



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0130792

(43) 공개일자 2015년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A43B 13/04 (2006.01) A43B 13/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0057843

(22) 출원일자 2014년05월14일

심사청구일자 2014년05월14일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김진국

경상남도 사천시 정동면 여옥길 36 203동 1201호
(송보파인빌)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 폐식물성 오일로부터 제조된 바이오매스 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔

(57) 요약

본 발명은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다. 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔은 폐식물성 오일을 재활용하여 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 폐식물성 오일 기반 바이오 탄성체를 사용함으로써 충진제와의 분산성을 증대시킬 수 있기 때문에 본 발명에 따른 신발 아웃솔은 우수한 기계적 물성을 가지는 효과가 있다. 나아가, 충진제로 사용되는 실리카의 경우 표면구조에 수산화기에 의하여 극성을 가지기 때문에 수분에서의 접착성이 우수하여 빗길에서 노면과의 접지력이 향상된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-0625

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경기술진흥원

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 폐식물성 오일기반 바이오탄성체의 조제기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 신발 아웃솔은 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 천연고무(NR), 부타디엔 고무(BR), 충진제 및 가공조제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 스티렌 부타디엔 고무의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부, 상기 천연고무의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 10 중량부, 상기 부타디엔 고무의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 20 내지 60 중량부인 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 충진제는 실리카 컴파운드인 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 충진제의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 가공조제는 산화아연(Zinc oxide), 폴리에틸렌글라이콜(Poly ethylene glycol), 스테아린산(Stearic acid) 및 유황(Sulfur)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 가공조제의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔.

청구항 9

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 10 내지 15 중량부;

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 스티렌 부타디엔 고무 20 내지 30 중량부;

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 부타디엔 고무 20 내지 30 중량부;

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 실리카 컴파운드 25 내지 35 중량부; 및

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 가공조제 5 내지 8 중량부;를 포함하는 신발 아웃솔.

청구항 10

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 5 내지 10 중량부;

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 천연고무 5 내지 10 중량부;

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 부타디엔 고무 40 내지 60 중량부;

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 실리카 컴파운드 25 내지 35 중량부; 및

전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 가공조제 5 내지 8 중량부;를 포함하는 신발 아웃솔.

청구항 11

폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 고무 배합물을 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 가열하여 신발 아웃솔을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 신발 아웃솔의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 단계 1의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은,

부타디엔 모노머(butadiene monomer) 및 개시제를 유기 용매에 첨가하고, 중합반응을 수행하여 폴리부타디엔을 포함하는 반응물을 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 제조된 반응물에 폐식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응을 수행하는 단계(단계 b);를 포함하는 음이온 중합법을 수행하여 제조되는 것을 특징으로 하는 신발 아웃솔의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폐식물성 오일로부터 제조된 바이오매스 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 산업기술의 진보와 함께 화석자원인 석유의 대량소비가 진행된 결과, 지구온난화와 화석자원 의존의 한계가 커 다란 문제로서 대두되고 있고, 이들을 해결할 수단으로서, 석유로 대표되는 유한자원에서부터 재생 가능한 순환형 자원인 바이오매스로 원료를 전환하는 기술개발이 에너지재료 분야에서 크게 요구되고 있다. 그러나, 바이오매스 기반 소재는 원료수급, 물성 및 내열성 등 피할 수 없는 여러 가지 임계성능을 극복하지 않으면 부품소재로서 응용이 가능하지 않다. 따라서 부품으로 응용 가능한 적합한 물성의 소재를 제조하는 기술이 중요하다고 할 수 있다.

[0003] 한편, 신발용 아웃솔은 원료고무, 보강성 충전제, 가교제와 가교촉진제로 구성되며 원료고무로는 천연고무(natural rubber, NR), 부타디엔 고무(butadiene rubber, BR), 스티렌 부타디엔 고무(styrenebutadiene rubber, SBR) 등이 가장 많이 사용되고 있으며, 이러한 원료고무를 사용하거나 또는 이들을 블렌드한 폴리머를 기재로 하여 신발 아웃솔을 제조하였으나, 상기와 같이 일반적으로 제조되는 신발 아웃솔은 기계적 강도가 부족하며, 빗길에서 노면과의 접지력이 부족한 문제가 있다.

[0004] 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 실리카와 같은 보강성 충전제를 균일하게 많은 양을 분산시키는 것이 중요하다. 그러나, 실리카는 그 표면에는 수많은 실란올기가 존재하기 때문에 실리카 집합체 간의 상호작용이 매우 강해 비극성인 고무에서 쉽게 분산되지 않는다. 실리카-고무 복합재료가 우수한 특성을 나타내기 위해서는 반드시 실리카가 고무 내에서 집합체 수준으로 고르게 분산되어야 한다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 신발 아웃솔에 대하여 연구하던 중, 폐식물성 오일 기반 바이오 탄성체를 사용하여 친환경적이며, 상기 폐식물성 오일 기반 바이오 탄성체를 통해 실리카의 분산성을 향상킴으로써 신발 아웃솔의 기계적 물성을 향상시킬 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 폐식물성 오일로부터 제조된 바이오매스 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0008] 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은

[0010] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 10 내지 15 중량부;

[0011] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 스티렌 부타디엔 고무 20 내지 30 중량부;

[0012] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 부타디엔 고무 20 내지 30 중량부;

[0013] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 실리카 킵라운드 25 내지 35 중량부; 및

[0014] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 가공조제 5 내지 8 중량부;를 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다.

- [0015] 나아가, 본 발명은
- [0016] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 5 내지 10 중량부;
- [0017] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 천연고무 5 내지 10 중량부;
- [0018] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 부타디엔 고무 40 내지 60 중량부;
- [0019] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 실리카 컴파운드 25 내지 35 중량부; 및
- [0020] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 가공조제 5 내지 8 중량부;를 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다.

- [0021] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0022] 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 고무 배합물을 준비하는 단계(단계 1); 및
- [0023] 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 신발 아웃솔 몰드 내에 주입하고, 상기 몰드 내에서 상기 고무 배합물을 가황시키는 단계(단계 2);를 포함하는 신발 아웃솔의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로부터 제조된 바이오매스 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔은 폐식물성 오일을 재활용하여 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 폐식물성 오일 기반 바이오 탄성체를 사용함으로써 충진제와의 분산성을 증대시킬 수 있기 때문에 본 발명에 따른 신발 아웃솔은 우수한 기계적 물성을 가지는 효과가 있다. 나아가, 충진제로 사용되는 실리카의 경우 표면구조에 수산화기에 의하여 극성을 가지기 때문에 수분에서의 접착성이 우수하여 빗길에서 노면과의 접지력이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1~4는 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 8, 실시예 11 및 비교예 7에서 제조된 신발 아웃솔을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은
- [0027] 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다.
- [0028] 이하, 본 발명에 따른 신발 아웃솔에 대하여 상세히 설명한다.
- [0029] 본 발명에 따른 신발 아웃솔은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔로서, 폐식물성 오일을 재활용하여 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있다.
- [0030] 또한, 폐식물성 오일 기반 바이오 탄성체를 사용함으로써 충진제와의 분산성을 증대시킬 수 있기 때문에 본 발명에 따른 신발 아웃솔은 우수한 기계적 물성을 가진다.
- [0031] 나아가, 충진제로 사용되는 실리카의 경우 표면구조에 수산화기에 의하여 극성을 가지기 때문에 수분에서의 접착성이 우수하여 빗길에서 노면과의 접지력이 향상된다.
- [0032] 본 발명에 따른 신발 아웃솔에 있어서, 상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하며, 5 내지 15 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 신발 아웃솔의 기계적 물성이

감소하는 문제가 있다.

[0033] 본 발명에 따른 신발 아웃솔에 있어서, 상기 신발 아웃솔은 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 천연고무(NR), 부타디엔 고무(BR), 충전제 및 가공조제 등을 더 포함할 수 있다.

[0034] 이때, 상기 스티렌 부타디엔 고무의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 스티렌 부타디엔 고무의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 신발 아웃솔의 기계적 물성이 감소하는 문제가 있다.

[0035] 또한, 상기 천연고무의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 천연고무의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 신발 아웃솔의 기계적 물성이 감소하는 문제가 있다.

[0036] 나아가, 상기 부타디엔 고무의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 20 내지 60 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 부타디엔 고무의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 신발 아웃솔의 기계적 물성이 감소하는 문제가 있다.

[0037] 또한, 상기 충전제는 실리카 컴파운드인 것이 바람직하다. 상기 충전제로 실리카 컴파운드를 사용함으로써 탄성체에 우수한 기계적 물성을 부여할 수 있으며, 실리카의 경우 표면구조에 수산화기에 의하여 극성을 가지기 때문에 실리카 컴파운드를 충전제로 사용한 신발 아웃솔은 수분에서의 접착성이 우수하여 빗길에서 노면과의 접지력이 향상된다.

[0038] 이때, 상기 충전제의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 충전제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 신발 아웃솔의 기계적 물성이 감소하는 문제가 있다.

[0039] 또한, 상기 가공조제는 산화아연(Zinc oxide), 폴리에틸렌글라이콜(Poly ethylene glycol), 스테아린산(Stearic acid) 및 유황(Sulfur) 등일 수 있으나, 탄성체의 가공성을 향상시키고 혼합성형 등의 공정을 원활히 수행할 수 있도록 도와주는 가공조제이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[0040] 나아가, 상기 가공조제의 함량은 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 가공조제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 신발 아웃솔의 기계적 물성이 감소하는 문제가 있다.

[0041] 또한, 본 발명은

[0042] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 10 내지 15 중량부;

[0043] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 스티렌 부타디엔 고무 20 내지 30 중량부;

[0044] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 부타디엔 고무 20 내지 30 중량부;

[0045] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 실리카 컴파운드 25 내지 35 중량부; 및

[0046] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 가공조제 5 내지 8 중량부;를 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다.

[0047] 나아가, 본 발명은

[0048] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 5 내지 10 중량부;

- [0049] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 천연고무 5 내지 10 중량부;
- [0050] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 부타디엔 고무 40 내지 60 중량부;
- [0051] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 실리카 컴파운드 25 내지 35 중량부; 및
- [0052] 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 가공조제 5 내지 8 중량부;를 포함하는 신발 아웃솔을 제공한다.
- [0053] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하고, 상기와 같은 조성으로 배합된 고무 배합물을 포함하는 신발 아웃솔은 우수한 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은
- [0055] 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 고무 배합물을 준비하는 단계(단계 1); 및
- [0056] 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 가열하여 신발 아웃솔을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 신발 아웃솔의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 이하, 본 발명에 따른 신발 아웃솔의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0058] 먼저, 본 발명에 따른 신발 아웃솔의 제조방법에 있어서, 단계 1은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 고무 배합물을 준비하는 단계이다.
- [0059] 이때, 상기 단계 1의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은, 일례로써,
- [0060] 부타디엔 모노머(butadiene monomer) 및 개시제를 유기 용매에 첨가하고, 중합반응을 수행하여 폴리부타디엔을 포함하는 반응물을 제조하는 단계(단계 a); 및
- [0061] 상기 단계 a에서 제조된 반응물에 폐식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응을 수행하는 단계(단계 b);를 포함하는 음이온 중합법으로 수행될 수 있다.
- [0062] 상기 음이온 중합법은 분자량을 쉽게 조절할 수 있고 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있어 고분자인 폴리부타디엔과 폐식물성 오일을 효율적으로 합성시킬 수 있다.
- [0063] 먼저, 상기 단계 a는 부타디엔 모노머(butadiene monomer) 및 개시제를 유기 용매에 첨가하고, 중합반응을 수행하여 폴리부타디엔을 포함하는 반응물을 제조하는 단계이다.
- [0064] 상기 단계 a의 개시제는 n-부틸리튬(n-butyllithium) 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 단계 a의 유기 용매는 부타디엔 모노머와 개시제를 용해시킬 수 있는 용매이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 일례로써 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 사용할 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 단계 a에서 추가로 극성첨가제를 첨가할 수 있다. 일례로써, 극성첨가제로 THF를 첨가하게 되면, 음이온 중합에서 루이스 염기(Lewis base, a-Ligand)로 작용하여 개시 후 반대이온(counter ion)인 리튬 이온과 킬레이트 형태로 상호 반응하여 뭉쳐있는 음이온들을 분산시켜 주는 역할을 한다. 결과적으로 비극성 용매에서

중합속도를 증가시키는 역할을 하며 또한 음이온 중합에서 큰 변수로서 작용할 수 있다.

- [0067] 다음으로, 상기 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 반응물에 폐식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응을 수행하는 단계이다.
- [0068] 구체적으로, 음이온 중합은 정지반응 및 사슬전달 반응이 없기 때문에 단량체가 모두 소비된 후에도 성장하는 사슬 말단에 탄소 음이온(Carbanion)이 존재하게 된다. 이때, 폐식물성 오일을 이용하여 커플링 반응을 수행할 수 있다.
- [0069] 일례로써, 폐식물성 오일로 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil)를 사용하는 경우, 폴리부타디엔의 말단에 있는 탄소 음이온이 트리글리세리드(triglyceride)의 에스테르 기(ester group)의 α -carbon을 공격하는 친핵성 첨가반응(nucleophilic addition reaction)에 의하여 폴리부타디엔이 트리글리세리드와 결합을 할 수 있다.
- [0070] 이때, 상기 단계 b에서 첨가되는 폐식물성 오일의 함량은 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10.0 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 b에서 첨가되는 폐식물성 오일의 함량이 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만일 경우에는 폐식물성 오일로 폴리부타디엔을 개질하기 어려운 문제가 있으며, 10.0 중량부를 초과하는 경우에는 과량의 폐식물성 오일이 미반응 물질로 남는 문제가 있다.
- [0071] 상기와 같이, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비할 수 있으며,
- [0072] 상기 단계 1의 폐식물성 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 해바라기유 및 팜유 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0073] 또한, 상기 단계 1에서 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량은 50,000 내지 100,000 g/mol인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 1에서 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량이 50,000 g/mol 미만일 경우에는 상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔의 물성이 부족한 문제가 있으며, 100,000 g/mol을 초과하는 경우에는 가공성이 감소하는 문제가 있다.
- [0074] 나아가, 상기 단계 1의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은, 구체적인 일례로써 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔일 수 있다.
- [0075] 상기 단계 1의 고무 배합물은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 원료고무로 사용하고, 그 밖에 일반적으로 사용되는 원료고무를 더 포함할 수 있으며, 보강제로 카본 블랙, 실리카 등의 충전제를 더 포함할 수 있고, 연화제, 가소제 등의 배합약품을 포함할 수 있다. 또한, 디벤조티아질 디설파이드(Dibenzothiazyl disulfide, DM) 테트라벤질티우람디설파이드(Tetrabenzylthiuramdisulfide, TBzTD), 유황(Insoluble sulfur, IS) 등의 가황촉진제를 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 단계 1의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 고무 배합물은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함함으로써, 상기 고무 배합물은 충전제가 원료고무에 균일하게 분산될 수 있으며, 이에 따라 제조되는 신발 아웃솔은 우수한 물성을 가질 수 있다.
- [0077] 다음으로, 본 발명에 따른 신발 아웃솔의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 가열하여 신발 아웃솔을 제조하는 단계이다.
- [0078] 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 가열을 통해 가황시켜 최종적으로 신발 아웃솔을 제조한다.

- [0079] 이때, 상기 단계 2의 가열은 핫 프레스(hot press)를 통해 수행될 수 있다. 상기 핫 프레스를 사용하여 열과 압력을 동시에 가함으로써 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 가황시키며, 신발 아웃솔의 형태로 제조할 수 있다.
- [0080] 이와 같이 제조된 신발 아웃솔은 폐식물성 오일을 재활용하여 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있으며, 폐식물성 오일 기반 바이오 탄성체를 사용함으로써 충진제와의 분산성을 증대시킬 수 있기 때문에 우수한 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0081] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0082] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0083] <제조예 1> 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 제조
- [0084] 단계 1: 1 L의 고온·고압 반응기 내에 1 시간 동안 질소를 주입하여 질소 분위기를 형성하고, 용존산소를 제거한 사이클로헥산(cyclohexane)을 상기 고온·고압 반응기와 라인(line)을 연결하여 투입하였다. 용매인 사이클로헥산으로 채워진 반응기의 온도를 순환 수조(Bath circulator)를 사용하여 40 ℃로 설정하고 300 RPM으로 교반시켰다.
- [0085] 상기 고온·고압 반응기 내부에 압력을 모두 제거하고 극성첨가제로 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 소량 투입하였다. 다음으로 부타디엔(Butadiene) 모너머 100 g을 실린더(cylinder)에 투입한 후, 상기 실린더를 고온·고압 반응기 상부 라인에 연결하고 질소 라인을 실린더 상부에 연결시킨다. 그 후, 고온·고압 반응기와 연결된 라인 밸브와 실린더 밸브를 모두 열어 부타디엔 모노머를 고온·고압 반응기 내에 투입하였다.
- [0086] 개시제로 n-부틸리튬(n-butyllithium) 1 ml을 고온·고압 반응기 내로 투입하여 20 분 동안 중합반응을 진행하였다.
- [0087] 단계 2: 상기 단계 1에서 중합반응이 완료된 후, 폐식물성 오일로 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil, ESO) 2.3 g을 고온·고압 반응기 내에 투입하여 60 ℃의 온도에서 30 분 동안 커플링 반응을 수행하였다.
- [0088] 이 후, 반응 종결제를 고온·고압 반응기 내에 투입하여 일정시간 동안 교반하여 반응을 종결시키며, 반응기의 잔류압력을 제거하고 반응물을 회수하여 3 회 가량 메탄올로 처리하였다. 이와 같이, 미반응물 및 불순물을 제거하고 액상인 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔을 제조하였다.
- [0089] 이때, 제조된 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔의 분자량은 약 100,000 g/mol 이다.
- [0090] <실시예 1~7 및 비교예 1~4> 신발 아웃솔의 제조
- [0091] 단계 1: 상기 제조예 1에서 제조된 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔, 천연고무(TOMSONS, RSS #1) 부타디엔 고무(금호석유화학, KBR01), 실리카(Zeosil-175, Rhodia), 산화아연(Zinc oxide)을 혼합하여 고무 배합물을 준비하였다.
- [0092] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 신발 아웃솔 몰드에 주입하고 가황시켜 신발 아웃솔을 제조하였다.
- [0093] <실시예 8~11, 비교예 5 및 6> 신발 아웃솔의 제조

[0094] 단계 1: 상기 제조예 1에서 제조된 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔, 스티렌 부타디엔 고무(금호석유화학, SBR 1502) 부타디엔 고무(금호석유화학, KBR01), 실리카(Zeosil-175, Rhodia), 산화아연(Zinc oxide)을 혼합하여 고무 배합물을 준비하였다.

[0095] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 신발 아웃솔 몰드에 주입하고 가황시켜 신발 아웃솔을 제조하였다.

[0096] <비교예 7> 신발 아웃솔의 제조

[0097] 단계 1: 상기 제조예 1에서 제조된 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔, 천연고무(TOMSONS, RSS #1), 부타디엔 고무(금호석유화학, KBR01), 카본블랙, 산화아연(Zinc oxide)을 혼합하여 고무 배합물을 준비하였다.

[0098] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 고무 배합물을 신발 아웃솔 몰드에 주입하고 가황시켜 신발 아웃솔을 제조하였다.

[0099] 이때, 실시예 1~11 및 비교예 1~7에서 제조된 신발 아웃솔의 각 물질들의 함량은 하기 표 1~3에 나타내었으며,

[0100] 실시예 1, 실시예 8, 실시예 11 및 비교예 7에서 제조된 신발 아웃솔을 육안으로 관찰한 사진을 도 1 내지 4에 나타내었다.

표 1

[0101]

	제조예 1 (phr)	천연고무 (phr)	KBR 01 (phr)	실리카 (phr)	산화아연 (phr)
실시예 1	10	10	80	50	11.6
실시예 2	20	10	80	50	11.6
실시예 3	30	10	80	50	11.6
실시예 4	40	10	80	50	11.6
실시예 5	10	15	80	50	11.6
실시예 6	10	10	80	40	11.6
실시예 7	10	10	80	60	11.6
비교예 1	0	10	80	50	11.6
비교예 2	50	10	80	50	11.6
비교예 3	10	5	80	50	11.6
비교예 4	10	20	80	50	11.6

표 2

[0102]

	제조예 1 (phr)	SBR 1502 (phr)	KBR 01 (phr)	실리카 (phr)	산화아연 (phr)
실시예 8	20	40	40	50	11.6
실시예 9	30	40	40	50	11.6
실시예 10	40	40	40	50	11.6
실시예 11	30	20	50	50	11.6
비교예 5	0	40	40	50	11.6
비교예 6	50	40	40	50	11.6

표 3

[0103]

	제조예 1 (phr)	천연고무 (phr)	KBR 01 (phr)	카본블랙 (phr)	산화아연 (phr)
비교예 7	10	10	80	15	11.6

[0104]

<실험예 1> 신발 아웃솔의 기계적 물성 분석

[0105]

본 발명에 따른 신발 아웃솔의 기계적 물성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 신발 아웃솔들의 인장강도, 신장율 및 연신율이 약 300 % 되는 지점에서의 인장강도로 모듈러스를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0106]

구분	인장강도 (MPa)	신장율 (%)	모듈러스 (MPa)
실시예 1	14.7	740	3.92
실시예 2	14.3	777	4.01
실시예 3	13.6	698	3.54
실시예 4	13.0	670	3.22
실시예 5	13.9	710	3.87
실시예 6	13.8	707	3.77
실시예 7	14.4	751	3.88
실시예 8	10.5	932	2.38
실시예 9	10.2	781	2.45
실시예 10	10.1	750	2.44
실시예 11	10.4	745	3.04
비교예 1	9.1	530	2.50
비교예 2	12.1	623	3.01
비교예 3	12.5	651	3.12
비교예 4	12.4	633	3.22
비교예 5	6.7	566	1.98
비교예 6	8.9	618	2.02
비교예 7	6.8	376	4.70

[0107]

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔의 기계적 물성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0108]

본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔인 실시예 1 내지 7의 경우에는 원료고무로 천연고무와 부타디엔 고무를 포함하고 실리카를 충전제로 사용하였다. 상기 실시예 1 내지 7의 신발 아웃솔은 인장강도가 13.0 내지 14.7 MPa를 나타내며, 신장율은 670 내지 777 %를 나타내고, 모듈러스는 3.22 내지 4.01 MPa로 우수한 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0109]

이때, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하지 않은 비교예 1의 경우에는 인장강도가 9.1 MPa이며, 신장율은 530 %이고, 모듈러스는 2.50 MPa로 매우 낮은 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 과량 포함한 비교예 2의 경우에는 인장강도가 12.1 MPa이며, 신장율은 623 %이고, 모듈러스는 3.01 MPa로 비교적 낮은 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0110]

나아가, 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 신발 아웃솔인 실시예 8 내지 11의 경우에는 원료고무로 스티렌 부타디엔 고무와 부타디엔 고무를 포함하고 실리카를 충전제로 사용하였다. 상기 실시예 8 내지 11의 신발 아웃솔은 인장강도가 10.1 내지 10.5 MPa를 나타내고, 745 내지 932 %를 나타내며, 모듈러스가 2.38 내지 3.04 MPa를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0111]

이때, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하지 않은 비교예 5의 경우에는 인장강도가 6.7 MPa이며, 신

장율은 566 %이고, 모듈러스는 1.98 MPa로 매우 낮은 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 과량 포함한 비교예 6의 경우에는 인장강도가 8.9 MPa이며, 신장율은 618 %이고, 모듈러스는 2.02 MPa로 비교적 낮은 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

이에 따라, 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 전체 신발 아웃솔 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부를 포함하고 있는 신발 아웃솔이 우수한 기계적 물성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

<실험예 2> 신발 아웃솔 노화 시험

본 발명에 따른 신발 아웃솔이 노화되었을 경우, 휘발성 물질의 발생 여부를 확인하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 신발 아웃솔을 한국신발피혁연구원에 의뢰하여 노화 시험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

분석항목	결과	비고
벤젠 (benzene)	검출안됨	VOCs(mg/kg) : MS 300-55 준용 * 검출안됨 : 1 mg/kg 미만 1. 시료전처리 : 65 °C에서 30 분 2. 시료량 : 39.9222 g 3. 분석조건 : 3.1 TD(JAI, JAPAN) 3.1.1 Tube Desorb temperature(튜브탈락온도) : 280 °C 3.1.2 Desorbance time(탈락시간) : 5 분 3.1.3 Desorb high temperature(탈락최고온도) : 280 °C 3.1.4 Desorb low temperature(탈락최저온도) : -30 °C 3.2 GC/MS
톨루엔 (toluene)	검출안됨	3.2.1 이동가스 : 헬륨
자일렌 (xylene)	검출안됨	3.2.2 컬럼온도 : 35 °C(5분)->1 °C/분-> 2 °C/분 -> 100 °C-> 15 °C/분 -> 280 °C(10분)
에틸벤젠 (ethylbenzene)	검출안됨	3.2.3 컬럼 : HP-5HS, 30m × 0.25mm
스티렌 (styrene)	검출안됨	
TVOCs	검출안됨	*한국신발피혁연구원에 의뢰하여 분석

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 신발 아웃솔에서는 유독 물질이 검출되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

