(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0143302
(43) 공개일자 2013년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29B 11/14 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0066743
(22) 출원일자 2012년06월21일
심사청구일자 2012년06월21일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김진국
경상남도 사천시 정동면 풍정리 송보파인빌아파트 203동 1201호
(74) 대리인
강태희, 서근복

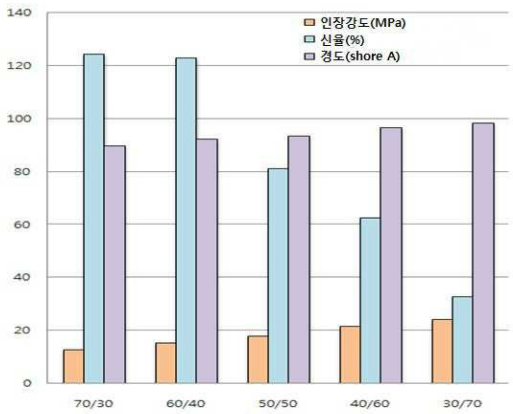
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **자동차 매트용 폐고무 복합소재**

(57) 요 약

본 발명은 자동차 매트용 폐고무 복합소재에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 폐EPDM고무, 바인더, 경도 조절제 및 첨가제를 포함하는 조성물을 압출성형하여 얻은 자동차 매트용 폐고무 복합소재에 대한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폐EPDM고무, 바인더 및 첨가제를 포함하는 조성물을 압출성형하여 얻은 자동차 매트용 폐고무 복합소재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폐EPDM고무의 크기가 1 ㎛ 내지 100 ㎛인 것임을 특징으로 하는 자동차 매트용 폐고무 복합소재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바인더는 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 공중합체 및 폴리올레핀계 탄성중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것임을 특징으로 하는 자동차 매트용 폐고무 복합소재.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 탄성중합체는 폴리에틸렌 탄성중합체 또는 폴리프로필렌 탄성중합체인 것임을 특징으로 하는 자동차 매트용 폐고무 복합소재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 프로세스 오일, 왁스 또는 이들의 조합인 것임을 특징으로 하는 자동차 매트용 폐고무 복합소재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폐EPDM고무 10 wt% 내지 80 wt%, 상기 바인더 10 wt% 내지 50 wt% 및 상기 첨가제 0 wt% 내지 20 wt%를 포함하는 것임을 특징으로 하는 자동차 매트용 폐고무 복합소재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자동차 매트용 폐고무 복합소재에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 폐EPDM고무, 바인더, 경도 조절제 및 첨가제를 포함하는 조성물을 압출성형하여 얻은 자동차 매트용 폐고무 복합소재에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전 세계적으로, 지구 온난화와 환경문제, 및 고유가 문제를 극복하기 위하여 석유화학제품의 재활용에 대한 관심이 고조되고 있다. 고무제품은 가교되어 있어 일반 플라스틱에 비해 재활용이 상대적으로 어렵기 때문에 대부분이 소각연료로 사용하거나 매립 처분되고 있다. 또한, 고무 생산 현장에서 발생하는 폐 고무의 처리문제는 고무제조업자의 부담거리가 되기도 한다.

[0003] 폐타이어는 발생량이 많아 이의 재활용에 대해서는 많은 관심과 연구가 이루어졌지만, 폐타이어에 이어 발생량이 많은 폐EPDM고무(waste ethylene propylene diene monomer rubber)의 재활용에 대해서는 연구가 거의 없는 상태이다. 폐EPDM고무는 자동차 웨더스트립(weatherstrip), 호스, 세탁기 가스켓 등에서 주로 발생한다. 폐EPDM고무의 재활용 현황을 살펴 보면, 일본의 TOYOTA사는 자동차 웨더스트립을 연속압출 기술을 사용하여 재사용되고 있는 정도이다.

[0004] 자동차 매트에는, 형태별로 전천후 매트(all-weather mat)와 합포매트의 2가지 종류가 있다. 전천후 매트는 고무나 TPE의 단일 쉬트로 이루어졌으며, 합포매트는 PVC나 고무 쉬트에 카페트를 부착한 형태로 이루어졌다. 전천후 매트는 한국에서 주로 택시와 트럭용으로만 적용되고 있으며, 대부분 합포매트를 많이 적용하고 있다. 그러나 미국, 유럽 등에서는 전천후 매트도 많이 사용되고 있다.

[0005] 국제특허출원 제PCT/US2004/009501호는 A) 엘라스토머; B) 랜덤 프로필렌/알파 올레핀 공중합체; C) 가교제; 및

선택적으로 D) 용융 강도 향상 중합체를 포함하는 중합체 블렌드 및 이를 포함하는 성형품을 개시하고 있다.

[0006] 그러나 상기 국제특허출원 제PCT/US2004/009501호는 가교제를 필수적 구성요소로 삼고 있으나, 본원 발명은 폐EPEM고무를 재활용하는 발명일 뿐만 아니라, 상기 가교제를 필수적 구성요소로서 사용하지 아니한다.

[0007] 본 발명자는, 가교제를 사용하지 아니하면서도 폐EPDM고무를 사용하여 자동차 매트용 폐고무 복합소재를 제조할 수 있다는 점에 착안하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 폐EPDM고무, 바인더, 경도 조절제 및 첨가제를 포함하는 조성물을 압출성형하여 얻은 자동차 매트용 폐고무 복합소재를 제공하는 것이다.

[0009] 즉, 본 발명은 폐EPDM고무의 재활용을 통하여 환경오염을 방지할 뿐만 아니라, 자동차 매트의 제조 비용을 절감하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 목적은 폐EPDM고무, 바인더, 경도 조절제 및 첨가제를 포함하는 조성물을 압출성형하여 얻은 자동차 매트용 폐고무 복합소재를 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0011] 본 발명의 자동차 매트용 폐고무 복합소재는 상기 폐EPDM고무 10 wt% 내지 80 wt%, 상기 바인더 10 wt% 내지 50 wt% 및 상기 첨가제 0 wt% 내지 20 wt%를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 폐EPDM고무는 종래의 분쇄 방법을 통하여 1 ㎛ 내지 100 ㎛ 크기로 분쇄하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명의 폐고무 복합소재에 포함되는 상기 바인더는 폐EPDM고무와 단른 원료들 사이에서 고무 입자를 응결시키는 역할을 한다. 상기 바인더는 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 공중합체 및 폴리올레핀계 탄성중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 폴리올레핀계 탄성중합체는 폴리에틸렌 탄성중합체 또는 폴리프로필렌 탄성중합체일 수 있다.

[0015] 본 발명의 폐고무 복합소재에 포함되는 상기 첨가제는 프로세스 오일(0 wt% 내지 20 wt%), 왁스(0 wt% 내지 10 wt%) 또는 이들의 조합일 수 있다. 본 발명의 폐고무 복합소재는, 예를 들면, 압출 공정(extrusion)에 의해 제조될 수 있다. 이러한 압출 공정은 비용이 적게 들고, 공정이 간단하다는 장점을 갖는다.

[0016] 예를 들면, 상기 압출 공정에서는 2축 압출기를 사용할 수도 있고, 12축 압출기를 사용할 수도 있다. 상기 2축 및 12축 압출기 모두, 본 발명의 폐고무 복합소재가 자동차 매트에 요구되는 물성을 갖게 할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 자동차 매트용 폐고무 복합소재는 자동차 매트 제조에 요구되는 물성을 만족시킨다. 또한, 폐고무, 특히 폐EPDM고무를 재활용함으로써 환경문제를 해소하는데 기여하고, 자동차 매트의 제조 비용을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 W-EPDM/PP 복합소재의 조성에 따른 인장강도, 신율 및 경도를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조한 EPDM고무들의 인장강도 및 신율을 보여 주는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조한 W-EPDM/PP(60/40)을 초음파 처리하기 전/후의 인장강도, 신율 및 경도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4에서 폐EPDM고무와 폐타이어를 사용하여 제조한 복합소재의 인장강도, 신율 및 경도를 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 5에서 사용한 12축 압출기의 스크류 구조를 보여 준다.

도 6은 본 발명의 실시예 6의 조성물16(CM#16)을 2축 압출기 및 12축 압출기를 사용하였을 때의 인장강도, 신율 및 경도를 비교한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 6의 각 조성물의 인장강도(MPa)를 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 6의 각 조성물의 신율(%)을 보여주는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 6의 각 조성물의 경도(shore A)를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 다음의 실시예 또는 도면을 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 다음의 실시예 또는 도면에 대한 설명은 본 발명의 구체적인 실시 태양을 특정하여 설명하고자 하는 것일 뿐이며, 본 발명의 권리 범위를 이들에 기재된 내용으로 한정하거나 제한해석하고자 의도하는 것은 아니다.

[0020] **실시예 1. 폐EPDM고무/PP의 물성**

[0021] 폐 고무 소재로서 웨더스트립에서 발생되는 폐EPDM고무와 플라스틱 수지로서 범용 수지인 폴리프로필렌(PP)과 폴레에틸렌(PE)을 선정하여 기초 실험하였다. 기초 데이터로서 플라스틱과 고무의 비율에 따른 물성의 특성을 알아보고자 폐EPDM(W-EPDM)고무와 폴리프로필렌 공중합체를 사용하였고, W-EPDM/PP의 비율을 30/70 ~ 70/30(wt%)으로 변경하면서 실험을 하였다. 사용한 재료에 대한 상세사항은 표 1에 나타냈다. 2축 압출기를 이용하여 실험하였으며, 압출 조건은 PP의 용융 온도에 맞추어서 노즐부터 호퍼까지 200℃, 210℃, 210℃, 210℃, 200℃, 190℃, 180℃ 및 160℃로 설정하여 압출하였다. 압출한 샘플을 펠렛화한 후 사출기를 이용하여 실험분석할 수 있는 샘플 시편을 제작하였으며, 폐EPDM고무와 PP의 조성에 따른 물성 비교를 위해 인장 강도와 신율, 경도를 측정하여 비교하였다(도 1). 예상한 바와 같이, 인장강도와 경도는 플라스틱 성분이 많을수록, 신율은 고무 함량이 많을수록 증가하였다.

표 1

[0022]

원료	설명
W-EPDM고무 (Black 분말)	웨더스트립 재생(BLACK)
W-EPDM고무 (Grey 분말)	세탁기 가스켓 재생(GREY)
LDPE(저밀도 폴리에틸렌)	엘지화학 MB9205 (MFR 24, 밀도 0.916)
LLDPE(선형 저밀도 폴리에틸렌)	호남석유화학 UL814 (MFR 20, 밀도 0.924)
Co-PP(프로필렌 공중합체)	호남석유화학 SB520(MFR 1.8, 밀도 0.9)
POE 1(PP Elastomer)	Exxon Mobile Vistamaxx 6202(MFR 20, 밀도 0.861, Ethylene content 15wt%)
POE 2(PE Elastomer)	엘지화학 LC670(MFR 5, 밀도 0.870
POE 3(PE Elastomer)	DOW Chemical PB 8235(MFR 500)
프로세스 오일(Processing-oil)	극동유화 KD P 150 파라핀계
왁스	PP based

[0023] **실시예 2. EPDM고무의 종류에 따른 물성**

[0024] 자동차 웨더스트립의 주성분은 EPDM고무로서, 폐EPDM고무를 이용하여 폐고무 복합소재 제품에 응용하기 전에 신재 EPDM고무(Virgin EPDM rubber (V-EPDM))과 탈황 EPDM고무(Devulcanized EPDM rubber (D-EPDM))를 비교하여, W-EPDM의 제품에의 응용가능성과 적절성에 대하여 알아보기 위해 물성을 비교하여 보았다. 배합비를 W-EPDM:PP = 60:40으로 하여 압출하였다. 도 2 에 인장강도와 신율을 비교하여 나타냈다.

[0025] 인장강도는 각각의 EPDM재료에 대해 거의 비슷한 물성을 보였으며, 신율은 V-EPDM이 200%로서 가장 높았으며, W-EPDM도 120~130% 정도로 양호하여, 폐EPDM고무를 이용한 폐고무 복합소재 제품 제조에 적합함을 알 수 있다. 그러나 D-EPDM은 신율이 50%로서 너무 낮아 폐고무 복합소재로서 부적합할 것으로 판단된다.

[0026] **실시예 3. 폐EPDM고무에 대한 초음파처리 영향**

[0027] 폐EPDM고무는 가교가 된 상태이므로 고무 복합소재로서 재활용하기에 문제점이 따른다. 이를 보완하기 위해 폐EPDM고무를 매우 작은 수 마이크로미터 수준의 파우더 형태로 가공을 하여 재활용하게 된다. 이렇게 미세분말화된 입자와 바인더 역할을 하는 수지와의 상용성 또는 접착력을 향상시키기 위하여, 폐EPDM고무 파우더에 초음파처리를 하여 그 문제점을 해결하고자 하였다. 폐EPDM고무와 PP 수지를 사용하여 2축 압출기의 노즐부터 호퍼까지 200℃, 210℃, 210℃, 210℃, 200℃, 190℃, 180℃ 및 160℃로 온도 설정을 하여 실험을 수행하였다. 폐EPDM고무/PP의 조성 비율은, 도 1에서 물성이 양호한 조성, 즉 폐EPDM고무/PP=60/40(wt%)으로 실험하였다. 사용한 초음파 처리기는 메이크텍 MT-2000이며, 용량은 2000W, 20KHz이다. 초음파 처리 방법은 폐EPDM고무를 먼저 150℃에서 약 10분간 인터널 믹서 내에서 초음파 처리한 후, 압출기에서 PP와 블렌딩한 샘플을 분석하였다. 상기 샘플의 인장강도와 신율, 경도를 측정하였고, 초음파 처리의 효과를 비교하는 그래프를 도 3에 나타내었다. 초음파 처리 한 EPDM고무를 사용한 경우, 인장강도의 변화는 없었으나, 신율이 상당량 증가하였으며, 경도는 낮아졌다. 이러한 결과로 볼 때, 초음파 처리한 폐EPDM고무는, 초음파처리를 하지 아니한 경우와 대비하여, 고무 복합 소재로서 더 향상된 물성을 보였다.

[0028] **실시예 4. 폐타이어와 폐EPDM고무의 비교**

[0029] 기초 실험으로서, 가장 재활용이 활발한 폐타이어와 비교하기 위한 실험을 하였다. 조성 실험을 통해 인장물성이 가장 양호한 W-EPDM/PP(60/40) 조성비를 선정하여, 폐타이어/PP(60/40)도 동일한 비율(wt%)로 블렌딩한 후 분석하였다. 실시예 3과 동일하게 2축 압출기를 이용하여 압출하였으며, 노즐부터 호퍼까지 200℃, 210℃, 210℃, 210℃, 200℃, 190℃, 180℃ 및 160℃로 온도를 조절하였으며, 사출을 통해 시험 샘플을 만든 후 인장강도와, 신율, 경도를 비교 분석하였다. 도 4에 나타난 바와 같이, 폐EPDM고무는 폐타이어에 비해 인장강도는 별 차이가 없었으나, 신율이 현저히 증가했으며, 경도는 더 낮은 것으로 나타난 점으로 볼 때, 폐EPDM고무가 폐타이어보다 더 유연한 물성을 가진 것을 알 수 있다.

[0030] **실시예 5. 2축 압출기와 12축 압출기가 본 발명의 폐고무 복합소재의 물성에 미치는 영향**

[0031] 폐EPDM고무를 사용하여 고무 복합소재를 배합 가공하는 위하여 압출기를 사용하는데, 2축 압출기와 12축 압출기를 각각 사용하여 비교하였다. 통상 컴파운딩 압출에 자주 사용하는 2축 압출기는 바우테크 L40/D19 (Diameter 19mm)를 사용하였다. 12축 압출기는 독일의 Extricom RE7XP를 사용하였으며, 그 12축 스크류(Screw)의 구조를 도 5에 나타냈다. 물성비교 대상 시료로서는 자동차 매트 용 복합소재 처방 중 1가지(CM#16)를 선정하였다. 복합소재에 사용한 재료들을 표 1에 나타냈고, 자동차 매트 용 복합소재의 다양한 처방은 표 2에 나타냈다.

표 2

[0032]

원료 (wt%)	CM#1	CM#2	CM#3	CM#4	CM#5	CM#6	CM#7	CM#8	CM#9	CM# 10	CM# 11	CM# 12	CM# 13	CM# 14	CM# 15	CM# 16	CM# 17	CM# 18	CM# 19	CM# 20
W-EPDM (Black)	50	50	50	50	50	60	70	70	80	70	70	70	60	60	60	60	60	55	60	60
LLDPE	50	40	40	-	-	-	-	-	-	-										
LDPE	-	-	-	-	50	25	20	15	15	-	25	10	20	20	15		15	15	15	
Co-PP	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-										
POE1	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-										
POE2	-	-	10	20	-	15	10	15	5	30	5	20	20	15	20	20	15	20	18	20
POE3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						15	5	3		15

프로세스 오일	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						5	2	2	2	5
Wax	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				5	5		3	5	5	
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
비고																12축 압출				

[0033] 자동차 매트 용 복합소재의 인장물성과 경도 결과를 도 6에 나타냈다. 12축 압출기로 압출한 경우 2축 압출기로 한 경우보다, 인장강도는 자동차 매트용 재료에서는 증가하는 결과를 보였고, 신율은 현저히 향상되었고, 경도도 현저히 낮아지는 양호한 결과를 보였다. 이는 12축 압출기의 경우, 2축 압출기의 경우보다 재료에 전단력을 더 많이 부여할 수 있어 혼합(Mixing) 효과가 더 좋아져 균질의 물성을 보이는 것으로 추정된다. 경도가 낮고 신율이 좋은 것은 자동차 매트에서 요구하는 바람직한 물성으로 볼 수 있다. 왜냐하면, 충전재(Filler)가 딱딱하고 저렴하기 때문에, 경제성을 위해 더 많이 넣을 수 있기 때문이다.

[0034] **실시예 6. 자동차 매트용 폐고무 복합소재**

[0035] 자동차 매트 용 복합소재의 원료 선정과 배합비율을 표 2에 나타냈다. 자동차 매트 재료의 규격은 GM사의 Elastomeric Floor Mat 규격 중 기본적인 물성인 인장강도, 신율, 경도 항목을 기준으로 시험하였다. 충전재를 사용하지 않고 PE 계통의 탄성중합체(Elastomer)를 주로 사용했다. 최종제품을 사출가공으로 제조하기 때문에 흐름성을 중요하게 생각했으며, 또한 저렴한 재료선택도 중요한 고려 사항이었다. 본 시험 방법은 인조잔디 충전재에서와 같이 동일하게 초음파처리를 하지 않은 폐EPDM고무를 사용하였고, 2축 압출기에서 온도 조건을 노즐부터 호퍼까지 190℃, 190℃, 200℃, 190℃, 190℃, 170℃, 160℃, 150℃로 PE의 용융 온도에 맞추어서 실험을 진행하였다. 압출한 블랜드물을 펠렛화한 후, 사출기를 이용하여 인장 시편을 제작하여 비교 분석하였다.

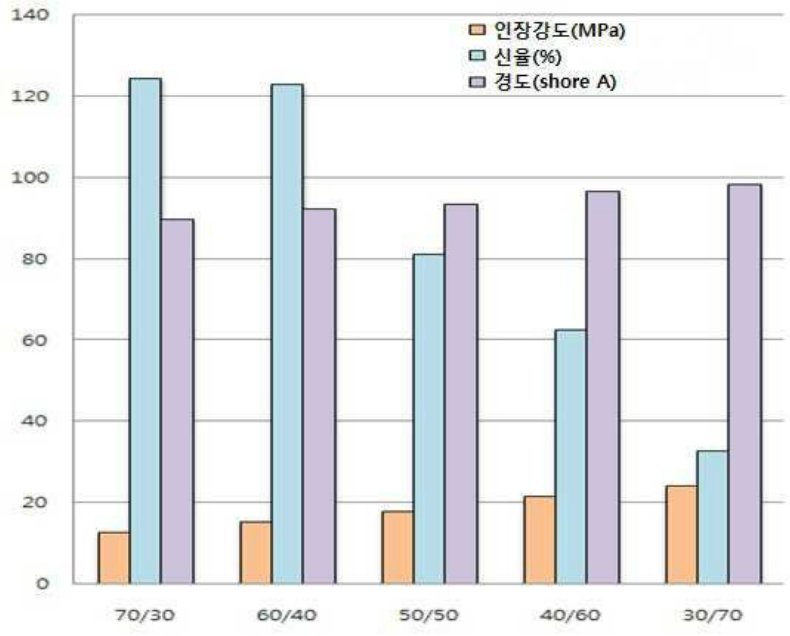
[0036] 인장강도 시험 결과는 도 7에 나타난 바와 같이, 요구 규격 3MPa 이상에 모든 시험 샘플이 합격수준이다. 바인더(Binder) 역할을 하는 LLDPE, LDPE, 폴리올레핀 탄성중합체(polyolefin elastomer (POE))가 많이 들어갈수록 인장강도는 높아지며, 반대로 폐EPDM고무가 많이 포함될수록 약해지는 것으로 나타났다.

[0037] 신율에 대한 요구 물성이 150% 이상인데, 폐EPDM고무의 함량이 증가할수록 신율이 감소하고, PP 보다는 PE나 POE를 첨가한 것이 양호한 결과를 보였다(도 8). CM#16과 CM#20은 동일한 조성이고, 12축 압출기로 가공한 제품이 양호한 물성을 보였다. 그러나 MI(metl flow index)가 500인 POE 3를 첨가했기 때문에 사출 흐름성과 신율은 양호하지만, POE 3가 너무 고가이므로, 경제성을 고려하면 배합 재료로서 적합하지 않은 재료로 볼 수 있다. CM#15, 17, 18, 19의 경우, 모두 신율이 200% 이상이며, 프로세스 오일이나 왁스를 사용했으므로 사출 흐름성도 좋을 것으로 판단된다.

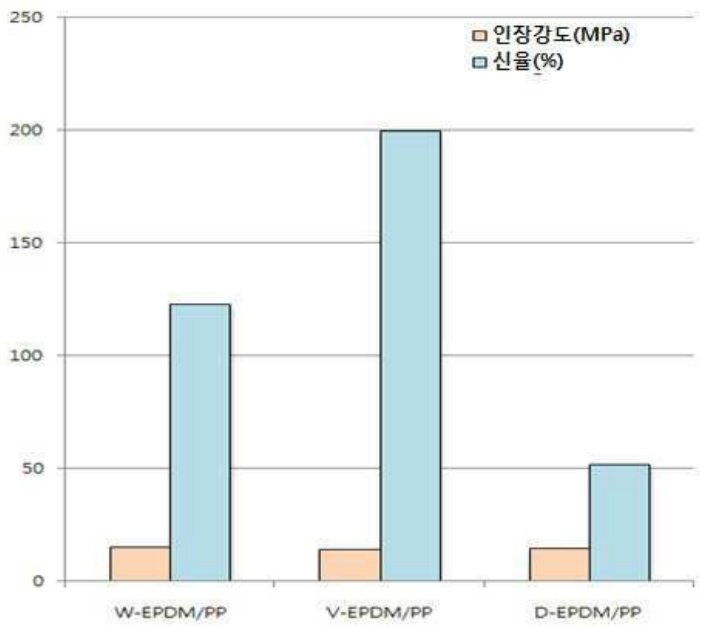
[0038] 경도에 대한 결과는 도 9에 나타냈으며, GM 규격 내(55-65)에 들어오는 샘플은 CM#15, 16, 17밖에 없다. CM#18, 19의 경우 경도가 규격보다 약간 높은데, 이를 낮추려면, 고무의 함량이 고정된 상태에서, LDPE 양을 조금 줄이는 대신에 POE의 양을 조금 늘이는 방법이 좋을 것으로 보인다.

도면

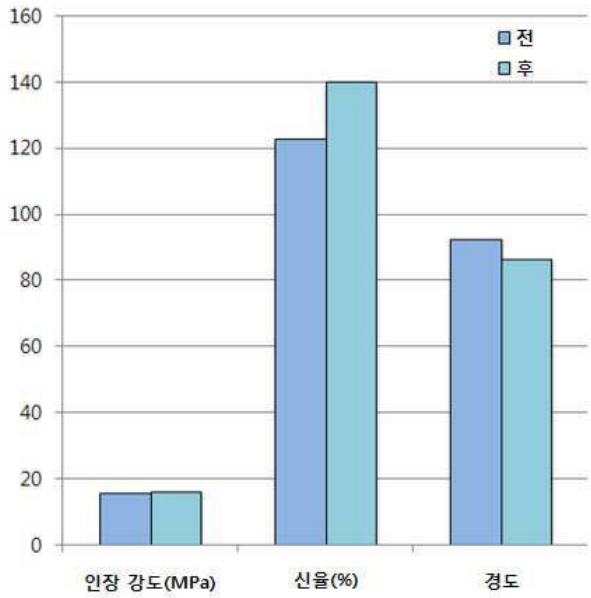
도면1


140
120
100
80
60
40
20
0
인장강도(MPa)
신율(%)
경도(shore A)
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70

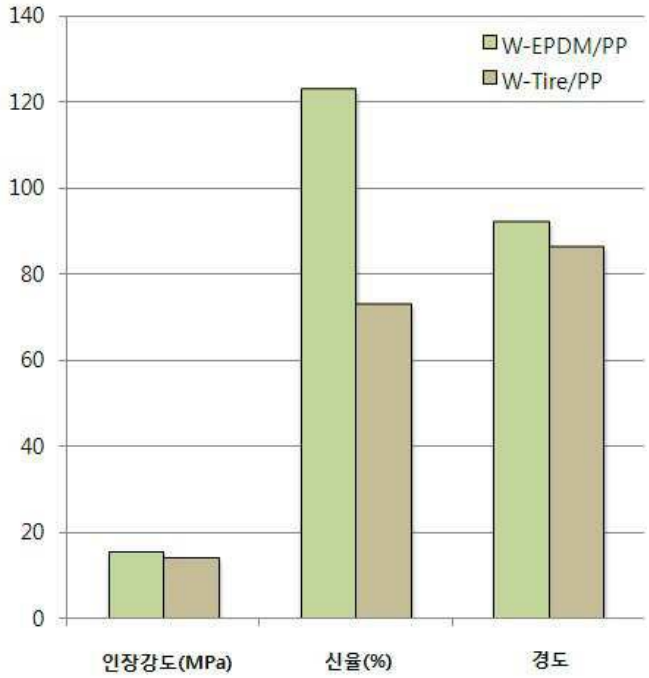
도면2


250
200
150
100
50
0
인장강도(MPa)
신율(%)
W-EPDM/PP
V-EPDM/PP
D-EPDM/PP

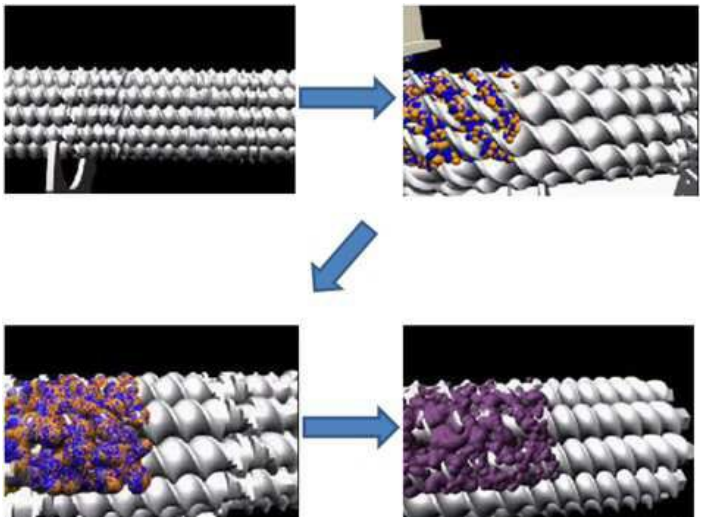
도면3


160
140
120
100
80
60
40
20
0
전
후
인장 강도(MPa)
신율(%)
경도

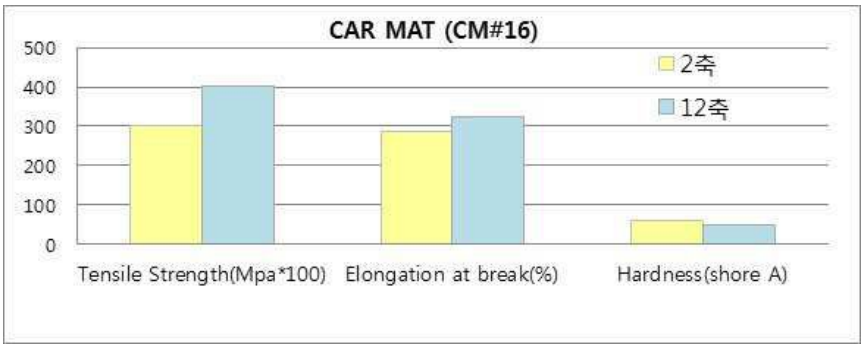
도면4


140
120
100
80
60
40
20
0
W-EPDM/PP
W-Tire/PP
인장강도(MPa)
신율(%)
경도

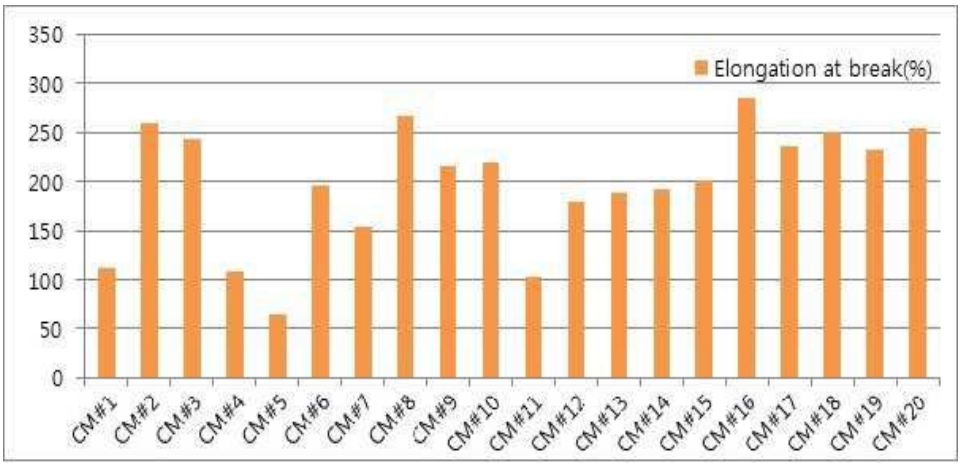
도면5



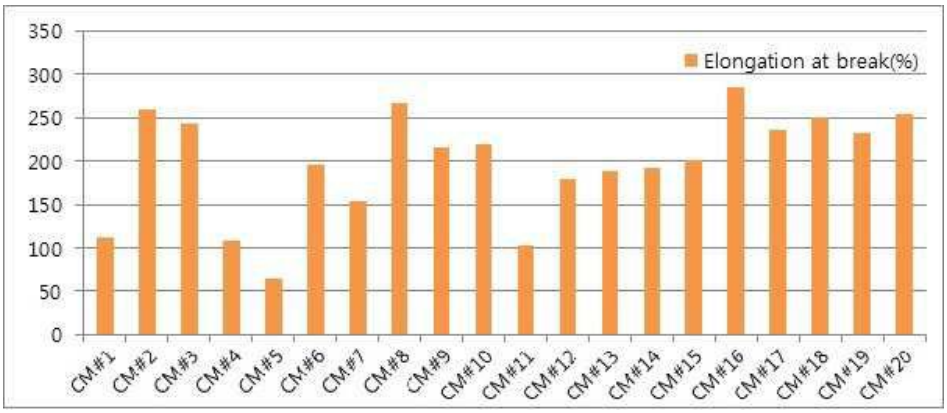
도면6


CAR MAT (CM#16)
500
400
300
200
100
0
2축
12축
Tensile Strength(Mpa*100)
Elongation at break(%)
Hardness(shore A)

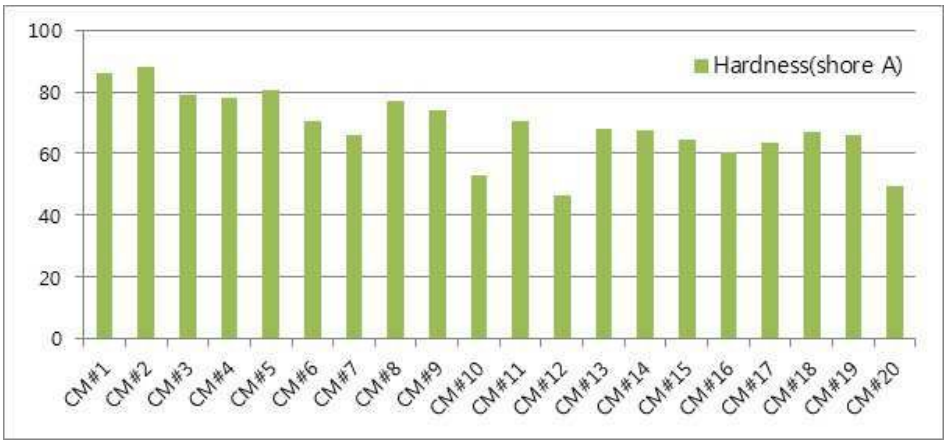
도면7


350
300
250
200
150
100
50
0
Elongation at break(%)
CM#1
CM#2
CM#3
CM#4
CM#5
CM#6
CM#7
CM#8
CM#9
CM#10
CM#11
CM#12
CM#13
CM#14
CM#15
CM#16
CM#17
CM#18
CM#19
CM#20

도면8


Elongation at break(%)
350
300
250
200
150
100
50
0
CM#1
CM#2
CM#3
CM#4
CM#5
CM#6
CM#7
CM#8
CM#9
CM#10
CM#11
CM#12
CM#13
CM#14
CM#15
CM#16
CM#17
CM#18
CM#19
CM#20

도면9


Hardness(shore A)
100
80
60
40
20
0
CM#1
CM#2
CM#3
CM#4
CM#5
CM#6
CM#7
CM#8
CM#9
CM#10
CM#11
CM#12
CM#13
CM#14
CM#15
CM#16
CM#17
CM#18
CM#19
CM#20