

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년10월23일
<i>C08K 13/02</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0635261
<i>C09J 5/02</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년10월11일

(21) 출원번호	10-2005-0074244	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년08월12일	(43) 공개일자

(73) 특허권자 주식회사 나노텍세라믹스
 부산광역시 강서구 송정동 1522-7 녹산국가산업단지

 한국신발피혁연구소
 부산 부산진구 당감4동 786-50

(72) 발명자 정상욱
 부산 부산진구 개금동 596번지 신개금엘지아파트 102동 104호

 김완욱
 서울특별시 동작구 노량진1동 우성아파트 107동 902호

 이영경
 경남 김해시 삼방동 183-4 삼호오피스텔 807호

 최경만
 부산 부산진구 당감3동 791 국제백양아파트 7동 1106호

 이창원
 부산 사상구 모라2동 우성아파트 101동 1209호

 이지은
 부산 동래구 안락1동 733-1 석천아파트 1동 407호

 김영민
 부산 부산진구 부암3동 당감주공뜰안채아파트 404동505호

(74) 대리인 김능균

(56) 선행기술조사문헌	
JP10130598 A	JP2002114953 A
KR1020040083521 A	US4221619 B
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 장봉호

(54) 폴리머 배합물 기재의 접착개선제 및 이를 포함하는 폴리머배합조성물

요약

본 발명은 폴리머 배합물 기재와 하도제(primer)와의 접착성능을 개선시킬 수 있는 접착개선제 및 이를 포함하는 폴리머 배합 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

본 발명의 접착개선제는 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물이 다공체에 담지되어 있거나, 이것을 폴리머와 혼합하여 얻어진 마스터배치 형태로서, 이를 통상의 폴리머 배합조성물에 폴리머 기준으로 0.5 중량부 이상으로 첨가하여 얻어진 폴리머 배합물 기재는 별도로 표면을 거칠게 하거나 유기용제 등으로 부식시키는 일련의 공정이 없이도 이소시아네이트기를 갖는 하도제와의 접착력이 우수하다.

대표도

도 3

색인어

폴리머, 접착, 하도제, 다공체, 히드록시기

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 비교예 1에 따른 일반적인 폴리머 기재표면 사진이고,
- 도 2는 접착개선을 위해 기재 표면을 연마한 경우의 폴리머 기재표면 사진이고,
- 도 3은 본 발명 실시예 1에 따른 폴리머 기재표면 사진이고,
- 도 4는 비교예 1에 따른 일반적인 폴리머 기재표면에서의 접촉각을 측정한 결과이고,
- 도 5는 비교예 1에 따른 일반적인 폴리머 기재 표면을 연마한 경우의 폴리머 기재표면에서의 접촉각을 측정한 결과이며,
- 도 6은 본 발명 실시예 1에 따른 폴리머 기재표면에서의 접촉각을 측정한 결과이고,
- 7은 유기화합물을 비다공체에 코팅한 것을 첨가한 폴리머 기재(비교예 9) 표면의 접촉각을 측정한 결과이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리머 배합물 기재간의 접착력을 개선시키기 위한 접착개선제와 이를 포함하는 폴리머 배합 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리머 배합 조성물로부터 얻어진 기재간의 접착시 접착제 도포 이전에 기재간의 접착성능을 향상시키기 위해 도포되는 하도제와 폴리머 배합물 기재와의 접착력 향상을 위해 폴리머 배합 조성물에 첨가할 수 있는 접착개선제 및 이를 포함하는 폴리머 배합 조성물에 관한 것이다.

폴리머 배합 조성물로부터 얻어진 복수의 기재를 접합하는 일반적인 방법은, 첫째로 폴리머 기재 - 접착제 - 폴리머 기재의 순으로 접착제에 의해서만 접합시키거나, 둘째로 폴리머 기재 - 하도제 - 접착제 - 하도제 - 폴리머 기재의 순으로 하도제와 접착제에 의해 접합시키는 방법으로 나뉠 수 있다.

여기서 두 번째의 방법을 좀더 자세히 살펴보면, 폴리머 배합물 기재들을 접착하기 위해서는 대체로 폴리머 배합물 기재와 결합가능한 하도제(Primer)가 도포된 폴리머 배합물 기재들을 만들고, 이후 접착제를 사용하여 폴리머 배합물 기재들을 접착시킨다.

폴리머 배합 조성물로부터 얻어진 기재와 접착제와의 접착력을 증대시키기 위한 여러가지 방법을 살펴보면, 접착제 자체의 접착성을 개선하는 방법, 하도제(Primer)의 성능을 개선하는 방법 등 직접적인 접착 관련 물질들을 개선하는 방법이 있으며; 또한 신발산업 등에서 폭 넓게 사용하는 방법으로서 폴리머 배합물 기재의 접착되는 표면을 처리하는 방법, 폴리머 배합물 기재 자체에 특정물질을 첨가하는 방법을 들 수 있는데 이 방법들은 모두 하도제(Primer)가 폴리머 기재에 잘 접착되도록 하는 방법이라 할 수 있다.

통상 복수의 폴리머 배합물 기재를 접착하는 데 있어서 폴리머 배합물 기재들을 접착제만으로 접착하는데 있어서의 어려움 때문에 기재표면에 하도제(Primer) 처리를 하고 나서 접착제를 도포하여 폴리머 배합물 기재들을 접착시킨다.

이러한 하도제들의 성능 개선을 위하여 다양한 하도제(Primer) 조성물이 개발되어 왔으나, 이러한 하도제들은 특정한 폴리머 배합물 기재에 대한 접착력은 우수하나 모든 종류의 폴리머 배합물 기재에는 접착력이 모두 양호하지 못한 문제점이 있다.

최근에는 하도제의 성능이 매우 괄목할만하게 개선되었으나, 특정한 폴리머 배합물 기재에서는 하도제의 접착성능이 떨어지는 문제점이 있어 폴리머 배합물 기재의 표면을 처리하여 하도제를 도포하는 경우가 많다.

다시말해, 하도제와의 접착성능을 향상시키기 위하여 별도로 폴리머 배합물 기재 표면을 다양한 방법으로 처리하고 나서 하도제를 도포한 다음 접착제를 도포하여 기재들을 접착시키는 방법이 현재 주류를 이루어 사용되고 있다.

폴리머 배합물 기재를 표면처리하는 방법들로는 UV 조사, 코로나 방전노출(Corona Discharge Exposure), 산에 의한 부식(Acid Etching), 플라즈마 처리(Plasma), 용제에 의한 세척(Cleaning), 연마제에 의한 연마(Polishing) 등을 들 수 있다.

현재 신발 산업계에서 폴리머 배합물 기재의 표면처리 방법으로서 가장 폭 넓게 사용되는 방법은 연마제에 의한 연마 방법과 UV 조사 방법 등이다.

이와같은 다양한 방법으로 표면이 개질된 폴리머 배합물 기재의 표면은 하도제의 결합력이 크게 증가하게 된다. 그러나 개질된 폴리머 배합물 기재의 표면은 안정하지 못하고, 영구적이지 못한 단점을 가지는 경우도 있다. 또한, 하도제 도포 전에 표면처리를 수행하기 위한 공정라인을 도입해야 하므로 제조상 시간의 지체, 전후 공정의 재고 부담 및 그에 따른 각종 경제적 부담 등이 문제가 된다.

한편, 폴리머 배합 조성물 중에 접착을 개선시키는 폴리머 등을 첨가하는 방법 등도 개시되어 있으나, 이러한 접착개선을 위한 폴리머 배합 조성물은 물에 부착되어 사실상 제조가 어려운 측면이 있으며, 아직까지도 괄목할만한 성능을 발휘하는 접착개선 조성물이 보고된 바는 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명은 폴리머 배합 조성물로부터 얻어진 기재와 하도제와의 접착력을 개선하기 위한 방안을 모색하던 중, 폴리머 배합 조성물에, 하도제와 화학적으로 결합가능한 유기화합물을 다공체에 담지하거나 이 담지체와 폴리머를 배합한 마스터배치 형태의 접착개선제를 제조하고, 이것을 통상의 폴리머 배합 조성물에 첨가하여 기재를 제조한 결과, 기재 표면에 존재하는 하도제와 화학적으로 결합가능한 작용기로 인하여 기재와 하도제와의 접착력이 향상됨을 알게 되었다.

한편, 폴리머 배합 조성물로부터 기재를 제조하는 데 있어서는 금형과 폴리머 성형품의 원활한 탈착을 위하여 이형제를 바르게 되는데, 이러한 이형제를 용제에 세척하지 않고 기재표면에 하도제 도포 작업을 할 경우 접착이 잘 되지 않는다. 이는 폴리머 배합 조성물의 표면에 이형제가 잔류하여 접착을 방해하기 때문이다.

그런데 본 발명에 따른 접착개선제를 사용하여 폴리머 배합물 기재를 제조하게 되면 하도제를 도포하기 이전에 기재 표면에 잔류하는 이형제를 물 혹은 용제 등으로 세척하지 않아도 하도제와의 접착성능이 저하되는 문제점이 없음을 알게 되었다.

이것은 특정의 작용기를 갖는 유기화합물을 담지한 다공체가 폴리머 배합조성물의 표면으로 잘 이동하여 폴리머 배합조성물의 표면에 있는 이형제를 흡수하거나 전체적으로 분포한 이형제를 국부적으로 한쪽으로 몰리게 하여 기재 표면에 거미줄이 붙어 있는 듯한 형태 혹은 그물 형태로 이형제가 특정부위로 몰리는 효과에 의한 것으로 보여진다.

본 발명의 목적은 하도제(Primer)가 폴리머 배합물 기재들에 접착이 잘 이루어질 수 있도록, 폴리머 배합 조성물 자체에 첨가하여 하도제(Primer)와의 접착을 개선시키는데 이용되는 접착개선제를 제공하는 데 있다.

본 발명의 접착개선제는 특히 이소시아네이트기를 갖는 하도제와의 접착을 고려한 폴리머 배합 조성물에 적합하다.

또한 본 발명의 또 다른 목적은 이와같은 접착개선제를 포함하는 폴리머 배합 조성물을 제공하는 데도 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 폴리머 배합물 기재의 접착개선제는 이소시아네이트기를 갖는 하도제와 접촉되는 폴리머 배합 조성물 중에 첨가되어 하도제와 폴리머 배합물 기재와의 접착개선을 위한 것으로서, 이는 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2㎡ 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어지는 것임을 그 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 접착개선제는 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2㎡ 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 담지체와, 폴리머 80 내지 400중량부를 혼합하여 얻어진 마스터배치 형태의 것임을 그 특징으로 한다.

본 발명에 따른 폴리머 배합 조성물은 폴리머 및 기타 폴리머 첨가제를 포함하는 것으로서, 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2㎡ 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 접착개선제를, 폴리머 배합 조성물의 탄성폴리머, 경질 폴리머, 연질 폴리머 중에서 선택된 1종 이상의 (이하 폴리머) 함량 100중량부에 대해 0.5 내지 25.0 중량부 되도록 포함하는 것임을 그 특징으로 한다.

또 다른 본 발명의 폴리머 배합 조성물은 폴리머 및 기타 폴리머 첨가제를 포함하는 것으로서, 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2㎡ 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 담지체와, 폴리머 80 내지 400중량부를 혼합하여 얻어진 마스터배치를 폴리머 배합 조성물의 폴리머 함량 100중량부에 대해 1.0 내지 50.0 중량부 되도록 포함하는 것임을 그 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폴리머 배합물 기재의 표면 상태를 이소시아네이트기(Isocyanate Group, NCO)를 갖는 하도제(Primer)와 반응성이 우수하게 만들어 폴리머 배합물 기재에 어떠한 표면처리 없이도 하도제와의 접착력이 우수한 폴리머 배합물 기재를 만들기 위해 폴리머 배합물 기재에 첨가하여 사용하는 접착개선제와 이를 포함하는 폴리머 배합 조성물에 관한 것이다.

먼저, 본 발명 폴리머 배합물 기재의 접착개선제는 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물을 다공체에 담지시켜 얻어진 것일 수 있다. 또한, 이것과 폴리머를 일정량 혼합하여 마스터배치 형태로 제조한 것일 수도 있다.

이때, 다공체는 유기화합물을 충분히 담지할 수 있으며 담지된 유기화합물을 폴리머 기재의 표면으로 배열시켜 히드록시기가 이소시아네이트기로 이루어진 프라이머의 반응기와 접촉할 수 있도록 도와주는 역할을 한다.

다공체의 경우 이러한 역할에 대한 사례는, 필름 등의 경우 겹쳐두면 서로 붙어서 잘 떨어지지 않는다. 이 경우 다공성 실리카 등을 사용하여 필름이 겹쳐 있어도 잘 떨어지도록 하기 위하여 사용하며 이러한 다공성 실리카를 안티블로킹제(Anti-Blocking Agent)라고 하며 다공성 실리카가 필름의 표면으로 배열하여 필름 표면을 개량시켜 필름과 필름이 잘 붙지 않게 한다는 것은 잘 알려진 공지 내용들이다. 즉 다공성 실리카와 같은 다공체를 수지와 혼합하여 특정형태로 성형할 경우에 다공체가 폴리머 배합물 기재의 표면으로 배열한다는 것을 본 발명은 활용한 것이다.

다공체는 독립 입자(Particle)들이 수Å ~ 수 μ m 크기의 미세공(Pore)이 형성되어 있는 것이며 자연적으로 존재하는 것이든 인공적으로 제조한 것이든 상관하지 않는다.

예를 들면, 실리카(Silica), 제올라이트(Zeolite), 펄라이트(Pearlite), 규조토(Diatomite Earth), 몰라이트(Mulite) 다공체, 플라이 애쉬(Fly Ash), 부석(Pumice), 암재(Scoria) 다공체들과 Si계, Ce계, Nb계, P계, Ge계, Al계, Ca계, B계, Mg계, Zn계, Ti계 혹은 이들의 복합화물로서의 세라믹(Ceramic) 다공체, SiC계 혹은 C계 다공체, 유기질 다공체 등도 해당되며, 그 외에 인공적으로 제조한 다공체(기포콘크리트 등)도 사용가능하다. 본 발명은 상기의 예로서 한정하지는 않으며 전자현미경 등으로 그 모양을 확인 할 수 있는 미세공(pore)을 가지는 다공체이면 어느 것이나 무방하다.

다만, 폴리머 기재의 제조상 통상 이용하는 온도(120 - 140 $^{\circ}$ C)에서 미세공의 형태 변화(미세공의 폐쇄 기공화 혹은 미세공의 소멸 등)를 수반하지 않는 것이 바람직하다.

다공체의 형태 및 미세공의 형태는 어떤 형태든지 상관하지 않는다.

그런데, 다공체의 미세공의 분포량은 고려되어야 하는 바, 미세공의 분포량을 현미경으로 확인할 수 있으나 수량으로 산출하기는 부적절하여 대체로 대별하여 나타내는 것이 '비표면적'으로서, 대체로 다공체는 비표면적이 입자의 직경이 같을 경우에 다공체가 아닌 일반적인 분체에 비해 월등히 높게 나타난다.

본 발명에서도 비표면적이 2 m^2 미만인 다공체의 경우 유기화합물의 담지 능력이 저하되어 본 발명의 효과가 감소되는 점을 알게 되었는데, 이를 감안하여 접착개선제 제조에 있어 다공체는 비표면적이 2 m^2 이상인 것이 바람직하다.

다공체의 경우 입자가 작을수록 비표면적이 커지며, 특정크기의 입자라고 할 때 비표면적은 다공체마다 각기 다른 특성을 보여준다.

펄라이트, 암재 다공체, 기포콘크리트의 경우 평균입자의 크기가 10-15 μ m 인 경우에 비표면적이 2 m^2/g 정도로 적게 나타나는 데, 이 경우에도 본 발명에서의 다공체의 성능을 충분히 발휘할 수 있다. 참고로 다공체가 아닌 형태의 일반 분체의 경우 평균입자의 크기가 10-15 μ m 인 경우에 비표면적이 1 m^2/g 미만 정도로 적게 나타난다.

다공체가 아닌 경우 히드록시기를 가지는 유기화합물을 담지할 수 없어, 다공체가 아닌 분체를 사용해서는 그 분체 표면에 히드록시기를 가지는 유기화합물이 단순 코팅되어 있게 되는데, 이를 폴리머 배합조성물에 첨가하여 사용하게 되면 분체의 표면에 코팅된 히드록시기를 갖는 유기화합물이 기재의 표면에 존재하지 못하게 되는데 그 이유는 분체의 표면으로부터 탈락되어 폴리머 배합 조성물 내부에 존재하게 되어 그 효과를 볼 수 없게 되거나 기재의 표면으로 용출하여 마이그레이션 현상을 유발하기 때문이다.

이러한 이유로 다공체는 비표면적이 2 m^2/g 이상이면서 다공체의 형태를 가지는 것이라야만 한다.

그런데, 폴리머 배합물 기재에 히드록시기를 가지는 유기화합물을 폴리머에 대하여 2 중량부 이상 단순 첨가하고 폴리머 배합물 기재의 표면을 연마하여 하도제로 선처리한 후 접착제로 접합시켰을 때도 접착성능이 개선되는 효과를 보인다. 그러나, 폴리머 배합 조성물에 히드록시기를 가지는 유기화합물이 과량 첨가된 상태로 인하여 마이그레이션 및 폴리머 배합물 기재의 물성 저하가 발생하므로 통상의 폴리머 배합물 기재에서는 폴리머에 대하여 2 중량부 이상으로 사용하지 못한다. 반면에, 본 발명에서는 이러한 과량의 히드록시기를 가지는 유기화합물을 첨가하여도 마이그레이션 및 폴리머 배합물 기재의 물성저하를 유발하는 문제점이 발생되지 않는 바, 이것은 다공체로부터 기인한 것이다. 구체적으로는, 히드록시기를 가지는 유기화합물의 과량에 해당하는 부분을 다공체의 미세홀이 완충기능을 하여 마이그레이션이나 물성저하를 유발하지 않게 된다는 것이다.

그리고, 성형품 제조상 다공체의 입자크기는 500 μ m 이하인 입자를 사용하면 된다. 이보다 클 경우에는 성형품을 제조할 때 첨가시 표면이 너무 거칠어 외관상 좋지 않은 문제점이 있으며 성형품 표면에서의 균일한 분포를 얻기 어렵다.

다공체에 있어서 실리카의 구체적인 예로는 Aerosil(Japan Aerosil Co., Ltd.), Sildex(Asahi Glass Co., Ltd.), E220(Nippon Silica Industrial Co., Ltd.), Sylsilia(Fuji silycia Chemical Co., Ltd.), SG(Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), Zeosil(Rhodia) 등을 들 수 있으며, 이들 제품은 통상 비표면적이 100 m^2 이상인 것들이다.

이와같은 다공체에 담지되는 유기화합물은 폴리머 배합물 기재에 도포되는 하도제의 관능기와 반응할 수 있는 작용기를 갖는 것이 바람직한 바, 본 발명에서는 특히 이소시아네이트기를 갖는 하도제와의 접촉을 고려하여 히드록시기를 갖는 유기화합물을 다공체에 담지시켜 접착개선제를 제조한 것이다.

다공체에 담지되는 히드록시기를 갖는 유기화합물의 양은 다공체 100중량부에 대해 10 내지 130중량부인 것이 바람직한 바, 다공체 100중량부에 대하여 히드록시기를 갖는 유기화합물의 양이 10 중량부 미만으로 담지되는 경우에는 그 효과가 미미하고, 130중량부 초과로 담지되는 경우에는 후공정에서 폴리머 배합 조성물에 첨가할 경우 마이그레이션(migration)을 유발하여 폴리머 배합물에 좋지 않은 영향을 미치게 되는 문제가 있다.

여기서, 히드록시기를 갖는 유기화합물의 예로는 에탄올과 같은 알코올류; 페놀류; 알코올류 및 페놀류와 다른 작용기가 복합적으로 존재하는 유기화합물 등을 들 수 있다.

구체적인 알코올의 예로는, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, n-부틸알코올, n-헥실알코올, n-헵틸알코올, n-옥틸알코올, n-데실알코올, n-테트라데실알코올, n-헥사데실알코올, n-옥타데실알코올, 이소프로필알코올, 이소부틸알코올, sec-부틸알코올, tert-부틸알코올, 이소펜틸알코올, 액티브-아밀알코올, tert-펜틸알코올, 사이클로펜탄올, 사이클로헥산올, 알릴 알코올, 크로틸알코올, 메틸비닐카비놀(methylvinylcarbinol), 벤질알코올, α-페닐에틸알코올, β-페닐에틸알코올, 디페닐카비놀(diphenylcarbinol), 트리페닐카비놀(triphenylcarbinol), 신나밀 알코올(Cinnamyl alcohol), 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 글리세롤, 펜타에리스리톨, 세탄올(Cetanol, CH₃(CH₂)₁₅OH), 라우릴알코올(Lauryl alcohol, CH₃(CH₂)₁₁OH) 등이 있다.

또한 페놀류도 사용할 수 있는데, 구체적인 예로는 페놀, 크레졸, 플루오로페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 아이오도페놀, 아미노페놀, 니트로페놀, 2,4-디니트로페놀, 2,4,6-트리니트로페놀, 카테콜, 레조시놀(resorcinol) 또는 히드로퀴논 등을 들 수 있다.

그리고, 히드록시기를 갖는 알코올류 및 페놀류와 다른 작용기가 복합적으로 존재하는 유기화합물도 사용할 수 있는데, 일 예로 글리콜알데히드(Glycolaldehyde, OHCH₂OH), 알돌(Aldol, CH₃CH(OH)CH₂CHO), 살리실알데히드(C₇H₆O₂), 살리실산(Salicylic acid, C₇H₆O₃) 등과 같은 히드록시알데히드(hydroxyaldehyde); 아세톤(CH₃COCH₂OH), 아세토인(CH₃COCH(OH)CH₃), 벤조인(C₆H₅COCH(OH)C₆H₅) 등과 같은 히드록시케톤(hydroxyketone,)을 들 수 있다. 그 외 유효한 히드록시기를 갖는 화합물로서는 디히드록시아세톤(dihydroxyacetone C₃H₆O₃, 가장 간단한 케토오스), 디히드록시페닐알라닌(Dihydroxyphenylalanine) 글루코오스(Glucose) 등이 있다.

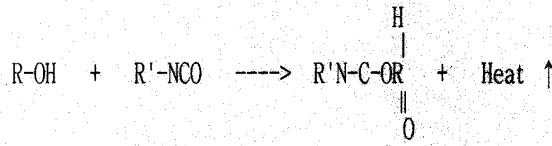
그밖에 상기한 유기화합물들에 비해 더 고분자적인 것도 사용할 수 있는데, 구체적으로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리글리세린 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜 등을 들 수 있다.

통상, 폴리머 배합 조성물을 이용하여 일예로 신발창 등과 같은 폴리머 배합물 기재를 제조하는 경우, 대체로 온도를 가하여 가소성을 부여한 다음 성형하게 되는데, 유기화합물을 선택함에 있어서 이때의 온도에 대하여 고려할 필요가 있다. 접착개선제의 제조시 다공체에 담지되는 히드록시기를 갖는 유기화합물이 폴리머 성형온도 미만에서 끓는 점이 형성되는 경우 폴리머 배합물 기재의 필요로 하지 않는 발포의 원인이 될 뿐 만 아니라 다공체에 담지되어 있는 성분이 공기중으로 배출되게 되므로 궁극적으로 접착개선 효과를 발휘하는 성분이 감소하게 될 수 있는 바, 히드록시기를 갖는 유기화합물로는 폴리머 배합물의 성형온도 범주에서 끓는 점이 형성되지 않는 유기화합물을 선택하여 사용해야 한다. 폴리머 배합물의 성형온도는 그 범위가 좁지는 않지만 고무산업의 경우는 통상 90-110℃이며, 다른 폴리머의 경우 이보다 높은 120℃ 이상인 경우도 있다. 이러한 이유로 다공체에 담지되는 히드록시기를 갖는 유기화합물의 비점(또는 끓는점)은 120℃ 이상, 구체적으로는 150℃ 정도인 것이 바람직하다.

이와같은 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물을 상기한 다공체에 담지하여, 통상의 폴리머 배합물 조성중에 첨가하여 성형품을 제조하게 되면, 통상 성형품의 표면 상에 존재하게 되는 다공체의 특성상 담지된 유기화합물의 히드록시기가 이소시아네이트기를 갖는 하도제와 반응하여 우레탄 결합을 형성한다.

히드록시기를 갖는 유기화합물과 이소시아네이트기를 갖는 하도제와의 반응메커니즘을 개략적으로 나타내면 다음 반응식 1로 요약할 수 있다.

반응식 1



우레탄결합은(Urethane Bond)은 활성 히드록시기(-OH)를 갖고 있는 알코올과 이소시아네이트(Isocyanate) 화합물이 부가 중합반응(Addition Polymerization Reaction)에 의해 반응열을 발생시키면서 형성된다.

이러한 이소시아네이트기 하도제로는 변성폴리우레탄계 하도제, 이소시아누레이트계 하도제, 클로로이소시아누레이트계 하도제 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 하도제 혹은 UV를 광개시제로 하는 UV형의 상기계열의 하도제를 포함한다.

그런데, 히드록시기를 갖는 유기화합물이 다공체에 담지된 형태가 아닌, 단순한 코팅이나 혼합을 통해서는 이같은 하도제와의 우레탄 결합을 의도할 수 없다.

일예로, 통상 고무 산업에서는 보강제 등으로 실리카를 사용하고 있으며, 고무조성 중에서 실리카의 분산성이나 가공성 등을 고려하여 알코올류인 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 예가 있다. 구체적으로, 국내특허공개 제2004-0098913호에는 충전제로 사용되는 실리카를 마스터배치 형태로 첨가함으로써 가공성을 용이하게 하면서 특히 고함량으로 실리카를 포함하는 마스터배치를 제조한 예가 개시되어 있는데, 여기서 실리카 마스터배치는 기재로서 열가소성 수지 또는 이들의 혼합물을 사용하고, 상기 기재 혼합물에 대해 실리카, 실란계 커플링제, 가공유 및 활성화제를 포함하여 제조하였다. 이때, 활성화제로는 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 피이왁스 및 고비점 알코올류 중에서 선택된 것이라고 개시되어 있다. 실리카 마스터배치의 제조시에 활성화제로 첨가된 알코올류는 실리카의 분산제로서 첨가된 것인 바 본 발명에서와 같이 다공체에 담지되어 이소시아네이트기를 갖는 하도제와의 우레탄 결합을 고려한 히드록시기를 갖는 유기화합물의 역할과는 다를 뿐만 아니라, 다공체의 형태를 가진 실리카를 사용하여도 히드록시기를 갖는 유기화합물이 담지되지 않고 단순 혼합되므로 목적하는 바를 달성할 수 없다.

여기서는 실리카의 분진을 감소시키고 고무제품의 품질관리가 용이해지며 작업환경을 깨끗하게 유지되어 근로자의 건강 및 작업환경의 개선에 효과가 있음을 언급하고는 있으나, 이같은 실리카 마스터배치를 고무배합물에 포함함으로써 접착력이 개선된다는 점을 의도하고 있지 못하다.

한편, 일본출원 특허공개 평04-091168(Nisshin Kagaku Kogyo kk)호에는 고무필러로서 포함된 실리카의 분산성 및 물성 개선을 위해 실리카를 개질하였는 바, 구체적으로는 실리카 100중량부에 대하여 아세틸렌알콜 0.1-20중량부를 사용하여 실리카의 분산성을 개선시키고는 있으나 이를 본 발명의 접착개선제로 적용하게 되면 가공온도 120℃ 이상에서는 아세틸렌알콜이 휘발하여 하도제와의 접착반응이 미약하여 접착성능의 개선에는 활용할 수가 없다.

그리고 미합중국특허 제5,777,013에서는 탄성체 내에서 실리카의 분산성 및 결합력을 향상시키는 조성물을 개시하고 있는데, 구체적으로는 탄성체 60-98.9%, 실리카 1-40%, A-B-A 블록 공중합체 0.1-20%로 이루어지며, 여기서 A블럭은 로진산과 지방산으로 이루어지며, B블럭은 분자량 200-2500인 PEG+ PECH polyol로 이루어진 것으로, 구체적으로는 실리카 분체에 A-B-A공중합체 코팅하여 사용하는 것으로 개시되어 있다. 그러나, A-B-A공중합체 중에서 포함되어 있는 반응성 히드록시기는 그 함량이 충분하지 않을 뿐만 아니라 로진산 및 지방산은 접착성능을 방해하는 요인으로 작용하여 접착성능이 떨어져서 본 발명과 같은 히드록시기를 갖는 유기화합물의 작용을 나타낼 수는 없다.

이와같은 종래 기술들에서 보여지는 바와 같이, 실리카 등의 무기분체의 분산성이나 가공성을 고려하여 폴리에틸렌글리콜 등과 같은 다가 알코올류를 사용한 기술들이 개시되어 있기는 하지만, 이들 기술에서는 다공체의 형태를 가진 실리카를 사용하여도 폴리에틸렌글리콜이 담지되는 형태가 아니기 때문에, 분체의 표면에 코팅된 히드록시기를 갖는 유기화합물이 기재의 표면에 존재하지 못하고 분체의 표면으로부터 탈락되어 폴리머 배합 조성물 내부에 존재하게 되어 이소시아네이트기를 갖는 하도제 등을 폴리머 배합물 기재 표면에 도포하더라도 히드록시기와 이소시아네이트기가 반응하여 우레탄결합을 거의 생성하지는 못한다.

또한, 폴리머 배합물 기재 표면을 연마처리하여 폴리머 배합물 기재 내부에 있는 히드록시기를 가지는 유기화합물을 기재 표면으로 돌출시키면 프라이머의 접착성능이 약간은 개선되는 효과를 발휘하기도 한다.

이는 다공체의 경우 폴리머 배합 기재의 표면으로 도출되고, 그에 따라서 히드록시기를 갖는 유기화합물의 히드록시기가 표면 상에서 이소시아네이트기와 반응을 형성할 수 있으나, 다공체가 아닌 분체의 경우는 폴리머 배합물 기재 중에 포함되어 기재 표면 상에서의 분포량이 충분치 못하며 또한 히드록시기를 갖는 유기화합물 또한 배합물 기재 내부에서 안정적으로 분포되어 있게 되므로 표면 상에서의 화학적 반응을 유발시킬 수 없다는 것에 근거한다.

한편, 본 발명의 접착개선제는 히드록시기를 갖는 유기화합물이 다공체에 담지된 형태일 수도 있고, 담지체를 폴리머와 혼합한 마스터배치 형태일 수도 있다. 이때 마스터배치 형태의 접착개선제를 제조하는 데 있어서 폴리머는 후차적인 폴리머 배합 조성물을 고려한 폴리머이면 가능하며 한정되는 것은 아니다. 따라서, 폴리머는 탄성폴리머, 경질 및 연질 폴리머 등 어떠한 것도 모두 사용가능하다.

마스터배치 형태로 접착개선제를 제조함에 있어서는, 폴리머의 함량은 다공체 100중량부에 대해 80 내지 400중량부인 것이 바람직한 바, 그 함량이 다공체 100중량부에 대해 80 중량부 미만이면 폴리머의 양이 너무 적어 마스터배치를 제조하기 어렵고 400중량부 초과면 상대적으로 다공체 및 이것에 담지되어 있는 히드록시기를 가지는 유기화합물의 양이 너무 적어지거나, 이를 극복하기 위하여 접착개선제를 포함하는 마스터배치를 과량으로 폴리머 배합물 기재에 사용하게 되므로 폴리머 배합물 기재의 물성 저하를 초래하게 된다.

한편, 이와같이 얻어진 접착개선제를 사용하여 폴리머 배합물을 제조할 수 있는 바, 여기서 "폴리머 배합물"이라 함은 통상의 폴리머 성형품 제조에 사용되는 조성물들, 원료고무나 폴리머, 기타 폴리머 첨가제 등을 포함하는 조성으로서 정의되어 질 수 있다. 기타 폴리머 첨가제로는 산화방지제, 충전제, 안료, 활성화제, 커플링제, 가교제, 가류촉진제 또는 발포제 등을 포함할 수 있다.

이와같은 폴리머 배합 조성물에 첨가되는 접착개선제가 담지체 형태의 것인 경우에는 폴리머 배합 조성물의 폴리머 함량 100중량부에 대해 0.5 내지 25 중량부 범주로서 접착개선제를 첨가할 수 있다. 구체적으로는 폴리머 함량 100중량부에 대해 1.0 내지 25 중량부 정도인 것이 바람직하다

접착개선제를 폴리머 함량 100중량부에 대해 25 중량부 초과하여 첨가할 경우 폴리머 제품의 물성에 변화를 초래하며, 심할 경우 각종 물성의 하락을 동반하기도 한다. 그리고 그 함량이 폴리머 함량 100중량부에 대해 0.5 중량부 미만인 경우 폴리머 제품을 이소시아네이트기를 갖는 하도제로 코팅한 다음 하도제와의 접착력이 우수한 접착제로 접착하여도 폴리머 제품간의 접착력은 미약하여 그 효과를 기대하기 힘들다.

이와같은 점을 고려하여 마스터배치 형태의 접착개선제의 경우는 폴리머 함량 100중량부에 대해 1.0 내지 50.0 중량부 범주로서 첨가하는 것이 바람직하다.

이같은 접착개선제 이외의 여타의 폴리머 배합 조성물은 탄성폴리머, 경질 폴리머 및 연질 폴리머 등을 원료 폴리머로서 포함하며, 통상의 폴리머 배합 조성에서 포함되어지는 첨가제 등을 포함하는 바, 이는 당업계의 통상의 지식을 가진 자라면 고도의 실험없이도 수행이 가능한 정도의 기술로서 구체 한정이 생략되어도 무방한 정도일 것이다.

접착개선제를 사용하여 폴리머 배합 조성물을 제조함에 있어서는 우선적으로 접착개선제의 제조를 선행한 다음, 여타의 폴리머 배합 조성물과 접착개선제를 혼합하는 단계를 후차적으로 수행하는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명의 폴리머 배합 조성물로부터 얻어진 기재는 신발용으로 사용될 수 있는 바, 일반적으로 신발은 크게 4부분으로 구성되며, 이는 미드솔(Midsole), 아웃솔(Outsole), 인솔(Insole) 및 갑피로 이루어진다.

통상 신발산업에서 아웃솔, 미드솔 및 갑피에 대한 접착강도 한계를 2.5kg/cm 이상으로 하고 있어, 본 발명에서도 이를 기준으로 하였다.

미드솔은 통상 파일론(Phylon)이나 우레탄 등의 재질로 주입발포, 사출발포 또는 압축성형에 의해 만들어지며, 또한 상기 아웃솔은 고무를 주 소재로 하여 사출발포 또는 압축성형에 의해 만들어진다. 이러한 미드솔 및 아웃솔의 제조방법은 이미 널리 공지된 기술이기 때문에 상세한 설명은 생략하기로 한다.

특히, 신발 제조에 있어서 폴리머 배합물 기재가 발포체(파일론 등)인 경우 유기화합물이 담지된 다공체 형태의 접착개선제가 발포체 제조 특성상 발포체 표면으로의 이동성이 적어 비발포체 폴리머 배합 조성물에 비하여 다량을 사용해야 한다. 이것은 다공체의 개개 입자의 비중에 기인한 것으로 보이며 다공체의 비중이 적은 것은 보다 손쉽게 발포체 폴리머 배합 조성물의 표면으로의 이동이 좀 더 용이할 것으로 보인다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거 보다 상세하게 설명하겠는 바, 이는 본 발명의 특허청구범위를 한정하는 의도로 기재한 것이 아님은 물론이다. 다음 실시예 및 비교예 조성에 있어서 각별한 한정이 없는 한 각 함량은 '중량부'로서 이해되어질 것이다.

실시예 1 내지 10

다음 표 1에 기재된 바와 같이 실리카, 질화규소질 다공체 및 제올라이트 중에서 선택된 단독 또는 혼합 다공체 100중량부를 혼합기에 투입한 후, 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 코폴리머 폴리올 및 히드록시는 중에서 선택된 단독 또는 혼합물 형태의 히드록시기를 갖는 유기화합물을 액체상태로 유지될 수 있도록 110 - 150℃로 가온하면서 히드록시기를 갖는 유기화합물을 다음 표 1 기재의 함량으로 첨가하여 20분간 혼련하여 다공체에 히드록시기를 갖는 유기화합물을 담지시켜 접착개선제를 제조하였다.

여기서, 질화규소질 다공체는 공지된 기술을 참조하여 제조된 것을 사용하였는 바, 구체적으로는 국내특허 제231401호에 개시된 방법에 따라서 제조된 질화규소질 다공체를 사용하였다. 여기에 개시된 바에 따르면, 평균입자 직경이 0.5 μ m(α 율 99%)인 α 형 질화규소 분말에 평균입자 직경이 0.55 μ m인 산화이트륨 분말을 4체적% 첨가하고, 에탄올을 용매로 하고 불활을 사용하여 72시간 혼합하였다. 여기에서 α 형 질화규소 분말의 산소 함유량은 2.0중량%이다. 이와같이 하여 수득된 혼합분말을 건조시킨 후, 성형 조제로서 수지를 첨가하고, 100mm \times 100mm의 금형을 사용하여 35kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 수득된 성형체는 어떠한 조성에서도 두께가 약 15mm, 상대 밀도가 약 42%이다. 가열온도를 1,800℃, 4기압으로 하여 2시간 유지하는 조건으로 열처리함으로써 질화규소질 다공체를 수득하였다. 이러한 다공체를 제트밀을 이용하여 평균입경 40 μ m 이하의 다공체 분말로써 제조하였다.

한편, 접착개선제의 제조에 사용된 구체 성분들은 다음 표 2에 나타낸 바와 같다.

이와는 별도로, 다음 표 1에 나타낸 바와 같은 함량으로 천연고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무와 같은 원료고무를 니더(kneader)에 먼저 투입시켜 일정시간 동안 소련작업을 통해 블렌드시키고, 이후에 활제, 가공조제, 충전제 및 상기에서 얻어진 각각의 접착개선제를 다음 표 1 기재의 함량으로 투여한 다음 롤에서 내림작업을 하였다. 니더 온도는 폴리머가 가공이 가능한 온도(100-200℃)이며, 15분 가량 믹싱하였다.

얻어진 컴파운드는 내림 작업 후 30분 이상 숙성한 다음 사용하였다. 얻어진 컴파운드를 오픈 롤 밑에서 믹싱하면서 가류 촉진제와 유황을 넣고 약 2-3분간 혼련한 다음, 4-5mm 두께로 쉬트(sheet)를 제조하였으며, 제조된 쉬트는 30분 이상 숙성후 성형하였다.

제조된 컴파운드는 ODR(Oscillating Disk Rheometer)를 사용하여 155℃에서 가교특성을 검토하여 최적 가황시간(t90)을 측정후 150kg/cm²압의 프레스를 이용하여 최적가황시간에 따라 평판 쉬트를 제조하였다.

시험편의 제작 및 측정방법은 KS M 3725에 따랐으며, 보다 상세하게는 두께 3mm로서 균일한 평판 시험편을 복수개로 제작한 후 시험편의 표면을 어떠한 처리도 하지 않고 (이후의 모든 실시예 및 비교예도 이것과 동일하게 시험편의 표면을 용제로 세척 혹은 연마 등을 하지 않는다) 복수개 시험편의 한쪽면에 D-PLY 007((주)동성엔에스씨, 이소시아네이트계 프라이머)를 도포한 후 건조기에서 60℃로 30분간 유지한 후 꺼내어 Aquace W-01((주)동성엔에스씨, 우레탄계 접착제) 도포한 후 2개의 시험편을 포개어 압착하고 건조기에 60℃로 30분간 유지한 후 초기접착강도(handling Strength)를 측정하고, 또한 대기 중에서 48시간동안 방치한 후 상태접착강도(Peel Strenght)를 측정하였다. 그 결과는 다음 표 6에 나타낸 바와 같다.

실시예 11 내지 13

본 실시예들은 신발의 중창으로 사용되는 파일론 중창의 조성에 따른 폴리머 배합예로서, 다음 표 3에 나타낸 바와 같은 조성으로 상기 실시예 1에 개시된 바와 같은 방법으로 접착개선제를 제조한 다음, 다음 표 3에 나타낸 바와 같은 조성 및 함량으로 폴리머에 가교제, 발포제 및 기타 다른 첨가제들과 상기에서 제조한 접착개선제를 배합한 컴파운드를 쉬트

(sheet) 상으로 제조하여 밀폐된 금형안에 투입한 후 프레스기를 이용하여 고온가압하에서 20-30분간 가공하여 가교제와 발포제를 분해시킨 다음, 금형을 순간적으로 열어 압력을 제거하므로써 압력차이를 이용하여 급팽창시키는 1차 프레스 공정을 거쳐 연질의 독립기포 구조를 갖는 1차 발포체를 얻는다. 이것을 스카이빙기(skiving machine)와 커터(cutter)를 사용하여 일정한 두께와 크기로 켜낸 다음 숙달된 작업자의 트리밍(trimming)과 그라인딩(grinding)의 공정을 거친 후 시험편 형태를 갖는 금형에 재차 넣어 150-160℃에서 5-20분간 고온 프레스(hot press)하고, 다시 금형을 담은 채로 10-20℃ 정도의 저온에서 10-20분간 냉각시켜 시험편을 탈형하는 리프레스(repress) 공정을 거쳐 원하는 형태의 기재를 제작하여 하도제로서 D-PLY P-5-2((주)동성엔에스씨, 이소시아네이트계 UV 형 프라이머)을 도포 및 건조하여 UV를 조사한 다음 상기 실시예 1과 같은 방법으로 시험편을 제작하고 접착강도를 측정하였다. 그 결과는 다음 표 5에 나타낸 바와 같다.

실시예 14 내지 실시예 15

다음 표 3에 나타낸 바와 같은 조성으로 상기 실시예 1에 개시된 바와 같은 방법으로 접착개선편을 제조한 다음, 다음 표 3에 나타낸 바와 같은 조성 및 함량으로 상기 실시예 1에 개시된 바와 같은 방법으로 폴리머 배합 조성물을 제조하고, 이후의 시험편의 제작 및 측정방법은 상기 실시예 1과 같다. 그 결과는 다음 표 5에 나타낸 바와 같다.

실시예 16 내지 실시예 18

다음 표 3에 나타낸 바와 같이, 먼저 다공체에 히드록시기를 가지는 유기화합물을 담지시킨 후, 일정량을 니더에 투입하고 폴리머를 추가로 니더에 투입한 후 폴리머 가공이 용이한 온도에서 15분 동안 먼저 충분히 혼합하여 마스터배치 형태의 접착개선편을 제조하였다.

그 다음, 표 3에 나타낸 바와 같이 천연고무, 실리카와 폴리에틸렌글리콜 및 활제, 가공조제, 충전제 및 상기에서 얻어진 마스터배치 형태의 각각의 접착개선편 등을 투여한 다음 니더에서 15분 가량 믹싱하였다. 그리고 롤에서 내림작업을 하였다. 컴파운드는 내림작업후 30분 이상 숙성한 후 사용하였다.

이후의 제조 방법과 시험편의 제작 및 측정방법은 상기 실시예 1과 같다. 그 결과는 다음 표 5에 나타낸 바와 같다.

실시예 19

다음 표 3에 나타낸 바와 같이, 폴리머 배합 조성물 총량을 기준으로 실리카 40중량부중에서 3.0중량부와 폴리에틸렌글리콜 2중량부 중에서 1.5중량부를 실시예 1과 같이 제조한 후 폴리머 배합조성물 총량을 기준으로 천연고무(NR) 100중량부 중에서 5.0중량부를 니더에 투입한 후 폴리머 가공이 용이한 온도에서 15분 동안 먼저 충분히 혼합하였다.

그 다음, 표 3에 나타낸 바와 같이 천연고무 100중량부 중에서 5.0중량부를 제외한 나머지 95.0중량부, 실리카 40중량부 중에서 3.0중량부를 제외한 나머지 37.0중량부와 폴리에틸렌글리콜 2중량부 중에서 1.5중량부를 제외한 나머지 0.5중량부 및 활제, 가공조제, 충전제 등을 투여한 다음 니더에서 15분 가량 믹싱하였다. 그리고 롤에서 내림작업을 하였다. 컴파운드는 내림작업후 30분 이상 숙성한 후 사용하였다.

이후의 제조 방법과 시험편의 제작 및 측정방법은 상기 실시예 1과 같다. 그 결과는 다음 표 5에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

구분	실시예									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

접착개선제	실리카	100	100	100	-	-	-	50	50	-	-	
	질화규소질 다공체	-	-	-	100	100	-	50	-	50	80	
	제올라이트	-	-	-	-	-	100	-	50	50	20	
	글리세롤	15	50	120	-	-	-	-	-	50	-	
	폴리에틸렌글리콜	-	-	-	20	110	-	30	-	-	-	
	폴리프로필렌글리콜	-	-	-	-	-	50	20	30	-	-	
	Copolymer Polyol	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	
	히드로퀴논	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	
	소계	115	150	220	120	210	150	150	150	150	150	
접착 개선제가 적용된 폴리머 배합 조성물	폴리머 배합 조성물	Nature Rubber	100	100	100	100	100	100	-	-	-	
		Styrene butadiene rubber	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-
		Ethylene propylene rubber	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100
		Stearic Acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Butylated Hydroxy Toluene	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Zeosil 155	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		TiO2	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	2.9	2.9	0.98	0.98
		Carbon Black	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.02	0.02
		ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Polyethylen Glycol	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		Si-69	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		2-Mercaptobenzothiazole	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		2-Benzothiazolyl disulfide	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		Tetramethylthiuram disulfide	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		소계(폴리머배합조성물)	162.6	162.6	162.6	162.6	162.6	162.6	160.6	160.6	158.6	153.6
		접착개선제	폴리머 배합 조성물의 폴리머 함량 100에 대한 함량(중량부)	9.0	5.0	0.7	7.7	3.4	5.0	5.0	5.0	5.0

[표 2]

구분		상품명	제조사
다공체	실리카	Zeosil 155 비표면적:140-170㎡/g	로디아 실리카 코리아 Rhodia Silica Korea Co., Ltd.
	질화규소질 다공체	비표면적:7-52㎡/g	실시에 제조방법 공지
	제올라이트	비표면적: 120-330㎡/g	일본화학공업 Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.
히드록시기를 갖는 유기화합물	알콜류	글리세롤	삼우유화공업(주) Samwoo Oil Chemical Co., Ltd.
		폴리에틸렌글리콜	동남합성공업주식회사 Dongnam Chemical Ind., Ltd.
		폴리프로필렌글리콜	다우케미컬 Dow Chemical Company
	Copolymer Polyol	다우케미컬 Dow Chemical Company	
페놀류	히드로퀴논	시약 삼정화학주식회사 Mitsui Chemicals, Inc.	

[표 3]

구분		실시에									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
접착 개선제	실리카	100	50	50	100	100	100	100	100	3.0	
	질화규소질 다공체	-	30	10	-	-	-	-	-	-	
	제올라이트	-	20	40	-	-	-	-	-	-	
	글리세롤	50	-	-	60	-	15	-	-	-	
	폴리에틸렌글리콜	-	30	20	-	-	-	-	-	1.5	
	폴리프로필렌글리콜	-	40	-	-	30	-	40	-	-	
	Copolymer Polyol	-	-	40	-	-	-	-	100	-	
	Nature rubber	-	-	-	-	-	90	200	350	5	
	소계	150	150	160	160	130					
접착 개선제가 적용된 폴리머배합 조성물	Ethylene vinyl acetate	60	60	60	-	-	-	-	-	-	
	Ethylene olefin copolymer (DF810)	20	20	20	-	-	-	-	-	-	
	Ethylene olefin copolymer (DF940)	20	20	20	-	-	-	-	-	-	
	Polyethylene	-	-	-	100	-	-	-	-	-	
	Polypropylene	-	-	-	-	100	-	-	-	-	
	Nature rubber	-	-	-	-	-	100	100	100	95	
	Zeosil 155	-	-	-	-	-	40	40	40	37	
	Polyethylen Glycol	-	-	-	-	-	2	2	2	0.5	
	Butylated Hydroxy Toluene	-	-	-	-	-	1	1	1	1	
	TiO2	-	-	-	-	-	4.8	4.8	4.8	4.8	
	Carbon Black	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	
	ZnO	-	-	-	-	-	5	5	5	5	
	Si-69	-	-	-	-	-	4	4	4	4	
	2-Mercaptobenzothiazole	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	
	2-Benzothiazolyl disulfide	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Tetramethylthiuram disulfide	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	
	Sulfur	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Stearic Acid	1	1	1	-	-	1	1	1	1	
	Magnesium Carbonate	14	14	14	-	-	-	-	-	-	
	80% TiO2 Master batch	10	10	10	-	-	-	-	-	-	
	80% ZnO Master batch	4	4	4	-	-	-	-	-	-	
	Dicumyl peroxide	0.8	0.8	0.8	-	-	-	-	-	-	
	Modified Azodicarbonamide	14	14	14	-	-	-	-	-	-	
	소계(폴리머배합조성물)	143.8	143.8	143.8	100	100	162.6	162.6	162.6	153.1	
	접착개선제	폴리머 함량 100중량부에 대한 함량(중량부)	16.0	22.0	20.0	3.0	3.0	45	20	2.2	-

비교예 1 내지 비교예 4

비교예 1 내지 4는 본 발명에 의한 접착개선제를 투입하지 않은 폴리머 배합 조성물의 접착 성능 비교를 위한 것으로서, 구체적인 배합은 다음 표 4에 나타낸 바와 같다. 그 제조방법은 천연고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무와 같은 폴리머를 니더에 먼저 투입시켜 일정시간 동안 소련작업을 통해 블렌드시키고, 이후에 활제, 가공조제, 충전제 등을 투여한 다음 롤에서 내림작업을 하였다. 니더 온도는 폴리머 가공이 용이한 온도로, 15분 가량 믹싱하였다. 컴파운드는 내림작업후 30분 이상 숙성한 다음 사용하였다. 이와 같이 제조한 컴파운드는 오픈 롤 밑에서 믹싱하면서 가류촉진제와 유황을 넣고 약 2-3분간 혼련하고, 이를 4-5mm 두께의 슈트로 제조하였으며, 제조된 슈트는 30분 이상 숙성한 후 성형하였다. 제조된 컴파운드는 ODR를 사용하여 155℃에서 가교특성을 검토하여 최적 가황시간(t90)을 측정후 150kg/cm²압의 프레스를 이용하여 최적가황시간에 따라 평판 슈트를 제조하였다.

시험편의 제작 및 측정방법은 상기 실시예 1과 같다. 그 결과는 다음 표 5에 나타낸 바와 같다.

비교예 5 내지 비교예 6

본 비교예는 본 발명에 의한 접착개선제를 투입하지 않은 일반적인 과일론 중창 조성물을 보여주기 위한 것으로서, 다음 표 4 에 나타낸 바와 같은 조성 및 함량으로 상기 실시예 11 내지 실시예 13과 같은 방법에 따라서 시험편을 제작하고 접착 강도를 측정하였다. 그 결과는 다음 표 5 에 나타낸 바와 같다.

비교예 7 내지 8

다음 표 4 에 나타낸 바와 같은 조성 및 함량으로 상기 실시예 14 내지 실시예 15와 같은 방법에 따라서 시험편을 제작하고 접착강도를 측정하였다. 그 결과는 다음 표 5 에 나타낸 바와 같다.

비교예 9

비교예 9 는 본 발명에 의한 접착개선제의 구성 중 하나인 다공체의 담지효과를 비교 하기 위한 것으로서, 다공체 대신 표 6 의 탄산마그네슘(Magnesium Carbonate) 100중량부를 혼합기에 투입한 후, 글리세롤 히드록시기를 갖는 유기화합물 인 글리세롤 50중량부를 110 - 150℃로 가온하면서 첨가하여 20분간 혼련하여 탄산마그네슘에 히드록시기를 갖는 유기 화합물이 충분히 코팅하여 첨가제를 제조하였다.

이후에 폴리머 배합 조성물을 표 4 의 비교예 1과 같이 제조 할 때 상기에서 제조한 첨가물을 폴리머 배합 조성물의 폴리머 100 중량부에 대하여 5 중량부를 첨가하였으며, 이후의 시험편의 제작 및 측정방법은 상기 실시예 1과 같다. 그 결과는 다음 표 5 에 나타낸 바와 같다.

한편, 상기 실시예 및 비교예에 있어서 폴리머 배합물의 제조에 사용된 각 화합물의 구체화합물명, 상품명 및 제조사 등을 다음 표 6 에 요약정리하였다.

[표 4]

구분	비교예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nature Rubber	100	100	-	-	-	-	-	-	100
Styrene butadiene rubber	-	-	100	-	-	-	-	-	-
Ethylene propylene rubber	-	-	-	100	-	-	-	-	-
Ethylene vinyl acetate	-	-	-	-	60	60	-	-	-
Ethylene olefin copolymer	-	-	-	-	20	20	-	-	-
Ethylene olefin copolymer	-	-	-	-	20	20	-	-	-
Polyethylene	-	-	-	-	-	-	100	-	-
Polypropylene	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Stearic Acid	1	1	1	1	1	1	-	-	1
Butylated Hydroxy Toluene	1	1	1	1	-	-	-	-	1
Zeosil 155	40	40	40	40	-	-	-	-	40
Magnesium Carbonate	-	-	-	-	14	14	-	-	-
TiO2	4.8	4.8	2.9	0.98	-	-	-	-	4.8
80% TiO2 Master batch	-	-	-	-	10	10	-	-	-
Carbon Black	0.2	0.2	0.1	0.02	-	-	-	-	0.2
ZnO	5	5	5	5	-	-	-	-	5
80% ZnO Master batch	-	-	-	-	4	4	-	-	-
Polyethylen Glycol	2	3.5	2	2	-	-	-	-	2
Si-69	4	4	4	4	-	-	-	-	4
2-Mercaptobenzothiazole	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	1.5
2-Benzothiazolyl disulfide	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	1.5
Tetramethylthiuram disulfide	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	0.1
Dicumyl peroxide	-	-	-	-	0.8	0.8	-	-	-
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	1.5
Modified Azodicarbonamide	-	-	-	-	14	14	-	-	-

[표 5]

	접착강도 (kg/cm)		
	초기접착강도 (Handling Strength)	상대접착강도 (Peel Strength)	박리형태
실시예 1	4.2	7.9	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 2	4.7	9.6	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 3	4.6	6.1	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 4	4.4	7.8	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 5	4.5	9.6	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 6	4.3	8.8	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 7	4.3	8.7	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 8	4.2	9.1	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 9	4.5	9.3	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 10	4.2	9.5	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 11	4.3	5.7	발포체 폴리머기재가 파괴됨
실시예 12	4.1	5.5	발포체 폴리머기재가 파괴됨
실시예 13	3.9	6.2	발포체 폴리머기재가 파괴됨
실시예 14	3.9	11.4	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 15	4.1	10.9	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 16	3.3	5.3	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 17	3.8	6.5	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 18	4.2	8.1	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
실시예 19	4.5	9.3	부분적으로 폴리머기재가 파괴됨
비교예 1	0.9	1.5	접착면으로부터의 박리
비교예 2	1.0	1.7	접착면으로부터의 박리
비교예 3	0.8	1.6	접착면으로부터의 박리
비교예 4	1.1	1.7	접착면으로부터의 박리
비교예 5	0.2	0.7	접착면으로부터의 박리
비교예 6	0.3	0.6	접착면으로부터의 박리
비교예 7	0.3	0.8	접착면으로부터의 박리
비교예 8	0.2	0.7	접착면으로부터의 박리
비교예 9	0.7	0.8	접착면으로부터의 박리

[표 6]

	구분	상품명	제조사
폴리머	Nature rubber	SMR	말레이시아
	Styrene butadiene rubber	SBR1502	금호석유화학
	Ethylene propylene rubber	KEP210	금호폴리캠
	Ethylene vinyl acetate	Elvax EP2288	Dupont
	Ethylene olefin copolymer	Tafmer DF810	Mitsui Chemical
	Ethylene olefin copolymer	Tafmer DF940	Mitsui Chemical
	Polyethylene	722-LDPE	한화석유화학
	Polypropylene	HIPP B1750	삼성토탈(주)
첨가제	Stearic Acid	SA-100B	LG화학
산화방지제	Butylated Hydroxy Toluene	Jinanti BHT	진양화성
충전재	Silica	Zeosil 175	Rhodia
	Magnesium Carbonate	Ball-TT	Dokuyama

안료	TiO2	Ti-Pure	Dupont
	80% TiO2 Master batch	Techem B75 TiO2	(주)부원
활성화제	Carbon Black	N600	코리아카본블랙주식회사
	ZnO	ZnO 1호	길천케미칼(주)
커플링제	80% ZnO Master batch	Techem B80 ZnO	(주)부원
	Polyethylen Glycol	PEG4000	한국포리올주식회사
가교촉진제	Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide	Si-69	Degussa
	2-Mercaptobenzothiazole	ORICEL M 75	동양제철화학주식회사
	2-Benzothiazolyl disulfide	ORICEL DM 75	동양제철화학주식회사
가교제	Tetramethylthiuram disulfide	ORICEL TT 75	동양제철화학주식회사
	Dicumyl peroxide	DCP	Nippon Oil
발포제	Sulfur	고무용	미원
	Modified Azodicarbonamide	DX-74MT	(주)동진세미켐

상기 표 5의 결과로부터, 본 발명에 따라 다공체에 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물을 담지시킨 것을 접착개선제로서 포함하는 경우(실시에 1 내지 18)는 이를 포함하지 않는 조성에 비해 폴리머 배합물기재와 하도제와의 접착강도가 월등히 향상됨을 알 수 있다. 특히, 실시에 19와 비교예 1을 대비하여 볼 때 동량의 고무, 충전제 및 폴리에틸렌글리콜을 포함하더라도, 일정량의 폴리에틸렌글리콜을 일정량의 실리카 다공체에 담지시키고 일정량의 고무와 혼합하여 마스터배치 형태로 첨가하여 여타의 조성과의 배합한 경우(실시에 19)만이 접착개선효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

한편, 폴리머 성형품을 제조하는 데 있어서 사용되는 이형제의 잔류에 따른 접착강도 저하의 문제를 고려하여, 실시에 17 내지 18에 따른 성형품 기재와 비교예 1에 따른 성형품 기재에 대하여 모두 금형에 이형제(Kf96, 실리콘계, ShinEtu)를 사용한 후 성형품 기재의 표면에 묻어 있는 이형제를 세척한 것과 세척하지 않은 시험체에 대한 접착강도 측정 결과를 다음 표 7에 나타내었다.

[표 7]

구분	실시에				비교예	
폴리머 배합 조성물	17	17	18	18	1	1
#접착개선제						
이형제 세척	미처리	처리	미처리	처리	미처리	처리
기재 표면 연마	미처리	미처리	미처리	미처리	미처리	미처리
접착강도 (kg/cm)	6.4	6.5	7.9	8.1	0.7	1.5
접착강도 차이	0.1(1.5%하락) 접착강도2.5이상		0.2(2.5%하락) 접착강도2.5이상		0.8(53% 하락) 접착강도2.5미만	

상기 표 7의 결과로부터, 본 발명에 의한 접착개선제를 사용하는 경우 이형제의 세척처리 없이도 접착강도가 유지됨을 알 수 있다.

본 발명에 의한 접착개선제의 효과에 대한 고찰을 좀 더 심층적으로 분석하기 위하여 전자현미경(Scanning Probe Microscope, SPA-400, Seiko Instruments) 및 접촉각 측정장비(Surface and Electro-Optics, SEO 300A, SEO, 사용 유체 물)에 의한 폴리머 배합 기재의 표면을 분석하였다.

도 1은 비교예 1에 따른 일반적인 폴리머 기재표면 사진이고, 도 2는 접착개선을 위해 기재 표면을 연마한 경우의 폴리머 기재표면 사진이고, 도 3은 본 발명 실시에 1에 따른 폴리머 기재표면 사진이다.

그리고, 도 4는 비교예 1에 따른 일반적인 폴리머 기재표면에서의 접촉각을 측정한 결과이고, 도 5는 기재 표면을 연마한 경우의 폴리머 기재표면에서의 접촉각을 측정한 결과이며, 도 6은 본 발명 실시예 1에 따른 폴리머 기재표면에서의 접촉각을 측정한 결과이다. 도 7은 유기화합물을 비다공체에 코팅한 것을 첨가한 폴리머 기재(비교예 9) 표면의 접촉각을 측정한 결과이다.

접착의 이론에는 Anchoring, Adsorption theory, Diffusion theory, Electrical theory, Fowkes theory 등이 있다.

이러한 접착이론 측면에서 살펴보면 종래 기술인 폴리머 기재 표면을 연마하여 접착시키는 방법은 도 2에서 보여지는 바와 같이 표면을 거칠게 하는 것이며 도 5의 결과로부터 히드록시기가 표면에 아주 적게 분포함을 간접적으로 알 수 있는 것으로 보아서 하도제와의 접착결합력이 주로 Anchoring 이론에 의해 접착강도가 발현되는 것임을 확인할 수 있었다.

본 발명에 의한 접착개선제를 첨가한 폴리머 기재 표면 사진은 도 3에 나타내었는 바, 도 1에 나타낸 바와 같은 종래 폴리머 기재 표면에 비하여 더 매끄러운 상태이면서도 도 6과 같이 히드록시기가 표면에 잘 분포되어 있는 점으로 보아서 본 발명에 의한 접착은 Anchoring 이론에 의해 접착강도가 발현되지 않는 것으로 보이며 히드록시기와 이소시아네이트기와 화학적 결합에 의해 접착강도가 발현되는 것으로 보인다.

히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물을 비다공체에 코팅하여 폴리머 배합 조성물에 첨가한 경우 도 7과 같이 접촉각이 작아진 것으로 보아 폴리머 배합 기재의 표면으로 히드록시기를 갖는 유기화합물이 분포된 것으로 보이지만 표 5의 비교예 9에서와 같이 접착강도의 개선을 전혀 살펴 볼 수 없었는 바, 이것은 비다공체에 유기화합물을 코팅할 경우에는 폴리머 배합 조성물 제조시 비다공체에 코팅된 유기화합물이 비다공체에 강하게 담지되어 결속되지 않기 때문인 것으로 판단되며 본 시험체의 표면을 화장지 등으로 문지를 경우 유기화합물이 문어 나오는 마이그레이션 현상을 보이기도 하였다. 이것으로 보아서 다공체에 유기화합물을 필수적으로 담지시켜야 마이그레이션을 일으키지 않으면서 충분한 접착개선제를 사용할 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 다공체에 담지된 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기(OH)를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물로 이루어진 접착개선제 또는 다공체에 담지된 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기(OH)를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물을 폴리머와 혼합하여 이루어진 펠릿(Pellet) 혹은 시트(Sheet) 상태의 마스터배치(Master Batch) 형태로 이루어진 접착개선제를 폴리머 배합 조성물에 첨가하는 경우 폴리머 배합 기재의 표면을 세척 혹은 연마(polishing) 처리하지 않고 하도제로서 이소시아네이트기를 갖는 것을 사용하는 폴리머 배합물 기재 간의 접착물성이 우수하며, 특히 폴리머 배합물 성형시 사용하는 이형제의 세척없이도 폴리머 배합물 기재간 접착이 우수하여, 특히 신발 소재 등의 접착에 용이하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이소시아네이트기를 갖는 하도제와 접착되는 폴리머 배합 조성물 중에 첨가되어 하도제와 폴리머 기재와의 접착력을 개선시키기 위한 접착개선제에 있어서,

상기 접착개선제는 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2㎡ 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제.

청구항 2.

이소시아네이트기를 갖는 하도제와 접착되는 폴리머 배합 조성물 중에 첨가되어 하도제와 폴리머 기재와의 접착력을 개선시키기 위한 접착개선제에 있어서,

상기 접착개선제는 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2m² 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 담지체와, 폴리머 80 내지 400중량부를 혼합하여 얻어진 마스터배치 형태의 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물은 끓는점이 150℃ 이상인 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 다공체는 실리카(silica), 제올라이트(zeolite), 규조토(diatomite earth), 펄라이트(pearlite), 몰라이트(mulite) 다공체; 플라이애쉬(fly ash), 부석(pumice), 암재(scoria) 다공체; Si계, Ce계, Nb계, P계, Ge계, Al계, Ca계, B계, Mg계, Zn계, Ti계 또는 이들의 복합화합물로서의 세라믹 다공체; SiC계 또는 C계 다공체; 유기질 다공체; 및 기포콘크리트와 같은 인공적으로 제조한 다공체로부터 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물은 알코올류; 페놀류; 히드록시알데히드류; 히드록시케톤류; 디히드록시아세톤; 디히드록시페닐알라닌; 및 글루코오스 중에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제.

청구항 6.

제 2 항에 있어서, 마스터배치를 조성하는 폴리머는 탄성폴리머, 경질 폴리머 및 연질 폴리머 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제.

청구항 7.

원료 폴리머 및 기타 폴리머 첨가제를 포함하는 폴리머 배합 조성물에 있어서, 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2m² 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 접착개선제를, 원료 폴리머 함량 100중량부에 대해 0.5 내지 25.0 중량부 되도록 포함하는 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합조성물.

청구항 8.

원료 폴리머 및 기타 폴리머 첨가제를 포함하는 폴리머 배합 조성물에 있어서, 끓는점이 120℃ 이상인 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 복합적으로 다른 작용기가 결합한 유기화합물 10 내지 130중량부를 비표면적이 2m² 이상인 다공체 100중량부에 담지시켜 얻어진 담지체와, 폴리머 80 내지 400중량부를 혼합하여 얻어진 마스터배치 형태의 접착개선제를 원료 폴리머 함량 100중량부에 대해 1.0 내지 50.0 중량부 되도록 포함하는 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 조성물.

청구항 9.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 히드록시기를 갖는 알코올류, 페놀류 및 이들과 다른 작용기가 복합적으로 결합한 유기화합물은 끓는점이 150℃ 이상인 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합 기재의 접착개선제

청구항 10.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 접착개선제를 먼저 제조한 다음 원료 폴리머 및 기타 폴리머 첨가제와 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리머 배합조성물.

청구항 11.

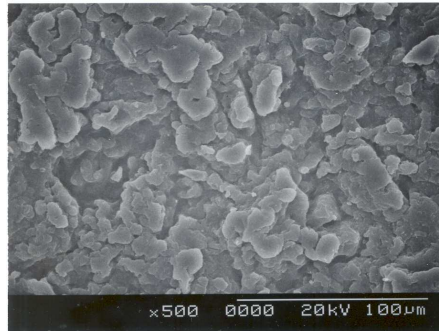
제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 원료폴리머는 탄성폴리머, 경질 폴리머 및 연질 폴리머 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합조성물.

청구항 12.

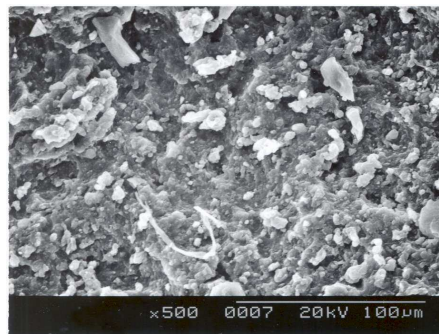
제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, KS M 3725의 방법에 의거 측정된 접착강도가 2.5kg/cm 이상인 것임을 특징으로 하는 폴리머 배합조성물.

도면

도면1



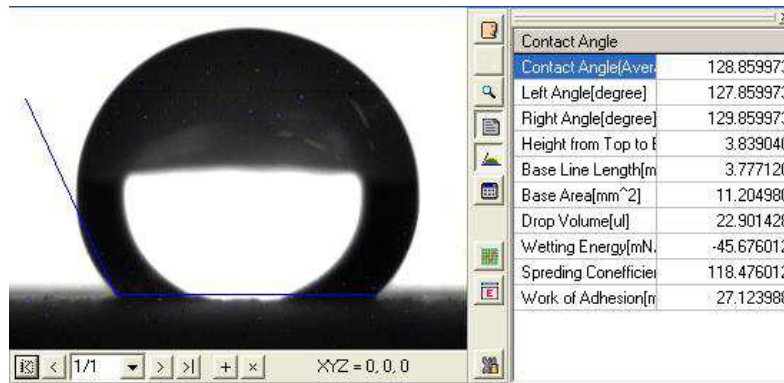
도면2



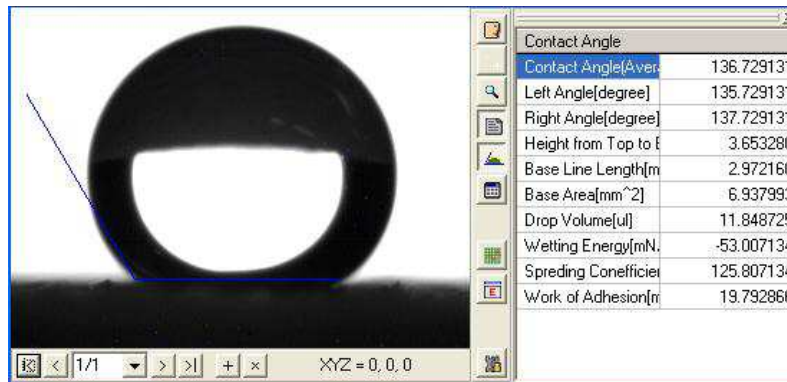
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

