



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월14일
(11) 등록번호 10-1395541
(24) 등록일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 9/00 (2006.01) C08L 23/22 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) A43B 13/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0070078
(22) 출원일자 2012년06월28일
심사청구일자 2012년06월28일
(65) 공개번호 10-2014-0002977
(43) 공개일자 2014년01월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR101121061 B1*
KR1020060042463 A
KR100154397 B1
KR100618030 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
동서대학교산학협력단
부산 사상구 주례로 47, (주례동, 동서대학교)
(72) 발명자
박차철
부산광역시 해운대구 해운대로 495, 반도보라빌
107-2105 (우동)
표경덕
부산광역시 금정구 부곡로 125, 엘지발라트 101동
902호 (부곡동)
(74) 대리인
특허법인 신태양

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발

(57) 요약

본 발명은 고접지력 특성을 갖는 고무를 예비 가교한 다음 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합한 후 가교한 고무 복합체로서, 내마모성과 고접지력이 동시에 요구되는 신발 밑창에 적용할 수 있는 것을 특징으로 하는 내마모성 및 고접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발에 관한 것으로, 내마모성이 우수한 고무와 접지력 특성이 우수한 고무를 혼합시 각각 고무의 장점을 그대로 유지하기 위해서 두 가지 고무를 혼합할 때 균일하게 분산시키기보다는 고접지력 특성을 갖는 고무를 예비 가교하고 표면처리한 후 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합하여 가교함으로써, 두 성분이 각각의 단일 상(phase)을 형성하도록 하여 내마모성과 고접지력을 동시에 만족하는 고무 복합체를 제조함으로써, 지면과의 높은 마찰력과 내구성의 물성이 요구되는 고급 스포츠화 등에 적용할 수 있는 것이 장점이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10034744
부처명	지식경제부
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	외부 환경 대응형 형상기억 및 내슬립 능동 소재 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국신발피혁연구소
연구기간	2009.11.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

내마모성 고무와 고접지력 고무를 혼합한 고무 복합체에 있어서,

내마모성 고무로써 내마모도(NBS)가 400~800%인 부타디엔계 고무 60~90 중량%와, 예비 가교한 고접지력 고무로써 정마찰계수가 2.5~4.0인 부틸계 고무 10~40 중량%를 혼합한 다음 가교시키되,

상기 고접지력 고무는, 표면처리제로 표면처리되되 상기 표면처리제는 퍼옥사이드계 가교제의 중량 대 용제의 부피 비율(W/V)이 1 : 10 ~ 1 : 2.5가 되도록 혼합된 표면처리제이며,

상기 고접지력 고무는 예비 가교도가 10~40%이고, 입자의 크기가 2~5 mm이고,

상기 부틸계 고무는 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(IIR), 브롬화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(BIIR), 염소화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(CIIR), 폴리이소프렌(IR), 이소부틸렌고무(IR), 천연고무(NR)로 이루어지는 군으로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고무 복합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 따른 고무 복합체를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 신발 밑창.

청구항 6

청구항 1에 따른 고무 복합체를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 신발.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 본 발명의 출원인에 의해 선출원되어 등록(등록번호 : 제10-1121061호)받은 "내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발"를 개량한 것으로, 더욱 상세하게는 마찰계수가 높은 특성을 갖는 고무를 예비 가교하고 표면처리한 다음 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합한 후 가교한 고무 복합체로서, 내마모성과 고접지력이 동시에 요구되는 신발 밑창에 적용할 수 있는 것을 특징으로 하는 내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적인 신발류(footwear)는 발등을 감싸는 갑피(upper)와 밑창(sole)으로 구분되며, 상기 밑창은 바닥에 접하는 안창(in-sole), 충격을 흡수하는 중간창(mid-sole) 및 지면과 직접 접촉하는 부분인 겉창(out-sole)으로 구분된다.

[0003] 이때, 상기 갑피는 디자인적 요소를 부여하는 기능과 외부의 자극으로부터 발등을 보호하는 역할을 하며, 밑창

은 보행이나 운동에 필요한 추진력 등을 부여하는 역할을 한다.

- [0004] 한편, 일반적으로 걷거나 달릴 때의 보행형태를 살펴보면, 먼저 발 뒷부분이 지면에 먼저 착지되고, 이어 발바닥 전체가 지면에 접촉한 후, 발의 뒷부분이 들려지면서 발의 앞부분으로 신체의 중심이 이동되어 추진력을 얻게 된다.
- [0005] 이때, 발 뒷부분이 지면에 착지하는 과정에서는 신발과 지면과의 마찰력이 중요한 역할을 하게 되며, 발의 앞부분에 지면으로부터의 반발력을 부여하는 과정에서는 신발의 반발특성(rebounding property)이 매우 중요한 역할을 하게 된다.
- [0006] 즉, 신발의 마찰력(friction force)이 작은 경우에는 발 뒷부분이 지면에 착지하는 과정에서 자세를 제어하기 어려워 미끄러지기 쉬운 문제점이 야기되며, 발 뒷부분이 들려지면서 지면에 반발력(reaction force)을 부여하는 과정에서도 신발과 지면과의 마찰력이 적으면 추진력이 낮아져 걷거나 달리는 동작이 힘들어지게 된다.
- [0007] 따라서, 신발류, 특히 스포츠화 및창은 지면과의 높은 마찰력과 내구성을 부여하기 위하여 마찰력이 우수하고 내마모성이 좋은 소재가 요구된다.
- [0008] 한편, 상기 스포츠화를 착용하고 걷거나 달릴 때 자세를 제어해주고 추진력을 부여해주는 기본 메커니즘은 스포츠화의 바닥과 지면과의 마찰력에 기인한다.
- [0009] 따라서 조강화나 등산화 등과 같이 추진력이나 자세제어가 중요한 스포츠화의 경우 스포츠화의 바닥을 형성하는 겔창재료의 마찰계수가 매우 중요한 역할을 한다.
- [0010] 이와 관련하여, 신발용 밑창 소재로 많이 이용되고 있는 고무는, 추진력이나 마찰력이 중요한 경우 마찰계수가 상대적으로 높은 클로로부틸고무(chloroisobutyl-isoprene rubber, CIIR)가 많이 사용되고 있으며, 마찰력보다는 내마모성이 중요한 경우에는 내마모 특성이 우수한 부타디엔고무(butadiene rubber, BR)가 주로 사용되고 있다.
- [0011] 아울러, 상기와 같은 클로로부틸고무(CIIR)와 부타디엔고무(BR)를 혼합사용하는 기술에 관한 특허들을 살펴보면, 특허문헌 1에는 디엔 고무와 불포화카르복실염, 과산화물, 마이크로겔을 함유하는 가황성 조성물에 관한 것으로, 상기 디엔 고무는 BR(폴리부타디엔), IIR(이소부틸-이소프렌 공중합체), BIIR(브롬화 이소부틸-이소프렌공중합체), CIIR(염소화 이소부틸-이소프렌 공중합체) 등의 혼합물인 것이 공개되어있다.
- [0012] 그리고, 특허문헌 2에는 합성고무(A)가 초음파의 효과에 노출되며, 여기서 생성된 합성고무(B)가 합성고무(A)보다 더 낮은 중량-평균 분자량(Mw)을 갖는 합성고무(B)의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 합성고무(A)가 BR, IIR, BIIR, CIIR 등의 혼합물인 것이 공개되어 있다.
- [0013] 아울러, 특허문헌 3에는 슬립 방지형 신발겔창용 조성물 및 이로 제조된 신발 겔창에 관한 것으로 BR, IIR, BIIR 등의 부틸계 고무 혼합물을 신발 겔창용 조성물로 사용하고 있는 것이 공개되어 있다.
- [0014] 하지만 상기와 같은 종래기술들은 종래의 BR과 IIR의 고무 복합체는 상기 고무들을 단순 블렌딩하여 균일하게 혼합(mixing)함으로써, 결정성이 우수한 BR 기재에 결정성이 낮은 CIIR을 추가할 때 CIIR이 분자 혹은 작은 회

합체 차원으로 매트릭스에 분산되면, CIIR 분자가 매트릭스인 BR 결정형성을 방해하게 되고 따라서 BR의 결정화도가 낮아지게 된다.

[0015] 아울러, BR의 결정화도가 감소하게 되면 BR의 응집력이 낮아져 외부에서 가해지는 마모에 대한 저항능력이 낮아지며, 이로 인해 내마모특성이 감소하게 되므로 BR의 내마모성 특성과 CIIR의 고접지력 특성의 장점을 그대로 유지하지 못하는 문제점이 있었다.

[0016] 한편, 내마모성이 우수한 경우에는 접지력이 저하되거나 또는 접지력이 향상되면, 내마모성이 저하되는 문제점이 있었다.

[0017] 즉, 아직까지 우수한 마찰계수와 내마모성을 동시에 만족하는 소재가 아직까지 개발되지 않고 있는 실정이다.

[0018] 따라서, 본 발명의 출원인은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, "내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발"을 선출원하여 등록(등록번호 : 제10-1121061호)받은 바 있으며, 상기 선출원되어 등록받은 발명은 내마모성 고무로써, 내마모도(NBS)가 400~800%인 부타디엔계 고무 60~90 중량%와, 예비 가교한 고접지력 고무로써 정마찰계수가 2.5~4.0인 부틸계 고무 10~40 중량%를 혼합한 다음 가교시킨 것으로, 내마모성이 우수한 고무와 접지력 특성이 우수한 고무를 혼합시 각각 고무의 장점을 그대로 유지하기 위해서 두 가지 고무를 혼합할 때 균일하게 분산시키기보다는, 고접지력 특성을 갖는 고무를 예비 가교한 다음 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합한 후 가교하여 내마모성과 고접지력의 물성을 동시에 만족하도록 하였었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) : 국내 공개특허공보 제10-2006-118362호 "마이크로겔을 함유하는 가황성 조성물"
- (특허문헌 0002) : 국내 공개특허공보 제10-2007-67631호 "좁은 분자량 분포를 갖는 합성 고무, 이의 용도 및 이의제조 방법"
- (특허문헌 0003) : 국내 등록특허공보 제10-894516호 "슬립방지형 신발걸창용 조성물 및 이로 제조된 신발걸창"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명은 본 발명의 출원인에 의해 선출원되어 등록(등록번호 : 제10-1121061호)받은 "내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발"를 개량한 것으로, 높은 마찰계수 특성을 갖는 고무를 예비 가교하고, 표면처리한 다음 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합하여 가교한 고무 복합체로서, 내마모성과 고접지력이 동시에 요구되는 신발 밑창에 더욱 효율적으로 적용할 수 있도록 하는 내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발을 제공함을 과제로 한다.

[0021] 아울러, 본 발명은 내마모성이 우수한 고무와 접지력 특성이 우수한 고무를 혼합시 각각 고무의 장점을 그대로 유지하기 위해서 두 가지 고무를 혼합할 때 균일하게 분산시키기보다는 고접지력 특성을 갖는 고무를 예비 가교 및 표면처리한 후 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합하여 가교함으로써, 두 성분이 각각의 단일 상(phase)을 형성하도록 하여 내마모성과 고접지력을 동시에 만족하는, 내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발을 제공함을 다른 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명은 내마모성 고무와 고접지력 고무를 혼합한 고무 복합체에 있어서,
- [0023] 내마모성 고무로써, 내마모도(NBS)가 400~800%인 부타디엔계 고무 60~90 중량%와,
- [0024] 예비 가교한 고접지력 고무로써, 정마찰계수가 2.5~4.0인 부틸계 고무 10~40 중량%를 혼합한 다음 가교시킨 것을 특징으로 하는 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발을 과제의 해결 수단으로 한다.
- [0025] 이때, 상기 고접지력 고무는, 표면처리제로 표면처리되되,
- [0026] 상기 표면처리제는 퍼옥사이드계 가교제의 중량 대 용제의 부피 비율(W/V)이 1 : 10 ~ 1 : 2.5가 되도록 혼합된 표면처리제인 것이 바람직하다.
- [0027] 아울러, 상기 고접지력 고무는 예비 가교도가 10~40%이고, 입자의 크기가 2~5 mm인 것이 바람직하다.
- [0028] 또한, 상기 부틸계 고무는 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(IIR), 브롬화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(BIIR), 염소화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(CIIR), 폴리이소프렌(IR), 이소부틸렌고무(IR), 천연고무(NR)로 이루어지는 군으로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명은 내마모성이 우수한 고무와 접지력 특성이 우수한 고무를 혼합시 각각 고무의 장점을 그대로 유지하기 위해서 두 가지 고무를 혼합할 때 균일하게 분산시키기보다는, 고접지력 특성을 갖는 고무를 예비 가교하고 표면처리한 다음 내마모성 특성을 갖는 고무와 혼합한 후 가교하여 내마모성과 고접지력의 물성을 동시에 만족하는 고무 복합체를 제조함으로써, 지면과의 높은 마찰력과 내구성의 물성이 요구되는 고급 스포츠화 등에 적용할 수 있는 것이 장점이다._

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예의 내마모성 및 접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발을 상세히 설명하며, 상세한 설명에서 일반적인 합성고무 및 신발 밑창의 제조분야 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대한 언급은 간략히 하거나 생략하였다.
- [0031] 일반적으로 신발용 밑창 소재로 많이 이용되고 있는 고무는, 내마모성이 중요한 경우에는 내마모성 특성이 우수한 고무인 부타디엔 고무(butadiene rubber, BR)가 주로 사용되며, 내마모성 특성보다는 추진력이나 마찰력이 중요한 경우에는 마찰계수가 상대적으로 높은 고무인 부틸계 고무인 이소프렌부틸고무(isoprene-isobutyl rubber, IIR)가 많이 사용되고 있지만, 내마모성 고무와 고접지력 고무를 단순히 블렌딩하는 방법에 의해서는 우수한 마찰계수와 내마모성을 동시에 만족하는 소재가 아직까지 개발되지 않고 있다.
- [0032] 본 발명은 내마모성 고무와 고접지력 고무를 혼합할 때 각 고무의 장점을 그대로 유지할 수 있도록 하기 위하여 두 가지 고무를 균일하게 분산시키기보다는 두 성분이 각각의 단일 상(phase)을 형성할 수 있도록 가공한 고무 복합체에 관한 것으로, 내마모성 고무와 고접지력 고무를 혼합한 고무 복합체에 있어서,
- [0033] 내마모성 고무 60~90 중량%와, 예비 가교한 고접지력 고무 10~40 중량%를 혼합한 다음 가교시킨 것을 특징으로 한다.

- [0034] 따라서, 본 발명은 내마모성 고무와 고접지력 고무를 혼합할 때 각각의 고무가 균일하게 분산되지 않고 고접지력 고무가 내마모성 고무와의 혼합시 독립된 상(phase)으로 존재하도록 하기 위한 방법으로 내마모성 고무에 혼합하는 고접지력 고무를 예비 가교 시킨 후 혼합함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0035] 본 발명에서 상기 내마모성 고무는 내마모도(NBS)가 400~800%인 고무로서, 부타디엔 고무인 것이 바람직하다. 내마모성 고무는 내마모도(NBS)가 400% 미만인 경우에는 고접지력 고무와 혼합한 후 내마모도(NBS)의 특성이 제대로 발휘되지 않을 우려가 있고, 내마모도(NBS)가 800%를 초과할 경우에는 고접지력 고무와 혼합한 후 내마모도(NBS)의 특성은 우수하지만 내마모성 고무의 초과 혼합량에 비례하여 내마모도가 더 이상 현저히 향상되지는 않는다.
- [0036] 그리고 상기 고접지력 고무는 정마찰계수가 2.5~4.0인 고무로서, 부틸계 고무인 것이 바람직하다. 고접지력 고무는 정마찰계수가 2.5 미만인 경우에는 내마모성 고무와 혼합한 후 접지력 특성이 제대로 발휘되지 않을 우려가 있고, 정마찰계수가 4.0을 초과할 경우에는 내마모성 고무와 혼합한 후 접지력 특성은 우수하지만 고접지력 고무의 초과 혼합량에 비례하여 접지력 특성이 더 이상 현저히 향상되지는 않는다.
- [0037] 한편, 본 발명에서 상기 고접지력 고무는 내마모성 고무와의 혼합시 독립된 상(phase)으로 존재하도록 하기 위해 예비 가교도가 10~40%인 것을 사용한다.
- [0038] 본 발명에서 '예비 가교도가 10~40%'란 고무의 100% 가교에 소요되는 완전 가교시간(curing time)에 따른 토크(torque) 값을 측정하고, 토크 값을 기준으로 하여 10%(고접지력 고무10), 20%(고접지력 고무20), 30%(고접지력 고무30) 및 40%(고접지력 고무40) 토크에 해당되는 가교시간 동안 가교(crosslinking)시킨 것을 의미한다.
- [0039] 상기에서 예비 가교는 통상적인 고무의 가교와 동일한 공정이며, 통상적인 가교 공정시 사용하는 가교제 및 가교촉진제를 혼합하여 통상적인 방법에 의해 가교 공정을 실시한다.
- [0040] 그리고 본 발명에서 고접지력 고무는 예비 가교도가 10% 미만인 경우에는 내마모성 고무와의 혼합시 고접지력 고무 분자가 매트릭스인 고내마모성 고무의 결정형성을 방해하여 매트릭스의 내마모성이 현저히 감소하여 혼합체의 내마모성 특성이 너무 낮아질 우려가 있고, 예비 가교도가 40%를 초과할 경우에는 내마모성 고무와의 혼합시 계면에서의 접착력이 낮아져 강도가 저하되고, 고접지력 고무의 이단계 가교에 따른 변형이나 가공성 저하의 우려가 있다.
- [0041] 또한 상기 부틸계 고무는 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(IIR), 브롬화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(BIIR), 염소화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 고무(CIIR), 폴리이소프렌(IR), 천연고무(NR)로 이루어지는 군으로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 그리고 본 발명에 따른 고무 복합체는 내마모성 고무 60~90 중량%와, 예비 가교한 고접지력 고무 10~40 중량%를 혼합하는 것이 바람직하다. 내마모성 고무의 혼합량이 60 중량% 미만인 경우에는 내마모도(NBS)가 200% 이하로 낮아질 우려가 있고, 90 중량%를 초과할 경우에는 내마모성 특성은 우수하나 고접지력 고무의 함량 부족으로 인해 접지력 특성이 저하할 우려가 있다.
- [0043] 또한 상기 예비 가교된 고접지력 고무를 내마모성 고무에 혼합하는 경우 예비가교된 고접지력 고무를 전체 덩어리로 혼합하는 것보다 작은 입자형태로 혼합하는 것이 더욱 효과적이다. 이때 입자의 크기는 2~5 mm인 것이 바

람직하며, 2 mm 미만인 경우에는 마찰계수와 내마모성의 저하가 나타나며, 5 mm를 초과하는 경우에는 제조된 제품의 가공성이나 균일성에 문제점이 나타난다.

[0044] 또한 상기와 같이 예비 가교된 고접지력 고무는 내마모성 고무와의 공가교를 증진시키기 위해 표면처리제를 이용하여 표면처리하게 된다.

[0045] 이때, 사용되는 표면처리제는 퍼옥사이드계 가교제의 중량 대 용제의 부피 비율(W/V)이 1 : 10 ~ 1 : 2.5가 되도록 혼합된 표면처리제를 사용하며, 상기 표면처리제의 혼합비율이 상기 범위를 벗어날 경우, 표면처리제로써의 역할이 미비해질 우려가 있다.

[0046] 한편, 상기 퍼옥사이드계 가교제로는 디큐밀퍼옥사이드, 유기과산화물계 가교제로는 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥엔, 디터트부틸퍼옥사이드, 2,5-비스(터트부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-헥엔, 디벤조일퍼옥사이드, 비스(터트부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 부틸 4,4-비스(터트부틸퍼옥시)발러레이트, 1,1-비스(터트부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸클로로헥산, 터트부틸퍼옥시벤조에이트, 라우릴퍼옥사이드 중에서 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0047] 아울러, 용제는 아세톤, 메틸사이클로헥산, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산, 아세톤, 초산에틸, 사이클로헥산을, 이소스로판올, n-프로판올, 에탄올 중에서 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0048]

[0049] 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 고무 복합체는 내마모성과 고접지력 특성이 우수한 고무 복합체로서, 내마모성과 고접지력 특성이 동시에 요구되는 신발 겔창 및 신발에 적용 가능한 것이 장점이다.

[0050] 이하 본 발명에 따른 내마모성 및 고접지력이 우수한 고무 복합체를 하기의 실시예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 하기의 실시예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0051] 1. 고무 복합체 및 시편의 제작

[0052] 스코치(scotch)를 방지하기 위해서 1차 혼련(mixing) 및 2차 혼련하여 고무_복합체를 제조한 다음 시편을 제작하였다

[0053] 가. 내마모성 고무의 1차 및 2차 혼련

[0054] 500 ml 용량의 밀폐형 혼련기(kneader)에 내마모성 고무인 BR 100 중량부를 30 rpm으로 80℃에서 2분간 소련(mastication)을 수행하고 이어서 Stearic acid 1 중량부, Zeosil-75 30 중량부, Si-69 2 중량부, White oil 3 중량부, BHT 1 중량부, PEG 4000 1 중량부를 투입하여 15분간 1차 혼련하였다.

[0055] 그 다음 직경 15 cm인 open roll을 사용하여 1차 혼련물에 ZnO 5 중량부, Sulfur 1.5 중량부, TS 0.2 중량부, DM 1.0 중량부를 부가하여 40 ℃에서 5분간 균일하게 혼련하여 2차 혼련물을 제조한 후 24시간 방치하여 숙성시켰다.

[0056] 참고로 본 실시예에서 사용한 화합물인 CIIR은 엑손모빌사의 1066을, BR은 금호석유화학의 KOSYN 01을 사용하였다. 가교제 및 가교촉진제로는 한일화학공업의 공업용 황과 ZnO, Dibenzothiazyl disulfide(DM) 등을 사용하였다. 윤활제로는 KPX Chemical의 PEG 4000과 미창석유공업의 W-1500를 사용하였으며, 산화방지제는 Sumitomo Chemical의 BHT를, 충전제로는 Raudia사의 Zeosil175G를 사용하였다.

- [0057] 나. 고접지력 고무의 1, 2차 혼련 및 예비 가교
- [0058] 500 ml 용량의 밀폐형 혼련기(kneader)에 고접지력 고무인 CIIR 100 중량부를 사용하여 상기 '가'와 동일한 방법(단, TS 0.5 중량부 사용)에 의해 1, 2차 혼련을 실행한 다음, CIIR의 숙성된 2차 혼련물을 Rheometer(Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 208416 규격에 준하여 155 °C에서 가교시간(curing time)에 따른 토크(torque) 값을 측정하고, 토크 값을 기준으로 하여 10%(CIIR10), 20%(CIIR20), 30%(CIIR30) 및 40%(CIIR40) 토크에 해당되는 가교시간 동안 가교(crosslinking)하여 예비 가교를 실시하였다.
- [0059] 다. 고무 복합체의 가교 및 시편 제작
- [0060] 실시예 1 내지 6의 경우, 예비가교된 고접지력 고무인 CIIR을 2mm~5mm 크기로 절단한 후, DC01 또는 DC10 표면처리제로 표면처리하고 상온에서 24시간 건조시킨 후, 내마모성 고무인 BR 2차 혼련물과 아래 [표 1]에 기재된 내용과 같은 소정의 비율로 니더에서 5분간 혼합한 후 155 °C에서 잔여 가교시간 동안 가열압축(hot press) 성형하여 고무 복합체(composite)를 제조하였다.
- [0061] 이때, 상기 DC01 표면처리제는 DCP의 중량 대 아세톤의 부피 비율(W/V)이 1 : 2.5가 되도록 혼합된 표면처리제이고, DC10 표면처리제는 DCP의 중량 대 아세톤의 부피 비율(W/V)이 1 : 10가 되도록 혼합된 표면처리제이다.
- [0062] 비교예 1 내지 3의 경우, 미가교 고무인 CIIR에 퍼옥사이드계 액상가교제로 표면처리한 후, 내마모용 소재로 많이 사용되는 고무인 BR과 아래 [표 1]에 기재된 내용과 같은 소정의 비율로 니더에서 5분간 혼합하여 블렌드물(blend)을 제조하였다.

표 1

구분	조성비	표면처리제
실시예 1 (composite)	예비가교된 고접지력 고무 복합체 20중량%와 내마모성고무 80중량%	DC01
실시예 2 (composite)	예비가교된 고접지력 고무 복합체 30중량%와 내마모성고무 70중량%	DC01
실시예 3 (composite)	예비가교된 고접지력 고무 복합체 40중량%와 내마모성고무 60중량%	DC01
실시예 4 (composite)	예비가교된 고접지력 고무 복합체 20중량%와 내마모성고무 80중량%	DC10
실시예 5 (composite)	예비가교된 고접지력 고무 복합체 30중량%와 내마모성고무 70중량%	DC10
실시예 6 (composite)	예비가교된 고접지력 고무 복합체 40중량%와 내마모성고무 60중량%	DC10
비교예 1 (blend)	고접지력 고무 복합체 20중량%와 내마모성고무 80중량%	퍼옥사이드계 액상가교제
비교예 2 (blend)	고접지력 고무 복합체 30중량%와 내마모성고무 70중량%	퍼옥사이드계 액상가교제
비교예 3 (blend)	고접지력 고무 복합체 40중량%와 내마모성고무 60중량%	퍼옥사이드계 액상가교제

[0064] 2. 기계적 물성 시험

- [0065] 시편의 인장강도(tensile strength) 및 신장률(elongation)은 만능 인장 시험기(Instron사의 Model 4466)을 사용하여 500 ± 25mm/min 속도로 5회 시험하여 평균값을 구하였다. 시편은 KSM 6518에 따라 아령형 3호로 절단하여 물성 측정용 시편을 제작하였다.

[0066] 마모 시험은 NBS식에 의하여 두께 6.3 mm, 한 변의 길이가 25.4 mm인 정사각형 시편을 걸개에 걸어 연마지 (abrasive paper)가 부착된 드럼위에 위치시키고 45 ± 5 rpm의 속도로 회전켜 마모가 2.54 mm될 때의 마모용 기준물 회전수와 시험편의 회전수의 비로 내마모율(anti abrasion rate)을 구하였다.

[0067] $\text{내마모율}(\%) = (R_1/R_2) \times 100$

[0068] R_1 : 시험하고자 하는 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수

[0069] R_2 : 기준물 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 평균 회전수

[0070] 시료의 정마찰계수는 표준상태에서 시편을 55 mm × 100 mm의 크기로 절단하여 수평상태의 측정기면에 시편을 올린 다음, 시편이 미끄러지기 직전의 tan θ 값을 취하였다. 이때 5회 측정한 다음, 최대 최소값을 뺀 나머지를 평균값을 산출하여 최종값으로 택하였다.

[0071] 시료의 tan θ 는 두께 1.2 mm, 폭 6.5 mm인 시트상의 시편을 동적점탄성 측정기(DMA, TA Instrument의 2980)을 사용하여 1 Hz에서 측정하였다. 측정온도는 -60~ 80 °C까지로 하였으며, 승온속도는 5 °C/분으로 하였다.

표 2

구분	인장강도 (MPa)	신장률 (%)	내마모도 (NBS %)	정마찰 계수(-)
실시예 1	87.4	327.4	388.76	2.05
실시예 2	72.13	315.66	324.61	2.27
실시예 3	63.54	301.85	258.83	2.36
실시예 4	75.64	289.64	374.93	1.96
실시예 5	55.66	253.17	313.56	2.14
실시예 6	52.97	220.16	239.86	2.3
비교예 1	77.43	300.19	357.26	1.92
비교예 2	61.29	291.43	316.74	2.24
비교예 3	57.06	273.15	255.2	2.3

[0073] 상기 예비가교한 고무인 CIIR을 BR에 혼합하여 CIIR을 독립된 상(phase)으로 형성시켜 제조한 고무 복합체 (composite)인 실시예 1 내지 6과, 내마모용 소재로 많이 사용되는 고무인 BR에 미가교 고무인 CIIR을 균일하게 혼합한 블렌드물(Blend)인 비교예 1 내지 3의 물성을 대비하여보면, 상기 [표 2]에 나타난 바와 같이, 동일한 조성비의 등급에서는 각 실시예가 각 비교예에 비해 내마모도 및 정마찰계수가 우수한 것으로 나타났다.

[0074] 그리고 동일한 조성비의 등급에서 실시예 1 내지 6은 비교예 1 내지 3에 비해 내마모도 및 정마찰계수가 우수함 에도 불구하고, 경도, 인장강도, 신장률의 물성이 우수하거나 또는 동등 이상으로 나타남으로써 고무의 고유 특 성이 상실되지 않음을 확인할 수 있었다.

[0075] 상기 [표 2]에서 내마모도의 성능을 살펴보면, 비교예 1 내지 3과 같이 내마모성이 우수한 BR의 마찰특성을 개 선하기 위하여 마찰특성이 우수한 CIIR을 단순 블렌딩하는 경우에는 CIIR의 혼합량 증가에 비례하여 BR의 내마 모 특성이 현저히 저하되는 것이 확인되었다. 이와 같은 현상은 내마모 특성이 우수한 BR 기재에 우수한 접지력 을 지닌 CIIR을 부가할 때 CIIR이 분자 혹은 마이크로 차원의 회합체로 매트릭스에 분산되면, CIIR 분자가 매트 릅스(matrix)인 BR 분자들의 응집(cohesion)을 방해하게 되고 따라서 BR 분자들 간의 응집력이 낮아지게 되면서 BR의 내마모성이 저하되는 것으로 추정된다.

[0076] 그리고 정마찰계수 성능을 살펴보면, 일반적으로 마찰은 표면특성으로 접촉 면적이나 가해주는 압력에 크게 영향을 받지 않기 때문에 마찰계수가 낮은 BR에 마찰계수가 높은 CIIR을 혼합한 경우 실시예 1 내지 6 및, 비교예 1 내지 3 모두 CIIR의 혼합량 증가에 비례하여 정마찰계수가 증가함을 알 수 있다. 비교예 1 내지 3의 고무 블렌드물의 경우보다 실시예 1 내지 6의 복합체의 마찰계수가 높게 나오는 현상은, 고무 블렌드물의 경우 CIIR의 분자 혹은 마이크로 차원의 응집체가 매트릭스에 사이에 위치할 가능성이 높아지기 때문에 CIIR에 의한 고무 복합체의 마찰 특성에 대한 기여가 적을 것으로 예측된다. 반면 예비 가교한 CIIR을 사용하여 고무 복합체를 제조한 경우에는 예비가교로 인하여 CIIR 단독의 마이크로 상(macro phase)을 형성하고 있고, 따라서 CIIR의 높은 마찰 특성이 고무 복합체의 마찰특성 향상에 효율적으로 기여할 수 있어 고무 복합체의 마찰계수가 고무 블렌드물의 경우보다 높은 것으로 이해할 수 있다. 스포츠화 산업계에서는 마찰계수가 2.0 이상이면 접지력 측면에서 스포츠화 곁창용 재료로 사용 가능하므로 본 실시예 1 내지 6의 고무 복합체는 스포츠화의 적용이 가능하다.

[0077] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 내마모성 및 고접지력이 우수한 고무 복합체와 이를 이용한 신발 밑창 및 신발에 대한 상기한 설명은 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.