



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08L 9/06 (2006.01)

A43B 1/10 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월15일

(11) 등록번호

10-0668039

(24) 등록일자

2007년01월05일

(21) 출원번호

10-2005-0013239

(65) 공개번호

10-2006-0092457

(22) 출원일자

2005년02월17일

(43) 공개일자

2006년08월23일

심사청구일자

2005년02월17일

(73) 특허권자

동서대학교산학협력단

부산광역시 사상구 주례2동 산69-1 동서대학교

(72) 발명자

김규현

부산 부산진구 양정동 현대아파트 206-1702

김동우

부산 부산진구 범천4동 1589-179 번지 1/3

배종우

부산광역시 사하구 괴정4동 764-59 대양그린힐 아파트 1101호

김정수

부산광역시 남구 대연3동 대연삼익아파트 102동 906호

(74) 대리인

백남훈

이학수

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010076929 A *

KR1019990012202 A

JP09206102 A

KR1020020030859 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김종섭

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 내마모성 및 내파편 특성이 향상된 신발 깔창용 열가소성 고무 조성물

(57) 요약

본 발명은 내마모성 및 내파편 특성이 향상된 신발 깔창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스티렌계 열가소성 고무와, 고스티렌 수지 마스터배치(High styrene Resin Masterbatch), 고충격 폴리스티렌(High Impact Polystyrene) 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 수지를 블렌드함으로써, 사출성형이 가능하면서도 내마모성이 향상되어 기존의 신발 깔창용 열가소성 고무의 가장 큰 약점인 마모시의 파편(debris) 발생을 줄이고, 기존의 신발 깔창용 스티렌계 열가소성 고무와 비슷한 원가로 제조가 가능한 신발 깔창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다.

대표도

도 5

특허청구의 범위

청구항 1.

스티렌 함량이 25 ~ 45 중량%인 스티렌-부타디엔계 열가소성 고무 70 ~ 90 중량부와,

고스티렌 수지 마스터배치(High styrene Resin Masterbatch), 고충격 폴리스티렌(High Impact Polystyrene) 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 1 종 또는 그 이상의 폴리스티렌 수지 10 ~ 30 중량부

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내파편(debris) 특성이 향상된 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물.

청구항 2.

청구항 1 의 고무 조성물로 제조된 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내파편(debris) 특성이 향상된 신발 겔창.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 사출이 가능한 내마모성이 향상된 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스티렌계 열가소성 고무와, 고스티렌 수지 마스터배치(High styrene Resin Masterbatch), 고충격 폴리스티렌(High Impact Polystyrene) 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 수지를 블렌드함으로써, 사출성형이 가능하면서도 내마모성이 향상되어 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무의 가장 큰 약점인 마모시 파편의 발생을 줄인 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 열가소성 고무는 열경화성 고무와 비교 시 사출성형이 가능하고 따로 가교공정을 추가할 필요가 없는 특성을 가지고 있어서 대량 생산 및 생산성의 고효율화를 가능하게 한다. 또한 재가공이 가능하여 스크랩 발생을 억제시키는 등 환경 친화적 소재의 특성 등 많은 장점을 가지고 있다.

그러나, 기존의 신발 겔창용으로 사용되고 있는 열가소성고무인 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBS)는 신발 겔창용으로 널리 사용되는 열경화성 고무에 비해서 내마모성이 현저히 떨어져서 아동화나 부인화 등과 같이 고도의 물성이 요구되지 않는 저가형 제품에만 일부 사용되고 있는 실정이다.

한편, 기계적 강도 및 내마모성이 우수한 장점을 가지고 있는 우레탄계 열가소성 탄성체(TPU)는 고가이며 내후성, 그립 특성이 열경화성 고무에 비해 떨어지는 단점이 있어서 신발 겔창으로 사용하기는 어렵다.

따라서, 이러한 단점을 보완하기 위하여 블렌드 등 많은 연구가 진행되었으나 사출성형이 가능하면서도 신발 겔창용으로 사용될 만큼 내마모성이 향상되어, 기존의 신발 겔창용 열경화성 고무를 대체할 만한 열가소성 고무는 아직 나오지 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 사출성형이 가능하면서도 내마모성이 향상되어 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무의 가장 큰 약점인 마모시 파편의 발생을 줄인 열가소성고무 조성물을 제공함에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 가격적인 측면에 있어서도 기존의 신발 겔창용 스티렌계 열가소성고무와 비슷한 원가의 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물을 제공함에 있다.

이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 기대에 부응하기 위하여 연구 노력한 결과, 스티렌계 열가소성 고무와, 고스티렌 수지 마스터배치(High styrene Resin Master-batch), 고충격 폴리스티렌(High Impact Polystyrene) 또는 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 수지를 멜트 컴파운딩법으로 블렌드하여 얻어진 열가소성 고무 조성물이 사출성형이 가능하면서도 내마모성이 향상되어 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무의 가장 큰 약점인 마모시의 파편(debris) 발생을 줄이는 것을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성

본 발명은 스티렌 함량이 25 ~ 45 중량%인 스티렌-부타디엔계 열가소성 고무 70 ~ 90 중량부와, 고스티렌 수지 마스터배치(High styrene Resin Masterbatch), 고충격 폴리스티렌(High Impact Polystyrene) 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 1 종 또는 그 이상의 폴리스티렌 수지 10 ~ 30 중량부를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내파편(debris) 특성이 향상된 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물을 특징으로 한다.

또한 본 발명은 상기 열가소성 고무 조성물로 제조된 신발 겔창을 포함한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 사출성형이 가능하면서도 내마모성이 향상되어 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무의 가장 큰 약점인 마모시의 파편(debris) 발생을 줄이고, 기존의 신발 겔창용 스티렌계 열가소성 고무와 비슷한 원가로 제조 가능하도록 설계된 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다.

지금까지 기존의 신발 겔창용으로 사용되고 있는 열가소성 고무인 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBS)의 내마모성을 향상시키기 위한 방법으로는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체보다 내마모성이 우수한 고분자 수지를 블렌드하는 방법으로 연구 개발되었다.

그러나, 상기와 같이 내마모성이 우수한 고분자를 블렌드하는 경우에도 사출성형이 가능하면서 동시에 신발 겔창용으로 사용될 만큼 내마모성이 향상되어, 기존의 신발 겔창용 열경화성 고무를 대체할 만한 물성을 가지는 열가소성 고무는 개발되지 못했다.

고무의 마모에 가장 큰 영향을 미치는 것이 고무의 마모시 생성되는 융기(ridge)이며, 상기 융기는 고무가 마찰된 경우 마찰된 방향으로 휘어지게 되고, 이때 마찰 방향으로 인장이 생겨서 결과적으로 융기의 선단부분이 파괴되는데, 이때 상기 파괴된 부분이 고무가 마모될때 생성된 파편(debris)이라 불리는 작은 고무 입자이다.

본 발명의 발명자들은 상기 파편이 고무가 마모된 부분의 대부분을 차지한다는 점에 주목하였고, 이러한 선단부의 파괴 강도를 증가시켜 주면 내마모성을 향상시킬 수 있을 것이라 착안하였다.

즉, 스티렌계 열가소성 고무보다 파괴강도가 강한 고분자를 블렌드하여 파괴강도를 향상시킴으로써 파편의 형성을 감소시키고, 결국 파편 형성의 감소에 따라 고무 조성물의 내마모성을 향상시킬 수 있는데 본 발명의 기술구성상의 특징이 있다.

따라서 본 발명자는 내마모성이 우수한 고분자를 배합하여 내마모성을 향상시킨 기존의 방법과는 다르게, 비록 내마모성은 기존의 스티렌계 열가소성 고무보다 좋지 않지만 혼화성이 스티렌계 열가소성 고무와 좋고 스티렌계 열가소성 고무보다 파괴강도가 우수한 스티렌계 수지를 배합한 기술상의 특징이 있는 발명을 제안한다.

따라서, 본 발명은 스티렌계 열가소성 고무와, 고스티렌 수지 마스터배치, 고충격 폴리스티렌 및 폴리스티렌 중에서 선택된 수지를 블렌드함으로써, 사출성형이 가능하면서도 내마모성이 향상되어 신발의 겔창용으로 사용될 만큼 물성이 강화되고, 기존의 신발 겔창용 스티렌계 열가소성 고무와 비슷한 원가로 제조가 가능한 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물을 제공한다.

이하 본 발명의 신발 걸창용 고무 조성물을 구성하는 각 성분별로 구체적으로 설명한다.

먼저, 본 발명의 신발 걸창용 고무 조성물의 기재는 스티렌계 열가소성 고무를 70 ~ 90 중량부 포함한다. 이러한 스티렌계 열가소성 고무 중 가장 적합한 것은 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBS)로서, 특히 스티렌 함량이 25 ~ 45 중량%인 것을 사용하는 것이 좋다. 이때 상기 스티렌계 열가소성 고무의 사용량이 70 중량부 미만이면 탄성이 저하되는 문제점이 있으며, 사용량이 90 중량부를 초과하면 블렌드 특성이 저하된다.

본 발명의 신발 걸창용 고무 조성물의 기재로는 상기 스티렌계 열가소성 고무 외에, 고스티렌 수지 마스터배치, 고충격 폴리스티렌 및 폴리스티렌 중에서 선택된 1 종 또는 그 이상의 혼합물을 10 ~ 30 중량부 사용하며, 이때, 사용량이 10 중량부 미만일 때는 블렌드 효과가 없으며, 30 중량부를 초과할 때는 경도가 높아지면서 탄성이 떨어지는 문제점이 있다.

상기 고스티렌 수지 마스터배치는 스티렌 함량이 20 ~ 30 중량%인 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스와 고스티렌수지(High styrene resin) 라텍스를 혼합한 마스터배치로서 총 스티렌 함량이 60 ~ 70 중량%인 고스티렌 수지 마스터배치를 사용하는 것이 좋다. 이러한 고스티렌 수지 마스터배치는 고무배합시 고온에서 가소제로서의 역할도 수행하여 가공성을 향상시키며, 또한 인열저항과, 내굴곡성을 향상시키는 특성을 가진다.

상기 고충격 폴리스티렌은 폴리스티렌의 커다란 결점의 하나인 취약성을 개선시키는 역할을 수행하는 스티렌 모노머와 부타디엔을 공중합시킨 기능성 수지로서 부타디엔의 함량이 6 ~ 12 중량% 인 것을 사용하는 것이 좋다.

상기 폴리스티렌은 무색투명하여 착색이 자유롭고 용해시에 열안정성 및 유동성이 양호하기 때문에 성형가공성이 뛰어나다. 특히 사출성형에 적합하고 성형품의 치수안정성도 좋다.

본 발명은 상기한 기재 100 중량부에 대하여 고무용 충전제를 1 ~ 5 중량부 사용할 수 있으며, 상기 충전제로는 통상의 고무용 충전제로 사용할 수 있는 것들을 당업자의 선택에 따라 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 실리카를 사용하는 것이 좋다. 또한, 마찰을 줄이기 위하여 실리콘 오일 등의 가공 오일을 상기 기재 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 5 중량부 사용할 수 있으며, 이 외에 당업계에서 통상적으로 사용하는 산화방지제, 혼련시의 점착을 방지하는 스테아린산 아연 등의 활제 등 다양한 첨가제를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

상기와 같이 스티렌계 열가소성 고무에 고스티렌 수지 마스터배치, 고충격 폴리스티렌 및 폴리스티렌 중에서 선택한 것으로 펠트 컴파운딩 법으로 블렌드한 것을 기재로 하고, 여기에 통상의 고무용 충전제로 실리카, 산화방지제 및 기타 첨가제를 밀폐형 혼합기에 투입하여 균일하게 분산시켜 얻은 혼합물을 오픈 롤 밀을 이용하여 더욱 미세하게 분산시키고, 이렇게 얻어진 물질은 압출기를 이용하여 펠렛 형태로 제조한 후 사출가공하여 사용한다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 ~ 4 및 비교예

다음 표 1에 나타난 조성물을 밀폐형 혼합기에 투입하여 균일하게 분산 되도록 5 ~ 10분간 펠트 컴파운딩 법으로 혼련하였다. 이 때 혼합기 내부의 온도를 150 ℃ 전후로 유지하여 혼합기 내부에서의 전단력에 의한 분자쇄 절단과 열에 의한 노화를 최소화할 수 있다.

상기한 혼련공정 후, 오픈 롤밀을 100 ~ 130 ℃ 범위의 온도에서 혼합물을 미세하게 2차 분산시켜 열가소성 고무 조성물을 제조하고, 밀폐관 2 ~ 3 mm 두께의 평판금형 안에 적당량을 투입한 후, 프레스기를 이용하여 140 ~ 160 ℃, 150 kg/cm²의 고온/고압하에서 3 ~ 5 분간 프레스한 다음, 이를 냉각 프레스기를 이용하여 20 ℃ 전후의 온도에서 100 kg/cm²의 저온/고압하에서 2 ~ 4분간 프레스하여 시편을 제조하였다.

시험예

상기 실시예 1 ~ 4 및 비교예에 의하여 제조된 시편을 다음과 같은 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

1. 경도 : ASTM D2240의 방법을 사용하여 측정하였다.

2. 비중 : 스킨-온(Skin-on) 상태에서 우에시마(Ueshima)사의 자동비중 측정장치(model MS-2150)를 사용하여 측정하였다.

3. 인열강도 : KS M6518의 방법을 사용하여 측정하였다.

4. 내마모성(NBS) : 시험시편의 내마모 특성을 측정하기 위해 NBS마모 테스트(KS M6625)를 사용하였으며 다음 수학적 1로 계산하였다.

수학적 1

$$AI = \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

상기 수학적 1에서, AI 는 내마모율(%)이고, R₁는 시험하고자 하는 시편이 2.54 mm 마모되는 데 필요한 회전수이며, R₂는 마모용 기준물 시편(RMA)이 2.54 mm 마모되는 데 평균회전수이다.

5. 내마모성(DIN) : 시험시편의 내마모 특성을 측정하기 위해 DIN마모 테스트(DIN 53516)를 사용하였으며 다음 수학적 2로 계산하였다.

수학적 2

$$A = \frac{200 \times (m_1 - m_2) \times 1000}{d \times g}$$

상기 수학적 2에서, 상기 m₁은 시험 전의 시편의 무게(g)이고, m₂는 마모 시험 후의 시편의 무게(g)이며, d는 시편의 밀도이고, g는 DIN 표준 고무의 무게 손실을 나타낸 마모 등급이다.

6. 용융지수(Melt Index) : ASTM D 1238에 준하여 측정하였다.

7. 파편(Debris) 실험: 스티렌계 열가소성 고무의 큰 단점인 마모시에 생성되는 파편의 변화를 관찰하기 위하여 제작된 시편의 면을 각각 달리하여 유리판에 일정거리(10 cm)를, 마찰을 5회 반복 한 후 유리판 표면을 광학 현미경(optical microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 상기 광학 현미경 관찰 결과는 첨부도면 도 1 ~ 도 5에 나타내었다.

【표 1】

구 분		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1
기재 (중량부)	스티렌계 열가소성 고무 ¹⁾	80	80	80	80	100
	고스티렌수지 마스터배치 ²⁾	20	-	-	-	-
	고충격폴리스티렌 ³⁾	-	20	-	-	-
	폴리스티렌 ⁴⁾	-	-	20	20	-
첨가제 (중량부)	가공 오일 ⁵⁾	-	-	-	1	-
	충전제 ⁶⁾	-	-	-	5	-
	스테아린산 아연	-	-	-	1.2	-
	산화방지제 ⁷⁾	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
물성	경도(Shore A type)	69	73	74	83	74
	비중	0.96	0.96	0.96	0.98	0.94
	내마모성(NBS, %)	293	419	418	430	240
	인열강도(kgf/cm)	64	78	73	78	58
	내마모성(DIN, mm ³ loss)	67	64	67	62	89
	용융지수200??/5kg(g/10min)	4.33	3.24	4.44	4.35	4.68

1) KTR601(스티렌-부타디엔 블록 공중합체), 금호석유화학 제품

- 2) KHS68, 금호석유화학 제품
- 3) HI-425, 금호석유화학 제품
- 4) GP-125, 금호석유화학 제품
- 5) KF-96(실리콘 오일), 신에이츠사 제품
- 6) Z-155(실리카), RhodiaKofran Co.,사 제품
- 7) SONGNOX 1010, 송원산업 제품

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 기존의 신발겔창용 열가소성 고무로 사용되는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체만을 기재로 사용한 비교예 1보다 본 발명의 실시예 1 ~ 4에서 얻어진 시편이 우수한 내마모성과 인열성을 가지는 것을 확인할 수 있었고 용융지수도 스티렌-부타디엔 블록 공중합체만을 기재로 사용한 비교예 1과 유사한 것을 알 수 있다.

즉, 상기 DIN 마모도의 경우는 마모도 값이 작을수록 내마모성이 우수함을 나타내고, NBS 마모도의 경우는 값이 클수록 내마모성이 우수한 것을 나타낸다.

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 ~ 4에 의하여 제조된 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물을 사용한 시편은 DIN 마모테스트 결과 마모도가 62 ~ 67 으로 나타나서, 비교예의 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무인 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBS)로 제조된 시편의 마모도 89에 비교하여 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 NBS마모 테스트의 결과도 본 발명의 실시예 1 ~ 4에 의한 제조된 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물로 제조된 시편은 마모도가 293 ~ 419 으로 나타나서, 비교예로 나타난 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무인 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBS)로 제조된 시편의 마모도 240에 비교하여 향상되었음을 확인할 수 있었다.

한편, 기존의 신발겔창용 열가소성 고무의 마모시 가장 큰 단점의 하나인 파편 발생이 첨부도면 도 1 ~ 5 에서 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예 1 ~ 4에서 얻어진 시편의 파편 발생이 기존의 신발겔창용 열가소성 고무로 사용되는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체만을 기재로 사용한 비교예 1보다 훨씬 감소된 것을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 사출성형이 가능하면서도 기존의 신발 겔창용 열가소성 고무의 가장 큰 약점인 마모시의 파편(debris) 발생을 줄일 수 있어 신발 겔창용으로 사용될 만큼 내마모성이 향상된 열가소성 고무 조성물을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 비교예 1에서 제조된 시편의 파편(debris) 실험 결과를 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 시편의 파편(debris) 실험 결과를 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 3은 실시예 2에서 제조된 시편의 파편(debris) 실험 결과를 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 4는 실시예 3에서 제조된 시편의 파편(debris) 실험 결과를 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 5는 실시예 4에서 제조된 시편의 파편(debris) 실험 결과를 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

