

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3810009号

(P3810009)

(45) 発行日 平成18年8月16日(2006.8.16)

(24) 登録日 平成18年6月2日(2006.6.2)

(51) Int. Cl.			F I		
A 4 3 B	13/04	(2006.01)	A 4 3 B	13/04	Z
A 4 3 B	13/22	(2006.01)	A 4 3 B	13/22	Z
C O 8 L	7/00	(2006.01)	C O 8 L	7/00	
C O 8 L	9/02	(2006.01)	C O 8 L	9/02	
C O 8 L	21/00	(2006.01)	C O 8 L	21/00	

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-143347 (P2003-143347)	(73) 特許権者	000000310
(22) 出願日	平成15年5月21日(2003.5.21)		株式会社アシックス
(65) 公開番号	特開2004-344298 (P2004-344298A)		兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1
(43) 公開日	平成16年12月9日(2004.12.9)	(74) 代理人	100065868
審査請求日	平成15年5月21日(2003.5.21)		弁理士 角田 嘉宏
		(74) 代理人	100106242
			弁理士 古川 安航
		(74) 代理人	100110951
			弁理士 西谷 俊男
		(74) 代理人	100114834
			弁理士 幅 慶司
		(74) 代理人	100122264
			弁理士 内山 泉
		(74) 代理人	100125645
			弁理士 是枝 洋介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 靴底用材料及び靴底

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ化天然ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムの内少なくとも一方を25重量%以上含むマトリックスゴムに架橋ゴム粉砕物が添加された靴底用材料であって、前記架橋ゴム粉砕物は、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、またはこれらのうち二種以上の組み合わせからなる群から選択される成分を主成分とし、平均粒径が0.5~3.0mmであって、硬度が25~45(JIS-A)であり、前記架橋ゴム粉砕物は、マトリックスゴム100重量部に対して、3~20重量部添加されている、ことを特徴とする靴底用材料。

【請求項2】

前記架橋ゴム粉砕物は、ガラス転移温度が-20以下である請求項1に記載の靴底用材料。

【請求項3】

前記マトリックスゴムにおいて、前記エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率と、前記アクリロニトリルブタジエンゴムのアクリロニトリル量はそれぞれ15~55mol%である請求項1又は2に記載の靴底用材料。

【請求項4】

前記マトリックスゴムは、硬度が50~80(JIS-A)である請求項1乃至3のいずれかに記載の靴底用材料。

【請求項5】

10

20

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の靴底用材料を成形してなる靴底。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防滑性及び／又は耐油性に優れ、なおかつ耐寒性にも優れた靴底用材料及び靴底に関する。

【0002】

【従来の技術】

水で濡れた床面で防滑性に優れる靴底用材料としては、ポリマー中に、極性が高く、水との親和性が高いエポキシ基を有するエポキシ化天然ゴム（以下、ENRとも称す）が一般的に知られている。また、ガソリンスタンドや工場で使用される作業靴など耐油性が求められる靴底用材料としては、極性が高いアクリロニトリル基を有するアクリロニトリルブタジエンゴム（以下、NBRとも称す）が一般的に知られている。

【0003】

しかし、ENRおよびNBRは、天然ゴム（以下、NRとも称す）やブタジエンゴム（以下、BRとも称す）に比べガラス転移温度が高く、耐寒性に劣る欠点がある。この欠点を解決するために、可塑剤を添加する方法があるが（例えば、特許文献1、2参照）、可塑剤の多量添加はブリード発生を伴うため、添加量には制約がある。

【0004】

このブリードの問題を解決するために、吸油性に優れるノルボルネンゴムに可塑剤を多量添加し、これを架橋し粉砕物にしたものを靴底用材料に添加する方法がある（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、前記架橋粉砕物は特殊ポリマーであるため、ENRやNBRとの相溶性が悪い。また、ノルボルネンゴムは、ガラス転移温度が高いため、低硬度にするため可塑剤を多量添加して使用する。そのため、該架橋粉砕物をENRやNBRに添加すると、物性（引張強度、耐摩耗性）の低下が大きくなるという問題がある。また、マトリックスゴム中に均一に分散させることが難しいという問題がある。しかも特殊ポリマーを使用した該架橋粉砕物は非常に高価であり、材料単価の上昇に繋がる点も問題である。尚、引張強度や耐摩耗性が低い靴底用材料は、耐久性に劣るものとなる。

【0005】

【特許文献1】

特許第2627245号公報

【特許文献2】

特開平8-154704号公報

【特許文献3】

特開平11-246711号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、防滑性及び／又は耐油性に優れ、かつ、耐寒性に優れ、なおかつ、耐久性にも優れた靴底用材料及び靴底を安価に提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エポキシ化天然ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムの内少なくとも一方を25重量%以上含むマトリックスゴムに架橋ゴム粉砕物が添加された靴底用材料であって、前記架橋ゴム粉砕物は、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、またはこれらのうち二種以上の組み合わせからなる群から選択される成分を主成分とし、平均粒径が0.5～3.0mmであって、硬度が25～45（JIS-A）であり、前記架橋ゴム粉砕物は、マトリックスゴム100重量部に対して、3～20重量部添加されているものである。尚、本明細書において「～」は以上、以下という意味であり、例えば「0.5～3.0mm」は、0.5mm以上3.0mm以下という意味である。

【0008】

10

20

30

40

50

前記架橋ゴム粉砕物は、ガラス転移温度が - 20 以下であることが好ましい。

【0009】

前記マトリックスゴムにおいて、前記エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率と、前記アクリロニトリルブタジエンゴムのアクリロニトリル量はそれぞれ15～55mol%であることが好ましい。

【0010】

前記マトリックスゴムは、硬度が50～80（JIS-A）であることが好ましい。

【0011】

また、本発明は、前記靴底用材料を成形してなる靴底である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、実施の形態に従って詳細に説明する。

【0013】

本実施形態の靴底用材料は、エポキシ化天然ゴム（ENR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）の内少なくとも一方を25重量%以上含むマトリックスゴムに架橋ゴム粉砕物が添加されたものである。

【0014】

ENRは、極性が高く、水との親和性が高いエポキシ基を有するので、高い防滑性に寄与する。NBRは、極性が高いアクリロニトリル基を有するので、高い耐油性に寄与する。したがって、本実施形態では、ENR及びNBRの一方もしくは両方をそれぞれ25重量%以上添加したマトリックスゴムを用いることにより、防滑性及び/又は耐油性を有するマトリックスゴムについて、防滑性及び/又は耐油性の低下を抑えて、耐寒性を改善することを目的とする。

【0015】

また、マトリックスゴムの硬度は、50～80（JIS-A）であることが好ましい。硬度が50（JIS-A）未満であると靴底用材料の耐久性が低いものとなり、硬度が80（JIS-A）を超えると硬すぎるため、いずれも靴底用材料として適当ではないからである。

【0016】

尚、マトリックスゴムにおいて、エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率と、アクリロニトリルブタジエンゴムのアクリロニトリル量とはそれぞれ15～55mol%であることが好ましい。前記値が15mol%未満では、それぞれ防滑性に寄与するエポキシ基、耐油性に寄与するアクリロニトリル基の割合が十分でなく、十分な防滑性及び/又は耐油性が得られないからである。また、前記値が55mol%を超えると、マトリックスゴムが硬くなりすぎるため、靴底用材料として適当でなくなるからである。

【0017】

本実施形態のマトリックスゴムは、ENR、NBR以外のゴム又は樹脂を0～50重量%含むものである。かかるゴム又は樹脂としては、特に限定されることはないが、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）等のジエン系ゴムや、エチレンプロピレングム（EPDM、EPM）等の合成ゴムの他、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン（BR）やエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）などの樹脂を単独または混合して用いることができる。

【0018】

本実施形態のマトリックスゴムは、未発泡のソリッドゴムに限定されるものではない。マトリックスゴムの軽量性を高めるため、アゾジカルボンアミドやジニトロソペンタメチレンテトラミンなどの熱分解型発泡剤、あるいは、熱可塑性プラスチックの殻に液状ガスを内包した熱膨張型発泡剤、例えば日本フィライト（株）製エクспанセルを添加させ、発泡体にすることも可能である。

【0019】

本実施形態において、マトリックスゴムに添加する架橋ゴム粉砕物は、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、またはこれらのうち二種以上の組み合わせ

10

20

30

40

50

からなる群から選択される成分を主成分とする。NR、IR、及びBRは、マトリックスゴムの主成分であるENRやNBRとの相溶性が良いので、比較的均一かつ安定にマトリックスゴム中に粉砕物を混合させることが容易となる。また、NR、IR、及びBRを粉砕物としてマトリックスゴムに添加することにより、マトリックスゴムの防滑性及び/又は耐油性の低下を抑えて、耐寒性を付与することが可能となる。

【0020】

尚、ゴム粉砕物の配合成分を架橋せずにそのままマトリックス材料に添加した場合は、マトリックスゴムの防滑性及び/又は耐油性が大きく低下する。従って、本実施形態では、架橋ゴム粉砕物を用いる。架橋剤としては、用いる成分に適したものであれば特に限定されない。また、以下に示す条件を満たすものであれば、架橋ゴムの架橋の程度は限定されない。

10

【0021】

架橋ゴム粉砕物は、マトリックスゴム100重量部に対して、3~20重量部添加する。ゴム粉砕物の添加量が3重量部未満であると、マトリックスゴムの耐寒性の改善効果が小さくなり、20重量部を超えると、マトリックスゴムの物性低下が大きくなるからである。尚、前記添加量は、さらに好ましくは5~15重量部である。

【0022】

また、架橋ゴム粉砕物は、平均粒径0.5~3.0mmを有するものを用いる。0.5mm未満の粒径では、接地面において、マトリックスゴムに対する架橋ゴム粉砕物の割合が多くなるため、防滑性及び/又は耐油性が低下し、3.0mmを超える粒径では、マトリックスゴムの物性低下が大きくなるからである。

20

【0023】

また、架橋ゴム粉砕物は、硬度が25~45(JIS-A)のものを用いる。硬度が25(JIS-A)未満であると、架橋ゴム粉砕物の物性が低下し、該粉砕物を添加したマトリックスゴムの物性も低下するからである。また、硬度が45(JIS-A)を超えると、硬度が高すぎるため、マトリックスゴムの耐寒性の改善効果が小さくなるからである。

【0024】

また、架橋ゴム粉砕物は、そのガラス転移温度が-20以下であることが好ましい。ガラス転移温度が-20以下である架橋ゴム粉砕物を用いることにより、十分な耐寒性向上効果が得られるからである。

30

【0025】

尚、架橋ゴム粉砕物の製造方法としては特に限定されず、例えば、ゴム成型品を冷凍粉砕など機械的に粉砕する公知の方法を使用することができる。また、ゴム成型品をオープンロールなどのゴム混練加工機で粉砕したり、あるいはゴムのバフ加工で用いられる研磨機、切削機によっても粉砕物を製造することができる。いずれの方法によっても、所望の平均粒径を有するゴム粉砕物は、篩で処理することによって調整される。

【0026】

尚、マトリックスゴム及びゴム粉砕物の原料を配合する際には、必要に応じて、補強剤、可塑剤、架橋剤、架橋促進剤、老化防止剤、着色剤等が添加される。

【0027】

上記靴底用材料を成形して靴底が製造される。

40

【0028】

【実施例】

以下、本発明の実施例および比較例を示すことで、本発明の効果をより明瞭にする。まず、実施例および比較例において、マトリックスゴムに添加する架橋ゴム粉砕物の配合を表1に示す。

【0029】

【表1】

配合材料	a	b	c	d
NR	70	20	70	70
BR	30		30	30
SBR		50		
ハイスチレン樹脂		30		
シリカ	15	15	15	25
充填剤	5	5	5	5
可塑剤	10	10	10	10
酸化亜鉛	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤	0.5	0.7	0.5	0.5
加硫促進剤A	1	1.5	1	1
加硫促進剤B	0.7	1	0.7	0.7
硫黄	0.8	0.8	0.4	1.4
成型硬度(JIS-A)	35	42	23	48
ガラス転移温度(°C)	-58	-16	-60	-48

【0030】

架橋ゴム粉砕物を調製するため、表1に示す材料をオープンロールにて混合し、混合物を160、3～7分で加圧成型した。成型したゴム材料を機械的に粉砕し、篩にかけ、平均粒径0.5～3.0mmの架橋ゴム粉砕物を得た。尚、表1中a配合に関しては、平均粒径0.5mm未満の架橋ゴム粉砕物、及び平均粒径3.0mmを超える架橋ゴム粉砕物をも調製した。

【0031】

次に、表2に示した配合によるマトリックスゴムの防滑性、耐油性、耐寒性、引張強度、耐摩耗性を評価した結果について説明する。表2に示した配合材料をオープンロールにて混合し、混合物を160、3～7分で加圧成型し、表2中に示す防滑性、耐油性、耐寒性、引張強度、耐摩耗性の評価結果を得た。

【0032】

防滑性は、濡れた鉄板の上に試料を載置し、試料の上に80Kgfの錘を載せ、該錘を引っ張って移動させた際に、ロードセルが示した初期ピーク値より最大静止摩擦係数を求めた。耐油性は、JIS-K6258に準ずる試験により測定した体積変化率で評価した。体積変化率が小さいほど耐油性に優れる。耐寒性は、-10の硬度/23の硬度(硬度はJIS-A硬度計で測定)で表した。数字が大きいほど温度依存性が高く、耐寒性が悪くなり、低温で靴底用材料の割れが生じやすい。引張強度は、JIS-K6251に準ずる試験により測定し、耐摩耗性は、アクロン摩耗試験法(BS903規格に準じる)により測定した1000回転あたりの摩耗体積の絶対値である。

【0033】

尚、表2中においては、水で濡れた床面に適した防滑性、ガソリンスタンド、工場での使用に適した耐油性、雪寒地域での使用に適した耐寒性、耐久性を有する靴底用材料として適切な引張強度、耐摩耗性を目標値として記載した。

【0034】

【表2】

	実施例								目標値	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
配合材料										
ENR50 (*1)	50	50	50	50	50	25	100			
NBR (*2)	50	50	50	50	50	25	100			
SBR						50				
シリカ	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
可塑剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
スチアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
架橋ゴム粉砕物 a 配合 i 0.5~3mm	3	5	10	15	20	15	15	15	15	
防滑性 (最大静止摩擦係数)	0.59	0.58	0.58	0.57	0.55	0.51	0.68	0.39	0.39	0.5↑
耐油性 (体積変化率)	10	11	12	15	17	19	22	7	7	20%↓
耐寒性 (硬度比)	1.19	1.17	1.16	1.09	1.05	1.11	1.11	1.11	1.11	1.20↓
硬度	59	58	57	56	55	57	56	56	56	JIS-A
引張強度	165	163	159	156	151	156	156	156	156	150kgf/cm2↑
耐摩耗性	0.12	0.13	0.15	0.20	0.25	0.20	0.20	0.20	0.20	0.25cm3↓

(*1) : エポキシ化率が50mol%のENR
 (*2) : アクリロニトリル結合量が35mol%のNBR
 (*3) : 可塑剤添加ポリノルボルネン

【0035】

表2の試験結果から以下のことが分かる。

【0036】

実施例1~8:マトリックスゴムに架橋ゴム粉砕物を添加することにより耐寒性が向上す

10

20

30

40

50

ることが分かる。但し、架橋ゴム粉碎物の添加量が少ない（3重量部）と耐寒性改善の効果が小さく、一方、架橋ゴム粉碎物の添加量が多い（20重量部）と引張強度、耐摩耗性が低下する傾向にある。したがって、架橋ゴム粉碎物の添加量は5～15重量部程度が最も好ましい。

【0037】

次に、表3に比較例を示す。試料作製方法および評価試験方法は、上述の実施例と同じ方法で行った。

【0038】

【表3】

	比較例											目標値		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
配合材料														
ENR50(*1)	50	50	50	20	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NBR(*2)	50	50	50	20	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
SBR				60										
シリカ	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
可塑剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋ゴム粉砕物 a 配合		2	25	10										
架橋ゴム粉砕物 a 配合				10										
架橋ゴム粉砕物 a 配合						10								
架橋ゴム粉砕物 b 配合							10							
架橋ゴム粉砕物 c 配合								10						
架橋ゴム粉砕物 d 配合									10					
架橋ゴム粉砕物 e (*3)										10				
未架橋ゴム a 配合											10			
防滑性 (最大静摩擦係数)	0.60	0.59	0.49	0.45	0.49	0.53	0.52	0.57	0.58	0.53	0.49	0.51	0.51	0.51
耐油性 (体積変化率)	9	10	21	32	21	14	13	23	11	24	22	20%	20%	20%
耐寒性 (硬度比)	1.25	1.22	1.04	1.13	1.12	1.16	1.23	1.18	1.23	1.18	1.16	1.20	1.20	1.20
硬度	60	60	54	60	57	57	60	56	60	57	57	JIS-A	JIS-A	JIS-A
引張強度	169	166	145	170	152	146	152	142	153	141	158	150kgf/cm ² ↑	150kgf/cm ² ↑	150kgf/cm ² ↑
耐摩耗性	0.10	0.11	0.29	0.14	0.24	0.28	0.23	0.30	0.17	0.31	0.15	0.25cm ³ ↓	0.25cm ³ ↓	0.25cm ³ ↓

(*1) : エポキシ化率が50mol%のENR
 (*2) : アクリロニトリル結含量が35mol%のNBR
 (*3) : 可塑剤添加ポリノルボルネン

【0039】

表3の試験結果から以下のことが分かる。

- (1) 比較例1 : 架橋ゴム粉砕物が添加されていないと、十分な耐寒性は得られない。
- (2) 比較例2 : 架橋ゴム粉砕物の添加量が少ないと、耐寒性は改善されない。
- (3) 比較例3 : 架橋ゴム粉砕物の添加量が多いと、耐寒性は改善されるが、引張強度、耐摩耗性が大きく低下する。
- (4) 比較例4 : ENRまたはNBRがそれぞれ25重量%未満であると、防滑性、耐油性のい

ずれに関しても十分な値が得られない。

(5) 比較例5：架橋ゴム粉砕物の粒径が小さいと、耐寒性は改善されるが、防滑性および耐油性が低下する。

(6) 比較例6：架橋ゴム粉砕物の粒径が大きいと、耐寒性は改善されるが、引張強度、耐摩耗性が大きく低下する。

(7) 比較例7：架橋ゴム粉砕物がNRまたはIRまたはBRを主成分としておらず、ガラス転移温度が -20 よりも高くなる場合は、耐寒性が改善されない。

(8) 比較例8：架橋ゴム粉砕物の硬度が25(JIS-A)未満の場合は、耐寒性は改善されるが、引張強度、耐摩耗性が大きく低下する。

(10) 比較例9：架橋ゴム粉砕物の硬度が45(JIS-A)を超える場合は、耐寒性の改善効果が小さい。

10

(11) 比較例10：架橋ゴム粉砕物が可塑剤を多量添加したポリノルボルネンの場合は、耐寒性は改善されるが、引張強度、耐摩耗性が大きく低下する。

(12) 比較例11：架橋ゴム粉砕物のa配合を架橋、粉砕せずに、マトリックスゴムに混合した場合は、耐寒性は改善されるが、防滑性および耐油性が低下する。

【0040】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、成分中のエポキシ化天然ゴムに因る防滑性及びノ又はアクリロニトリルブタジエンゴムに因る耐油性を有するマトリックスゴムにおいて、これらの特性を維持しながら耐寒性を改善することができる。したがって、防滑性及びノ又は耐油性に優れており、かつ耐寒性を有する靴底用材料を提供することが可能となる。また、本発明の靴底用材料は、靴底用材料として要求される耐久性を十分に備えたものである。

20

【0041】

さらに、本発明において、耐寒性の改善のために使用される成分は、安価であるため、防滑性及びノ又は耐油性に優れており、かつ耐寒性を有する靴底用材料を安価に提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 藪下 仁宏
兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1 株式会社アシックス内
- (72)発明者 上村 拓郎
兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1 株式会社アシックス内
- (72)発明者 原野 健一
兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1 株式会社アシックス内

審査官 岩田 洋一

- (56)参考文献 特開2002-238610(JP,A)
特開平07-079803(JP,A)
特開平10-025353(JP,A)
特開平07-053782(JP,A)
特開平07-149955(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A43B 13/04
A43B 13/22
C08L 7/00
C08L 9/02
C08L 21/00