mixture and 0.1-10 wt% of an optical brightener wherein the weight ratio of the UV light absorber and optical brightener is 0.1-10.</p> <p>a) at least one photo-chromic colorant introduced into and/or atop a matrix substrate and charged by exposure to UV light;</p> <p>b) at least a transparent colorless or a transparent colored light absorbing protecting layer adhered to the underlying layer a) which contains the photo-chromic colorant;</p>		

11	발명의 명칭	Temperature indicator for refrigerated products, using the solidification and fusion of liquid bodies at room temperature	
출원인	LOUSTAUNAU, Albert	발명자	LOUSTAUNAU, Albert
출원No (출원일)	EP101993000902288 (1992.12.03)	공개No (공개일)	EP000615614B1 (1995.09.13)
IPC	G01K11/06	우선권No (주장일)	FR9115395 (1991.12.05)
Family Patent	AT1995127916T_19950915 CA19932124008A1_19930610 DE199569204854D1_19951019 DE199669204854T2_19960418 EP000615614A1_19940921 FR19932684764A1_19930611 FR19942684764B1_19940311 US005460117A_19951024 WO1993000011411A1_19930610		
대표도 및 요약			<p>The present invention relates to a temperature controller for refrigerated products using the solidification and fusion of liquid bodies at ambient temperature.</p> <p>It is constituted by the combination of a-transparent envelope in which is located a capsule (1) filled with a solution (2) aqueous liquid at ambient temperature, and having a breakage incipient area (3) causing separation into two parts (4, 5) under the effect of the solidification of the solution, said capsule containing a compressed spring disposed such that when it is broken, said spring remains compressed as long as the solution is in the solid state, and spreads two parts of the capsule of visible and irreversible manner, if liquefaction of the solution.</p> <p>It is intended to control the maintenance of a temperature either between two limits or below or above a critical temperature</p>
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]Temperature controller for refrigerated products using the principle of the solidification and fusion of liquid bodies at ambient temperature to control a temperature either between two limits or below or above a threshold temperature, mainly in order to monitor refrigerated food products but also for use in all cases where a storage temperature must be maintained, for example for pharmaceutical products conditions so that the change in the state of the liquid by solidification and fusion, caused by a critical temperature being passed, leads to an irreversible and visible modification,</p> <p>the controller comprises a temperature indicator consisting of a capsule (1) entirely filled with a liquid (2) at the ambient storage temperature which increases in volume on solidification, characterized in that the said capsule (1) comprising a peripheral breakage fuse (3) causing separation into two predefined parts (4, 5) under the effect of solution solidification (2), the said capsule (1) enclosing an elastic element (6) such as a spring, compressed and arranged so that when it is broken as a result of the breakage fuse (3), the elastic element remains compressed so long as the solution is solid and expands visible and irreversibly when the said solution liquefies, this latter being mixed with one or several additives so that its melting point is at a value related to the critical temperature to be monitored.</p>		

12	발명의 명칭	TEMPERATURE DETECTOR/INDICATOR	
출원인	Avantone Oy	발명자	MAKELA, Tapio KOSONEN, Harri
출원No (출원일)	EP102004000714810 (2004.02.26)	공개No (공개일)	EP001597552B1 (2006.10.11)
IPC	G01K11/12 G01K3/04	우선권No (주장일)	FI20030299 (2003.02.27)
Family Patent	AT2006342494T_20061115 BR2006PI0407794A_20060214 CA20042516574A1_20040910 CN100894569A_20070110 CN100894569B_20100908 DE2006602004002761D1_20061123 DE2007602004002761T2_20070816 EP001597552A1_20051123 ES20072273226T3_20070501 FI200320030299A0_20030227 FI2004113895B_20040630 JP004583366B2_20101117 JP2006000519372A_20060824 RU20062005130024A_20060127 US007719404B2_20100518 US2006000203882A1_20060914 WO2004000077002A1_20040910		
대표도 및 요약		<p>The invention relates to an electrical and/or optical temperature detector/indicator based on conductive polymers, said detector/indicator being suitably used in such packages for products, the temperature changes of which need to be monitored.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]Electrical and/or optical temperature detector / indicator, characterized in that it comprises a conductive polymer layer (A) incorporated into or onto a substrate material (D) and at least one dedoping or doping layer (C) and said conductive polymer r layer and dedoping/doping layer are separated by a temperature-sensitive protective layer (C) comprising an alkyl alcohol or phenol having a transition temperature.</p>		

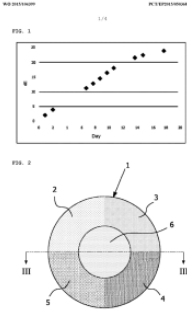
13	발명의 명칭	TIME TEMPERATURE INDICATOR (TTI) SYSTEM	
출원인	Sun Chemical Corporation	발명자	VARLET-GRANCHER, Xavier
출원No (출원일)	EP102005000722847 (2005.02.09)	공개No (공개일)	EP001725846A1 (2006.11.29)
IPC	G01K3/04	우선권No (주장일)	US542993P (2004.02.09)
Family Patent	JP2007000525664A_20070906 WO2005000078402A1_20050825		
대표도 및 요약			<p>Provided is a time temperature indicator (TTI) system/device for monitoring a thermally sensitive product, such as foodstuff, food additives, chemicals, biological, materials, drugs, cosmetics, and so forth, which are handled and stored at temperatures between about 2 DEG C and about 40 DEG C. The TTI system of the present invention is activated by contacting with each other a reactive ink layer comprising microorganisms, for instance, yeasts, in a water-based vehicle printed on a plastic film and an adhesive layer comprising an activator, specific for the microorganisms, printed on another plastic film. The activated TTI that is affixed to the product to be monitored indicates the time temperature history of the product by the color change of the color indicator, contained in the TTI system, caused by fermentation of sugars by the microorganisms.</p>
대표 청구항	<p>1. A time temperature indicator (TTI) system comprising: (a) a first part comprising a microorganism; (b) a second part comprising an activator; and (c) a pH-sensitive color indicator, wherein the pH-sensitive color indicator is contained in at least one of the parts (a) and (b).</p>		

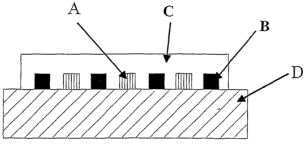
14	발명의 명칭	TIME TEMPERATURE INDICATOR	
출원인	HAARER, Dietrich GUETA-NEYROUD, Tal SALMAN, Husein	발명자	Freshpoint Holdings SA
출원No (출원일)	EP102007000858191 (2007.12.28)	공개No (공개일)	EP002102615B1 (2011.12.28)
IPC	G01K3/04	우선권No (주장일)	EP07100418 (2007.01.11) EP07114081 (2007.08.09)
Family Patent	AT2012539332T_20120115 BR2014PI0720907A2_20140401 EP002102615A1_20090923 JP005351044B2_20131127 JP2010000515903A_20100513 KR102009000112696A_20091028 TW2008200839206A_20081001 US009011794B2_20150421 US2010000296545A1_20101125 US2015000226715A1_20150813 WO2008000083926A1_20080717		
대표도 및 요약		<p>The present invention is generally in the field of measuring and indicating techniques and relates to a time-temperature indicator and methods of manufacturing and use thereof. More specifically, the time-temperature indicator comprises a time temperature indicator comprising at least one metal layer or metal containing layer and in direct contact to the metal layer or to the metal containing layer at least one doped polymer layer, wherein the dopant is an acid, a base or a salt or a photolabile acid or a photolabile base which dopant is added to the polymer, and/or at least one polymer layer wherein a polymer is functionalized with acidic or latent acidic or basic or latent basic groups; or a time temperature indicator comprising at least one polymer layer containing metal particles and a photolabile acid or a photolabile base, or at least one polymer layer containing metal particles wherein the polymer is functionalized with latent acidic or latent basic groups.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] A time temperature indicator comprising at least one metal layer or metal containing layer (4 in Figures 4A to 4D) and in direct contact to the metal layer or to the metal containing layer at least one doped polymer layer (5), wherein the dopant is an acid, a base or a salt or a photolabile acid or a photolabile base which dopant is added to the polymer, and/or at least one polymer layer wherein the polymer is functionalized with acidic or latent acidic or basic or latent basic groups; or a time temperature indicator comprising at least one polymer layer (5) containing metal particles and a photolabile acid or a photolabile base, or at least one polymer layer (5) containing metal particles wherein the polymer is functionalized with latent acidic or latent basic groups.</p>		

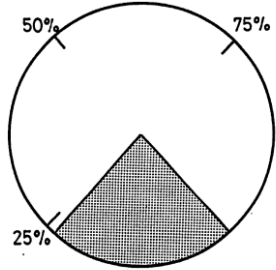
15	발명의 명칭	Indicator system to announce critical temperature values	
출원인	WANFRIED-DRUCK KALDEN GMBH	발명자	Burhenne, Wolfgang Mann, Wolfgang, Dipl.-Ing. grad.
출원No (출원일)	EP101989000117815 (1989.09.27)	공개No (공개일)	EP000363728B1 (1991.12.11)
IPC	G01K5/70 G01K5/62 G01K1/14	우선권No (주장일)	DE3834903 (1988.10.13) DE3844587 (1989.09.06)
Family Patent	DE19903844587A1_19900419 EP000363728A1_19900418 ES19922029368T3_19920801 GR19943012794T3_19941130		
대표도 및 요약	 <p>Indicator system to indicate critical temperature ranges with irreversible indication by means of colour markings with colour indicators or by means of upwardly displaceable pins which are dyed with marker colour, with housing with inserted monitor disc consisting of thermal bimetal, with chemical indicator composition or with coloured film, with securing disc and with absorptive disc, with guide plate and cover plate and with a starting piece, in the active state the dyed film or the indicator composition which is pressed into the absorptive disc being irreversibly visible when the critical temperature is reached.</p>		
대표 청구항	<p>[CLAIM 1]1. A temperature indication system consisting of at least one colour indicator for irreversibly indicating that at least one lower and/or upper temperature limit value has been reached.</p> <p>of a housing (1) with at least one recess (2) in which in each case the indicator with the following features is located: a monitoring disc (3) of thermobimetal is laid on the bottom surface of the recess (2); on the surface of which disc, which surface in the inactivated state is curved downwards in a cup-shape, a chemical indicator substance (4) is located at the lowest point; a securing disc (15) lies over the indicator substance (4) and on the top edge of the monitoring disc (3), which has a central through-opening; an absorbent disc (16) with a central through-opening which closes off the recess (2) in the housing (1) lies horizontally thereover; over this disc (16) there is disposed a guide plate (9) with a central opening for guiding a retaining pin (14); over this plate (9) there is a transparent closing cover (12) pressed into the housing (1), which cover has a recess (13) for a start tab (11); the retaining pin (14) extends from the substance (4) through openings in the securing disc (15) of the absorbent disc (16) and the guide plate (9) up to the start tab (11); a preferably self-adhesive sealing sticker (5) with a central end indicator space (6) is arranged over the cover (12); each indicator is designed so that after the pulling-out of the start tab (11) and in the activated state the monitoring disc (3) is curved upwards in a cup-shape and the indicator substance (4) is pressed thereby through the through-opening into the absorbent disc (16), said disc is coloured thereby, and this colouring is irreversibly visible through the central indicator space (6) of the sealing sticker (5).</p> <p>of a housing (1) with at least one recess (2) in which in each case the indicator with the following features is located:</p> <p>a monitoring disc (3) of thermobimetal is laid on the bottom surface of the recess (2);</p> <p>on the surface of which disc, which surface in the inactivated state is curved downwards in a cup-shape, a chemical indicator substance (4) is located at the lowest point;</p> <p>a securing disc (15) lies over the indicator substance (4) and on the top edge of the monitoring disc (3), which securing disc secures the monitoring disc (3), which has a central through-opening;</p> <p>an absorbent disc (16) with a central through-opening which closes off the recess (2) in the housing (1) lies horizontally thereover;</p> <p>over this disc (16) there is disposed a guide plate (9) with a central opening for guiding a retaining pin (14);</p> <p>over this plate (9) there is a transparent closing cover (12) pressed into the housing (1), which cover has a recess (13) for a start tab (11);</p> <p>the retaining pin (14) extends from the substance (4) through openings in the securing disc (15) of the absorbent disc (16) and the guide plate (9) up to the start tab (11);</p> <p>a preferably self-adhesive sealing sticker (5) with a central end indicator space (6) is arranged over the cover (12);</p> <p>each indicator is designed so that after the pulling-out of the start tab (11) and in the activated state the monitoring disc (3) is curved upwards in a cup-shape and the indicator substance (4) is pressed thereby through the through-opening into the absorbent disc (16), said disc is coloured thereby, and this colouring is irreversibly visible through the central indicator space (6) of the sealing sticker (5).</p>		

첨부 7. IPC의 Indicator 관련 주요 특허(15개)

1	발명의 명칭	AN INDICATOR, AN ASSOCIATED PACKAGE AND ASSOCIATED METHODS	
출원인	GICS & VERMEE, L.P.	발명자	GICS, PAUL, W.
출원No (출원일)	WO911998US0004850 (1998.03.11)	공개No (공개일)	WO1998000041829A1 (1998.09.24)
IPC	G01K3/04	우선권No (주장일)	US81990697 (1997.03.18)
Family Patent	AU19986459998A_19981012 US005997927A_19991207		
대표도 및 요약			<p>An indicator including an indicator product that is adapted to change visual appearance, an indicator scale in near adjacency to the indicator product including substantially all of the visual appearances that the indicator product can display and a binary scale in near adjacency with the indicator product and the indicator scale. A package adapted to contain a product is also disclosed including a container for holding the product with an indicator secured to the container. Associated methods of (i) determining whether a product in a package is acceptable; (ii) packaging a product; and (iii) making an indicator label are also disclosed.</p>
대표 청구항	<p>1. An indicator comprising: indicator means that is adapted to change visual appearance; an indicator scale in near adjacency to said indicator means including substantially all of said various visual appearances that said indicator means can display; and a binary scale in near adjacency with said indicator means and said indicator scale, said binary scale including a first zone and a second zone, whereby said visual appearance of said indicator means is matched to a visual appearance on said indicator scale to create a matched area, said matched area being aligned in either said first zone or said second zone.</p>		

2	발명의 명칭	FOOD FRESHNESS INDICATOR INK AND METHOD FOR THE MANUFACTURE OF A FOOD FRESHNESS INDICATOR INK	
출원인	CHIMIGRAF IBÉRICA, S.L. INSTITUTO TECNOLÓGICO DEL EMBALAJE, TRANSPORTE Y LOGÍSTICA (ITENE) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA	발명자	LA VALLE SANSONE, Ugo LÓPEZ MUÑOZ, Antonio FERNÁNDEZ GARCÍA, Emilio CORTIELLA MARTORELL, Joaquín HERRANZ SOLANA, Núria LORENTE GÓMEZ, Inmaculada CALVO VILANOVA, Maria Teresa AUCEJO ROMERO, Susana MARTÍNEZ MAÑEZ, Ramón VIVANCOS BONO, José Luis ZARAGOZA TORRES, Patricia VICENTE ROS LIS, José
출원No (출원일)	WO912015EP0050368 (2015.01.09)	공개No (공개일)	WO2015000104399A1 (2015.07.16)
IPC	G01N31/22 B01J20/28	우선권No (주장일)	ES201430022 (2014.01.10)
Family Patent	ES20152540786A1_20150713		
대표도 및 요약		Food freshness indicator ink and method for the manufacture of a food freshness indicator ink. It comprises a varnish that constitutes between 90-98% of the total, said varnish comprising between 5-25% of the total amount of the varnish of at least one film-forming resin or at least one vinylic resin or a mixture thereof, between 10-25% of the amount of the resin of a plasticiser additive and between 50-75% of the total amount of the varnish of solvents, and between 2-10% of the total of metallic salts.	
대표 청구항	<p>1. - A food freshness indicator ink, which comprises:</p> <ul style="list-style-type: none"> - i) a varnish that constitutes between 90-98% of the total, said varnish comprising <ul style="list-style-type: none"> - i.1) between 5-25% of the total amount of the varnish of at least one film-forming resin or at least one vinylic resin or a mixture thereof; - i.2) between 10-25% of the amount of the resin of a plasticiser additive; and - i.3) between 50-75% of the total amount of the varnish of solvents, and - ii) between 2-10% of the total being metallic salts . 		

3	발명의 명칭	PRINTED TTI INDICATORS	
출원인	METSO CORPORATION KOIVUKUNNAS, PEKKA HURME, EERO	발명자	KOIVUKUNNAS, PEKKA HURME, EERO
출원No (출원일)	WO912004FI0000096 (2004.02.25)	공개No (공개일)	WO2004000077001A1 (2004.09.10)
IPC	G01K3/04 G01K11/16 G01N31/22	우선권No (주장일)	FI20030298 (2003.02.27)
Family Patent	<p>AT2011499594T_20110315 BR2006PI0407925A_20060221 CA20042516571A1_20040910 CN100754088A_20060329 CN100754088B_20101110 DE2011602004031505D1_20110407 EP001597551A1_20051123 EP001597551B1_20110223 FI200320030298A0_20030227 FI200420030298A_20040828 FI2005116318B_20051031 JP004469367B2_20100526 JP2006000519371A_20060824 RU20062005130003A_20060127 US007430982B2_20081007 US2006000130734A1_20060622</p>		
대표도 및 요약		<p>The present invention relates to time-temperature integrating indicators, also known as TTI indicators, which are easily printable on substrates, such as packaging materials, and to a method for the manufacture of packaging materials comprising printed TTI indicators. The printed TTI indicator is selectively activated at the time of packaging of a perishable product or alternatively at the time of opening of the package of a perishable product.</p>	
대표 청구항	<p>1. A TTI indicator, characterized in that the TTI indicator comprises, printed on a substrate layer, an optional protective layer on the substrate, a diffusion layer, agent A and agent B on the substrate or on the protective layer or on the diffusion layer, an optional outer protective layer, and an optional outer substrate layer.</p>		

4	발명의 명칭	TIME TEMPERATURE INDICATION	
출원인	CAMBRIDGE CONSULTANTS LIMITED	발명자	LIVESLEY, DAVID, JOHN
출원No (출원일)	WO911991GB0001538 (1991.09.10)	공개No (공개일)	WO1992000005415A1 (1992.04.02)
IPC	C12Q1/42 G01K3/04	우선권No (주장일)	GB9020364 (1990.09.18)
Family Patent	GB19909020364D0_19901031		
대표도 및 요약		<p>A time temperature indicator, for example for indicating product life, in which a label, embodied directly in or applied to a package, carries a substrate which is catalysed by an enzyme laid down in a progressive concentration to produce directly a differently coloured reaction product, the development of which progresses along or around the label in accordance with time and temperature conditions.</p>	
대표 청구항	<p>Claims</p> <p>1. A time temperature indicator in which an enzyme catalysed reaction is employed, characterised by a substrate and an enzyme which catalyses reaction of the substrate to produce directly a reaction product at different colour to the substrate.</p>		

5	발명의 명칭	PACKAGE AND METHOD OF MAKING THE SAME	
출원인	VISUAL INDICATOR TAG SYSTEMS - VITSAB AB LAURSEN, HENNING JOENSSON, STIG AHLBERG, CHRISTER TROEDSSON, ARNE	발명자	LAURSEN, HENNING JOENSSON, STIG AHLBERG, CHRISTER TROEDSSON, ARNE
출원No (출원일)	WO911998SE0000231 (1998.02.11)	공개No (공개일)	WO1998000038112A1 (1998.09.03)
IPC	B65B61/20 B65D79/02 G01K3/04	우선권No (주장일)	SE9700699 (1997.02.27)
Family Patent	AU19986640498A_19980918 EP001036017A1_20000920 SE19979700699D0_19970227 SE19989700699L_19980828		
대표도 및 요약		<p>A package and a method of making the same are described. The package includes a temperature-sensitive or time-temperature-sensitive product, which is enclosed in a surrounding casing. Besides the package includes a temperature-sensitive or time-temperature-sensitive indicator, wherein: a) the casing (2, 7) is provided with printed information about the indicator, b) the indicator (5) is arranged inside the casing (2, 7), but separated from the product (1), c) the casing (2, 7) containing the product (1) and the indicator (5) is sealed (12), d) the indicator (5) and the printed information can be observed from the exterior of the package. When making the package, the product and the indicator are enclosed separated in the casing, which is sealed, the casing being provided with printed information about the indicator and is at least partially transparent such that the indicator and the printed information can be observed from the exterior of the package.</p>	
대표 청구항	<p>CLAIMS</p> <p>1. A package including a temperature-sensitive product, which is enclosed in a surrounding casing, the package being combined with a temperature-sensitive indicator, characterized in that a) the casing (2, 7) is provided with printed information about the indicator, b) the indicator (5) is arranged inside the casing (2, 7), but separated from the product (1), c) the casing (2, 7) containing the product (1) and the indicator (5) is sealed (12), d) the indicator (5) and the printed information can be observed from the exterior of the package.</p>		

6	발명의 명칭	ELAPSED TIME INDICATOR	
출원인	LEWIS, GARETH	발명자	LEWIS, GARETH
출원No (출원일)	WO912001AU0001468 (2001.11.13)	공개No (공개일)	WO2002000046741A1 (2002.06.13)
IPC	B65D79/02 G01N31/22	우선권No (주장일)	AUPR186000 (2000.12.04)
Family Patent	AU2001PR186000D0_20010104 AU20021481402A_20020618		
대표도 및 요약			
대표 청구항	<p>Measuring elapsed time using a device consisting of a generally laminar structure (2) having an upper reactive layer (b) and a lower oxygen impermeable layer (c). The reactive layer includes one or more reactive materials capable of reacting with oxygen to create a colour change over time (3). The reactive layer is constructed so that the oxygen permeability of the layer is greater towards the periphery of the device and lesser towards the centre (1). The device has particular application for monitoring freshness of packaged foodstuffs, pharmaceutical products or frozen products.</p> <p>1. A device for measuring elapsed time, said device consisting of a generally laminar structure having an upper reactive layer and lower oxygen impermeable layer, said reactive layer including therein one or more reactive materials capable of reacting with oxygen to create a colour changed product, wherein said reactive layer is constructed such that the oxygen permeability of said reactive layer is greater towards the periphery of the device and lesser towards a centre thereof.</p>		

7	발명의 명칭	FREEZE THAW INDICATOR	
출원인	CHROMA CHEM PTY LTD LEWIS, GARETH	발명자	LEWIS, GARETH
출원No (출원일)	WO912003AU0001629 (2003.12.05)	공개No (공개일)	WO2005000054800A1 (2005.06.16)
IPC	G01K11/06 G01N31/22	우선권No (주장일)	-
Family Patent	AU20052003304579A1_20050624		
대표도 및 요약	-	A freeze thaw indicator including first and second reactants capable of reacting to produce a reaction product, wherein the reaction product is an identifiably different colour to the reactants, the first and second reactants being separated by at least one temperature sensitive barrier, said at least one temperature sensitive barrier comprising at least one lipid membrane.	
대표 청구항	1. A freeze thaw indicator including first and second reactants capable of reacting to produce a reaction product, wherein the reaction product is an identifiably different colour to the reactants, the first and second reactants being separated by at least one temperature sensitive barrier, said at least one temperature sensitive barrier comprising at least one lipid membrane.		

8	발명의 명칭	FOOD PRODUCT FRESHNESS INDICATOR AND PACKAGING, SPECIFICALLY FOR FOOD PRODUCTS	
출원인	SWIERCZEK, REMIGIUSZ	발명자	SWIERCZEK, REMIGIUSZ
출원No (출원일)	WO912003PL0000039 (2003.04.17)	공개No (공개일)	WO2003000087955A1 (2003.10.23)
IPC	B65D79/02 G04F1/00 G07C1/00	우선권No (주장일)	PL35351602 (2002.04.18)
Family Patent	AU20032003238979A1_20031027 PL2003353516A1_20031020		
대표도 및 요약	-	The invention relates to the food product freshness indicator, which is convenient specifically for the consumer in order to readily determine whether a given product is still fit for safe consumption after a certain amount of time elapsed from the day first opened and /or unpacked. The said indicator accommodates a programmable controller with a dedicated power supply source and coupled with at least one display element and /or at least one sound-emitting element. There is at least one sensor and timer dedicated to the said indicator, while the said sensor is triggered off by an external impulse. This invention relates also to a packaging, specifically for food products, equipped with the said indicator.	
대표 청구항	CLAIMS What is Claimed: 1. Food product freshness indicator, equipped with a component to indicate the product's best-before date elapsing, wherein said indicator is equipped with a programmable controller with a dedicated power supply source, said controller coupled with at least one display element and/or at least one sound-emitting element, while there is at least one sensor dedicated to the said controller and a timer, with the said sensor being triggered off by an external impulse.		

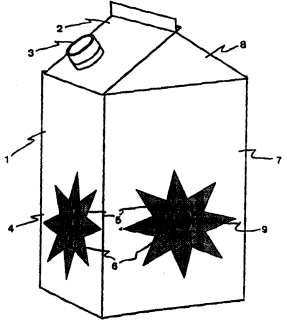
9	발명의 명칭	TIME/TEMPERATURE INDICATORS, THEIR PREPARATION AND USE	
출원인	SUN CHEMICAL CORPORATION AZIZIAN, FARID LEONARD, MICHAEL WILLIAM HERLTHY, SHAUN LAWRENCE	발명자	AZIZIAN, FARID LEONARD, MICHAEL WILLIAM HERLTHY, SHAUN LAWRENCE
출원No (출원일)	WO912006US0005445 (2006.02.16)	공개No (공개일)	WO2006000091465A1 (2006.08.31)
IPC	G01N21/80 G01N31/22	우선권No (주장일)	GB0503632 (2005.02.22)
Family Patent	GB20050503632D0_20050330 GB20062423360A_20060823		
대표도 및 요약	-	A time/temperature indicator comprises a dye which undergoes a colour change, for example is bleached, in the presence of a base, in association with a photolalent base.	
대표 청구항	1. A time/temperature indicator, comprising a dye which undergoes a colour change in the presence of a base, in association with a photolalent base.		

10	발명의 명칭	OXYGEN INDICATOR	
출원인	VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS HURME, EERO SIPILAEINEN-MALM, THEA	발명자	HURME, EERO SIPILAEINEN-MALM, THEA
출원No (출원일)	WO912009FI0050534 (2009.06.17)	공개No (공개일)	WO2009000153405A1 (2009.12.23)
IPC	B65D79/02 C09D11/00 G01N21/78 G01N31/22 G01N33/02	우선권No (주장일)	FI20085609 (2008.06.18)
Family Patent	EP002294404A1_20110316 FI200820085609A0_20080618 US2011000136238A1_20110609		
대표도 및 요약	-	The invention relates to a dye composition comprising a dye, dye converter, binder, reducing agent, solvent and optionally basic agent. Further, the invention relates to a method for fabricating an oxygen indicator wherein a dye composition is applied over a substrate and reduced by heating, to an oxygen indicator fabricated by the method and to a package for detecting a leakage and/or variation in the oxygen content.	
대표 청구항	1. A dye composition comprising a dye, dye converter, binder, reducing agent, solvent and optionally basic agent.		

11	발명의 명칭	TEMPERATURE INDICATING PACKAGE AND METHOD OF USING	
출원인	ACH FOOD COMPANIES, INC.	발명자	FRIEDMAN, Paul LARKIN, Robert KIRCHHOFF, Kelsey DIERBERG, Keith, Roger
출원No (출원일)	WO912014US0015189 (2014.02.07)	공개No (공개일)	WO2014000124189A1 (2014.08.14)
IPC	B65D79/00 B65D81/00 G09F3/00 A21D8/04	우선권No (주장일)	US61/762,510 (2013.02.08)
Family Patent	US2014000227397A1_20140814		
대표도 및 요약	<p>Figure 1</p> <p>Embodiment A: A package with a thermochromic ink (31) and an indicator (22).</p> <p>Embodiment B: A package with a thermochromic ink (31) and an indicator (22).</p> <p>Embodiment C: A package with a thermochromic ink (31) and an indicator (22).</p> <p>Embodiment D: A package with a thermochromic ink (31) and an indicator (22).</p>	<p>A method for hydrating yeast comprises several steps. A package comprising a thermochromic ink and an indicator is provided. A liquid is provided. The temperature of the liquid is measured by placing the package in contact with the liquid. The liquid is heated or cooled until the thermochromic ink indicates the liquid is within the predetermined temperature range. The liquid and yeast are combined. The package comprises a pouch, a thermochromic ink, and an indicator. The pouch is formed from one or more films sealed together to create an internal space. The thermochromic ink and indicator are arranged relative to each other to indicate when the liquid is within a predetermined temperature range. The thermochromic ink changes color when the liquid is within the predetermined temperature range.</p>	
대표 청구항	<p>[CLAIM 1] CLAIMS s claimed is:</p> <p>A method for hydrating yeast comprising the steps of:</p> <p>providing a package of yeast comprising a thermochromic ink and an indicator,</p> <p>providing a liquid,</p> <p>adjusting the temperature of the liquid by placing the package in contact with the liquid and heating or cooling the liquid until the thermochromic ink indicates the liquid is within a predetermined temperature range, and</p> <p>combining the liquid with the yeast.</p>		

12	발명의 명칭	APPEARANCE-CHANGING INDICATORS FOR PACKAGING	
출원인	PRINTPACK ILLINOIS, INC. SUN CHEMICAL CORPORATION	발명자	SCHMIDT, Mike PISAK, Dave DEBARTOLO, Tom SAMM, Grant R.
출원No (출원일)	WO912014US0031305 (2014.03.20)	공개No (공개일)	WO2014000153446A1 (2014.09.25)
IPC	G01K11/12	우선권No (주장일)	US61/803,615 (2013.03.20)
Family Patent	WO2014000153476A1_20140925		
대표도 및 요약			<p>Appearance-changing indicators are provided that include a substrate having two or more portions configured to undergo one or more visible color changes when exposed to one or more transition temperatures to reveal one or more markings. A conventional ink is printed onto the substrate to form a first marking. A first thermochromic ink is printed onto the substrate to form a second marking adjacent to and at least partially surrounding the first marking and is further printed onto the substrate to form a third marking. The first marking is embedded within the second marking to disguise the first marking without substantially overlapping the first marking, such that the first marking becomes visible when a first transition temperature is reached or exceeded. Also disclosed are methods of fabricating such appearance-changing indicators.</p>
대표 청구항	<p>1. An appearance-changing indicator for a package for containing product therein, said indicator comprising: a substrate having two or more portions configured to undergo one or more visible color changes when exposed to one or more transition temperatures to reveal one or more markings; a conventional ink printed onto a first of the two or more portions to form a first of the one or more markings; and a first thermochromic ink printed onto one or more areas of the first portion to form a second of the one or more markings adjacent to and at least partially surrounding the first marking and further printed onto a second of the two or more portions to form a third of the one or more markings, the first thermochromic ink undergoing a first of the one or more visible color changes when a first of the one or more transition temperatures is reached or exceeded, wherein the first marking is embedded within the second marking to disguise the first marking without substantially overlapping the first marking, such that the first marking becomes visible when the first transition temperature is reached or exceeded.</p>		

13	발명의 명칭	FOOD FRESHNESS INDICATOR INK AND METHOD FOR THE MANUFACTURE OF A FOOD FRESHNESS INDICATOR INK	
출원인	CHIMIGRAF IBÉRICA, S.L. INSTITUTO TECNOLÓGICO DEL EMBALAJE, TRANSPORTE Y LOGÍSTICA (ITENE) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA	발명자	LA VALLE SANSONE, Ugo LÓPEZ MUÑOZ, Antonio FERNÁNDEZ GARCÍA, Emilio CORTIELLA MARTORELL, Joaquín HERRANZ SOLANA, Núria LORENTE GÓMEZ, Inmaculada CALVO VILANOVA, Maria Teresa AUCEJO ROMERO, Susana MARTÍNEZ MAÑEZ, Ramón VIVANCOS BONO, José Luis ZARAGOZA TORRES, Patricia VICENTE ROS LIS, José
출원No (출원일)	WO912015EP0050368 (2015.01.09)	공개No (공개일)	WO2015000104399A1 (2015.07.16)
IPC	G01N31/22 B01J20/28	우선권No (주장일)	ES201430022 (2014.01.10)
Family Patent	ES20152540786A1_20150713		
대표도 및 요약		<p>Food freshness indicator ink and method for the manufacture of a food freshness indicator ink. It comprises a varnish that constitutes between 90-98% of the total, said varnish comprising between 5-25% of the total amount of the varnish of at least one film-forming resin or at least one vinylic resin or a mixture thereof, between 10-25% of the amount of the resin of a plasticiser additive and between 50-75% of the total amount of the varnish of solvents, and between 2-10% of the total of metallic salts.</p>	
대표 청구항	<p>1. - A food freshness indicator ink, which comprises:</p> <ul style="list-style-type: none"> - i) a varnish that constitutes between 90-98% of the total, said varnish comprising <ul style="list-style-type: none"> - i.1) between 5-25% of the total amount of the varnish of at least one film-forming resin or at least one vinylic resin or a mixture thereof; - i.2) between 10-25% of the amount of the resin of a plasticiser additive; and - i.3) between 50-75% of the total amount of the varnish of solvents, and - ii) between 2-10% of the total being metallic salts . 		

14	발명의 명칭	A MILK PRODUCT PACKAGE	
출원인	CARMEL, AVI LIBERMAN, AMIR LEV ARI, AMIT	발명자	CARMEL, AVI LIBERMAN, AMIR LEV ARI, AMIT
출원No (출원일)	WO911998IL0000494 (1998.10.13)	공개No (공개일)	WO1999000019232A2 (1999.04.22)
IPC	B65D79/02	우선권No (주장일)	IL12198597 (1997.10.14)
Family Patent	AU19999557998A_19990503 EP001027264A1_20000816 IL1998121985D0_19980310 IL2000121985A_20001121 WO1999000019232A3_20030508		
대표도 및 요약		<p>The present invention relates to a milk product package useful for indicating milk acidity. This container is comprised of any (standard type of) milk product container, a transparent (impermeable) window (4) integrated into any side of the container (where the interior side of the window is in contact with the milk product and the exterior side of the window may be observed without opening the container), and a color changing acidity indicator located on the interior side of the window.</p>	
대표 청구항	<p>1. A milk product package useful for indicating milk acidity, comprising a milk product container having an impermeable transparent window and the interior side of said window is in contact with the milk product and the exterior side of said window may be observed without opening said container, and a color changing acidity indicator located on the interior side of said window.</p>		

부록 6

“식품 신뢰성 인디케이터 개발 기술의
포장업계 확산을 위한 연구”
용역 보고서

2017. 10.

한국생산기술연구원

목 차

1. 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정	1
1.1 pH, CO ₂ 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정	1
1.2 습도 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정	3
1.3 개발 인디케이터 종류	4
2. 인디케이터 적용 포장재 보급 확산 방안 연구	6
2.1 pH, CO ₂ 인디케이터 적용 포장재 원가 분석	6
2.2 습도 인디케이터 적용 포장재 원가 분석	32
2.3 원가 계산의 전제 조건	45
3. 인디케이터 적용 포장재 시장규모 예측	56
3.1 pH, CO ₂ 인디케이터 적용 포장재 시장규모	56
3.2 습도 인디케이터 적용 포장재 시장규모	63
3.3 품목별 총괄 시장규모 예측	67
4. 결론	68
5. 참고문헌	70

1. 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정

유통 중 포장된 내용물의 품질 변화를 소비자가 직접 눈으로 확인할 수 있도록 하는 인디케이터는 내용물의 변질 원인이 되는 인자에 따라 여러 가지 종류가 있다.

가장 대표적인 인디케이터는 시간의 경과에 따라 온도가 변하여 내용물이 변질되는 제품에 적용할 수 있는 시간온도 인디케이터이다. 이 밖에도 내용물이 산이나 알칼리 또는 습도 등에 민감하게 반응하여 품질의 변화가 일어나는 제품에 대해서는 변질의 원인이 되는 물질에 민감하게 반응하는 지시계가 필요하다.

여기서는 유통 중 포장내부의 환경과 내용물의 반응에 의해 산도가 변하거나 이산화탄소가 발생하여 내용물의 변질 여부를 확인할 수 있는 pH, CO₂ 인디케이터 적용 가능 대상 품목과 건조식품과 같이 습도의 증가에 의해 내용물의 변질 여부를 확인할 수 있는 습도 인디케이터 적용 가능 대상 품목을 선정하고 이에 대한 포장재 원가를 분석하여 인디케이터 적용 가능 시장의 규모를 예측하고자 한다.

1.1 pH, CO₂ 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정

유통 중 pH의 변화 또는 이산화탄소의 발생에 의해 내용물의 품질 변화를 확인할 수 있는 pH, CO₂ 인디케이터 적용 가능 제품에는 다음과 같은 식품군이 있다.

- 인산 크레아틴산, 아민 류 등을 생산하며 변질되는 식품군으로 pH 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 소고기, 돼지고기류
 - 동물은 도살 전 pH 7.0에서 7.4의 범위를 가지며, 단백질의 주성분인 글리코젠 (glycogen)과 인산크레아틴 A.T.P. (creatine

phosphate adenosine triphosphate)를 지님.

- 도살 후 pH는 경직 시작 6.3~6.5이고, 최고 경직에서는 5.4에 이르며, 이유는 글리코겐의 분해로 젖산이 생성되고, 인산크레아틴 A.T.P.의 분해로 인산과 A.T.P.의 생성 때문임.
- 동물의 부패는 글리코겐과 인산크레아틴 A.T.P.의 분해가 끝나고, 더 이상 분해가 이루어지지 않으면, 산성 물질은 감소하고 혐기성 물질이 증가함.
- 부패 최종 생성물은 amine류, carbonyl류, ammonia, piperidine, H₂CO₃, H₂S, Indole, Skatol, Mercaptane, Methane 등임.
- pH 6.5 이상이면 부패가 진행 중임을 알 수 있음.

○ 젖산, 라틱산, 아세트산 등을 생산하며 변질되는 식품군으로 pH 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 유제품류(치즈, 아이스크림, 버터 등)

- 우유 오염균인 대장균속이나 연쇄상구균 등의 젖당 분해능이 있는 세균류에 의해 lactic acid 또는 acetic acid가 작용하여 우유의 주요 단백질인 카세인을 산 응고시킴.
- Triglyceride 등을 가수분해하여 glycerol을 형성하고, alkyl acid를 형성함.
- pH 6.0 이하이면 부패가 시작됨.

○ 발효 과정 중 생성되는 이산화탄소 농도 변화로 신선도 인디케이팅이 가능한 발효식품류(김치, 된장, 젓갈류)

- 김치는 유통 중 시간이 경과함에 따라 내용물에 포함되어 있는 미생물에 의해 발효가 진행되어 발생하는 이산화탄소 가스에 의해 포장재 내부에 압력이 증가해 파손의 우려가 있음.
- 이산화탄소의 농도 변화 또는 포장재의 팽창 정도를 통해 변질 여부를 확인할 수 있음.

- 기타 유통 중 pH에 의해 품질 변화를 확인할 수 있는 제품에 두부류가 있음.
 - 두부는 수분함량이 90%이고, pH가 6.0 정도로 세균이 증식하기 쉬운 기질임.
 - 세균수가 증가하면 pH가 5.5 이하로 떨어져 식용할 수 없음.
 - pH 5.5 이하면 부패로 볼 수 있음.

1.2 습도 인디케이터 적용 가능 대상 품목 선정

유통 중 습도의 변화에 의해 내용물의 품질 변화를 확인할 수 있는 습도 인디케이터 적용 가능 제품에는 다음과 같은 식품군이 있다.

- 습도에 따라 식품 내 세균 번식이 가능하여 신선도 인디케이팅이 가능한 유통류(라면, 스낵류)
 - 제과류와 유통류는 제조 특성상 수분함량이 낮아 세균 증식이 어려우나, 포장 내 습도 증가로 인해 세균 증식이 가능하며, 이에 이산화탄소 농도도 높아짐
 - 상대 습도 및 이산화탄소 농도에 의한 품질 변화 확인 가능함.
- 습도의 변화에 의해 신선도 인디케이팅이 가능한 제빵류
 - 제빵류는 그 종류에 따라 다르나, 일부 유제품과 수분을 포함하고 있음.
 - 제빵류는 수분이 감소하더라도 부패로 보기는 어려우나, 소비자들은 거부감을 가짐.
 - 제빵류의 부패는 세균이 증식한 것으로 포장 내의 이산화탄소 농도가 증가함.
 - 상대 습도 및 이산화탄소 농도에 의한 품질 변화 확인이 가능함.

1.3 인디케이터의 종류

본 보고서에 적용되는 인디케이터는 pH, CO₂, 수분을 측정할 수 있는 인디케이터이며, BTB/TBA type, CR/TOA type의 pH, CO₂ 인디케이터와 수분 측정 인디케이터로 구분함.

1.3.1 BTB/TBA type 인디케이터

- 산소 투과도 : 659 cc/m² · day
- 수분 투과도 : 12.8 g/m² · day
- CO₂ 농도에 따른 인디케이터 색변화 : BTB/TBA type 인디케이터의 경우 CO₂ 농도를 80% 까지 증가시켰을 때 식별 가능한 색변화를 감지함.
- 김치 등과 같은 발효식품의 경우, 인디케이터의 색변화는 80% 보다 낮은 CO₂ 농도에서도 감지되며, 이는 젖산 등과 같은 pH를 저하시키는 물질에 의한 간접현상이 원인인 것으로 판단됨.
- 안정성 : 포장재 안정성을 검토한 결과, 저온에서는 식품과 접촉 시에도 문제가 없을 것으로 판단되나, 고온 조건에 노출 시 포장재의 박리현상 발생 우려가 있음.

1.3.2 CR/TOA type 인디케이터

- 산소 투과도 : 478 cc/m² day
- 수분 투과도 : 12.8 g/m² day
- CO₂ 농도에 따른 인디케이터 색변화 : CR/TOA type 인디케이터의

경우 CO₂ 농도가 1%에 이르면 황적색으로 색변화가 일어나며, CO₂ 농도 40%에서 최종색인 노란색으로 변화함.

- 안정성 : BTB/TBA type 인디케이터와 동일

1.3.3 PDA type 수분 인디케이터

- 산소 투과도 : CR/TOA type 인디케이터와 유사한 수준으로 가정함.
- 수분 투과도 : CR/TOA type 인디케이터와 유사한 수준으로 가정함.

2. 인디케이터 적용 포장재 보급 확산 방안 연구

2.1 pH, CO₂ 인디케이터 적용 포장재 원가 분석

2.1.1 김치

2.1.1.1 김치 포장 현황

김치 포장재는 표 1과 같이 필름 파우치, 알루미늄이 첨가된 필름 파우치, 플라스틱 용기 등으로 구분할 수 있다.

표 1. 김치 포장별 재질 구성

	필름 파우치	알루미늄 파우치	플라스틱 용기
구분			
포장 재질	Nylon/LLDPE	PET/AL/LLDPE PET/VMPET/LLDPE	용기 : PET, 뚜껑 : PP
시장 점유율(%)	60	30	10

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 필름 파우치

필름 파우치는 가장 보편적인 포장 형태로 전체 김치 시장의 60%를 차지한다. 포기김치 및 500g 이상의 김치포장에 사용되며 Nylon/LLDPE로 구성된다.

(2) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치에 포장되는 김치는 전체 김치 시장의 약 30%를 차지하며, 소량 포장의 김치에 사용된다.

알루미늄이 첨가된 필름 파우치는 기체 및 수분의 차단을 위해 알루미늄 또는 알루미늄 증착 필름을 사용하기 때문에 김치 발효 과정 중 발생하는 CO₂가 포장 외부로 투과하는 것을 방지하여 포장재 내의 기체 압력을 증가 시킨다.

과다한 기체압력에 의한 포장재의 터짐을 막기 위해 포장재 내부에 CO₂ 흡수제를 부착하는 경우가 많다.

(3) 플라스틱 용기

플라스틱 용기에 포장되는 김치는 전체 김치 시장의 약 10%를 차지하며, 최근 사용량이 증가하고 있다.

플라스틱 용기 포장재는 용기와 뚜껑으로 구성되어 있으며, 용기는 PET 사출, 뚜껑은 PP 사출로 제조된다.

브랜드 및 제품성분의 표기를 위하여 PET 또는 종이 소재의 라벨을 사용한다.

2.1.1.2 김치 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 Nylon 필름의 내층에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 Nylon film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 젖산, 아세트산, 구연산 등의 유기산이 발생함에 따라 pH가 저하되며, 과숙기(pH 3.6 이하)의 경우 CO₂ 농도가 80% 이상으로 상승하므로 BTB/TBA type 인디케이터가 적합하다.

(2) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 형태는 차단층으로 사용하는 알루미늄 층이 불투명하기 때문에 알루미늄 층의 내부인 LLDPE 층에 인디케이터를 인쇄할 경우 인디케이터의 색 변화를 확인하는 것이 불가능하다.

또한 기체 및 수분 차단성이 높기 때문에 표면지인 PET층에 인쇄할 경우 내부에서 발생된 CO₂ 측정이 불가능 하다.

따라서 알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 경우 제조 공정상 인디케이터를 적용할 수 없다.

(3) 플라스틱 용기

인디케이터의 지표물질을 내층에 인쇄한 후 레이저 가공한 라벨을 제조하여 용기 내부에 적용할 경우 투명한 PET 용기의 특성상 색의 변화를 측정할 수 있을 것으로 사료되나, 현실적으로 용기의 내부에 라벨을 부착하는 방법은 현실성이 떨어지고 여러 가지 고려할 사항이 많아 인디케이터를 부착할 수 없다.

2.1.1.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

김치 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 BTB/TBA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 2에 나타내었다.

표 2. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,327,947		1,242,459		
	간접재료비	46,559		24,849		
	소계	2,374,506	53.3	1,267,308	59.5	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	8.9	79,431	3.7	
③	경비	468,410		227,599		
	외주가공비					
	소계	468,410	10.5	227,599	10.7	
④	제조원가	3,240,069	72.8	1,574,338	73.9	①+②+③
⑤	일반관리비	440,001	9.9	213,795	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	326,391	7.3	130,206	6.1	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	4,006,461	90.0	1,918,339	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	445,162	10.0	213,149	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,451,623	100.0	2,131,488	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	148		71		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 148원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 71원/장 대비 약 110% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 3에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원/kg, LLDPE(40 μ m) 3,900원/kg 이다.

표 3. 김치 포장재 제조원가 명세서




구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	21.0	680,400	43.2
	인디케이터		485,488	15.0	-	-
	필름(표면지)		183,195	5.7	183,195	11.6
	필름(이면지)		258,336	8.0	258,336	16.4
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	3.7	120,528	7.7
	레이저 가공		600,000	18.5		-
	간접재료비	2.00	46,559	1.4	24,849	1.6
	소 계		2,374,506	73.3	1,267,308	80.5
노무비	인쇄		41,868	1.3	41,868	2.7
	합지		27,912	0.9	27,912	1.8
	레이저가공		279,120	8.6	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.5	9,651	0.6
	소 계		397,153	12.3	79,431	5.0
경비	전력비	2.49	69,014	2.1	33,534	2.1
	수도광열비	0.71	19,679	0.6	9,562	0.6
	운반비	2.14	59,313	1.8	28,820	1.8
	감가상각비	5.71	158,262	4.9	76,899	4.9
	수리수선비	0.75	20,787	0.6	10,101	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	51,276	1.6	24,915	1.6
	보험료	0.50	13,858	0.4	6,734	0.4
	복리후생비	2.28	63,194	2.0	30,706	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	13,027	0.4	6,330	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		468,410	14.5	227,599	14.5	
제 조 원 가 계			3,240,069	100.0	1,574,338	100.0

2.1.2 두부

2.1.2.1 두부 포장 현황

두부 포장재는 표 4와 같이 플라스틱 용기와 리드, 필름 파우치 등으로 구분할 수 있다.

표 2. 두부 포장별 재질 구성

	플라스틱 용기+리드	필름 파우치	알루미늄 파우치
구분			
포장 재질	용기 : PP 리드 : Nylon/LLDPE	Nylon/LLDPE	PET/AL/LLDPE PET/VMPET/LLDPE
시장 점유율(%)	88	9.5	2.5

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 플라스틱 용기+리드

플라스틱 용기와 리드로 구성된 포장재는 일반 두부(모두부, 전두부)의 포장에 사용되는 가장 보편적인 포장 형태로 전체 두부 시장의 약 88%를 차지하는 것으로 추정된다. 포장재질은 열성형 PP 용기와 Nylon/LLDPE 필름 리드로 구성되어 있다.

(2) 필름 파우치

Nylon/LLDPE로 구성된 필름 파우치는 순두부 및 연두부에 사용되며 전체 두부 시장의 약 9.5%를 차지하는 것으로 추정된다.

(3) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치로 포장된 두부 제품은 전체 두부 시장의 약 2.5%를 차지하며 가공두부의 포장에 사용된다.

알루미늄/필름 파우치는 기체 및 수분의 차단을 위해 알루미늄 또는 알루미늄 증착 필름을 사용한다.

2.1.2.2 두부 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 플라스틱 용기+리드

포장 재질의 구조로 볼 때 PP 시트의 열성형으로 제조되는 용기보다는 Nylon/LLDPE로 구성된 리드에 적용할 수 있는 가능성이 더 높으며 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 Nylon 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 Nylon film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있는 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

단, 플라스틱 용기+리드 포장 두부의 경우 제품과 포장재 사이에 공기를 포함한 Head Space가 없으며, 이에 따라 인디케이터에 유기산이 접촉하여 CO₂ 농도와 pH의 간섭현상이 일어날 수 있으며, 이를 유의하여 포장재질을 설계하여야 한다.

(2) 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 인디케이터의 적용에 적합하며, Nylon/LLDPE 리드와 동일한 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

연두부 및 순두부의 경우에도 발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출할 수 있어야 하며, 이에 따라 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

플라스틱 용기+리드 포장 두부의 경우와 마찬가지로 제품과 포장재 사이에 공기를 포함한 Head Space가 없으며, 이에 따라 인디케이터에 유기산이 접촉하여 CO₂ 농도와 pH의 간섭현상이 일어날 수 있기 때문에 이를 유의하여 포장재질을 설계하여야 한다.

(3) 알루미늄이 첨가된 필름 파우치

알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 형태는 차단층으로 사용하는 알루미늄 층이 불투명하기 때문에 알루미늄 층의 내부인 LLDPE 층에 인디케이터를 인쇄할 경우 인디케이터의 색 변화를 확인하는 것이 불가능하다.

또한 기체 및 수분 차단성이 높기 때문에 표면지인 PET층에 인쇄할 경우 내부에서 발생된 CO₂ 측정이 불가능하다.

따라서 알루미늄이 첨가된 필름 파우치의 경우 제조 공정상 인디케이터를 적용할 수 없다.

2.1.2.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

(1) 플라스틱 용기+리드 포장재

두부 포장재로 사용하는 Nylon/LLDPE 리드에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 5에 나타내었다.

표 5. 인디케이터 적용 포장비 원가산출(리드)

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,941,325		1,177,875		
	간접재료비	38,826		23,558		
	소계	1,980,151	51.6	1,201,433	59.2	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	10.4	79,431	3.9	
③	경비	401,764		216,466		
	외주가공비					
	소계	401,764	10.5	216,466	10.7	
④	제조원가	2,779,068	72.5	1,497,329	73.8	①+②+③
⑤	일반관리비	377,397	9.8	203,337	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	294,079	7.7	124,808	6.2	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,450,544	90.0	1,825,475	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	383,394	10.0	202,831	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,833,938	100.0	2,028,305	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	128		68		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 128원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 68원/장 대비 약 89% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 6에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15µm) 5,900원

/kg, LLDPE(30μm) 3,900원/kg 이다.

표 6. 두부 포장재 제조원가 명세서(리드)

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	24.5	680,400	45.4
	인디케이터		163,450	5.9	-	-
	필름(표면지)		183,195	6.6	183,195	12.2
	필름(이면지)		193,752	7.0	193,752	12.9
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	4.3	120,528	8.0
	레이저 가공		600,000	21.6		-
	간접재료비	2.00	38,826	1.4	23,558	1.6
	소 계		1,980,151	71.3	1,201,433	80.2
노무비	인쇄		41,868	1.5	41,868	2.8
	합지		27,912	1.0	27,912	1.9
	레이저가공		279,120	10.0	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.7	9,651	0.6
	소 계		397,153	14.3	79,431	5.3
경비	전력비	2.49	59,195	2.1	31,893	2.1
	수도광열비	0.71	16,879	0.6	9,094	0.6
	운반비	2.14	50,874	1.8	27,410	1.8
	감가상각비	5.71	135,744	4.9	73,137	4.9
	수리수선비	0.75	17,830	0.6	9,606	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	43,980	1.6	23,696	1.6
	보험료	0.50	11,887	0.4	6,404	0.4
	복리후생비	2.28	54,203	2.0	29,204	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	11,173	0.4	6,020	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
	소 계		401,764	14.5	216,466	14.5
제 조 원 가 계		2,799,068	100.0	1,497,329	100.0	

(2) 필름 파우치 포장재

Nylon/LLDPE로 구성된 파우치에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 7에 나타내었다.

표 7. 인디케이터 적용 포장비 원가산출(파우치)

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,005,909		1,242,459		
	간접재료비	40,118		24,849		
	소계	2,046,027	52.0	1,267,308	59.5	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	10.1	79,431	3.7	
③	경비	412,897		227,599		
	외주가공비					
	소계	412,897	10.5	227,599	10.7	
④	제조원가	2,856,077	72.5	1,574,338	73.9	①+②+③
⑤	일반관리비	387,855	9.9	213,795	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	299,476	7.6	130,206	6.1	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,543,409	90.0	1,918,339	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	393,712	10.0	213,149	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,937,121	100.0	2,131,488	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	131		71		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 131원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 71원/장 대비 약 85% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 8에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원/kg, LLDPE(40 μ m) 3,900원/kg 이다.

표 8. 두부 포장재 제조원가 명세서(파우치)

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	23.8	680,400	43.2
	인디케이터		163,450	5.7	-	-
	필름(표면지)		183,195	6.4	183,195	11.6
	필름(이면지)		258,336	9.0	258,336	16.4
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	4.2	120,528	7.7
	레이저 가공		600,000	21.0		-
	간접재료비	2.00	40,118	1.4	24,849	1.6
	소 계		2,046,027	71.6	1,267,308	80.5
노무비	인쇄		41,868	1.5	41,868	2.7
	합지		27,912	1.0	27,912	1.8
	레이저가공		279,120	9.8	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.7	9,651	0.6
	소 계		397,153	13.9	79,431	5.0
경비	전력비	2.49	60,835	2.1	33,534	2.1
	수도광열비	0.71	17,347	0.6	9,562	0.6
	운반비	2.14	52,284	1.8	28,820	1.8
	감가상각비	5.71	139,506	4.9	76,899	4.9
	수리수선비	0.75	18,324	0.6	10,101	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	45,199	1.6	24,915	1.6
	보험료	0.50	12,216	0.4	6,734	0.4
	복리후생비	2.28	55,704	2.0	30,706	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	11,483	0.4	6,330	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
지급수수료	-	-	-	-	-	
소 계		412,897	14.5	227,599	14.5	
제 조 원 가 계		2,856,077	100.0	1,574,338	100.0	

2.1.3 어묵

2.1.3.1 어묵 포장 현황

어묵 포장재는 표 9와 같이 필름 파우치, 진공 필름 파우치 등으로 구분할 수 있다.

표 9. 어묵 포장별 재질 구성

	필름 파우치	진공 필름 파우치
구분		
포장 재질	Nylon/LLDPE	Nylon/ CPP
시장 점유율(%)	90	10

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 필름 파우치

필름 파우치는 어묵 포장의 가장 보편적인 포장 형태로 소매용 사각, 중합 어묵에 주로 사용되며 전체 어묵 시장의 90%를 차지한다.

대부분의 경우 포장 후 냉장 유통이 되어 별도의 멸균과정을 거치지 않으며 포장 재질은 편흡 방지를 위하여 Nylon/LLDPE로 구성되어 있다.

(2) 진공 필름 파우치

진공 필름 파우치 포장은 편의점 즉석조리용 포장재로 주요 사용되며 전체 어묵 시장의 10%를 차지하는 것으로 추정된다.

제품 포장 후 레토르트 등의 멸균과정을 거치는 경우가 많으며, 핀홀 방지 및 내열성을 구현하기 위하여 Nylon/ CPP로 구성되어 있다.

2.1.3.2 어묵 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 Nylon 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 Nylon film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출할 수 있는 CR/ TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

(2) 진공 필름 파우치

제품 포장 후 레토르트 등의 가열 가압 멸균과정을 거치는 편의점용 진공 포장 어묵의 특성상 아직 고온 고압에서의 안정성이 검증되지 않은 인디케이터의 적용은 불가능할 것으로 판단된다.

2.1.3.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

어묵 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 CR/ TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 10에 나타내었다.

표 10. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,264,245		1,500,795		
	간접재료비	45,285		30,016		
	소계	2,309,529	53.1	1,530,811	60.2	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	9.1	79,431	3.1	
③	경비	457,429		272,131		
	외주가공비					
	소계	457,429	10.5	272,131	10.7	
④	제조원가	3,164,112	72.7	1,882,372	74.0	①+②+③
⑤	일반관리비	429,686	9.9	255,626	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	321,067	7.4	151,797	6.0	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,914,865	90.0	2,289,795	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	434,985	10.0	254,422	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,349,850	100.0	2,544,217	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	145		85		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 145원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 85원/장 대비 약 71% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 11에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 Nylon(15 μ m) 5,900원/kg, LLDPE(80 μ m) 3,900원/kg 이다.

표 11. 어묵 포장재 제조원가 명세서




구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	21.5	680,400	36.1
	인디케이터		163,450	5.2	-	-
	필름(표면지)		183,195	5.8	183,195	9.7
	필름(이면지)		516,672	16.3	516,672	27.4
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	3.8	120,528	6.4
	레이저 가공		600,000	19.0		-
	간접재료비	2.00	45,285	1.4	30,016	1.6
	소 계		2,309,529	73.0	1,530,811	81.35
노무비	인쇄		41,868	1.3	41,868	2.2
	합지		27,912	0.9	27,912	1.5
	레이저가공		279,120	8.8	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.5	9,651	0.5
	소 계		397,153	12.6	79,431	4.2
경비	전력비	2.49	67,396	2.1	40,095	2.1
	수도광열비	0.71	19,217	0.6	11,433	0.6
	운반비	2.14	57,923	1.8	34,459	1.8
	감가상각비	5.71	154,552	4.9	91,945	4.9
	수리수선비	0.75	20,300	0.6	12,077	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	50,074	1.6	29,789	1.6
	보험료	0.50	13,533	0.4	8,051	0.4
	복리후생비	2.28	61,712	2.0	36,714	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	12,721	0.4	7,568	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		457,429	14.5	272,131	14.5	
제 조 원 가 계			3,164,112	100.0	1,882,372	100.0

2.1.4 육류

2.1.4.1 육류 포장 현황

육류 포장재는 표 12와 같이 플라스틱 용기와 리드, 진공필름 포장, 가스치환 포장 등으로 구분할 수 있다.

표 12. 육류 포장별 재질 구성

	플라스틱 용기+리드	진공포장 필름	가스치환 포장
구분			
포장 재질	용기 : EPS, PP 리드 : PVC, PP	Nylon/LLDPE	용기 : PP/EVOH/PE 리드 : - PP/EVOH/PP(외층) - OPP/LLDPE(내층)
시장 점유율(%)	50	45	5

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015),

(1) 플라스틱 용기+리드

플라스틱 용기와 리드로 구성된 포장재는 육류의 진열 및 포장에 사용되는 가장 보편적인 포장 형태로 전체 포장재 시장의 약 50%를 차지하는 것으로 추정된다. 포장재질은 발포 EPS 용기, PVC, PP 랩으로 구성되어 있다.

(2) 진공필름 포장

진공포장 필름은 도축 후 부분육으로 나누어져서 도매로 유통되는 과

정에서 주로 사용되며, 육류 전체 포장재 시장의 약 45%를 차지하는 것으로 추정된다.

0~5℃ 저장온도에서 육류의 종류에 따라 6~14주 정도 보관이 가능하며 여러가지 복합필름이 사용될 수 있지만 주로 Nylon/LLDPE 필름으로 구성되어 있다.

(3) 가스치환 포장

포장 과정 중 포장 내의 공기를 제거하고 O₂, CO₂, N₂의 조성비를 인위적으로 조정한 혼합가스를 주입하여 육류의 호흡속도와 미생물의 성장을 감소시키며, 육류 내 효소에 의한 분해를 지연시키는 포장방법이다.

포장 후 산소를 비롯한 외부 공기의 유입을 차단하기 위해 고차단성 포장재를 사용하며, 다층 시트를 이용한 고차단성 트레이와 2중 구조로 되어 있는 리드 필름을 사용한다. 2중 구조의 필름 중 표면의 PP/EVOH/PE 필름에 의해 유통과정에서의 외부 공기 유입이 차단되며, 매장에 도착 후 표면의 필름을 벗겨내면, 투과도가 높은 필름으로 구성되어 있는 내부 필름을 통해 산소가 유입되어 제품의 상품성을 높이도록 구성되어 있다.

주로 도축 후 유통과정 및 소매 판매 용 소포장을 동시에 진행할 때 사용되며 전체 육류 포장재 시장의 5% 정도로 아직까지 국내에서의 사용량은 크지 않으나 향후 사용량이 증대할 것으로 전망된다.

2.1.4.2 육류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 플라스틱 용기+리드

포장 재질의 구조로 볼 때 PP 시트의 열성형으로 제조되는 용기보다는 리드 필름에 적용할 수 있는 가능성이 더 높으나 리드는 단층 필름으

로 구성되어 있으며, 무인쇄로 제조되어 인쇄를 통해 적용되는 본 보고서의 인디케이터의 적용은 기술적으로 불가능할 것으로 판단된다.

또한, 투과도가 높은 필름을 사용하기 때문에 부패 과정 중 발생하는 지표물질이 축적되지 않는 등 기체 조성 조절이 어렵기 때문에 인디케이터 적용이 어려운 것으로 판단된다.

(2) 진공필름 포장

B2B 유통과정에서 사용되는 필름소재의 포장재로, 무인쇄로 제조되어 인쇄를 통해 적용되는 본 보고서의 인디케이터의 적용은 기술적으로 불가능할 것으로 판단된다.

(3) 가스치환 포장

무인쇄로 제조되어 인쇄를 통해 적용되는 본 보고서의 인디케이터를 적용하는 경우 원가의 상승이 예상되나, 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 가능한 장점이 있기 때문에 인디케이터의 적용을 검토할 수 있으며 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄(그라비아 인쇄 1도)
- 인쇄된 OPP film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출할 수 있는 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

2.1.4.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

육류 포장재로 사용하는 OPP/LLDPE 리드에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 13에 나타내었다.

표 13. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,086,612		1,238,112		
	간접재료비	41,732		24,762		
	소계	2,128,344	52.3	1,262,874	62.0	
②	직접노무비	348,900		27,912		
	간접노무비	48,253		3,860		
	소계	397,153	9.8	31,772	1.6	
③	경비	426,809		218,795		
	외주가공비					
	소계	426,809	10.5	218,795	10.7	
④	제조원가	2,952,306	72.6	1,513,442	74.3	①+②+③
⑤	일반관리비	400,923	9.9	205,525	10.1	④×13.58%
⑥	이윤	306,221	7.5	114,023	5.6	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,659,450	90.0	1,832,990	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	406,606	10.0	203,666	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,066,056	100.0	2,036,656	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	136		68		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 136원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 68원/장 대비 약 100% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 14에 나타내었다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP(15 μ m) 5,900원/kg,

LLDPE(20μm) 3,900원/Kg, PP/EVOH/PE(60μm) 8,000원/Kg 이다.

표 14. 육류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		85,050	2.9	-	-
	인디케이터		163,450	5.5	-	-
	필름(표면지)		124,416	4.2	124,416	8.2
	필름(이면지)		129,168	4.4	129,168	8.5
	필름 기타		864,000	29.3	864,000	57.1
	접착제		120,528	4.1	120,528	8.0
	레이저 가공		600,000	20.36	-	-
	간접재료비	2.00	41,732	1.4	24,762	1.6
	소 계		2,128,344	72.1	1,262,874	83.4
노무비	인쇄		41,868	1.4	-	2.8
	합지		27,912	0.9	27,912	1.8
	레이저가공		279,120	9.5	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.6	3,860	0.3
	소 계		397,153	13.5	31,772	2.1
경비	전력비	2.49	62,885	2.1	32,237	2.1
	수도광열비	0.71	17,931	0.6	9,192	0.6
	운반비	2.14	50,046	1.8	27,705	1.8
	감가상각비	5.71	144,206	4.9	73,924	4.9
	수리수선비	0.75	18,941	0.6	9,710	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	46,772	1.6	23,951	1.6
	보험료	0.50	12,627	0.4	6,473	0.4
	복리후생비	2.28	57,581	2.0	29,518	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	11,870	0.4	6,085	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
	소 계		426,809	14.5	218,795	14.5
제 조 원 가 계			2,952,306	100.0	1,513,442	100.0

2.1.5 유제품

2.1.5.1 유제품 포장 현황

유제품은 우유, 치즈, 버터, 기타 유가공품 등으로 구분할 수 있는데 우유 포장재의 경우 대부분 종이팩과 PET병 포장재를 사용하고 있어 여기서는 인디케이터 적용이 가능한 치즈류에 대해서 인디케이터 적용 여부를 검토하기로 한다. 치즈류 포장재는 표 15와 같이 날포장과 필름 파우치, 필름 파우치, 진공필름 포장, 종이 포장 등으로 구분할 수 있다.

표 15. 치즈류 포장별 재질 구성

	날포장+ 필름 파우치	필름 파우치	진공필름 포장	종이 포장
구분				
포장 재질	PP, PET/LLDPE/	PET/LLDPE Nylon/LLDPE	Nylon/LLDPE	AL/유산지 종이박스
시장 점유율(%)	50	20	13	7

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015),

(1) 날포장+필름 파우치

날포장과 필름 파우치를 함께 사용하는 포장은 치즈 포장의 가장 보편적인 형태로 슬라이스 치즈의 포장에 주로 사용되며, 전체 치즈류 시장의 50%를 차지한다.

IWS(individually wrapped sliced) 치즈라고도 불리우며, PP 필름을 사

용한 치즈 슬라이스의 날포장재와 파우치 형태의 겉포장재로 구성되며 겉포장재의 재질은 PET/LLDPE 또는 Nylon/LLDPE로 구성되어 있다.

(2) 필름 파우치

PET/LLDPE 필름 파우치의 경우 피자치즈 등에 사용되는 분쇄용 치즈 포장에 주로 사용되며 전체 치즈 시장의 약 20%를 차지하는 것으로 추정된다.

(3) 진공필름 포장

진공필름 포장은 편의점용 스틱치즈의 포장재로 주요 사용되며 전체 치즈 포장재 시장의 13%를 차지하는 것으로 추정된다. 포장재질은 핀홀을 방지하기 위해 Nylon/LLDPE로 구성되어 있다.

(4) 종이 포장

알루미늄 박 또는 유산지를 사용한 날포장재와 종이 박스 또는 지관으로 구성된 포장재질은 덩어리 치즈나 포션 치즈 등에 사용되며, 전체 치즈 포장재 시장의 약 7% 정도를 차지하는 것으로 추정된다.

2.1.5.2 육류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

(1) 날포장+필름 파우치

치즈의 부패과정 중 생성되는 CO₂의 경우 치즈의 날포장으로 사용되는 PP 필름을 쉽게 통과 할 수 있으며, PET/LLDPE 소재의 속포장 파우치의 경우 투명한 필름을 사용하여 제조되기 때문에 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 인디케이터의 적용에 적합하다고 판단된다. PET/LLDPE 겉포장의 경우, 다음과 같은 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 PET 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 PET film을 LLDPE 필름과 건식 합지(dry lamination) 또는
압출 합지(extrusion lamination)
- 레이저 가공

발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있는 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

(2) 필름 파우치

날포장 + 필름 파우치의 속포장 재질구조와 같은 구조의 재질로 이루어져 있으며, 같은 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

분쇄치즈나 가루치즈의 경우에도 발효 과정에서 미량의 pH 변화 및 CO₂ 발생을 검출 할 수 있어야 하며, 이에 따라 CR/TOA type 인디케이터를 지표물질로 적용하는 것이 부패 검출에 유리할 것으로 판단된다.

(3) 진공필름 포장

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 인디케이터의 적용에 적합하며, 위와 동일한 공정을 거쳐 인디케이터의 적용이 가능하다.

(4) 종이 포장

불투명한 재료인 종이나 알루미늄 박 등을 사용하는 포장 재질의 특성상 본 보고서의 인디케이터를 적용하는 것은 불가능할 것으로 판단된다.

2.1.5.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

치즈류 포장재로 사용하는 PET/LLDPE 속포장에 CR/TOA type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 16에 나타내었다.

표 16. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	2,259,466		1,496,016		
	간접재료비	45,189		29,920		
	소계	2,304,655	53.1	1,525,936	60.2	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	9.1	79,431	3.1	
③	경비	456,606		271,307		
	외주가공비					
	소계	456,606	10.5	271,307	10.7	
④	제조원가	3,158,413	72.7	1,876,674	74.0	①+②+③
⑤	일반관리비	428,913	9.9	254,852	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	320,668	7.4	151,397	6.0	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,907,994	90.0	2,282,924	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	434,222	10.0	253,658	10.0	⑦×10%
⑨	합계	4,342,215	100.0	2,536,582	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	145		85		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 145원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 85원/장 대비 약 71% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 17에 나타내었다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 PET(12 μ m) 4,200원/kg,

LLDPE(80μm) 3,900원/Kg 이다.

표 17. 치즈류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		680,400	21.5	680,400	36.3
	인디케이터		163,450	5.2	-	-
	필름(표면지)		178,416	5.6	178,416	9.5
	필름(이면지)		516,672	16.4	516,672	27.5
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	3.8	120,528	6.4
	레이저 가공		600,000	19.0	-	-
	간접재료비	2.00	45,189	1.4	29,920	1.6
소 계		2,304,655	73.0	1,525,936	81.3	
노무비	인쇄		41,868	1.3	41,868	2.2
	합지		27,912	0.9	27,912	1.5
	레이저가공		279,120	8.8	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.5	9,651	0.5
	소 계		397,153	12.6	79,431	4.2
경비	전력비	2.49	67,275	2.1	39,974	2.1
	수도광열비	0.71	19,183	0.6	11,398	0.6
	운반비	2.14	57,819	1.8	34,355	1.8
	감가상각비	5.71	154,273	4.9	91,666	4.9
	수리수선비	0.75	20,264	0.6	12,040	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	49,983	1.6	29,699	1.6
	보험료	0.50	13,509	0.4	8,027	0.4
	복리후생비	2.28	61,601	2.0	36,602	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	12,698	0.4	7,545	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
지급수수료	-	-	-	-	-	
소 계		456,606	14.5	271,307	14.5	
제 조 원 가 계		3,158,413	100.0	1,876,674	100.0	

2.2 습도 인디케이터 적용 포장재 원가 분석

2.2.1 제빵류

제빵 시장은 크게 프랜차이즈 베이커리 등으로 구성되어 있는 제과빵 시장과 양산빵 시장으로 구분된다.

이중 제과빵의 경우, 베이커리에서 갓 생산된 제품이 2일 이내의 짧은 유통기한 내에 판매되는 경우가 많아 본 보고서의 인디케이터의 적용에는 어려움이 있다.

양산빵의 경우, 상대적으로 유통기한이 길고, 투명한 형태의 연포장을 사용하는 경우가 많아 본 보고서의 인디케이터의 적용 가능성이 높은 품목으로 판단된다.

2.2.1.1 양산 빵 포장 현황

양산 빵 포장재는 표 18과 같이 필름 파우치, 기타 포장 등으로 구분할 수 있다.

표 18. 양산 빵 포장별 재질 구성

	필름 파우치	기타 포장
구분		-
포장 재질	OPP/CPP	기타 재질
시장 점유율(%)	90	10

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) 필름 파우치

필름 파우치는 대부분의 양산 빵 포장에 사용되며, 전체 양산 빵 포장재 시장의 90%를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 원가 절감을 위해 OPP/ CPP로 구성되어 있다.

(2) 기타 포장

양산 빵의 필름 파우치 이외의 포장은 제조업체에서 종이, 플라스틱 재질을 이용하여 상황에 따라 포장하고 있으며 여기서는 고려하지 않기로 한다.

2.2.1.2 양산 빵 포장재에 인디케이터 적용 가능성

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 OPP film을 CCP 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

양산빵 제품의 상대습도를 측정함으로써 제품 건조의 진행을 통해 품질 변화를 확인할 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

2.2.1.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

양산 빵 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 PDA Type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 19에 나타내었다.

표 19. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,493,908		730,458		
	간접재료비	29,878		14,609		
	소계	1,523,786	48.9	745,067	56.7	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	12.7	79,431	6.0	
③	경비	324,639		139,340		
	외주가공비					
	소계	324,639	10.4	139,340	10.6	
④	제조원가	2,245,577	72.0	963,838	73.4	①+②+③
⑤	일반관리비	304,949	9.8	130,889	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	256,685	8.2	87,415	6.7	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	2,807,212	90.0	1,182,142	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	311,912	10.0	131,349	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,119,124	100.0	1,313,491	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	104		44		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 104원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 44원/장 대비 약 135% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 20에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP 필름(15 μ m) 3,840원/kg, CCP 필름(20 μ m) 3,300원/kg 이다.

표 20. 양산 빵 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		340,200	15.1	340,200	35.3
	인디케이터		163,450	7.3	-	-
	필름(표면지)		143,370	6.4	143,370	14.9
	필름(이면지)		126,360	5.6	126,360	13.1
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	5.4	120,528	12.5
	레이저 가공		600,000	26.7		-
	간접재료비	2.00	29,878	1.3	14,609	1.5
	소 계		1,523,786	67.9	745,067	77.3
노무비	인쇄		41,868	1.9	41,868	4.3
	합지		27,912	1.2	27,912	2.9
	레이저가공		279,120	12.4	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	2.1	9,651	1.0
	소 계		397,153	17.7	79,431	8.2
경비	전력비	2.49	47,831	2.1	20,530	2.1
	수도광열비	0.71	13,639	0.6	5,854	0.6
	운반비	2.14	41,108	1.8	17,644	1.8
	감가상각비	5.71	109,686	4.9	47,079	4.9
	수리수선비	0.75	14,407	0.6	6,184	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	35,537	1.6	15,253	1.6
	보험료	0.50	9,605	0.4	4,122	0.4
	복리후생비	2.28	43,797	2.0	18,799	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	9,028	0.4	3,875	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		324,639	14.5	139,340	14.5	
제 조 원 가 계		2,245,577	100.0	963,838	100.0	

2.2.2 제과류

제과류는 크게 스낵과자, 비스킷, 사탕, 껌 등으로 구분할 수 있으며 이 중에서 스낵과자류가 인디케이터의 적용이 가능한 포장재로 구성되어 있다고 할 수 있다.

비스킷류는 알루미늄 박과 합지된 필름 포장을 사용하는 경우가 많고, 필름 소재의 파우치를 사용하는 경우에도 겉포장을 불투명한 박스로 재포장하는 경우가 많아 투명한 필름에 인쇄하는 방식으로 제조되는 본 보고서의 인디케이터 적용 가능성이 낮다고 판단된다.

사탕류는 당도가 높아 세균의 번식이 어렵고, 수분에 의한 품질의 저하도 측정하기 힘들어 본 보고서의 인디케이터 적용 가능성이 낮다고 판단된다.

껌의 경우 알루미늄 박 및 종이를 사용한 불투명한 포장 또는 용기 형태의 포장을 사용해 본 보고서의 인디케이터 적용 가능성이 낮다고 판단된다.

2.2.2.1 스낵과자류 포장 현황

스낵과자류 포장재는 표 21과 같이 VMPET/CPP 필름 파우치, OPP/CPP 필름 파우치, 기타 포장 등으로 구분할 수 있다.

(1) VMPET/CPP 필름 파우치

VMPET/CPP 필름 포장은 대부분의 유당 스낵류의 포장에 사용되며, 전체 스낵포장재 시장의 약 94%를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 산소에 의한 산패를 막기 위해 VMPET 또는 VMOPP 필름을 사용한 VMPET/CPP 또는 VMOPP/CPP로 구성되어 있다.

표 21. 스낵과자류 포장별 재질 구성

구분	필름 파우치	필름 파우치	기타 포장
			
포장 재질	VMPET/CPP VMOPP/CPP	OPP/CPP	VMPET/OPP+ 종이상자
시장 점유율(%)	94	5	1

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(2) OPP/CPP 필름 파우치

OPP/CPP 필름 포장은 미과류 등과 같이 산소 차단성을 요구하지 않는 제품의 포장에 주로 사용되며, 전체 스낵 포장재 시장의 약 5%를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 원가 절감을 위해 OPP/CPP로 구성되어 있다.

(3) 기타 포장

스낵과자류의 기타 포장은 VMPET/OPP로 1차 포장하고 이를 종이상자에 넣어서 포장하는 것으로 인디케이터의 적용이 부적절하여 여기서는 고려하지 않기로 한다.

2.2.2.2 스낵과자류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

스낵과자류의 경우, 수분 함량이 낮아 오염 균의 증식이 어렵지만 유통과정 중 포장 내 수분의 양이 증가함에 따라 제품의 수분 함량이 증가하고, 식감이 떨어져 제품의 가치가 떨어진다.

제과 제품의 보관 시 상대습도를 측정함으로써 제품의 수분함량을 파악하여 품질을 표시할 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

(1) VMPET/ CPP 필름 파우치

본 보고서의 인디케이터의 경우 산소투과도가 상대적으로 높아(478~659cc/m²·day) VMPET, VMOPP와 같은 산소투과도가 낮은(10cc/m²·day 이하) 배리어 필름이 적용되는 제품의 경우 적용하기가 어렵다.

또한 VMPET와 VMOPP가 적용되는 경우, 필름이 불투명해져 투명성이 요구되는 본 보고서의 인디케이터와는 적합하지 않은 포장재 구성이라고 할 수 있다.

(2) OPP/ CPP 필름 파우치

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 OPP film을 CCP 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

스낵류 제품의 상대습도를 측정함으로써 제품 건조에 따른 품질 변화를 알 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

2.2.2.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

스넥과자류 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 PDA Type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 22에 나타내었다.

표 22. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,695,598		932,148		
	간접재료비	33,912		18,643		
	소계	1,729,510	50.3	950,791	58.1	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	11.57	79,431	4.9	
③	경비	359,406		174,107		
	외주가공비					
	소계	359,406	10.4	174,107	10.6	
④	제조원가	2,486,068	72.2	1,204,329	73.6	①+②+③
⑤	일반관리비	337,608	9.8	163,548	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	273,542	7.9	104,271	6.4	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	3,097,218	90.0	1,472,148	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	344,135	10.0	163,572	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,441,354	100.0	1,635,720	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	115		55		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 115원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 55원/장 대비 약 115% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 23에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP 필름(15 μ m) 3,840원/kg, CCP 필름(25 μ m) 3,300원/kg 이다.

표 23. 스낵과자류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		510,300	20.5	510,300	42.4
	인디케이터		163,450	6.6	-	-
	필름(표면지)		143,370	5.8	143,370	11.9
	필름(이면지)		157,950	6.4	157,950	13.1
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	4.8	120,528	10.0
	레이저 가공		600,000	24.1		-
	간접재료비	2.00	33,912	143	18,643	1.5
	소 계		1,729,510	69.6	950,791	78.9
노무비	인쇄		41,868	1.7	41,868	3.5
	합지		27,912	1.1	27,912	2.3
	레이저가공		279,120	11.2	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	1.9	9,651	0.8
	소 계		397,153	16.0	79,431	6.6
경비	전력비	2.49	52,954	2.1	25,653	2.1
	수도광열비	0.71	15,099	0.6	7,315	0.6
	운반비	2.14	45,511	1.8	22,047	1.8
	감가상각비	5.71	121,432	4.9	58,826	4.9
	수리수선비	0.75	15,950	0.6	7,727	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	39,343	1.6	19,059	1.6
	보험료	0.50	10,633	0.4	5,151	0.4
	복리후생비	2.28	48,488	2.0	23,489	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	9,995	0.4	4,842	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		359,406	14.5	174,107	14.5	
제 조 원 가 계			2,486,068	100.0	1,204,329	100.0

2.2.3 면류

면류는 크게 유당면(라면) 및 일반면으로 구분할 수 있으며 이 중에서 일반면류가 인디케이터의 적용이 가능한 포장재로 구성되어 있다고 할 수 있다.

유당면은 산소에 의한 산패를 막기 위해 VMOPP 필름을 사용하고 있으며 본 보고서의 인디케이터의 경우 산소투과도가 상대적으로 높아 (478~659cc/m²·day) VMOPP와 같은 산소투과도가 낮은(10cc/m²·day 이하) 배리어 필름이 적용되는 제품의 경우 적용하기가 어렵다.

2.2.3.1 일반면류 포장 현황

일반면류 포장재는 표 24와 같이 필름 파우치, 조이 포장, 기타 포장으로 구분할 수 있다.

표 24. 일반면류 포장별 재질 구성

	필름 파우치	종이 포장	기타 포장
구분			
포장 재질	OPP/CPP	종이 상자 + 락지 캡류	나무 상자 등
시장 점유율(%)	66	18	16

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016)

(1) OPP/CPP 필름 파우치

OPP/CPP 필름 포장은 소면, 냉면, 파스타 등 대부분의 일반면 포장에

사용되며 전체 일반면 시장의 665 정도를 차지하는 것으로 추정된다.

포장재질은 원가 절감을 위해 OPP/ CPP로 구성되어 있다.

(2) 종이 포장

일반면류의 종이 포장은 종이 상자에 면을 집어 넣고 띠지 등으로 표시사항을 부착하는 방식으로 포장하고 있다.

(3) 기타 포장

일반면류의 기타 포장은 필름 파우치나 종이 상자를 제외하고 나무 상자와 같은 기타 재질을 이용하여 포장하고 있다.

2.2.3.2 일반면류 포장재에 인디케이터 적용 가능성

포장 재질의 구조로 볼 때 투명한 필름을 사용하여 제조되며, 이에 따라 인쇄를 통해 적용된 인디케이터의 식별이 쉬워 다음과 같은 공정을 통해 인디케이터의 적용이 가능하다.

- 지표물질을 OPP 필름의 내측에 인쇄
(기존 그라비아 인쇄 공정에 1도 인쇄 추가)
- 인쇄된 OPP film을 CCP 필름과 건식 합지(dry lamination)
- 레이저 가공

일반면류 제품의 상대습도를 측정함으로써 제품 건조에 따른 품질 변화를 알 수 있으며, PDA Type의 수분 인디케이터가 적용 가능할 것으로 판단된다.

2.2.3.3 인디케이터 적용 시 포장비 산출

일반면류 포장재로 사용하는 플라스틱 필름 파우치에 PDA Type 인디케이터를 적용할 경우 원가를 표 25에 나타내었다.

표 25. 인디케이터 적용 포장비 원가산출

구분	비목	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)	비 고
①	직접재료비	1,493,908		730,458		
	간접재료비	29,878		14,609		
	소계	1,523,786	48.9	745,067	56.7	
②	직접노무비	348,900		69,780		
	간접노무비	48,253		9,651		
	소계	397,153	12.7	79,431	6.0	
③	경비	324,639		139,340		
	외주가공비					
	소계	324,639	10.4	139,340	10.6	
④	제조원가	2,245,577	72.0	963,838	73.4	①+②+③
⑤	일반관리비	304,949	9.8	130,889	10.0	④×13.58%
⑥	이윤	256,685	8.2	87,415	6.7	(②+③+⑤-외주)×25%
⑦	총원가	2,807,212	90.0	1,182,142	90.0	④+⑤+⑥
⑧	부가가치세	311,912	10.0	131,349	10.0	⑦×10%
⑨	합계	3,119,124	100.0	1,313,491	100.0	⑦+⑧
⑩	제조량(장)	30,000		30,000		
⑪	단위당 합계	104		44		⑨/⑩

인디케이터 적용 시 원가는 104원/장(20cm x 30cm, 3만장 기준)으로 인디케이터를 적용하지 않았을 때의 원가인 44원/장 대비 약 135% 증가한다.

이는 레이저 가공비 및 인디케이터 잉크 가격에 기인하는 것으로 재료비, 노무비, 경비로 구성되는 제조 원가의 상세 내용을 표 26에 나타내었다. 포장비 원가 산출에서 인쇄는 8도 인쇄, 합지는 건식 합지를 전

제로 하였다. 원가 산출에 사용한 포장재 가격은 OPP 필름(15 μ m) 3,840원/kg, CCP 필름(20 μ m) 3,300원/kg 이다.

표 26. 스낵과자류 포장재 제조원가 명세서

구분	비목	비율 (%)	인디케이터 적용	구성비 (%)	인디케이터 미적용	구성비 (%)
재료비	안료		340,200	15.1	340,200	35.3
	인디케이터		163,450	7.3	-	-
	필름(표면지)		143,370	6.4	143,370	14.9
	필름(이면지)		126,360	5.6	126,360	13.1
	필름 기타		-	-	-	-
	접착제		120,528	5.4	120,528	12.5
	레이저 가공		600,000	26.7		-
	간접재료비	2.00	29,878	1.3	14,609	1.5
	소 계		1,523,786	67.9	745,067	77.3
노무비	인쇄		41,868	1.9	41,868	4.3
	합지		27,912	1.2	27,912	2.9
	레이저가공		279,120	12.4	-	-
	간접노무비	13.83	48,253	2.1	9,651	1.0
	소 계		397,153	17.7	79,431	8.2
경비	전력비	2.49	47,831	2.1	20,530	2.1
	수도광열비	0.71	13,639	0.6	5,854	0.6
	운반비	2.14	41,108	1.8	17,644	1.8
	감가상각비	5.71	109,686	4.9	47,079	4.9
	수리수선비	0.75	14,407	0.6	6,184	0.6
	특허권사용료	-	-	-	-	-
	기술료	-	-	-	-	-
	연구개발비	-	-	-	-	-
	시험검사비	-	-	-	-	-
	지급임차료	1.85	35,537	1.6	15,253	1.6
	보험료	0.50	9,605	0.4	4,122	0.4
	복리후생비	2.28	43,797	2.0	18,799	2.0
	보관비	-	-	-	-	-
	산업안전보건관리비	-	-	-	-	-
	여비,교통,통신비	-	-	-	-	-
	세금과공과	0.47	9,028	0.4	3,875	0.4
	폐기물처리비	-	-	-	-	-
	지급수수료	-	-	-	-	-
소 계		324,639	14.5	139,340	14.5	
제 조 원 가 계		2,245,577	100.0	963,838	100.0	

2.3 원가 계산의 전제 조건

연포장 제조의 원가 기준은 다양한 기준을 적용할 수 있으며, 본 보고서에서 식품 신선도 판정 인디케이터를 포함한 연포과 대조군 제조에 대한 예정 원가를 조사하기 위하여 '식품 신뢰성 인디케이터(indicator) 포장 기술 개발' 사업의 예정 원가 조사 기준을 사용하였으며, 그 기준은 다음과 같다.

2.3.1 원가 계산의 기준

국가기관이 발주하는 공사·물품·용역계약의 예정가격을 작성함에 있어 신규개발품이거나 특수규격품 등의 특수한 물품·공사·용역계약의 특수성으로 인하여 적절한 거래실례가격이 없는 경우에는 원가계산에 의하여 예정가격을 작성하여야 하며 이 경우 원가계산에 의한 가격은 계약의 목적이 되는 물품·공사·용역 등을 구성하는 재료비·노무비·경비와 일반관리비, 이윤으로 계상한다.

○ 관련법규

- 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행령 제9조
- 국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙 제6조~제8조
- 기획재정부 계약예규 예정가격 작성기준

예정가격은 계약을 체결하고자 하는 사항의 가격의 총액에 대하여 이를 결정하여야 한다. 다만, 일정기간 계속하여 제조·공사·수리·가공·매매·공급·임차 등을 하는 계약의 경우에 있어서는 단가에 대하여 그 예정가격을 결정할 수 있다.

공사계약에 있어서 그 이행에 수 년이 걸리며 설계서 등에 의하여 전체의 사업내용이 확정된 공사(이하 "장기계속공사"라 한다), 물품의 제조 등의 계약에 있어서 그 이행에 수 년이 걸리며 설계서 또는 규격서 등에 의하여 당해 계약목적물의 내용이 확정된 물품의 제조 등(이하 "

장기물품제조 등"이라 한다)의 경우에는 총공사·총제조 등에 대하여 예산상의 총공사금액 또는 총제조금액등의 범위 안에서 예정가격을 결정하여야 한다.

예정가격을 결정하는 방법은 다음과 같이 4가지로 구분할 수 있다.

(1) 거래실례가격에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제5조)

적정한 거래가 형성된 경우에는 그 거래실례가격(법령의 규정에 의하여 가격이 결정된 경우에는 그 결정가격의 범위 안에서의 거래실례가격)으로 예정가격을 결정함에 있어서는 일반관리비 및 이윤을 따로 가산하지 않는다.

- ① 조달청장이 조사하여 통보한 가격
- ② 기획재정부장관이 정하는 기준에 적합한 전문가격조사기관으로서 기획재정부장관에게 등록한 기관이 조사하여 공표한 가격
- ③ 각 중앙관서의 장 또는 계약담당공무원이 2이상의 사업자에 대하여 당해 물품의 거래실례를 직접 조사하여 확인한 가격

(2) 원가계산에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제6조)

신규개발품이거나 특수규격품 등 특수한 물품·공사·용역 등 계약의 특수성으로 인하여 적정한 거래실례가격이 없는 경우에는 원가계산에 의하여 가격을 결정한다. 이 경우 원가계산에 의한 가격은 계약의 목적이 되는 물품·공사·용역 등을 재료비·노무비·경비와 일반관리비 및 이윤 비목으로 구분하여 산출한다.

(3) 표준시장단가에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제5조)

공사의 경우 이미 수행한 사업을 토대로 축적한 표준시장단가로서 중앙관서의 장이 인정한 가격을 말한다. 실적공사비에 의하여 예정가격

을 결정함에 있어서는 이미 수행한 공사의 계약단가를 활용하되, 이와 관련하여 필요한 사항은 기획재정부장관이 정한다.

(4) 감정가격 등에 의한 예정가격 결정 (국가계약법 시행규칙 제10조)

거래실제가격이나 원가계산에 의한 가격을 결정할 수 없는 경우에는 감정가격, 유사한 물품·공사·용역 등의 거래실제가격 또는 견적가격을 기준으로 예정가격을 결정한다.

- ① 감정가격 : 「부동산가격공시 및 감정평가에 관한 법률」에 의한 감정평가법인 또는 감정평가사(「부가가치세법」 제8조에 따라 평가업무에 관한 사업자등록증을 교부받은 자에 한한다)가 감정평가한 가격
- ② 유사한 거래실제가격 : 기능과 용도가 유사한 물품의 거래실제가격
- ③ 견적가격 : 계약상대자 또는 제3자로부터 직접 제출받은 가격

2.3.2 식품 신뢰성 인디케이터 및 대조군의 원가 산출 세부 기준

본 보고서의 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”는 “원료제조” → “잉크제조” → “인쇄/합지/레이저가공”의 단계를 거쳐서 산출하였다.

(1) 재료비

재료비는 직접재료비와 간접재료비로 구분하고 재료의 원단위에 단위당 가격을 승하여 계산한 후 작업 등은 매각가치 및 이용가치를 순 실현가액으로 환산 평가하여 차감한다. 직접재료비 계산 시 재료의 원단위 산출을 위한 소요량 계산과 단위당 가격 적용방법이 중요하며 간접재료비 계산 시 배부기준 선정이 중요하다.

(가) 직접재료비

- 직접재료비 계산공식 = 재료소요량 × 재료단가 (원단위계산)

- 재료소요량 산출방법
 - 정상적인 작업조건하에서 발생하는 정미량에 감손량(손실량, 불량량, 시료량)을 포함하여 산정
 - 소요량 산정공식 = 제품정미량×(1 + 손실률)×(1 + 불량률 및 시료율)

- 정미량 산출기준
 - 도면, 규격서, 시방서, 설계서 등을 이용하여 완성제품 단위당 규격에 대한 수량 산출

- 할증률(손실률, 불량률, 시료율) 적용 우선순위
 - 발생 할증율(손실률, 불량률, 시료율)을 조사하여 적용하는 것을 원칙으로 하되, 불가피한 경우에는 표준품셈상의 기준 할증률 적용
 - 관계기관 수율자료 (국세청, 공업진흥청 등)

- 재료단가 적용기준
 - 거래실례가격, 감정가격, 유사한 거래실례가격, 견적가격 등 조사
 - 원가계산 시점의 생산자가격 적용 원칙
 - 광범위한 물가조사 후 투매가격 구매요구조건에 부합되지 않는 가격 배제 후 최저가격 적용
 - 대상업체가 제출하는 단가증빙(세금계산서, 거래명세표)에 대한 진위파악
 - 견적서, 계약서, 발주서, 세금계산서, 품의서, 매입원장 등 확인
 - 견적서 적용 시에는 과거 견적가격과 실구입가격 비교 검토하여 Nego를 적용

(나) 간접재료비

- 개별계산방법
 - 대상비용 : 포장재료비, 도장재료비 등
 - 계산기준 : 소요량 × 재료단가 (원단위계산)

- 배부계산방법
 - 대상비용 : 소모재료비, 소모공구·기구·비품비
 - 계산기준 : 일정기간 발생 실적자료를 근거로 제품특성에 부합되는 배부기준에 의함
 - 배부방법 : 재료비법, 노무비법, 시간법, 생산량법 등

- 간접재료비 배부기준 및 방법

표 27. 간접재료비 배부기준 및 방법

구 분	배 부 방 법	배 부 기 준
가격법	직접재료비법	제조에 소요되는 직접재료비
	직접노무비법	제조에 소요되는 직접노무비
	직접원가법	제조에 소요되는 직접원가
시간법	직접작업시간법	제조에 투입되는 노무인력의 직접작업시간
	기계작업시간법	제조에 투입되는 기계작업시간
수량법		제품의 수량, 길이, 중량 등
복합법		상기 여러 방법 중 2종 이상 병행하는 방법

(다) 작업설·부산물·연산품 등

- 작업설 : 생산공정에서 발생하는 설물 ex) 철판가공 : 고철
- 부산물 : 주산물 생산과정에서 필연적으로 발생하는 제2차적 생산물
- 연산품 : 하나의 생산과정에서 복수의 생산물이 동시에 생산되어 주종의 구별을 하기 어려운 생산물
ex) 원유정제업 : 휘발유, 등유, 경유, 중유 등
- 구입재료 및 부품의 설물 : 재료비에서 차감
- 관급품의 설물 : 총원가에서 차감

○ 수입품의 설물 : 수입가격에서 차감

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 재료비는 위 내용을 바탕으로, 제조 단계별 전문제조업체의 제출자료 중 내역서를 통한 소요량을 검토하여 수량을 산출하고 “주관기관인 한국생산기술연구원, 협동기관인 (주)대한맨텍, (주)대룡포장산업, 연세대학교 원주산학협력단”에서 확인한 제품별 단가확인을 통해 최저단가를 도출 후 단가적용률을 승하여 직접재료비를 산출하였다.

간접재료비는 계약목적물의 실체를 형성하지는 않으나 제조에 보조적으로 소비되는 물품의 가치로써 전문제조업체의 제출자료 중 공사원가명세서를 통한 간접재료비율과 건설공사 간접재료비율을 비교하여 최저율을 적용하였다.

(2) 노무비

노무비는 제품별로 직접 계산하는 직접노무비와 일정률을 곱하여 계산하는 간접노무비로 구분한다. 직접노무비는 제조현장에서 계약목적물을 완성하기 위하여 직접 작업에 종사하는 종업원들에게 제공되는 노동력의 대가로서 제조 공정별로 작업인원, 작업시간, 제조수량을 기준으로 계약목적물의 제조에 소요되는 노무량(공수)을 산정하고 노무비 단가에 법정 제수당, 상여금, 퇴직급여충당금을 포함한 임금을 곱하여 계산한다.

(가) 직접노무비

전문업체의 제출자료를 참조하여 생산현장 방문을 통한 적정 노무공수 적용하여 기본급 + 상여금 + 퇴직급여충당금 = 단위당 임의로 결정한다.

- 기본급 : 2016년 중소기업중앙회 조사공표 제조부문 시중노임 적용
- 상여금 : 연간 400%범위 내에서 최근 결산자료 분석을 통한 실질상

여금을 적용(기준자료 : 결산서, 임금대장 등)

- 퇴직급여충당금 : 1년 이상 근로자에 대해 연간 1/12범위 내에서 적용(기준자료 : 세무조정계산서 상의 "퇴직급여충당금 조정명세서)
(1년이상 근속자 노무비 ÷ 연간 총노무비) × 1/12

(나) 간접노무비

- 간접노무비 계산기준 = 직접노무비 산정액 × 간접노무비율
- 간접노무비 대상
 - 동력, 용수, 수선, 운반, 공구, 제작설계, 시험연구, 자재구매, 품질 관리, 공장사무, 공장경비, 환경, 안전관리 등 제조부문 보조작업
- 간접노무비율 적용기준
 - 「예정가격작성기준」 상의 상한비율 100% 범위 내에서 대상업체의 최근회계연도실적비율을 비교하여 적용
 - 작업현장 기계화 또는 자동화 등으로 인하여 불가피하게 간접노무비가 직접노무비의 100%를 초과하는 경우에는 초과 계상 가능함.
 - 회사기구표 및 업무분장표에 의해 부서별 업무내용을 파악하여 부서별 직·간접노무비 해당여부 결정
- 전문업체 임금대장을 통한 간접노무비율 산정
- 임금대장 미제출 업체의 경우 계약예규의 간접노무비율 참조

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 노무비는 위 내용을 바탕으로, “주관기관인 한국생산기술연구원, 협동기관인 (주)대한멘텍, (주)대룡포장산업, 연세대학교 원주산학협력단”에서 제공한 제조 단계별 전문제조업체의 제출자료 중 내역서를 통한 소요공수를 검토하여 공량을 산출하였으며, 2016년 중소기업중앙회 조사공표 제조부문 시중노임단가를 적용하여 산출하였다.

(3) 경비

경비는 제품의 제조를 위하여 소비된 제조원가중 재료비, 노무비를 제외한 원가를 말하며 기업의 유지를 위한 관리활동부문에서 발생하는 일반관리비와 구분된다.

경비는 당해 계약목적물 작업기간의 소요(소비)량을 측정하거나 기획재정부 계약예규 예정가격작성기준 제34조의 규정에 의한 원가계산 자료나 계약서, 영수증 등을 근거로 산정하여야 한다. 경비 비목은 22개 비목을 인정하고 그 이외의 것은 법령으로 규정하거나 의무 지워진 것만 추가로 인정한다.

경비를 비목별로 산정함에 있어서 직접적으로 소비된 경비만을 따로 구분해서 계산하기 곤란한 경우에 배부방법으로 계산한다. 경비의 배부방법인 가액법, 시간법 및 수량법 등의 여러 가지 방법 중에서 가액법과 시간법이 정부원가계산에서 가장 많이 사용된다. 가액법은 재료비법, 노무비법, 원가법으로 구분할 수 있으며, 시간법은 노무자 작업시간 배부방법, 기계작업시간 배부방법으로 구분된다.

- 경비 비목 : 전력비, 수도광열비, 운반비, 감가상각비, 수리수선비, 특허권사용료, 기술료, 연구개발비, 시험검사비, 지급임차료, 보험료, 복리후생비, 보관비, 외주가공비, 산업안전보건관리비, 소모품비, 여비교통비통신비, 세금과공과, 폐기물처리비, 도서인쇄비, 지급수수료, 기타법정경비

본 보고서에 산출된 “ 식품신선도 판정 인디케이터 제조 ”에 대한 경비는 원료제조, 잉크제조단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C204. 기타 화학제품]" 제조원가명세서, 인쇄단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C18. 인쇄 및 기록매체 복제업]" 제조원가 명세서를 적용하여 경비비목별 경비액을 산출하였다.

(가) 수도광열비

계약목적물을 제조하는데 직접 소요되는 당해 비용을 말하며, 측정경비에 해당된다. 측정경비란 계량기 등에 의하여 소비량을 측정하여 원가에 산입하는 것을 말하는데 당기 사용량을 파악하여 단가를 곱하여 계산한다. 이때 주의하여야 할 사항은 총당기 사용량 중에서 구매하고자하는 제품을 제조하는 부서와 비제조부서(다른 제품 등)의 비율을 반드시 구분 확인하여 해당 제품에만 가산하여야 한다.

(나) 운반비

재료비에 포함되지 않는 운반비로서 원재료 또는 완제품의 운송비, 하역비, 상하차비, 조작비 등을 말한다. 재료비에 포함되는 운반비는 재료 구입과 관련된 부대비용 즉, 거래운임, 하역비, 운송보험료, 상하차비, 조작비 등을 말하며 재료 구입후 발생하는 부대비용은 경비로 처리하는 것이다. 기업에서는 구매가를 결정할 때 구입가격과 부대비용을 합산하여 취득가액으로 계리하는 경우와 부대비용을 각각 당해 비용과목에 분류 계리하는 경우 등이 있다. 자사가 운반차로 운반하는 경우 연료비, 운송인의 여비, 차량감가상각비 등 제조원가의 당해 비용과목에 계리하며, 운송회사에 운반하는 경우 지불경비로서 제조원가의 운반비 과목에 계리한다.

(다) 지급임차료

계약목적물을 제조(시공)하는데 직접 사용하거나 제공되는 토지, 건물, 기술, 기계기구(공사의 경우에 있어 건설기계는 제외됨)등의 사용료로서 계약물품의 생산기간에 따라 계산한다. 토지, 건물, 기계, 기구 등을 빌려 쓰고 임차료로 주는 사용료를 말하며, 부동산의 토지와 건물 등은 간접경비로서 월별로 계산하고, 동산인 기계, 운반구 등은 직접경비로 계산하게 된다.

(라) 복리후생비

계약목적물의 제조작업 또는 시공에 종사하고 있는 노무비, 종업원등의 의료 위생약품대, 공상치료비, 지급피복비, 건강진단비, 급식비(중식 및 간식제공을 위한 비용을 의미함)등 작업조건유지에 직접 관련되는 복리후생비를 말한다. 법정복리비, 후생비 및 복리시설부담액을 들 수 있다. 그 중에서 법정복리비는 다음과 같다.

- 근로복지기준법상 사업주가 지급할 요양·휴양·장해에 따른 비용
- 산업재해보상보험법 등에서 정한 복리시설부담액, 후생비 및 퇴직금등을 말하며, 이때에 주의할 것은 종업원부담액은 제외하여야 하며 사업주부담금만을 계산하여야 한다는 것이다. 그 밖에도 후생비(의무, 위생, 보건, 수양 등에 요하는 비용이나 기업이 부담하는 레크레이션비를 의미하는 여행, 운동회, 지급비용 포함)등에 지급하는 비용 및 경조비도 포함된다. 복리시설부담액으로는 의원, 의료소, 체육시설, 기숙사, 식당 등의 복리후생시설에 관한 부담액을 예로 들 수 있다. 복리후생비에 해당되는 비목들은 법인세법상 손비로 규정되고 있기도 하다.

(마) 여비, 교통, 통신비

작업 또는 시공현장에서 직접 소요되는 여비 및 차량유지비와 전신전화 사용료, 우편료를 말한다. 작업 현장이라 함은 제조기업의 경우 공장을 지칭하며, 공사의 경우 공사 현장을 뜻하는 것으로 볼 수 있다.

(4) 일반관리비

기업의 유지를 위한 관리활동부문에서 발생하는 제비용으로서 제조원가에 속하지 아니하는 모든 영업비용중 판매비 등을 제외한 다음의 비용, 즉, 임원급료, 사무실직원의 급료, 제수당, 퇴직급여충당금, 복리후

생비, 여비·교통·통신비, 수도광열비, 세금과공과, 지급임차료, 감가상각비, 운반비, 차량비, 경상시험연구개발비, 보험료 등을 말한다.

기업회계에서 판매비와 관리비는 판매활동 또는 기업 전체의 유지와 관리에서 발생하는 비제조원가로서 대부분의 기업은 판매비와 관리비를 일괄 계상하고 있다. 그러나 정부 원가계산에서는 판매비 성격의 비용(대손상각, 광고선전비, 접대비 등)을 부인하고 일반관리비만 계상하고 있을 뿐만 아니라, 일반관리비를 직접 계상하지 않고 제조원가에 일반관리비율을 곱하여 계산하는 방법을 채택하고 있는 것이 특징이다. 「국가를 당사자로 하는 계약에 관한 법률 시행규칙」 제8조는 원가계산에 의한 예정가격 결정에 있어서 일반관리비의 계상기준을 규정하고 있다. 이에 의하면 제조원가에 일반관리비율을 초과하여 계상할 수 없다.

본 보고서에 산출된 “식품신선도 판정 인디케이터 제조”에 대한 일반관리비는 원료제조, 잉크제조 단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C204. 기타 화학제품]" 손익계산서를 통한 일반관리비 산출율, 인쇄단계에서는 2015년 한국은행 발간 "2014년 기업경영분석[C18. 인쇄 및 기록매체 복제업]" 손익계산서를 통한 일반관리비 산출율, 기획재정부 계약예규의 업종별 일반관리비율을 비교, 최저율을 적용하여 산출하였다.

3. 인디케이터 적용 포장재 시장 규모 예측

3.1 pH, CO₂ 인디케이터 적용 포장재 시장 규모

3.1.1 김치 포장재

“식품산업통계정보”에 의하면 국내 포장김치 시장 규모는 표 28과 같이 2015년 기준 약 1,370억 원 시장이며 연평균 성장률 15%의 고성장 시장이라고 할 수 있다.

표 28. 포장김치 시장규모 및 성장율

연도(년)	2014	2015	2016	2017
시장규모(억원)	1,325	1,370	1,700	2,000
성장률(%)	-	3.4	24.1	17.6

※ 출처 : 식품산업통계정보, 2017년 시장규모는 추정치임.

포장김치의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 29와 같이 필름 파우치가 60%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 30%, 플라스틱 용기가 10%를 차지한다.

2015년 포장김치 시장 규모 1,370억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 29에 나타내었다.

포장김치의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 29와 같이 필름 파우치가 4%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 6%, 플라스틱 용기가 8%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 김치 시장 규모에 적용하면 최종 김치 포장재 시장 규모는 약 69억 원 정도로 추정된다.

표 29. 김치 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	알루미늄 파우치	플라스틱 용기	계
김치 시장 점유율 (%)	60	30	10	100
김치 시장 규모 (억 원)	822	411	137	1,370
매출액 대비 포장비 (%)	4	6	8	-
포장재 시장 규모 (억 원)	32.9	24.7	11.0	68.6

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.1.2 두부 포장재

“식품산업통계정보”에 의하면 국내 소매 판매량을 바탕으로 한 두부 시장 규모는 표 30과 같이 2015년 기준 약 4,575억 원 시장이며 연평균 성장률 13%의 고성장 시장이라고 할 수 있다.

표 30. 두부 시장규모 및 성장률

연도(년)	2012	2013	2014	2015
시장규모(억원)	3,131	4,471	4,429	4,575
성장률(%)	-	42.7	-0.9	3.3

※ 출처 : 식품산업통계정보

두부의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 31과 같이 플라스틱 용기+리드가 88%, 필름 파우치가 9.5%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 2.5%를 차지한다.

2015년 두부 시장 규모 4,575억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 31에 나타내었다.

두부의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전

문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 31과 같이 플라스틱 용기+리드가 4%, 필름 파우치가 4%, 알루미늄이 포함된 필름 파우치가 6%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 두부 시장 규모에 적용하면 최종 두부 포장재 시장 규모는 약 185.3억 원 정도로 추정된다.

표 31. 두부 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	플라스틱 용기 +리드	필름 파우치	알루미늄 파우치	계
두부 시장 점유율 (%)	88	9.5	2.5	100
두부 시장 규모 (억 원)	4,026	434.6	114.4	4,575
매출액 대비 포장비 (%)	4 (리드 70%, 용기 30%)	4	6	-
포장재 시장 규모 (억 원)	161 (리드 113, 용기 48)	17.4	6.9	185.3

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.1.3 어묵 포장재

“식품산업통계정보”에 의하면 국내 어묵 시장 규모는 표 32와 같이 2015년 기준 약 4,541억 원 시장이며 성장률 없이 매년 비슷한 수준을 유지하는 정체된 시장이라고 할 수 있다.

표 32. 어묵 시장규모 및 성장률

연도(년)	2013	2014	2015
시장규모(억 원)	4,850	4,535	4,541
성장률(%)	-	-6.49	0.13

※ 출처 : 식품산업통계정보

어묵의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르

면 표 33과 같이 필름 파우치가 90%, 필름 진공포장이 10%를 차지한다.

2015년 어묵 시장 규모 4,541억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 33에 나타내었다.

어묵의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 33과 같이 필름 파우치가 4%, 필름 진공포장이 6%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 어묵 시장 규모에 적용하면 최종 어묵 포장재 시장 규모는 약 191억 원 정도로 추정된다.

표 33. 어묵 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	필름 진공포장	계
어묵 시장 점유율(%)	90	10	100
어묵 시장 규모(억 원)	4,087	454	4,541
매출액 대비 포장비(%)	4	6	-
포장재 시장 규모(억 원)	163.5	27.2	190.7

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.1.4 육류 포장재

식품의약품안전처의 통계 자료에 의하면 국내 포장육 가공 시장 규모는 표 34와 같이 2015년 기준 약 12조 원으로 추정된다. 이 중에서 대형마트나 슈퍼마켓을 통해 유통되는 포장육은 소고기 24.3%, 돼지고기 31.8%, 닭고기 16.4% 정도로 추정되며 이 중에서 포장된 형태로 유통되는 것은 각각 40%, 40%, 20% 정도로 전체 육류 포장 시장의 규모는 3조원 정도로 추정된다.

표 34. 포장육 시장규모

구분	돼지고기		소고기		닭고기	
	시장규모 (억 원)	유통비율 (%)	시장규모 (억 원)	유통비율 (%)	시장규모 (억 원)	유통비율 (%)
대형마트	9,135	7.6	20,314	16.9	17,069	14.2
수퍼마켓	20,073	16.7	17,910	14.9	2,644	2.2
계	29,209	24.3	38,224	31.8	19,713	16.4
포장비율(%)	40%		40%		20%	
포장육 시장규모 (억 원)	11,684		15,290		3,943	

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015)

육류의 포장재 종류별 시장 점유율은 식품의약품안전처의 “축산물 가공품 생산실적 통계 자료”에 의하면 표 35와 같이 플라스틱 용기+리드가 50%, 진공포장 필름이 45%, 가스치환 포장이 5%를 차지한다.

2015년 포장육 시장 규모 3조 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 35에 나타내었다. 육류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 35와 같이 플라스틱 용기+리드가 0.5%, 진공 포장필름이 0.5%, 가스치환 포장이 1%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 포장육 시장 규모에 적용하면 최종 육류 포장재 시장 규모는 약 157.5억 원 정도로 추정된다.

표 35. 육류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	플라스틱 용기 +리드	진공 포장필름	가스치환포장	계
육류 시장 점유율 (%)	50	45	5	100
육류 시장 규모 (억 원)	15,000	13,500	1,500	30,000
매출액 대비 포장비 (%)	0.5 (리드 50%, 용기 50%)	0.5	1	-
포장재 시장 규모 (억 원)	75 (리드 37.5, 용기 37.5)	67.5	15	157.5

※ 출처 : 식품의약품안전처, 축산물 가공품 생산실적 통계(2015), 포장 기술사 인터뷰

3.1.5 유제품 포장재

유제품 시장은 우유, 치즈, 버터, 기타 유가공품으로 구분되며, “식품산업통계정보”에 의하면 우유 시장 규모는 2조 원, 치즈 시장 규모는 5,000억 원 정도로 추정된다.

우유 포장재의 경우, 대부분 liquid packaging board를 사용한 종이 포장재 또는 PET/HDPE 소재의 플라스틱 병을 사용하여 연포장재에 인쇄형태로 구현되는 본 보고서의 인디케이터의 적용은 어려울 것으로 판단된다.

여기서는 유제품 중 인디케이터의 적용이 가능한 치즈류의 시장 규모를 분석하기로 한다. “식품산업통계정보”에 의하면 국내 치즈류 시장 규모는 표 36과 같이 2015년 기준 약 5,239억 원 시장이며 연평균 성장률 1% 정도의 정체된 시장이라 할 수 있다.

표 36. 치즈류 시장규모 및 성장률

연도(년)	2013	2014	2015
시장규모(억원)	5,126	5,221	5,239
성장률(%)	-	1.9	0.3

※ 출처 : 식품산업통계정보

치즈류의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 37과 같이 날포장과 필름 파우치가 50%, 필름 파우치가 20%, 진공필름 포장이 13%, 종이 포장이 7%, 기타 포장이 10%를 차지한다.

2015년 치즈류 시장 규모 5,239억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 37에 나타내었다.

치즈류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 37과 같이 날포장과 필름 파

우치가 4%, 필름 파우치가 4%, 진공필름 포장 8%, 종이 포장 8%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 두부 시장 규모에 적용하면 최종 두부 포장재 시장 규모는 약 185.3억 원 정도로 추정된다.

표 37. 치즈류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	날포장+ 필름 파우치	필름 파우치	진공필름 포장	종이 포장	계
치즈류 시장 점유율 (%)	50	20	13	7	90
치즈류 시장 규모 (억 원)	2,620	1,048	681	367	4,716
매출액 대비 포장비 (%)	4	4	8	8	-
포장재 시장 규모 (억 원)	105	42	54.5	29.4	230.9

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.2 습도 인디케이터 적용 포장재 시장 규모

3.2.1 제빵 포장재

앞에서 살펴본 바와 같이 제빵류 중에서 인디케이터 적용 가능성이 높은 양산 빵에 대한 시장 규모는 표 38과 같이 “식품산업통계정보”에 의하면 2015년 기준 8,100억 원 정도로 추정된다.

표 38. 양산 빵 시장규모 및 성장율

연도(년)	2013	2014	2015
시장규모(억 원)	8,500	8,000	8,100
성장률(%)	-	-5.88	1.25

※ 출처 : 식품산업통계정보

양산 빵의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 39와 같이 필름 파우치가 90%, 기타 포장재가 10%를 차지한다.

2015년 양산 빵 시장 규모 8,100억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 39에 나타내었다.

양산 빵의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 39와 같이 필름 파우치가 4%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 양산 빵 시장 규모에 적용하면 최종 양산 빵 포장재 시장 규모는 약 292억 원 정도로 추정된다.

표 39. 양산 빵 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	기타 포장	계
양산 빵 시장 점유율(%)	90	10	100
양산 빵 시장 규모(억 원)	7,290	810	8,100
매출액 대비 포장비(%)	4	4	-
포장재 시장 규모(억 원)	291.6	32.4	324

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.2.2 제과류 포장재

제과류 시장은 앞에서 살펴본 바와 같이 크게 스낵과자, 비스킷, 사탕, 껌 시장으로 구분할 수 있으며 “식품산업통계정보”에 의하면 표 40과 같이 2015년 기준 약 2.87조 원의 시장규모를 나타내고 있다.

표 40. 제과류 시장규모 및 성장률

연도(년)		2013	2014	2015
시장규모 (억 원)	스낵과자	12,270	12,290	13,500
	비스킷	9,530	9,410	8,670
	사탕	3,330	3,750	4,140
	껌	2,600	2,430	2,390
	계	27,730	27,880	28,700
성장률(%)		-	0.54	2.94

※ 출처 : 식품산업통계정보

스낵과자류의 시장규모는 2015년 기준 1.35조 원으로 추정되며, 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 41과 같이 VMPET/CPP 필름 파우치가 94%, OPP/CPP 필름 파우치가 5%, 기타 포장이 1%를 차지한다.

2015년 스낵과자류 시장 규모 1.35조 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 41에 나타내었다.

제과류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 41과 같이 필름 파우치가 4%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 제과류 시장 규모에 적용하면 최종 제과류 포장재 시장 규모는 약 540억 원 정도로 추정된다.

표 41. 스낵과자류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	필름 파우치	기타 포장	계
스낵 시장 점유율(%)	94	5	1	100
스낵 시장 규모(억 원)	12,690	675	135	13,500
매출액 대비 포장비(%)	4	4	4	-
포장재 시장 규모(억 원)	507.6	27	5.4	540

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.2.3 면류 포장재

면류 시장은 앞에서 살펴본 바와 같이 크게 유탕면(라면)과 일반면 시장으로 구분할 수 있으며 “식품산업통계정보”에 의하면 표 42와 같이 2015년 기준 유탕면은 약 1.6조 원, 일반면은 약 4,457억 원의 시장규모를 나타내고 있다.

인디케이터 적용이 가능한 일반면은 국수류, 냉면류, 파스타류, 기타 면류로 구분할 수 있으며 시장규모는 각각 3,025억 원, 866억 원, 205억 원, 361억 원 정도이다.

표 42. 면류 시장규모 및 성장율

연도(년)		2013	2014	2015
유탕면 시장규모(억 원)		18,551	19,410	16,427
일반면 시장규모 (억 원)	국수류	2943	3,145	3,025
	냉면류	840	885	866
	파스타류	190	210	205
	기타 면류	330	408	361
	계	4,303	4,648	4,457
일반면 성장률(%)		-	8.02	-4.11

※ 출처 : 식품산업통계정보

일반면류의 포장재 종류별 시장 점유율은 농림축산식품부의 보고서에 따르면 표 43과 같이 필름 파우치가 66%, 종이 포장이 18%, 기타 포장이 16%를 차지한다.

2015년 일반면류 시장 규모 4,457억 원을 포장 종류별 점유율로 산출하여 표 43에 나타내었다.

일반면류의 매출액에서 포장비가 차지하는 비율은 해당 분야 포장기술 전문가의 인터뷰를 통해 추정하였으며 표 43과 같이 필름 파우치가 4%, 종이 포장 4%, 기타 포장 4%를 차지하는 것으로 나타났다.

이 비율을 포장 종류별 제과류 시장 규모에 적용하면 최종 제과류 포장재 시장 규모는 약 179억 원 정도로 추정된다.

표 43. 일반면류 포장재 종류별 포장 시장 규모

구분	필름 파우치	종이 포장	기타 포장	계
일반면 시장 점유율(%)	66	18	16	100
일반면 시장 규모(억 원)	2,941.6	802.3	713.1	4,457
매출액 대비 포장비(%)	4	4	4	-
포장재 시장 규모(억 원)	118	32	29	179

※ 출처 : 가공식품 세분 시장 현황 보고서(2016), 포장 기술사 인터뷰

3.3 품목별 총괄 시장규모 예측

앞에서 살펴본 각 품목별 인디케이터 적용 대상 시장 중에서 실제 인디케이터를 적용 가능한 시장을 품목별로 정리하여 표 44에 나타내었다.

표 44. 품목별 인디케이터 적용 가능 시장규모

구분	적용 대상 품목 시장규모 (억 원)	인디케이터 적용가능 시장규모(억 원)			계
		pH, CO ₂ 인디케이터		수분 인디케이터	
		BTB/TBA	CR/TOA	PDA	
김치류	68.6	32.9			32.9
두부류	185.3		130.4		130.4
어묵류	190.7		163.5		163.5
육류	157.5		15.0		15
유제품류 (치즈류)	230.9		201.5		201.5
제빵류 (양산빵류)	324.0			291.6	291.6
제과류	540.0			27.0	27.0
면류 (일반면류)	179.0			118.0	118.0
계	1,876	32.9	510.4	436.6	979.9

대상 식품의 포장재 시장을 산출하여 적용 대상 품목의 시장규모를 산출하였으며 8개 품목의 적용 대상 품목 시장 규모는 약 1,876억 원으로 추정하였으며 그 중에서 인디케이터 부착이 가능한 투명한 필름 포장의 시장규모는 약 979.9억 원으로 산출되었다.

4. 결론

식품의 주요 품질의 지표 물질인 pH, CO₂, 수분을 검출하여 실시간으로 표시할 수 있는 인디케이터의 적용 가능성을 주요 식품인 김치, 두부, 어묵, 육류, 유제품, 제빵, 제과, 면류를 대상으로 조사하였다.

식품의 pH 및 CO₂ 농도를 측정할 수 있는 BTB/TBA, CR/TOA 인디케이터 및 식품의 수분을 측정할 수 있는 PDA 인디케이터의 적용 가능성을 각 식품군 별로 검토하였으며, 검토 대상이었던 1,876억 원의 시장 중 52%에 해당하는 980억 원의 시장에 인디케이터 적용 가능성을 알 수 있었다.

- BTB/TBA type 인디케이터의 경우 김치 포장재 중 약 33억 원의 시장에 적용이 가능함을 알 수 있었다.
- CR/TOA type 인디케이터의 경우 두부, 어묵, 육류, 유제품 중 약 510억 원 시장에 적용이 가능함을 알 수 있었다.
- PDA type 인디케이터의 경우 제빵, 제과, 면류 중 약 437억 원의 시장에 적용이 가능함을 알 수 있었다.

고가의 인디케이터용 잉크 및 레이저 가공 공정에 의한 원가 상승으로 표 45와 같이 인디케이터 적용 시 제조원가는 미 적용 시 대비 71~135% 가량 증가함을 알 수 있었다. 이 비율을 반영하면 실제 인디케이터 적용 가능 시장은 현재의 2배에 해당하는 2,000억 원 정도의 가능한 시장 규모임을 알 수 있었다.

하지만 아직까지는 인디케이터 부착에 따른 포장비 상승을 업체에서 부담할 정도로 소비자의 요구가 강력하지 않기 때문에 이를 해결하기 위한 잉크 원가 절감 및 레이저 가공 공정의 최적화에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

표 45. 인디케이터 부착 시 포장비 비교

구분	적용 인디케이터	포장비(원)		포장비 상승률 (%)
		인디케이터 적용	인디케이터 미적용	
김치류	BTB/TBA	148	71	108
두부류	CR/TOA	128	68	88
어묵류	CR/TOA	145	71	104
육류	CR/TOA	136	68	100
유제품류 (치즈류)	CR/TOA	145	85	71
제빵류 (양산빵류)	PDA	104	44	135
제과류	PDA	115	55	109
면류 (일반면류)	PDA	104	44	135

※ 포장비는 20cm x 30cm, 3만장 기준 가격

또한, 레이저 가공 과정을 통해 산소투과도가 상대적으로 높아져 (478~659cc/m²·day) VMOPP와 같은 산소투과도가 낮은(10cc/m²·day/m² day 이하) 배리어 필름이 적용되는 제품에는 적용이 어려우며, 이에 대한 개선 시 적용 시장은 넓어질 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 식품산업통계정보시스템(www.atfis.or.kr), 한국농수산물유통공사, 2017. 10.
2. 가공식품 세분 시장 현황 보고서, 농림축산식품부, 2016
3. 축산물 가공품 생산실적 통계, 식품의약품안전처, 2015
4. Smithers Pira (2015), "The Future of Global Packaging to 2018", <http://www.smitherspira.com/market-reports/packaging/global-world-packagingindustry-market-report.aspx> (12 September 2014).
5. AIPIA (Active and Intelligent Packaging Industry Association) (2016), News, <http://www.aipia.info/news.php>(6 October 2016)
6. MarketsandMarkets (2016), "Global Active, Smart and Intelligent Packaging Market By Products, Applications, Trends and Forecasts (2010-2015)", <http://www.marketsandmarkets.com/pressRelease/smart-packaging-market.asp>(February 2016)
7. 60th ICOMST(International Congress of Meat Science and Technology), "Active and Intelligent Packaging Systems for a Modern Society" (19 August 2014),

부록 7

과업지시서

"표시물질 인디케이터 기술 적용을 위한
포장재 경제성, 물성, 친환경성 분석" 연구용역

한국생산기술연구원

1. 용역 명칭

표시물질 인디케이터 기술 적용을 위한 포장재 경제성, 물성, 친환경성 분석

2. 용역 목표

- ~~포장된 내용물의 유통기간을 연장하기 위해 내용물 변질 요인을 직접 흡착할 수 있는 흡착 물질을 패키징 내에 직접 혼입하여 기능을 부여한 Active Packaging에 대한 기술 현황과 시장 동향 분석~~
- ~~포장된 내용물의 변질 여부를 패키징에 부착된 지시기기를 이용하여 소비자가 직접 눈으로 확인할 수 있도록 하는 Intelligent Packaging에 대한 기술 현황과 시장 동향 분석~~

3. 용역의 세부 내용

- 표시물질 인디케이터 적용을 위한 포장재 경제성 분석
 - 단일 플라스틱 포장재 재질별 원가 조사
 - 대표적인 복합 플라스틱 포장재 원가 산출
- 표시물질 인디케이터 적용을 위한 포장재 물성 분석
 - 단일 플라스틱 포장재 재질별 수증기 및 산소 차단성 조사
 - 대표적인 복합 플라스틱 포장재 수증기 및 산소 차단성 산출
- 표시물질 인디케이터 적용을 위한 포장재 친환경성 분석
 - 단일 플라스틱 포장재 재질별 CO₂ 배출량 조사
 - 대표적인 복합 플라스틱 포장재 CO₂ 배출량 산출

4. 용역 추진 방법

- ~~Active Packaging과 Intelligent Packaging의 현황과 전망을 분석하기 위해 다음 그림 1과 같이 Active Packaging과 Intelligent Packaging의 기술 현황을 분석하여 현재 기술 수준이 어느 정도까지 발전되었는지 분석함.~~
- ~~국내·외 패키징 시장 규모 분석을 통해 전체 패키징 시장에서 Active Packaging과 Intelligent Packaging의 시장 규모를 예측하고 Active & Intelligent Packaging과 관련된 국제 표준 동향을 분석하여 향후 주요 기술을 예측함.~~
- ~~Active & Intelligent Packaging의 기술 현황 분석, 시장 및 표준 동향 분석 자료를 바탕으로 향후 Active & Intelligent Packaging의 기술 발전 방향과 시장 규모를 분석함.~~

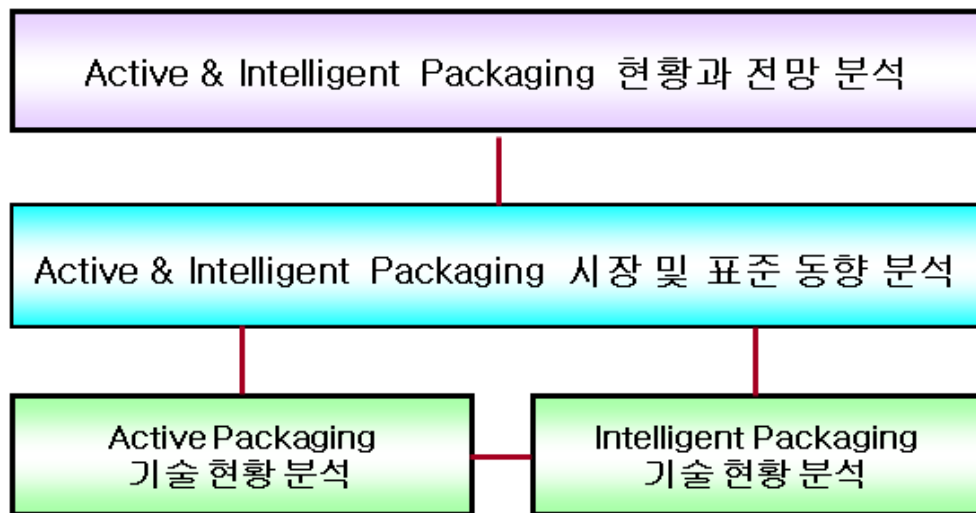


그림 1. 과업 수행 방법

5. 용역의 기간

- 기간 : 2016년 4월 ~ 2016년 7월(4개월)

6. 참여연구원 이력 및 경력사항

(1) 인적사항

성명	국문	이유석	직위	대표
	영문			
주소	주택		전화번호	
	직장		전화번호	
	E-Mail		휴대전화	
주민등록번호				

(2) 학력

연도(부터~까지)	학교	전공	학위
1989-1991	연세대학교	식품생물공학	석사
1985-1989	연세대학교	식품공학	학사
최종학위논문 제목	Pichia Stipitis에 의한 혼합당 발효의 동력학적 연구		

(3) 경력

연도(부터~까지)	기관	직위(직명)	비고
2006 - 현재	케이피	대표	
2000 - 2005	한국포장시스템연구소	이사	
1991 - 1999	산업디자인포장개발원	과장	

(4) 주요연구업적(최근 3년간)

연도	용역명	발주기관
2015	합성수지 재질 포장재 연차별 줄이기 개선방안 용역	환경부
2014	유니소재화 포장재 표준 설계 지표 개발 용역	국제환경규제 기업지원센터
2013	산업용지 신규 아이템 개발 용역	한솔제지(주)
2012	재활용이 용이한 포장재 재질 구조 개선 용역	한국플라스틱 자원순환협회

7. 월별 주요 일정

번호	추진내용	추진일정(월)			비중 (%)
		1	2	3	
1	Active Packaging 기술 현황 분석				35
2	Intelligent Packaging 기술 현황 분석				35
3	Active & Intelligent Packaging 시장 및 표준 동향 분석				20
4	Active & Intelligent Packaging 현황과 전망 분석				10

8. 최종 결과물

- Active & Intelligent Packaging 기술 동향 자료 및 분석 보고서

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.