



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월17일
(11) 등록번호 10-1223219
(24) 등록일자 2013년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/04 (2006.01) C08J 9/04 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0005813
(22) 출원일자 2011년01월20일
심사청구일자 2011년01월20일
(65) 공개번호 10-2012-0084447
(43) 공개일자 2012년07월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050087967 A
KR1020010081626 A
JP4050520 B2
KR1020100072965 A

(73) 특허권자
주식회사 컴테크케미칼
경상남도 김해시 분성로727번길 8-48 (지내동)
한국신발피혁연구소
부산광역시 부산진구 당감서로 152 (당감동)
(72) 발명자
최경만
부산광역시 부산진구 전포대로275번길 20, 롯데캐슬스카이 103동 1401호 (전포동)
백인규
부산광역시 해운대구 대천로 225, 해운대 두산2차 아파트 201동 1302호 (좌동)
(74) 대리인
특허법인 신태양

전체 청구항 수 : 총 2 항

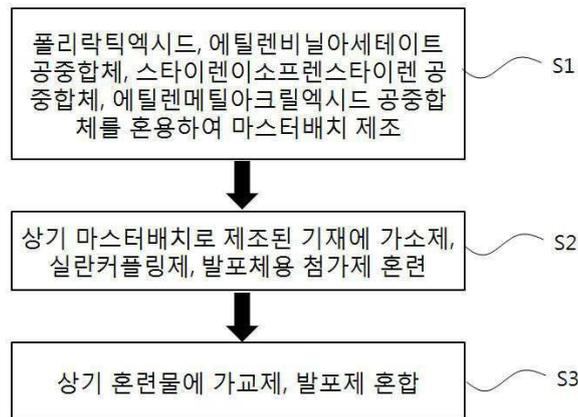
심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 생분해성 수지인 폴리락틱엑시드 및 공중합체 혼합물로 이루어진 혼합 기재에 다량의 폴리락틱엑시드를 혼합한 것을 특징으로 하는 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 혼합기재 내에 다량의 생분해성 수지인 폴리락틱엑시드를 혼합함으로써, 생분해도가 높고, 또한 에틸렌비닐아세테이트 공중합체, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 및 에틸렌메틸아크릴엑시드 공중합체의 혼합물을 사용함으로써, 내구성과 경도가 우수하여 신발 중창용 소재에 적합한 것이 장점이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김영민

부산광역시 동래구 온천천로339번길 28, 한일유엔
아이아파트 106동 1401호 (낙민동)

박재형

부산광역시 부산진구 업광로238번길 5, 삼성그린코
아 101동 1308호 (가야동)

이지은

부산광역시 연제구 아시아드대로22번길 36, 101동
303호(거제동, 거제푸르지오)

한동훈

부산광역시 부산진구 당감동 797 백양뜨란채아파
트 202동 802

임대취

서울특별시 강남구 압구정로 151, 현대아파트
117-901 (압구정동)

최인철

부산 북구 금곡동 56-1한솔아파트 105-906

손관식

경남 김해시 삼계동 1428-4 번지 현대I-Park 아파
트 111동 501호

특허청구의 범위

청구항 1

폴리락틱엑시드 혼합 기재로 이루어진 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물에 있어서,

상기 혼합기재는 폴리락틱엑시드 및 공중합체의 혼합물로 이루어지고,

상기 혼합기재 100 중량부에 대하여, 가소제 1~10 중량부, 실란커플링제 1~10 중량부, 가교제 0.1~1.5 중량부, 발포제 2~5 중량부, 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 포함하여 이루어지되,

상기 폴리락틱엑시드는 혼합기재 100 중량부에 대하여, 20~60 중량부가 사용되며,

상기 공중합체 혼합물은 혼합기재 100 중량부에 대하여, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10~60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5~30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5~25 중량부가 혼합되어 사용되고,

상기 가소제는, 하이드록시카복시엑시드에스터(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제로써, 트리부틸아세틸시트레이트 (tributyl o-acetylcitrate), 트리에틸아세틸시트레이트 (triethyl o-acetylcitrate), 트리부틸시트레이트 (tributyl citrate) 중에서 단독 혹은 병용하여 사용되며,

상기 실란커플링제는, 비닐계 실란(비닐트리클로로 실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시 실란), 에폭시계 실란(γ -글리시독시프로필메틸디에폭시 실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시 실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시 실란), 아미노계실란(γ -아미노프로필트리메톡시 실란, γ -아미노프로필트리에톡시 실란), 메타크리록시계 실란(γ -메타아크릴옥시프로필트리에톡시 실란, γ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시 실란), 클로로프로필 실란(γ -클로로프로필트리에톡시 실란), 메르카프토 실란(γ -메르카프토프로필트리메톡시 실란)으로 이루어진 군에서 단독 혹은 병용하여 사용하고,

상기 가교제는, 유기과산화물계 가교제 또는 에폭시계 가교제를 단독 혹은 병용하여 사용하는데, 상기 유기과산화물계 가교제로는 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥센, 디터트부틸퍼옥사이드, 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-헥센, 디벤조일퍼옥사이드, 비스(터트부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 부틸 4,4-비스(터트부틸퍼옥시)발러레이트, 1,1-비스(터트부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸클로로헥산, 터트부틸퍼옥시벤조에이트, 라우릴퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 에폭시계 가교제로는, 솔비톨-폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤-폴리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨-폴리글리시딜에테르, 디글리세롤-폴리글리시딜에테르, 글리세롤-폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판-폴리글리시딜에테르, 레솔시놀-디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜-디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올-디글리시딜에테르, 히드로게네이티드비스페놀A-디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜-디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜-디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜-디글리시딜에테르 및 폴리프로필렌글리콜-디글리시딜에테르 중에서 단독 혹은 병용하여 사용하며,

상기 발포제는, 아조디카본아미드계 발포제 또는 디니트로소펜타메틸렌테트라아민계 발포제를 단독 혹은 병용하여 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

폴리락틱엑시드 혼합 기재로 이루어진 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조방법에 있어서,

폴리락틱엑시드 20~60 중량부 및 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10~60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5~30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5~25 중량부를 혼용하고, 이를 이축압출기를 통해서 180~200℃ 온도 조건하에서 마스터배치를 제조(S1)한 후,

상기의 마스터배치로 제조된 기재 100 중량부에 대하여, 가소제 1~10 중량부, 실란커플링제 1~10 중량부, 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 첨가하여 니이더(kneader) 믹서에서 100~120℃에서 10~15분간 혼련(S2)하고,

80~100℃의 오픈롤에서 상기 혼련물과 가교제 0.1~1.5 중량부, 발포제 2~5 중량부를 혼합(S3)하되,

상기 가소제는, 하이드록시카본엑시드에스터(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제로써, 트리부틸아세틸시트레이트 (tributyl o-acetylcitrate), 트리에틸아세틸시트레이트 (triethyl o-acetylcitrate), 트리부틸시트레이트 (tributyl citrate) 중에서 단독 혹은 병용하여 사용되며,

상기 실란커플링제는, 비닐계 실란(비닐트리클로로 실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시 실란), 에폭시계 실란(γ -글리시독시프로필메틸디에폭시 실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시 실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시 실란), 아미노계실란(γ -아미노프로필트리메톡시 실란, γ -아미노프로필트리에톡시 실란), 메타크리록시계 실란(γ -메타아크릴옥시프로필트리에톡시 실란, γ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시 실란), 클로로프로필 실란(γ -클로로프로필트리에톡시 실란), 메르카프토 실란(γ -메르카프토프로필트리메톡시 실란)으로 이루어진 군에서 단독 혹은 병용하여 사용하고,

상기 가교제는, 유기과산화물계 가교제 또는 에폭시계 가교제를 단독 혹은 병용하여 사용하는데, 상기 유기과산화물계 가교제로는 2,5-비스(tert부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥센, 디tert부틸퍼옥사이드, 2,5-비스(tert부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-헥센, 디벤조일퍼옥사이드, 비스(tert부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 부틸 4,4-비스(tert부틸퍼옥시)발러레이트, 1,1-비스(tert부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸클로로헥산, tert부틸퍼옥시벤조에이트, 라우릴퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 에폭시계 가교제로는, 솔비톨-폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤-폴리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨-폴리글리시딜에테르, 디글리세롤-폴리글리시딜에테르, 글리세롤-폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판-폴리글리시딜에테르, 레솔시놀-디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜-디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올-디글리시딜에테르, 히드로게네이티드비스페놀A-디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜-디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜-디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜-디글리시딜에테르 및 폴리프로필렌글리콜-디글리시딜에테르 중에서 단독 혹은 병용하여 사용하며,

상기 발포제는, 아조디카본아미드계 발포제 또는 디니트로소펜타메틸렌테트라아민계 발포제를 단독 혹은 병용하여 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 생분해성 수지인 폴리락틱엑시드 및 공중합체 혼합물로 이루어진 혼합 기재에 다량의 폴리락틱엑시드를 혼합함으로써, 생분해도가 높고, 내구성과 경도가 우수한 것을 특징으로 하는 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 자연에서 제대로 분해되지 않는 합성수지 제품 사용의 남용으로 인해 지구 환경에 대한 위기 의식이 높아

지면서, 사용 후에 토양 중에 매설하면 가수분해되거나 또는 미생물에 의해 분해되는 생분해성 수지가 주목을 모으고 있다. 현재까지 다양한 종류의 생분해성 수지가 개발되고, 이를 이용한 섬유, 필름 및 그 밖의 산업용 재료의 개발로 확대되고 있다.

[0003] 일반적인 석유화학제품으로 제조된 플라스틱 발포체, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리올레핀계 수지나 폴리우레탄계 수지를 이용한 발포체가 경량성, 단열성, 성형성, 완충성 등이 우수하기 때문에 널리 이용되어 왔다. 그러나, 이러한 수지 발포체는 경량이기는 하지만 폐기하는 경우에는 부피가 커져 재 이용이 곤란하고 가교에 의해 제품을 생산하기 때문에 재활용이 사실상 불가능하였다. 또한, 이러한 수지 발포체의 경우, 재활용성이 낮아 사용 후 대부분 소각되고 있으며, 이 경우 다이옥신 등의 유해물질들이 발생하고, 환경호르몬 등을 배출하는 등의 문제를 내포하고 있다. 흙 속에 매몰하더라도 반영구적으로 잔존하기 때문에 소각 또는 매립에 의한 쓰레기 폐기 장소의 확보가 곤란하여 지구 환경을 오염을 야기하는 문제가 있다.

[0004] 상기와 같은 플라스틱에 의한 환경오염으로 인하여, 자연환경 중에서 분해되는 생분해성 폴리머 및 그 성형품들이 요구되고 있으며, 지방족 폴리에스테르 등의 생분해성 수지의 연구가 활발하게 이뤄지고 있다.

[0005] 특히, 폴리락티익애시드(Polylactic acid, PLA) 수지는 전분을 원료로 한 생분해성 수지로서, 연소에 의해 발생하는 열량도 적고, 토양이나 수중에서 쉽게 가수분해되고, 토양의 미생물에 의해 물과 이산화탄소로 완전 분해되기 때문에, 소각이나 재활용 등의 별도의 폐기처리 과정을 거치지 않아도 되어, 친환경적인 수지라 할 수 있다. 이는 또한, 용점이 120~180℃로 충분히 높고, 뛰어난 고강성 및 투명성을 나타내므로, 각종 산업분야 특히, 1회용 컵이나 용기, 포장재, 완충재, 자동차내장재 등의 제조와 투명성을 요구하는 성형품 등에 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 현재까지 생분해성 발포체에 관한 연구개발은 전분을 이용한 포장완충재를 제외하고는 거의 전무한 실정이며, 다만 폴리락티익애시드 수지를 이용한 발포체 제조기술로서 유럽 등록특허 제0510999호, 유럽 등록특허 제0507554호, 일본특허 제2004-7008301호, 중국특허 제2009-7006230호, 국내 등록특허공보 제10-0939729호 등이 공개되어 있다.

[0007] 그러나, 상기와 같은 종래기술들은 압출기를 이용한 시트형 연속발포체 및 제품에 관해서만 언급되어 있다. 즉, 상기한 연속압출 발포기술로는 고밀도, 고내구성을 갖는 신발 중창용 발포체의 제조가 어려운 문제점이 있었다.

[0008] 따라서, 현재까지 폴리락티익애시드를 이용하여 신발 중창용 발포체 제조한 대한 만족할 만한 기술은 없는 실정이다.

[0009] 한편, 국내 등록특허공보 제10-0836496호에 '사출발포에 의한 생분해성 경질 발포체의 제조'에 관한 기술이 알려져 있지만, 상기와 같은 종래기술은 폴리락티익애시드에 무기계 화학발포체를 사용하여 제조된 것으로 발포체의 밀도가 0.5 g/cm³ 이상으로 신발용 중창소재로 적합한 밀도인 0.25 g/cm³ 에는 만족하는 수준이 아니다.

[0010] 또한, 현재 신발중창용 발포소재의 제조에 있어 생분해성 수지를 함유한 제품의 경우 기재 100 중량부에 대하여 20 중량부 이상의 생분해성 수지를 사용한 제품은 아직까지 상업화된 사례가 없는 것으로 알려져 있다.

[0011] 그 이유는 통상적인 생분해성 수지의 경우 일반적으로 경도가 높고, 탄성이 낮으며, 내구성이 떨어지는 특징을 가지고 있기 때문에 단독으로 발포체를 제조할 경우 신발 중창용으로 사용하기 어려운 문제가 있으며, 이를 해결하기 위해서 일반적인 신발중창용 소재인 폴리올레핀계 수지와 혼용하여 사용할 경우, 가공속도의 차이가 발생하기 때문에 20 중량부 이상의 생분해성 수지를 사용할 경우 발포체로써의 외관형성이 어려우며, 신발 중창용

으로서의 내구성을 만족하지 못하는 문제점들이 있었다.

[0012] 따라서, 종래의 신발 중창용 제품은 통상 20 중량부 이하의 생분해성 수지를 사용하였으며, 이는 실질적으로 생분해도가 매우 낮은 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체, 스타이렌이소프렌 스타이렌 공중합체 및 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체의 혼합물에 다량의 생분해성 수지인 폴리락티엑시드를 혼합시킨 기재에 가교제, 발포제 등의 고무첨가제를 첨가하여 고온/고압하에서 신발 중창용 발포체를 발포 성형함으로써, 기재 내에 다량 함유된 생분해성 수지에 의해 생분해도가 높고, 공중합체 혼합물에 의해 내구성과 경도가 우수한 신발 중창용 발포체 소재의 제조가 가능한 것을 특징으로 하는 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법을 제공함을 과제로 한다.

[0014] 즉, 본 발명은 상기 기재를 이축압축기에서 일차적으로 마스터배치화 시키는 가공공정을 거쳐 제조함으로써, 생분해성 수지를 고함량으로 적용하면서도 통상의 신발용 발포체 성형방식인 고온/고압하에서 발포 성형이 가능하고, 이로 인해 생분해도를 향상시킬 수 있도록 할 뿐만 아니라 생분해성 수지가 신발 중창용 소재로써 그 내구성을 만족시킬 수 있도록 한 것이 특징이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 폴리락티엑시드 혼합 기재로 이루어진 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물에 있어서,
- [0016] 상기 혼합기재는 폴리락티엑시드 및 공중합체의 혼합물로 이루어지고,
- [0017] 상기 혼합기재 100 중량부에 대하여, 가소제 1~10 중량부, 실란커플링제 1~10 중량부, 가교제 0.1~1.5 중량부, 발포제 2~5 중량부, 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물을 제공함을 과제의 해결 수단으로 한다.
- [0018] 상기에서 상기 폴리락티엑시드는 혼합기재 100 중량부에 대하여, 20~60 중량부인 것이 바람직하고,
- [0019] 상기 공중합체 혼합물은 혼합기재 100 중량부에 대하여, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10~60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5~30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5~25 중량부이며,
- [0020] 상기 가소제는, 하이드록시카복시에스테르(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제이며,
- [0021] 상기 가교제는, 유기과산화물계 가교제 또는 에폭시계 가교제를 단독 혹은 병용하여 사용하고,
- [0022] 상기 발포제는, 아조디카본아미드계 발포제 또는 디니트로소펜타메틸렌테트라아민계 발포제를 단독 혹은 병용하여 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 그리고, 본 발명은 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조방법에 있어서, 폴리락티엑시드 20~60 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10~60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5~30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5~25 중량부를 혼용하고, 이를 이축압축기를 통해서 180~200℃ 온도 조건하에서 마스터배치를 제조(S1)한 후, 상기의 마스터배치로 제조된 기재 100 중량부에 대하여, 가소제 1~10 중량부, 실란커플링제 1~10 중량부, 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 첨가하여 니이더(kneader) 믹서에서 100~120℃에서 10~15분간 혼련(S2)하고, 80~100℃의 오피롤에서 상

기 혼련물과 가교제 0.1~1.5 중량부, 발포제 2~5 중량부를 혼합(S3)하는 것을 특징으로 하는 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조방법을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의하면, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체와, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 및/또는 에틸렌메틸아크릴엑시드 공중합체의 혼합물에 다량의 생분해성 수지인 폴리락티엑시드를 혼합시킨 기재를 사용하여 경도 및 내구성이 우수한 신발중창용 발포체의 제조가 가능하고, 특히 종래 생분해성 수지를 적용한 신발중창용 발포체 조성물은 생분해성 수지의 사용량이 기재 100 중량부에 대하여 20 중량부 미만으로 함유되어 있어 실질적인 생분해도의 효과가 미비하였지만, 본 발명은 고함량의 생분해성 수지를 사용할 수 있도록 함으로써, 생분해도를 향상시키면서도 신발 중창용 소재로서의 경도 및 내구성을 만족시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조방법

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 상기의 효과를 달성하기 위한 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 기술적 구성을 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[0027] 이하, 본 발명에 따른 폴리락티엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물 및 이의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0028] 본 발명은 폴리락티엑시드 혼합 기재로 이루어진 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물에 있어서,

[0029] 상기 혼합기재는 폴리락티엑시드 및 공중합체의 혼합물로 이루어지고,

[0030] 상기 혼합기재 100 중량부에 대하여, 가교제 1~10 중량부, 실란커플링제 1~10 중량부, 가교제 0.1~1.5 중량부, 발포제 2~5 중량부, 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0031] 그리고 상기 폴리락티엑시드는 혼합기재 100 중량부에 대하여, 20~60 중량부를 혼합한다.

[0032] 본 발명에서 사용하는 폴리락티엑시드(Polylactic acid)는 락티에이트(lactiate)의 축합중합에 의해 합성되는 폴리에스터로서 폴리아미드(polyamide)와 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 중간 정도의 물성을 갖고 있으며, 주로 감자와 옥수수로부터 얻어지는 천연 식물성 당 성분을 원료로 하므로 생분해도가 높지만 일반적으로 경도가 높고, 탄성이 낮으며, 내구성이 떨어지는 특성에 의해 단독으로 발포체를 제조할 경우 다량의 폴리락티엑시드를 사용할 수 없는 문제점이 있었으나 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로 다량의 폴리락티엑시드의 사용에 따른 경도의 상승을 억제시키기 위해 에틸렌비닐아세테이트 공중합체, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 및 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체의 혼합물을 사용한 것이 특징이다.

[0033] 본 발명에서 폴리락티엑시드의 사용량은 20~60 중량부를 사용하는 것이 바람직한데, 20 중량부 이하에서는 생분해성능이 떨어지며, 60 중량부 이상에서는 발포체의 형성이 어렵고, 신발 중창용 소재로 사용하기에 경도가 높은 문제점이 있다. 폴리락티엑시드의 사용량은 더욱 바람직하게는 30~50 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0034] 그리고, 상기 공중합체 혼합물은 혼합기재 100 중량부에 대하여, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10~60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5~30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5~25 중량부인 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명에서 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 압축 변형률, 충격흡수율, 기계적 강도 등이 우수하여 신발 중창용으로 많이 사용되는 수지로서, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체의 사용량이 10 중량부 미만이 될 경우에는 압축 변형률, 충격흡수율, 기계적 강도 등이 저하할 우려가 있고, 60 중량부를 초과할 경우에는 상대적으로 폴리락틱엑시드의 사용량이 적어짐에 따라 생분해도가 낮아질 우려가 있다.
- [0036] 또한 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체는 유연성, 반발력 등이 우수한 특성을 갖는 수지로서, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체의 사용량이 5 중량부 미만이 될 경우에는 유연성, 반발력 등의 특성이 저하할 우려가 있고, 30 중량부를 초과할 경우에는 발포체의 과열인열강도의 저하가 발생하고 컴파운드의 흐름성 저하로 인해 제품의 외관이 나빠질 우려가 있다.
- [0037] 또한 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체는 일반적으로 강도가 높고 용융시 점착성을 뛰는 특성이 있는 수지로서, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체의 사용량이 5 중량부 미만인 경우 발포체가 불안정하게 형성될 우려가 있고, 25 중량부를 초과할 경우 가공장비에서의 점착성이 발생하여 균일한 믹싱이나 작업성에 문제점이 발생할 우려가 있다.
- [0038] 한편, 본 발명에서 사용되는 가소제는, 하이드록시카본엑시드에스터(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제로써, 트리부틸아세틸시트레이트 (tributyl o-acetylcitrate), 트리에틸아세틸시트레이트 (triethyl o-acetylcitrate), 트리부틸시트레이트 (tributyl citrate) 중에서 단독 혹은 병용하여 사용되며, 상기 기재 100 중량부에 대해서 1~10 중량부를 사용하는데, 상기 가소제의 함량이 10 중량부를 초과할 경우에는 기계적 강도의 저하와 경도가 저하되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 사용되는 실란커플링제는, 비닐계 실란(비닐트리클로로 실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시 실란), 에폭시계 실란(γ -글리시독시프로필메틸디에폭시 실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시 실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시 실란), 아미노계실란(γ -아미노프로필트리메톡시 실란, γ -아미노프로필트리에톡시 실란), 메타크리록시계 실란(γ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시 실란, γ -메타아크릴옥시프로필트리에톡시 실란), 클로로프로필 실란(γ -클로로프로필트리메톡시 실란), 메르카프토 실란(γ -메르카프토프로필트리메톡시 실란) 등으로 이루어진 군에서 단독 혹은 병용하여 사용하며, 상기 기재 100 중량부에 대해서 1~10 중량부를 사용하는데, 10중량부 이상에서는 발포체의 가교도를 저하시켜 물성을 떨어뜨리는 문제가 있다.
- [0040] 특히, 상기 실란커플링제는 기재인 폴리락틱엑시드를 20~60중량부를 사용한 경우 발포체의 성형성을 향상시키는 데 효과적이다.
- [0041] 본 발명에서 사용되는 가교제는 유기과산화물계 가교제 또는 에폭시계 가교제를 단독 혹은 병용 사용하는 것이 바람직하며, 유기과산화물계 가교제로는 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥센, 디터트부틸퍼옥사이드, 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-헥센, 디벤조일퍼옥사이드, 비스(터트부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 부틸 4,4-비스(터트부틸퍼옥시)발러레이트, 1,1-비스(터트부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸클로로헥산, 터트부틸퍼옥시벤조에이트, 라우릴퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 에폭시계 가교제로는, 솔비톨-폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤-폴리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨-폴리글리시딜에테르, 디글리세롤-폴리글리시딜에테르, 글리세롤-폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판-폴리글리시딜에테르, 레솔시놀-디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜-디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올-디글리시딜에테르, 히드로케네이트디비스페놀A-디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜-디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜-디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜-디글리시딜에테르 및 폴리프로필렌글리콜-디글리시딜에테르 중에서 단독 혹은 병용하여 사용하며, 상기 기재 100 중량부에 대해서 0.1~1.5 중량부를

사용하는데, 상기 가교제 함량이 0.1 중량부 미만일 경우, 발포체의 가교도가 낮아 기계적강도가 떨어지며, 1.5 중량부를 초과할 경우, 가교도가 높아 발포셀이 터지는 문제가 있으며, 더욱 바람직하게는 0.6~1.0 중량부를 사용하는 것이 효과적이다.

[0042] 본 발명에서 사용되는 발포제는, 아조디카본아미드계 발포제 또는 디니트로소펜타메틸렌테트라아민계 발포제를 단독 혹은 병용하여 사용하는 것이 바람직하며, 상기 기재 100 중량부에 대하여 2~5 중량부를 사용하는데, 사용량이 2 중량부 미만이면 발포체의 밀도가 높게 됨으로써 발포 효과가 없으며 사용량이 5 중량부를 초과할 경우에는 발포체의 성형이 원활하지 못할 뿐만 아니라 내구성에도 큰 문제가 발생함에 따라 신발용 안창으로 적용할 수 없게 된다.

[0043] 한편, 본 발명에서는 통상적으로 신발용 발포체에 사용되는 첨가제는 기재 100 중량부에 대해서 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 통상적으로 신발용 발포체의 조성물에서 사용되는 범위라 할 수 있다.

[0044] 상기와 같은 조성 성분들로 이루어진 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0045] 먼저 폴리락틱엑시드 20~60 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10~60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5~30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5~25 중량부를 혼용하고, 이를 이축압출기를 통해서 180~200℃ 온도 조건하에서 마스터배치를 제조(S1)한 후,

[0046] 상기의 마스터배치로 제조된 기재 100 중량부에 대하여, 가소제 1~10 중량부, 실란커플링제 1~10 중량부, 금속산화물 1~10 중량부, 스테아린산 0.5~2 중량부, 탄산칼슘 1~10 중량부를 첨가하여 니이더(kneader) 믹서에서 100~120℃에서 10~15분간 혼련(S2)하고,

[0047] 80~100℃의 오픈롤에서 상기 혼련물과 가교제 0.1~1.5 중량부, 발포제 2~5 중량부를 혼합(S3)하여, 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물을 제조한다.

[0048] 상기와 같이 본 발명은 상기 기재를 이축압출기에서 일차적으로 마스터배치화 시키는 가공공정을 거치는데, 그 이유는 기재를 이축압출기를 이용하여 마스터배치 형태로 제조한 경우에는 고융점의 폴리락틱엑시드와 에틸렌비닐아세테이트 공중합체, 폴리올레핀 공중합체, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 등과의 혼용시 분산성을 향상시켜줌으로서, 상기 기재에 첨가제와 가교제, 발포제등을 믹싱시 통상적인 신발중창용 컴파운드의 가공조건인 100~120℃ 온도의 니이더에서 작업이 가능하며, 또한 분산성을 향상시켜 발포체의 성형성이 향상되는 효과가 있기 때문이다.

[0049] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것을 아니다.

[0050] 1. 폴리락틱엑시드를 이용한 신발 중창용 생분해성 발포체 조성물의 제조

[0051] (실시예 1)

[0052] 폴리락틱엑시드 20 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 60 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 15 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 5 중량부를 혼합하여 200℃ 온도 조건의 이축압출기에서 마스터배치화 시킨 기재 100 중량부를 이축압출기에서 산화아연 3 중량부, 스테아린산 1 중량부, 실란커플링제로써 비닐트리클로로 실란 3 중량부, 하이드록시카복시드에스터(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제로써, 트리부

틸아세틸시트레이트 (tributyl o-acetylcitrate) 5 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 컴파운드 혼련기인 니이더 (kneader)에서 120℃, 약 12분동안 혼련하여 컴파운드를 제조하였다. 니이더 작업을 끝난 컴파운드는 오픈 롤밀에서 기재 100 중량부에 대해서 유기과산화물계 가교제로써 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥센 0.9 중량부, 발포제로써 아조디카본아미드계 발포제 3 중량부를 투입하여 균일하게 혼합시킨 후 2~5mm의 슈트상의 컴파운드를 제조한다. 이렇게 제조된 슈트상의 컴파운드를 금형두께가 10mm의 금형에 투입한 후 170℃, 150kg/cm²의 프레스 조건에서 약 10분간 프레스 성형하여 발포체를 제조한다.

[0053] (실시예 2)

[0054] 폴리락틱엑시드 40 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 20 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 30 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 10 중량부를 혼합하여 200℃ 온도 조건의 이축압출기에서 마스터배치화 시킨 기재 100 중량부를 이축압출기에서 산화아연 3 중량부, 스테아린산 1 중량부, 실란커플링제로써 γ-글리시독시프로필메틸디에폭시 실란 3 중량부, 하이드록시카복시엑시드에스터(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제로써, 트리에틸아세틸시트레이트 (triethyl o-acetylcitrate) 5 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 컴파운드 혼련기인 니이더(kneader)에서 120℃, 약 12분동안 혼련하여 컴파운드를 제조하였다. 니이더 작업을 끝난 컴파운드는 오픈 롤밀에서 기재 100 중량부에 대해서 에폭시계 가교제로써, 솔비톨-폴리글리시딜에테르 0.9 중량부, 발포제로써, 디니트로소펜타메틸렌테트라아민계 발포제 3 중량부를 투입하여 균일하게 혼합시킨 후 2~5mm의 슈트상의 컴파운드를 제조한다. 이렇게 제조된 슈트상의 컴파운드를 금형두께가 10mm의 금형에 투입한 후 170℃, 150kg/cm²의 프레스 조건에서 약 10분간 프레스 성형하여 발포체를 제조한다.

[0055] (실시예 3)

[0056] 폴리락틱엑시드 60 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 10 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 5 중량부, 에틸렌메타아크릴엑시드 공중합체 25 중량부를 혼합하여 200℃ 온도 조건의 이축압출기에서 마스터배치화 시킨 기재 100중량부를 이축압출기에서 산화아연 3 중량부, 스테아린산 1 중량부, 실란커플링제로써 γ-클로로프로필트리에톡시 실란 5 중량부, 하이드록시카복시엑시드에스터(hydroxycarboxylic acid ester)계 가소제로써, 트리부틸시트레이트 (tributyl citrate) 10 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 컴파운드 혼련기인 니이더 (kneader)에서 120℃, 약 12분동안 혼련하여 컴파운드를 제조하였다. 니이더 작업을 끝난 컴파운드는 오픈 롤밀에서 기재 100 중량부에 대해서 유기과산화물계 가교제로써 디터트부틸퍼옥사이드 0.9 중량부, 발포제로써 아조디카본아미드계 발포제 3 중량부를 투입하여 균일하게 혼합시킨 후 2~5mm의 슈트상의 컴파운드를 제조한다. 이렇게 제조된 슈트상의 컴파운드를 금형두께가 10mm의 금형에 투입한 후 170℃, 150kg/cm²의 프레스 조건에서 약 10분간 프레스 성형하여 발포체를 제조한다.

[0057] (비교예 1)

[0058] 폴리락틱엑시드 30 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 70 중량부를 컴파운드 혼련기인 니이더(kneader)에서 180℃, 약 20분동안 혼련하여 컴파운드를 제조하였다. 니이더 작업을 끝난 컴파운드는 오픈 롤밀에서 기재 100 중량부에 대해서 유기과산화물계 가교제로써 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥센 0.9 중량부, 발포제로써 아조디카본아미드계 발포제 3 중량부를 투입하여 균일하게 혼합시킨 후 2~5mm의 슈트상의 컴파운드를 제조한다. 이렇게 제조된 슈트상의 컴파운드를 금형두께가 10mm의 금형에 투입한 후 170℃, 150kg/cm²의 프레스 조건에서 약 10분간 프레스 성형하여 발포체를 제조한다.

[0059] (비교예 2)

[0060] 폴리락틱엑시드 40 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 60 중량부로 구성된 기재 100 중량부에 대해서 산화아연 3 중량부, 스테아린산 1 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 컴파운드 혼련기인 니이더(kneader)에서 180℃, 약 20분동안 혼련하여 컴파운드를 제조하였다. 니이더 작업을 끝난 컴파운드는 오픈 롤밀에서 기재 100 중량부에 대해서 에폭시계 가교제로써, 솔비톨-폴리글리시딜에테르 0.9 중량부, 발포제로써, 디니트로소펜타메틸렌테

트라아민계 발포제 3 중량부를 투입하여 균일하게 혼합시킨 후 2~5mm의 슈트상의 컴파운드를 제조한다. 이렇게 제조된 슈트상의 컴파운드를 금형두께가 10mm의 금형에 투입한 후 170℃, 150kg/cm²의 프레스 조건에서 약 10분간 프레스 성형하여 발포체를 제조한다.

[0061] (비교예 3)

[0062] 폴리락틱엑시드 40 중량부, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 40 중량부, 스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 20 중량부로 구성된 기재 100 중량부에 대해서 산화아연 3 중량부, 스테아린산 1 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 컴파운드 혼련기인 니이더(kneader)에서 180℃, 약 20분동안 혼련하여 컴파운드를 제조하였다. 니이더 작업을 끝난 컴파운드는 오픈 롤밀에서 기재 100 중량부에 대해서 유기과산화물계 가교제로써 디터트부틸퍼옥사이드 0.9 중량부, 발포제로써 아조디카본아미드계 발포제 3 중량부를 투입하여 균일하게 혼합시킨 후 2~5mm의 슈트상의 컴파운드를 제조한다. 이렇게 제조된 슈트상의 컴파운드를 금형두께가 10mm의 금형에 투입한 후 170℃, 150kg/cm²의 프레스 조건에서 약 10분간 프레스 성형하여 발포체를 제조한다.

표 1

(단위 : 중량부)

구성성분		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
기재	폴리락틱엑시드 ¹⁾	20	40	60	30	40	40
	에틸렌비닐아세테이트 공중합체 ²⁾	60	20	10	70	60	40
	스타이렌이소프렌스타이렌 공중합체 ³⁾	15	30	5	-	-	20
	에틸렌메틸아크릴엑시드 공중합체 ⁴⁾	5	10	25	-	-	-
산화아연 ⁵⁾		3	3	3	-	3	3
스테아린산 ⁶⁾		1	1	1	-	1	1
실란커플링제 ⁷⁾		3	3	5	-	-	-
가소제 ⁸⁾		5	5	10	-	-	-
탄산칼슘 ⁹⁾		10	10	10	-	-	10
가교제 ¹⁰⁾		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
발포제 ¹¹⁾		3	3	3	3	3	3

주)

- 1) Nature works(미국), 2002D
- 2) 한화석유화학, EVA1328
- 3) Zeon chemical(미국), Quintac 3421
- 4) Dupont(미국), Surlyn 8320
- 5) (주)피제이켄텍, Zinc oxide(고무용 1호)
- 6) LG화학, stearic acid
- 7) Shinetsu(일본), KBM403
- 8) 애경유화, HC-1
- 9) (주)삼광, 탄산칼슘
- 10) Akzo Nobel, DCP
- 11) (주)금양, JTR

도면

도면1

