



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0048297  
 (43) 공개일자 2009년05월13일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08L 7/00</i> (2006.01) <i>C08L 5/00</i> (2006.01)<br/> <i>C08K 3/00</i> (2006.01) <i>B43L 19/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-0071620<br/>             (22) 출원일자 2008년07월23일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             (30) 우선권주장 JP-P-2007-00290488 2007년11월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>가부시키가이샤 시드</b><br/>             일본국 오사카후 오사카시 미야코지마쿠 우친다이쵸 3-5-25</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>모리모토, 가즈키</b><br/>             일본 오사카후 오사카시 미야코지마쿠 우친다이쵸 3쵸메 5-25가부시키가이샤 시드 내<br/> <b>니시오카, 야스히로</b><br/>             일본 오사카후 오사카시 미야코지마쿠 우친다이쵸 3쵸메 5-25가부시키가이샤 시드 내</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>박중혁, 김정옥, 정삼영, 송봉식</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 엘라스토머 조성물, 그 제조 방법 및 이 조성물을 이용한지우개**

**(57) 요약**

생분해성의 미생물로부터 생산되는 폴리(3-히드록시부틸레이트-코-3-히드록시헥사노에이트)로 이루어지는 매트릭스 중에 가교 천연 고무 입자가 아일랜드 형태로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물, 및 이것을 기재로 사용한 지우개를 제공한다.

본 발명의 엘라스토머 조성물은 화석 자원에 의존하지 않고도 재활용이 가능하고, 친환경적이며, 순환형 사회에 대응한 엘라스토머 조성물 및 상기 조성물을 이용한 지우개를 제공할 수 있다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

미생물로부터 생산되는 폴리(3-히드록시부틸레이트-코-3-히드록시헥사노에이트(이하, PHBH라고 기재함)로 이루어지는 매트릭스 중에 가교 천연 고무 입자가 아일랜드 형태로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, PHBH의 반복 단위의 조성비가 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)=80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물.

**청구항 3**

PHBH와 천연 고무와 고무 가교제를 PHBH의 용융 온도 이상이면서 고무 가교제의 가교 온도 이상에 있어서 혼련함으로써 상기 PHBH로 이루어지는 매트릭스 중에 상기 가교 고무 입자를 분산시키는 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물 제조 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, PHBH의 반복 단위의 조성비가 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)=80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물 제조 방법.

**청구항 5**

PHBH로 이루어지는 매트릭스 중에 가교 천연 고무 입자가 아일랜드 형태로 분산되어 있는 엘라스토머 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, PHBH의 반복 단위의 조성비가 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)=80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 7**

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 천연 고무 50~99중량%, PHBH가 50~1중량% 및 고무 가교제가 천연 고무 100중량부에 대하여 0.1~5 중량부인 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 8**

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 연화제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 연화제가 바이오매스 유래인 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 10**

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 연화제가 동식물유, 여기에 유래하는 가소제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 11**

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 연화제가 천연 고무와 PHBH와의 합계 100 중량부에 대하여 1~200 중량부인 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 12**

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 충전제가 바이오매스 유래인 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 14**

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 충전제가 조개껍질(패각) 분말, 난각(알껍질) 분말로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지우개.

**청구항 15**

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제가 천연 고무와 PHBH와의 합계 100 중량부에 대하여 10 ~1000 중량부인 것을 특징으로 하는 지우개.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 엘라스토머 조성물, 그 제조 방법 및 이 조성물을 이용한 지우개에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 화석 자원에 의존하지 않고도 재활용이 가능하고, 친환경적이며, 순환형 사회에 대응한 엘라스토머 조성물, 그 제조 방법 및 상기 조성물을 이용한 지우개에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 지금까지 산업, 경제는 석유, 석탄 등의 화석 자원의 이용에 의해 발전하였으며, 대량 생산, 대량 소비, 대량 폐기의 사회 시스템이 구축되어 현재 생활 기반의 대부분을 고갈이 예상되는 화석 자원에 의존하고 있다.
- <3> 현재의 사회 시스템은 경제적인 풍요로움이나 편리함을 만들어냈으나, 한편으로는 자연의 정화 능력을 초월한 폐기물이나 이산화 탄소를 배출하여, 지구 온난화, 유해 물질 등의 환경 문제를 심각화시키고 있다.
- <4> 이러한 문제를 해결하기 위해서는, 지금까지의 유한한 자원으로 부터 상품을 대량으로 생산하고, 이것을 대량으로 소비, 폐기하는 일방 통행의 사회 시스템을 개혁하여, 폐기물의 발생을 억제하고, 한계가 있는 자원을 유효 활용하는 순환형 사회로의 이행이 강하게 요구되고 있다. 이 순환형 사회의 형성을 위하여 일본에서는 2002년 12월에 "바이오매스 일본 종합 전략"을 각의 결정하여 산업 경쟁력의 재구축에 열을 올리고 있다.
- <5> 바이오매스는 자연의 혜택에 의해 초래되는 지속적으로 재생 가능한 유기 자원이다. 바이오매스는 연소하면 이산화 탄소를 배출하는데, 성장시에 광합성에 의해 대기중의 이산화탄소를 흡수, 고정하므로, 실질적으로 이산화탄소를 증가시키지 않는다는 특징을 갖는다. 이것을 "카본 뉴트럴"이라 하며, 화석 자원 유래의 에너지나 제품을 바이오매스로 치환함으로써 이산화 탄소 배출량의 대폭적인 삭감이 가능해지고, 따라서 그 기술 및 제품 개발이 강하게 요구되고 있다.
- <6> 최근 고분자 재료에 있어서도 순환형 사회의 형성에 배려한 수많은 제안이 이루어지고 있다.
- <7> 예컨대 천연 고무와 생분해성 플라스틱으로 이루어지는 고무 제조용 조성물(실시예에서는 가황제, 가황 촉진제를 사용)(특허 문헌 1), 생분해성 재료와 에폭시화 폴리이소프렌과, 필요에 따라 가교제를 더 혼합하여 얻어지는 생분해성 재료 조성물(특허 문헌 2), 천연 고무에 생분해성 수지와 충전제를 첨가한 생분해성 고무 조성물(특허 문헌 3), 결정성 폴리 락트산과, 천연 고무, 폴리이소프렌으로부터 선택된 고무 성분으로 이루어지는 폴리 락트산계 수지 조성물(특허 문헌 4), 폴리 락트산으로 이루어지는 연속상 중에 천연 고무 등으로 이루어지는 분산상이 균일하게 미분산된 폴리머 블렌드 재료(특허 문헌 5) 등을 들 수 있다.
- <8> 다른 한편 지우개는 염화 비닐 수지로 이루어지는 염화 비닐 지우개, 스티렌계 열가소성 엘라스토머 또는 올레핀계 열가소성 엘라스토머로 이루어지는 비염화 비닐 지우개 및 천연 고무 지우개의 3종류로 크게 나눌 수 있다.
- <9> 이 중 염화 비닐 지우개, 비염화 비닐 지우개는 지우개 시장의 90%를 초과하여 차지하며, 이들을 구성하는 고분자 재료나 가소제, 연화제는 모두 석유 등의 화석 자원 유래의 재료로서, 이들 지우개를 계속하여 이용하는 것

은 상기 순환형 사회 형성의 취지에 어긋난다.

- <10> 이에 대하여 천연 고무 지우개는 천연 고무나 식물유로 제조되는 사브(팩티스) 등의 바이오매스를 활용하고 있어, 순환형 사회 형성의 취지에 합치한 것이다(특허 문헌 6, 비 특허 문헌 1).
- <11> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 평 10-274494호 공보
- <12> 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 2000-95898호 공보
- <13> 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 2000-319446호 공보
- <14> 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 2003-183488호 공보
- <15> 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 2004-143315호 공보
- <16> 특허 문헌 6: 일본 특허 공개 2000-43492호 공보(실시에 1, 2 참조)
- <17> 비 특허 문헌 1: "고무 공업 편람"(신판) 일본 고무 협회편, 표 25.2, 817페이지, 1973년 11월 15일 사단법인 고무 협회 발행

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <18> 그러나, 상기 종래 기술에 있어서, 고무에 가황이나 가교를 실시하지 않은 것은 인장 강도나 탄성이 불충분하기 때문에 용도가 제한되는 경우가 있어, 예컨대 지우개용 재료로는 고무 탄성이 발휘되지 않아 적당하지 않다. 한편, 가황이나 가교를 실시한 것은 인장 강도나 탄성이 과도하게 크기 때문에 용도가 제한되는 경우가 있어, 예컨대 지우개용 재료로는 단단해져 고무 탄성을 얻을 수 없어 부적당하다. 나아가서는, 가황이나 가교 공정이 필요하기 때문에 제조 공정이 복잡해질 뿐만 아니라, 가황제의 황이나 가황 촉진제, 조제의 산화 아연 등의 가황 약제의 안전성에 대한 문제도 내포하고 있다.
- <19> 다른 한편, 천연 고무 지우개는 상기한 바와 같이 순환형 사회 형성의 요청에는 적합하지만, 예컨대 염화 비닐 지우개에 비하여 소자(消字) 성능이 떨어지는 것, 가황 공정을 포함하기 때문에 염화 비닐 지우개나 비염화 비닐 지우개에 비하여 제조 공정이 복잡하며, 상기한 바와 같이 황이나 가황 촉진제 등의 가황 약제의 안전성 등에도 문제가 있다. 더욱이 제조 공정 내에서 발생하는 단제의 재이용이 어려우므로 비경제적이며 생산성에도 문제가 있다.
- <20> 본 발명은 이러한 실정을 감안하여, 상기 종래 기술의 문제점을 해결하는 것으로서, 미생물로부터 생산되는 폴리(3-히드록시부틸레이트-코-3-히드록시헥사노에이트(이하, PHBH라고 기재함)와 천연 고무와 고무 가교제를 PHBH의 용융 온도 이상이면서 고무 가교제의 가교 온도 이상에서 혼련하고, PHBH로 이루어지는 매트릭스 중에 가교 천연 고무 입자를 아일랜드 형태로 분산시킴으로써 종래의 가황이나 가교로는 얻을 수 없는 인장 강도, 탄성 등의 물성을 구비한 엘라스토머 조성물, 그 제조 방법 및 상기 조성물을 이용한 지우개를 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

- <21> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 이루어진 것으로서, 본 발명의 청구항 1은 PHBH로 이루어지는 매트릭스 중에 가교 천연 고무 입자가 아일랜드 형태로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물을 내용으로 한다.
- <22> 본 발명의 청구항 2는 PHBH의 반복 단위의 조성비가 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)=80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재한 엘라스토머 조성물을 내용으로 한다.
- <23> 본 발명의 청구항 3은, PHBH와 천연 고무와 고무 가교제를 PHBH의 용융 온도 이상이면서 고무 가교제의 가교 온도 이상에 있어서 혼련함으로써 상기 PHBH로 이루어지는 매트릭스 중에 상기 가교 고무 입자를 분산시키는 것을 특징으로 하는 엘라스토머 조성물의 제조 방법을 내용으로 한다.
- <24> 본 발명의 청구항 4는, PHBH의 반복 단위의 조성비가 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)=80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것을 특징으로 하는 청구항 3에 기재된 엘라스토머 조성물의 제조 방법을 내용으로 한다.

- <25> 본 발명의 청구항 5는, PHBH로 이루어지는 매트릭스 중에 가교 천연 고무 입자가 아일랜드 형태로 분산되어 있는 엘라스토머 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 지우개를 내용으로 한다.
- <26> 본 발명의 청구항 6은, PHBH의 반복 단위의 조성비가 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)=80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것을 특징으로 하는 청구항 5에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <27> 본 발명의 청구항 7은, 천연 고무 50~99중량%, PHBH가 50~1중량%, 및 고무 가교제가 천연 고무 100 중량부에 대하여 0.1~5 중량부인 것을 특징으로 하는 청구항 5 또는 6에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <28> 본 발명의 청구항 8은, 연화제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 청구항 5~7 중 어느 한 항에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <29> 본 발명의 청구항 9는, 연화제가 바이오매스 유래인 것을 특징으로 하는 청구항 8에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <30> 본 발명의 청구항 10은, 연화제가 동식물유, 여기에 유래하는 가소제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 청구항 8 또는 9에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <31> 본 발명의 청구항 11은, 연화제가 천연 고무와 PHBH와의 합계 100 중량부에 대하여 1~200 중량부인 것을 특징으로 하는 청구항 8~10 중 어느 한 항에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <32> 본 발명의 청구항 12는, 충전제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 청구항 5~11 중 어느 한 항에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <33> 본 발명의 청구항 13은, 충전제가 바이오매스 유래인 것을 특징으로 하는 청구항 12에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <34> 본 발명의 청구항 14는, 충전제가 폐각 분말, 난각 분말로부터 선택되는 청구항 12 또는 13에 기재된 지우개를 내용으로 한다.
- <35> 본 발명의 청구항 15는, 충전제가 천연 고무와 PHBH와의 합계 100 중량부에 대하여 10~1000 중량부인 것을 특징으로 하는 청구항 12~14 중 어느 한 항에 기재된 지우개를 내용으로 한다.

**효 과**

- <36> 본 발명의 엘라스토머 조성물은 화석 자원에 의존하지 않으며, 원료로서 사용되는 재료는 바이오매스 유래의 천연 고무 및 생분해성 폴리에스테르계의 플라스틱인 PHBH이고, 따라서 폐기하여도 대기중의 이산화 탄소를 증가시키지 않고 자연 환경 하에서 분해되어, 환경 적응형의 엘라스토머 조성물이다.
- <37> 또한 본 발명의 엘라스토머 조성물은 열가소성 엘라스토머이기 때문에 성형시에 나오는 단재는 용이하게 재활용이 가능하며, 따라서 비용 삭감이 도모됨과 아울러 자원 순환형 사회에 적합한 것이다.
- <38> 더욱이 본 발명의 엘라스토머 조성물의 제조 방법은 천연 고무와 PHBH와의 혼련과 천연 고무의 가교를 동시에 행하기 때문에 공정이 간략해지고, 생산성이 높다. 또한 천연 고무의 가교에 황, 산화 아연 등의 가황제나 가황 촉진제를 사용하지 않기 때문에 안전성도 높다.
- <39> 본 발명의 엘라스토머 조성물은 종래의 가황이나 가교로 얻어지는 재료와는 달리 예컨대 지우개의 기재로서 적합하다.
- <40> 본 발명의 엘라스토머 조성물로 이루어지는 지우개는 화석 자원에 의존하는 종래의 염화 비닐 지우개나 비염화 비닐 지우개와 달리 친환경적이고, 또한 성형시에 나오는 단재는 용이하게 재활용되어 재료의 낭비가 줄어들기 때문에 비용 삭감이 도모된다.
- <41> 나아가 종래의 천연 고무 지우개는 혼련 공정과 별도로 가교 공정이 필요한 데 반해, 본 발명에서는 혼련과 동시에 가교가 행해지기 때문에 공정이 간략해지고 생산성이 높다.
- <42> 또한 종래의 천연 고무 지우개는 황, 산화 아연 등의 가황제나 가황 촉진제를 사용하는 데 반해, 본 발명의 지우개는 이러한 약제를 사용하지 않기 때문에 안전성도 높다.
- <43> 더욱이 또한 본 발명의 지우개는 종래의 천연 고무 지우개나 비염화 비닐 지우개에 비하여 소자 능력이 높다.

<44> 또한 본 발명의 PHBH를 포함하는 엘라스토머 조성물로 이루어지는 지우개는 생분해성 플라스틱으로서 예컨대 폴리 락트산을 포함하는 엘라스토머 조성물로 이루어지는 지우개에 비하여 높은 소자력을 갖는다. 이는 PHBH의 용점이 100~160℃에 있어, 폴리 락트산의 170~180℃에 비하여 낮은 것이 영향을 주는 것이라 생각된다.

<45> 즉, 지우개에 의한 소거의 메커니즘은 지우개를 지면 상의 필적에 밀착 마찰시키고, 필적을 지우개에 흡착시킴과 아울러, 필적을 흡착한 지우개의 표면을 지우개밥으로서 지우개로부터 이탈시켜 지우개 표면을 새로이 하고, 다시 필적을 흡착 가능하게 함으로써 이루어진다. 따라서, 소거시의 사람의 손의 힘과 같은 가벼운 응력에서의 적당한 마모 성능이 소자력에 크게 영향을 미치는 것이라 생각된다. 본 발명의 엘라스토머 조성물은 고무 입자가 분산상이 되고 PHBH가 연속상이 되는 구조로 이루어지기 때문에 조성물의 마모 성능은 연속상의 물성에 크게 좌우되는 것이라 생각되며, 가벼운 응력으로 마모하기 위해서는 연속상의 강도가 낮은 것이 바람직하다. PHBH는 폴리 락트산에 비하여 용점이 낮기 때문에 지우개를 사용할 때의 마찰열로 강도가 저하하기 쉽고, 이것이 지우개에 있어 보다 뛰어난 마모 성능을 발휘시키고 있는 것이라 생각된다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

<46> 본 발명의 엘라스토머 조성물은, PHBH로 이루어지는 매트릭스(바다) 중에 가교 천연 고무 입자가 아일랜드 형태로 분산되어 있는 바다섬 구조로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<47> 본 발명에서 사용되는 천연 고무는 라텍스로부터 고품 고무로 가공하는 방법에 의해 시트 러버, 페일 크레이프, 브라운 크레이프, 블랭킷 크레이프, 블록 러버, 크럼 러버 등으로 분류되며, 다양한 랭킹 등급이 있는데, 그들에 제한은 없으며 무엇이든 이용할 수 있고, 산지에도 제한은 없다. 또한 에폭시화 천연 고무로 들 수 있는 천연 고무 유도체도 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사용된다.

<48> 본 발명에서 사용되는 PHBH는 일본 특허 공개 2007-77232호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 미생물로부터 생산되며, 반복 단위의 조성비는, 유연성과 강도의 균형이라는 관점에서 폴리(3-히드록시부틸레이트)/폴리(3-히드록시헥사노에이트)가 80/20 이상 99/1 이하(mol/mol)인 것이 바람직하다. PHBH는 반복 단위의 조성비를 바꿈으로써 용점, 결정화도를 변화시킬 수 있고, 영률, 내열성 등의 물성을 변화시키는 것이 가능하며, 폴리프로필렌에서부터 폴리에틸렌의 범위의 물성을 갖게 하는 것이 가능하다.

<49> 천연 고무와 PHBH의 조성 비율은 목적으로 하는 엘라스토머 조성물의 용도나 물성에 따라 적당히 결정하면 되는데, 예컨대 지우개의 기재로는 천연 고무가 50~99중량%, PHBH가 50~1중량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 천연 고무 70~95중량%, PHBH가 30~5중량%이다. PHBH가 1중량% 미만이면 엘라스토머 조성물의 유동성이 나빠 성형성에 문제가 생긴다. PHBH가 50중량%를 초과하면 엘라스토머 조성물이 단단해져 고무 탄성이 발현되지 않고, 예컨대 지우개의 기재로서 사용한 경우에 충분한 소자 성능이 발휘되지 않는 경향이 있다.

<50> 본 발명에서 사용되는 고무 가교제로는 유기 과산화물을 적당하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 디쿠밀퍼옥사이드(예컨대 넛폰 유시사 제조 퍼쿠밀 D), 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸퍼옥시헥산(예컨대 넛폰 유시사 제조 퍼헥사 25B), 디-t-부틸퍼옥시디이소프로필벤젠(예컨대 넛폰 유시사 제조 퍼부틸 P), 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸퍼옥시헥산-3(예컨대 넛폰 유시사 제조 퍼헥신 25B) 등을 들 수 있다. 또한 기타 유기 가황제도 사용할 수 있다. 구체적으로는, N,N'-m-페닐렌디말레이미드(예컨대 오우치 신코 가가쿠사 제조 Vulnoc PM), p-퀴논디옥심(예컨대 오우치 신코 가가쿠사 제조 Vulnoc GM), 알킬페놀포름알데히드 수지(예컨대 다오카 가가쿠사 제조 TACKROL™ 201) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사용된다.

<51> 고무 가교제는 통상 천연 고무 100 중량부에 대하여 0.1~5.0 중량부 사용된다. 고무 가교제가 0.1 중량부 미만에서는 가교가 불충분해지고, 천연 고무가 입자로 되지 않아 목적으로 하는 구조를 얻을 수 없으며, 한편 50 중량부를 초과하면 가교 고무 입자의 반발 탄성이 과도하게 커져 성형성에 문제가 발생하는 경향이 있다.

<52> 본 발명의 엘라스토머 조성물에는 생분해성 플라스틱 재료나 천연 고무 재료의 분야에 있어서 사용되는 각종 첨가제를 첨가하는 것이 가능하다. 이러한 첨가제로는 자외선 흡수제, 힌더드 아민계 광안정제, 산화 방지제 등의 내후성 개량제, 고급 지방산계 알코올, 지방족 아미드, 금속 비누, 지방산 에스테르 등의 활제 등을 들 수 있다.

<53> 본 발명의 엘라스토머 조성물을 지우개의 기재로서 사용하는 경우에는, 연화제, 충전제, 유기·무기 안료, 염료 등의 착색제, 향료, 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광열화 방지제, 곰팡이 방지제 등의 다른 첨가물도 적당히 임의로 사용하는 것도 가능하다.

<54> 연화제로는 광물유, 동식물유 또는 이들을 유래로 하는 가소제를 사용할 수 있다. 광물유로서 구체적으로는,

파라핀계 프로세스 오일, 나프텐계 프로세스 오일, 방향족계 프로세스 오일 등을 들 수 있다. 동식물유로서 구체적으로는, 채종유, 피마자유, 면실유, 아마씨유, 대두유, 참기름, 옥수수유, 홍화유, 팜유, 야자유, 낙화생유, 목랍, 로진, 파인 타르(Pine Tar), 톨유(tall oil) 등을 들 수 있다. 동식물유를 유래로 하는 가스제로는 글리세린 지방산 에스테르를 들 수 있으며, 구체적으로는 글리세린디아세토모노라우레이트, 글리세린트리아세테이트, 글리세롤디아세테이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사용된다. 훨씬 환경 적응형인 엘라스토머 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 재생 가능한 자원인 바이오매스 유래의 동식물유 또는 이에 유래하는 가스제를 사용하는 것이 바람직하다.

<55> 연화제의 배합량은 통상 천연 고무와 PHBH의 혼합물 100 중량부에 대하여 1~200 중량부이다. 바람직하게는 10~150 중량부이다. 연화제가 1 중량부 미만에서는 연화제의 첨가량이 충분하지 않고, 한편 200 중량부를 초과하면 흘러나올 우려가 있다.

<56> 충전제로는 중질 탄산 칼슘, 경질 탄산 칼슘, 실리카, 규조토, 산화 마그네슘, 산화 티타늄, 탈크, 세리사이트, 석영 분말, 몬모릴로나이트, 가리비, 굴, 재첩 등의 패각 분말, 난각 분말, 유기 중공 입자, 무기 중공 입자 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사용된다. 훨씬 환경 적응형인 엘라스토머 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 폐기물로서 대량으로 발생하는 바이오매스 유래의 가리비, 굴 등의 패류 분말 또는 난각 분말을 사용하는 것이 바람직하다.

<57> 충전제의 배합량은 통상 천연 고무와 PHBH의 혼합물 100 중량부에 대하여 10~1000 중량부이다. 바람직하게는 50~500 중량부이다. 10 중량부 미만에서는 충전제의 첨가 효과가 충분하지 않고, 한편 1000 중량부를 초과하면 조성물이 단단해져 충분한 고무 탄성이 발휘되지 않으며, 예컨대 지우개의 기재로서 사용한 경우에 충분한 소자 성능이 발휘되지 않는 경향이 있다.

<58> 본 발명의 엘라스토머 조성물은 PHBH, 천연 고무 및 고무 가교제, 또한 필요에 따라 연화제, 충전제 등을 혼합기에 넣고, PHBH의 용융 온도 이상이면서 고무 가교제의 가교 온도 이상에서 혼련함으로써 얻을 수 있다.

<59> 혼련은 고전단 하에서 행해지는 것이 바람직하며, 이러한 고전단 하에서 혼련할 수 있는 혼련기로는 이축 혼련 압출기, 밴버리 믹서, 가압 니더, 믹싱 롤 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는 이축 혼련 압출기가 사용된다.

<60> PHBH의 용융 온도 이상이란 PHBH의 용융 온도보다 10~50℃ 높은 온도가 바람직하고, 또한 고무 가교제의 가교 온도 이상이란 고무 가교제의 가교 온도보다 5~20℃ 높은 온도가 바람직하다.

<61> 본 발명의 엘라스토머 조성물은 뛰어난 탄성이나 완충성을 가지며, 포장용 완충재, 단열재, 차음재, 흡음재, 다다미 바닥, 바닥재, 벽재 등의 분야에 있어서 유용하며, 특히 지우개용 기재로서 유용하다.

<62> 본 발명의 엘라스토머 조성물이 종래의 가황이나 가교한 것에 비하여 이러한 독특한 물성을 갖는 이유로는, 혼련됨으로써 고무 성분이 절단되는 것에 따른 것으로 생각된다.

<63> 상기 엘라스토머 조성물을 이용한 본 발명의 지우개는 상기 엘라스토머 조성물이 프레스 성형, 사출 성형, 압출 성형 등에 의해 성형되고, 소정의 치수로 재단되어 제품이 된다.

<64> 실시예

<65> 이하, 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 이들은 본 발명의 범위를 전혀 제한하지 않는다.

<66> 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 재료를 표 1에 나타내었다.

표 1

상품명	물질명	제조업체
RSS#1	천연 고무	인도네시아산
PHBH	폴리(3-히드록시부틸레이트-코-3-히드록시헥사노에이트) (용융 온도: 120°C)	가부시키키가이샤 가네카
LACEA® H-100	폴리 락트산(용융 온도: 164°C)	미쓰이기가쿠 가부시키키가이샤
리케말 PL-004	글리세린디아세토모노라우레이트	리켄 비타민 가부시키키가이샤
SS#80	중질 탄산 칼슘	닛토훈카고교 가부시키키가이샤
가리비 패각 분말	가리비 패각분쇄 가루	닛토훈카고교 가부시키키가이샤
유니카	경질 탄산 칼슘	고메쇼셋카이 고교 가부시키키가이샤
멀티Z	복합 아연화	고메쇼셋카이 고교 가부시키키가이샤
퍼헥사 C-40	1, 1-디(터셔리부틸퍼옥시)시클로헥산 40% 희석품 (가교 온도: 120~150°C)	닛폰 유시 가부시키키가이샤
퍼쿠밀 D-40	디쿠밀퍼옥사이드 40% 희석품 (가교 온도: 150~180°C)	닛폰 유시 가부시키키가이샤
아데카스타브 LA-32	벤조트리아졸계 자외선 흡수제	가부시키키가이샤 ADEKA
아데카스타브 LA-77G	헌더드 아민계 광안정제	가부시키키가이샤 ADEKA
백색 사브 No. 1	염화 황 팩티스	텐만사부가코 가부시키키가이샤
다이아나프로세스 P-24	나프텐계 프로세스 오일	이데미쓰고산 가부시키키가이샤
셀팩스 200S	황 분말	쓰루미가가쿠고교 가부시키키가이샤
녹셀러 TT	티우람계 가황 촉진제	오우치신코가가쿠 가부시키키가이샤
녹셀러 DM	티아졸계 가황 촉진제	오우치신코가가쿠 가부시키키가이샤
녹셀러 BG	구아니딘계 가황 촉진제	오우치신코가가쿠 가부시키키가이샤
산화 아연	산화 아연	사카이가가쿠고교 가부시키키가이샤

<67>

<68>

실시에 1~11

<69>

표 2에 나타난 재료 중 천연 고무, 연화제, 충전제, 광열화 방지제를 미리 가압 니더로 혼련하고, 물을 이용하여 고무 가교제를 첨가하여 고무 혼련물을 얻었다. 얻어진 고무 혼련물은 가로 세로 5mm 정도의 펠렛형으로 재단하였다. 다음 테크노벨사 제조 2축 압출기 KZW-15TW-60(동방향 완전 치합형, 스크루 지름 15mm, L/D=60)을 이용하여 고무 혼련물 펠렛과 생분해성 플라스틱 펠렛을 표 2에 나타난 배합 비율이 되도록 각각 정량 공급기로 공급하고, 스크루 회전수 400rpm, 실린더 온도 110~155°C로 설정하여 혼련하였다.

<70>

얻어진 조성물 펠렛을 1축 압출기(실린더 온도 100~120°C, 헤드 온도 130°C)에서 각목 형태로 압출 성형하고, 재단하여 12×18×43mm의 크기의 지우개를 제작하였다.

<71>

지우개의 특성으로서 단단함과 소자율을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

<72>

단단함은 "JIS S 6050 플라스틱 지우개"에 따라 C형 경도계(고분시 게이키 제조 타입 C 경도계)를 이용하여 측정하였다.

<73>

또한 소자율은 하기의 방법으로 측정하였다.

<74>

(1)시료를 두께 5mm의 판형으로 자르고, 시험지와 접촉 부분을 반경 6mm의 원호로 마감한 것을 시험편으로 하

였다.

- <75> (2)시험편을 착색지에 대하여 수직으로, 게다가 착색선에 대하여 직각이 되도록 접촉시키고, 시험편에 추와 홀더의 질량의 합이 0.5kg이 되도록 추를 올리고, 150±10cm/min의 속도로 착색부를 4왕복 마소시켰다.
- <76> (3)농도계(DENSITOMETER PDA65 Sakura사 제조)에 의해 착색지의 비착색 부분의 농도를 0으로 하여 착색부 및 마소부의 농도를 각각 측정하였다.
- <77> (4)소자율은 다음 식에 의해 산출하였다.
- <78> 소자율(%)=(1-(마소부의 농도÷착색부의 농도))×100

표 2

조성		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11
천연 고무	RSS#1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
생분해성 플라스틱	PHBH	45	45	45	35	45	45	45	45	45	45	45
연화제	리케말 PL-004	70	70	70	70	70	70	70	80	70	70	70
충진제	SS#80	200	200	200			200	200	200	200	150	100
	SS#30										50	100
	가리비 폐각 분말				200	200						
	유니카						10			10	10	10
	멜티 Z							10				
고무 가교제	퍼헥사 C-40	1.0	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0
광열화 방지제	아데카스타브 LA-32											
	아데카스타브 LA-77G									1.0	1.0	1.0
천연 고무: 생분해성 플라스틱비		69:31	69:31	69:31	74:26	69:31	69:31	69:31	69:31	69:31	69:31	69:31
특성	단단함(C형)	79	82	84	78	85	84	85	81	84	84	83
	소자 능력 (%)	94	94	94	93	94	95	95	94	95	95	95

- <79>
- <80> 비교예 1
- <81> 표 3에 나타난 바와 같이 PHBH를 폴리 락트산(레이시아 H-100, 미쓰이 가가쿠 가부시카가이사의 상품명)으로 바

꾸고 실시예 7과 동일한 방법으로 조작하여 지우개를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 단, 폴리 락트산의 용융 온도(160~170℃)에 맞추기 위하여 고무 가교제를 퍼쿠밀 D-40으로 변경하고, 실린더 온도를 125~190℃로 설정하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

조성		비교예 1
천연 고무	<b>RSS#1</b>	<b>100</b>
바이오매스 플라스틱	레이시아 H-100	45
연화제	리케말 PL-004	70
충전제	<b>SS#80</b>	<b>200</b>
	<b>SS#30</b>	
	가리비 패각 분말	
	유니카	
	멀티 Z	10
고무 가교제	퍼쿠밀 D-40	2.0
광열화 방지제	아데카스타브 LA-32	
	아데카스타브 LA-77G	
천연 고무:바이오매스 플라스틱비		<b>69:31</b>
특성	단단함(C형)	<b>91</b>
	소자 능력(%)	<b>88</b>

<82>

<83> 비교예 2

<84> 표 4에 나타난 재료를 이용하고 2개 롤을 이용하여 천연 고무에 모든 배합재를 이겨넣어 고무 혼합물을 얻었다. 얻어진 고무 혼련물을 소정의 금형의 치수에 맞추어 예비 성형하고, 열 프레스를 이용하여 130℃, 20분의 조건으로 가황, 성형을 행하였다. 얻어진 고무 성형물을 소정의 치수로 재단하여 지우개를 얻고, 그 특성을 평가하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

조성		비교예 2
천연 고무	RSS#1	100
서브스티튜트	백색 사브 No.1	300
충전제	SS#80	400
연화제	다이아나 프로세스 NP-24	150
가황제	실팩스 200S	4
가황 촉진제	녹셀러 TT	1
	녹셀러 DM	0.5
	녹셀러 BG	0.5
가황조제	산화 아연	5
특성	단단함(C형)	60
	소자 능력(%)	90

<85>

<86> 산업상의 이용가능성

<87> 전술한 바와 같이, 본 발명의 엘라스토머 조성물은 생분해성의 PHBH와 천연 고무를 주성분으로 하여 이루어지므로 화석 자원에 의존하지 않고, 폐기하여도 대기중의 이산화 탄소를 증가시키지 않고 재활용이 가능하여 친환경적이고, 순환형 사회에 대응한 엘라스토머 조성물로서, 지우개의 기재로서 사용한 경우, 소자 능력, 안전성이 뛰어나고, 자연 환경 하에서 분해되는 환경 적응형의 지우개를 제공할 수 있다.