



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년06월03일  
 (11) 등록번호 10-1402987  
 (24) 등록일자 2014년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 75/04* (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)  
*A43B 13/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0080470  
 (22) 출원일자 2012년07월24일  
 심사청구일자 2012년07월24일  
 (65) 공개번호 10-2014-0014464  
 (43) 공개일자 2014년02월06일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 논문1: CLEAN TECHNOLOGY\*  
 KR100813184 B1  
 KR1020110017444 A  
 KR100668039 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 동서대학교산학협력단  
 부산 사상구 주례로 47, (주례동, 동서대학교)  
 (72) 발명자  
 김규현  
 부산광역시 금정구 금강로 503, 501동 602호 (구 서동, 구서동롯데캐슬골드2단지)  
 조명찬  
 부산광역시 부산진구 복지로 70, 218동 403호(개금동, 현대아이아파트)  
 김지후  
 부산광역시 남구 전포대로20번길 15, 108동 301호 (문현동, 삼성아파트)  
 (74) 대리인  
 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **내마모성과 내슬립성이 향상된 신발 걸창용 열가소성 고무 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 내마모성과 내슬립성이 향상된 신발 걸창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열가소성 우레탄 탄성체와 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체를 혼합하여 열가소성 고무 조성물을 제조함으로써, 가공공정이 없어 제조비용이 절감되고 사출성형이 가능하며 신발 걸창에 적합한 경도에서 내마모성과 내슬립성을 향상시키는 효과가 있어, 이를 신발 걸창에 적합한 경도용으로 사용될 수 있는 내마모성과 내슬립성이 향상된 신발 걸창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 N001400002

부처명 지식경제부

연구사업명 산업기술연구기반구축사업

연구과제명 신발걸창용 그린 탄성 소재 상용화 기반구축

기여율 1/1

주관기관 한국신발피혁연구소

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

열가소성 우레탄 탄성체 80 ~ 95 중량%; 및

에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체 5 ~ 20 중량%;

를 포함하되, 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체는 에틸렌 함량이 55 ~ 80 중량%인 것을 특징으로 하는 신발 걸창용 열가소성 고무 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

쇼어경도 65 ~ 75에서의 NBS 내마모도가 590 ~ 2143%이고, 습윤동적마찰계수가 0.4 ~ 0.56인 것을 특징으로 하는 신발 걸창용 열가소성 고무 조성물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항의 열가소성 고무 조성물로 제조된 것을 특징으로 하는 신발 걸창.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 내마모성과 내슬립성이 향상된 신발 걸창용 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 기존 신발 걸창의 소재는 대부분이 열경화성 고무를 이용하고 있으며 생산은 이에 따라 프레스 제조방식을 이용하고 있다. 프레스 작업은 신발 제조 공정에서 근로자들이 특히 꺼리는 작업이고, 근로자의 숙련도에 따라 제품의 품질이 달라 일정한 품질의 제품을 생산하는데 어려움을 주고 있다. 또한 열경화성 고무를 이용하면 가교 공정이 추가됨에 따라 생산속도가 느리고 재가공이 어려워 스크랩을 이용하지 못하는 등 열악한 작업환경과 저생산성 등으로 시급한 개선이 요구되고 있다.

[0003] 일반적으로 열가소성 고무는 열경화성 고무와 비교 시 사출성형이 가능하고 따로 가교공정을 추가할 필요가 없는 특성이 있어서 대량 생산 및 생산성의 고효율화를 가능하게 하고 또한 재가공이 가능하여 스크랩 발생을 억제시키는 등 환경 친화적 소재의 특성 등 많은 장점이 있다.

[0004] 종래 이러한 열가소성 고무를 이용한 조성물에 관해 한국공개특허 제2004-0050165호에는 신발 걸창용 범용고무와 열가소성 수지로 이루어진 기재에, 충전제인 실리카와 커플링제를 먼저 혼합하여 마스터 배치를 제조하고, 여기에 고무용 기본 첨가제, 가교제 및 가교조제를 첨가한 펠렛형 고무 조성물과 그 제조방법에 관해 제안된 바 있다.

[0005] 또한 한국등록특허 제154,397호에는 각종 고무와 수지의 단독 혹은 이들의 블렌드물을 기재로 하고 여기에 충전제, 가교제, 발포제 및 기타 첨가제를 투입하여 사출성형한 다음 순간탈형과 동시에 발표시켜 신발걸창을 제조하는 방법에 관해 제안되어 있다.

[0006] 그러나 상기와 같은 방법들은 범용 고무에 열가소성 고무를 소량 사용하며, 가교제를 투입하여 가교 공정을 거치므로 재가공이 가능하지 않고 실제로 사출공정 적용이 까다로운 단점이 있다. 이에 대해 다양한 열가소성 탄성체 소재 중에서 내마모도가 우수한 열가소성 우레탄 탄성체(TPU)를 신발 걸창에 이용하려는 연구는 많이 이루어졌으나 높은 경도에서는 내마모도가 우수하지만 착화감이 좋아서 신발 걸창으로 이용하기 좋은 적정 경도(65 ~ 75)에서는 내마모도가 충분하지 못하고 wet 상태에서의 내슬립성이 좋지 않아 아직 상용화되지 못하고 있는

실정이다.

[0007] 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 많은 연구가 진행되었으나 사출성형이 가능하면서도 적절한 경도(65 ~ 75)에서 신발 깔창용으로 사용될 만큼 내마모성과 내슬립성이 향상되어, 기존의 신발 깔창용 열경화성 고무를 대체할 만한 열가소성 우레탄 탄성체는 아직 나오지 않았다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 연구 노력한 결과, 내마모성이 우수한 고분자를 배합하여 내마모성을 향상시키려고 하는 기존의 방법과는 다르게, 비록 내마모성은 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체 자체가 기존의 열가소성 우레탄 탄성체 보다 훨씬 좋지 않으나, 이들을 멜트 컴파운딩법으로 블렌드하면 기존의 열가소성 우레탄 탄성체 보다 내마모도 및 내슬립성이 우수해진다는 사실을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 내마모성과 내슬립성이 향상된 신발 깔창용 열가소성 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 또한 본 발명의 목적은 상기 열가소성 고무 조성물로 제조된 신발 깔창을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 열가소성 우레탄 탄성체 80 ~ 95 중량%와 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체 5 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 신발 깔창용 열가소성 고무 조성물을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 열가소성 고무 조성물로 제조된 것을 특징으로 하는 신발 깔창을 제공한다.

#### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 열가소성 우레탄 탄성체와 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체를 혼합하여 열가소성 고무 조성물을 제조함으로써, 가공제 투입 및 가공 공정이 없어 제조비용이 절감되고 사출성형이 가능하며 신발 깔창에 적합한 경도에서 내마모성과 내슬립성을 향상시키는 효과가 있어, 이를 이용하여 신발 깔창용으로 사용될 수 있다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 본 발명을 하나의 구현예로써 더욱 자세하게 설명한다.

[0015] 본 발명은 열가소성 우레탄 탄성체 80 ~ 95 중량%와 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체 5 ~ 20 중량%를 포함하는 신발 깔창용 열가소성 고무 조성물을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 열가소성 우레탄 탄성체는 경직한 분자쇄인 hard segment(HS)와 유연한 구조의 soft segment(SS)로 이루어진 segmented block copolymer로서 각 세그먼트(segment)는 서로 열역학적 비상용성에 의하여 마이크로 상분리 현상을 일으켜 각각 hard domain(HD)와 soft domain(SD)을 형성하며, 상기 HS는 분자사이의 수소결합에 의하여 연결되어 SS의 물리적 가교점으로 작용한다. 이러한 상기 열가소성 우레탄 탄성체로 가장 바람직하기로는 에스테르계 열가소성 우레탄 탄성체를 사용할 수 있다. 이때 상기 열가소성 우레탄 탄성체의 함량이 80 중량% 보다 적으면 내마모도가 저하되는 문제점이 있으며, 반대로 95 중량% 보다 많으면 경도가 높고 내슬립성이 낮아 신발 깔창으로 사용하기에 적절하지 못하다.

[0017] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체는 에틸렌 약 55 ~ 80 중량%와 디엔 약 1 ~ 10 중량%를 포함할 수 있다. 또한 이를 이용하여 열가소성 우레탄 탄성체에 적정량을 혼합하게 되면 유연한 구조의 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체가 열가소성 우레탄 탄성체의 soft domain쪽으로 위치하게 되고 결과적으로 TPU를 더 부드럽게 만들어 마찰이 일어날 때 발생하는 충격에 의해 생성되는 crack 에너지를 변형 에너지로 소산시킴으로써 신발 깔창으로 사용하기 적절한 경도 65 ~ 75에서 내마모도를 향상시킬 수 있다. 하지만

적정량보다 많이 혼합하게 되면 경도 감소에 따른 접촉 면적 증가가 더 중요한 항이 되어 내마모도가 감소하게 된다. 이러한 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체는 2중 또는 그 이상의 모노올레핀을 공중합시킨 랜덤공중합체가 사용될 수 있는데, 특히 에틸렌과 프로필렌을 주성분으로 하여 공중합된 에틸렌 프로필렌 디엔 삼원 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체의 함량이 5 중량% 보다 적으면 경도가 높고 내슬립성이 낮아 신발 겔창으로 사용하기에 적절하지 못하고, 반대로 20 중량% 보다 많으면 내마모도가 감소하는 단점이 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 고무 조성물은 추가로 고무용 충전제 1 ~ 5 중량부 및 가공용 오일 0.5 ~ 5 중량부를 포함할 수 있다. 상기 고무용 충전제로는 통상의 고무용 충전제로 사용할 수 있는 것들을 당업자의 선택에 따라 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 실리카를 사용하는 것이 좋다. 또한, 마찰을 줄이기 위하여 실리콘 오일 등의 가공 오일을 사용할 수 있으며, 이 외에 당업계에서 통상적으로 사용하는 혼련시의 점착을 방지하는 스테아린산 등의 활제 등 다양한 첨가제를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0019] 상기와 같이 열가소성 우레탄 탄성체에 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체를 멜트 컴파운딩 법으로 블렌드한 것을 기재로 하고, 여기에 통상의 고무용 충전제로 실리카, 실리콘 오일 및 기타 첨가제를 밀폐형 혼합기나 압출기를 이용하여 펠렛 형태로 제조한 후 사출가공하여 사용한다.

[0020] 한편 본 발명은 상기 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물로 제조된 신발 겔창을 특징으로 한다.

[0021] 따라서 신발 겔창으로 사용하기에 적절한 경도에서 낮은 내마모성과 내슬립성을 나타내었던 기존의 TPU의 약점을 보완하기 위하여 열가소성 우레탄 탄성체에 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체를 혼합하여 열가소성 고무 조성물을 제조함으로써, 열가소성 우레탄 탄성체에 비해 저렴한 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체로 인해 또한 가공이 필요 없어 제조비용이 감소되고, 사출성형이 가능한 동시에 신발 겔창에 적합한 경도에서 내마모성과 내슬립성을 향상시키는 효과가 있어, 이를 이용하여 신발 겔창용으로 사용될 수 있다.

[0022] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0023] 실시예 1 ~ 2 및 비교예

[0024] 다음 표 1에 나타난 조성물을 밀폐형 혼합기에 투입하여 균일하게 분산 되도록 5 ~ 15분간 멜트 컴파운딩법으로 혼련하였다. 이때 혼합기 내부의 온도를 160 °C 전후로 유지하여 혼합기 내부에서의 전단력에 의한 분자쇄 절단과 열에 의한 노화를 최소화할 수 있다.

[0025] 상기한 혼련공정 후 밀폐관 2 ~ 3 mm 두께의 평판금형 안에 적당량을 투입한 후, 프레스기를 이용하여 140 ~ 160 °C, 150 kg/cm<sup>2</sup> 의 고온/고압하에서 3 ~ 5 분간 프레스한 다음, 이를 냉각 프레스기를 이용하여 20 °C 전후의 온도에서 100 kg/cm<sup>2</sup>의 저온/고압하에서 2 ~ 4분간 프레스하여 시편을 제조하였다.

[0026] 실험예

[0027] 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예에 의하여 제조된 시편을 다음과 같은 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0028] 1. 경도 : ASTM D2240의 방법을 사용하여 측정하였다.

[0029] 2. 비중 : 우에시마(Ueshima)사의 자동비중 측정장치(model MS-2150)를 사용하여 측정하였다.

[0030] 3. 내마모성(NBS) : 시험시편의 내마모 특성을 측정하기 위해 NBS마모 테스트(KS M6625)를 사용하였으며 다음 수학적 식 1로 계산하였다.

[0031] [수학적 식 1]

$$AI = \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

[0032]

[0033] 상기 수학적 식 1에서, AI 는 내마모율(%)이고, R<sub>1</sub>는 시험하고자 하는 시편이 2.54 mm 마모되는 데 필요한 회전수이며, R<sub>2</sub>는 마모용 기준물 시편(RMA)이 2.54 mm 마모되는 데 평균회전수이다.

[0034] 4. 내슬립성(습윤동적마찰계수): 슬립특성은 LLOYD Instruments Ltd.의 friction tester (Version 1.0)를 사용하여 ASTM D1894-76에 준하여 측정하였다. 습윤 상태의 특성 평가는 시험 바닥면인 유리면에 단위면적(1 cm<sup>2</sup>)당 1 g이상의 수분을 도포하여 측정하였으며 습윤동적마찰계수(wet coefficient of kinetic friction)는 다음 식으로 계산하였다.

[0035] 
$$\text{Coefficient of kinetic friction} = \frac{B}{W}$$

[0036] 여기서 B는 sled의 움직임을 지속하기 위한 평균 힘이고 W는 그램으로 나타낸 sled의 무게이다.

표 1

[0037]

구 분		실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
기재 (중량부)	TPU <sup>1)</sup>	90	90	100	70
	EPDM <sup>2)</sup>	10		-	30
	EPDM <sup>3)</sup>		10		
첨가제 (중량부)	스테아린산 <sup>4)</sup>	1	1	1	1
물성	경도(Shore A type)	75	72	77	69
	비중	1.14	1.14	1.18	1.07
	내마모성(NBS, %)	590	2143	510	157
	내슬립성 (습윤동적마찰계수)	0.4	0.56	0.21	0.75
1) Neothane 5075 AP, 동성하이캡 제품 2) EPDM 570P, 금호 폴리캡 제품 3) EPDM 240, 금호 폴리캡 제품 4) ELOFAD TH-100, 엘지생활건강 제품					

[0038] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 TPU/EPDM 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물을 사용한 시편은 NBS 마모테스트 결과 NBS 마모도가 590, 실시예 2에 의해 제조된 TPU/EPDM 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물을 사용한 시편은 NBS 마모테스트 결과 NBS 마모도가 2143으로 나타나서, 실시예와 동일한 TPU만을 기재로 사용한 비교예 1에 의해 제조된 시편의 마모도 510에 비해 내마모도가 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 습윤동적마찰계수도 0.4와 0.56 로서 비교예1의 0.21와 비교하여 더 우수한 내슬립성을 가지는 것이 확인되었다. 즉, 상기 NBS 마모도는 값이 클수록 내마모성이 우수하며, 습윤동적마찰계수는 값이 클수록 내슬립성이 우수한 것을 나타낸다. 또한 경도는 신발 겔창용 열가소성 고무 조성물로 이용하기에 적합한 75이하로 감소하고 비중도 감소하여 신발 겔창으로 사용하기에 더욱 적절한 것을 알 수 있다. 한편 상기 비교예 2와 같이 EPDM 30중량%를 사용한 경우, NBS 마모도가 157를 나타내어 실시예 1과 비교예 1에 비해 내마모도가 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

[0039] 따라서 상기 고무 조성물은 신발 겔창으로 사용하기에 적합한 경도 (65-75)에서 낮은 내마모성과 내슬립성을 나타내는 기존 TPU의 약점을 보완하기 위하여 열가소성 우레탄 탄성체에 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체를 혼합하여 열가소성 고무 조성물을 제조함으로써, 사출성형이 가능한 동시에 신발 겔창에 적합한 경도에서 내마모성과 내슬립성을 향상시키는 효과가 있다.