

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 3일 (03.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/003376 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 23/08 (2006.01) C08J 9/04 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) A43B 13/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005521
- (22) 국제출원일: 2013년 6월 24일 (24.06.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0068183 2012년 6월 25일 (25.06.2012) KR
- (71) 출원인: 화인케미칼 주식회사 (FINE CHEMICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 621-801 경상남도 김해시 진영읍 서부로 123 번길 30-16, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이성율 (LEE, Sung Yull); 607-835 부산시 동래구 온천 2 동 707 럭키아파트 19-905, Busan (KR).
- (74) 대리인: 콰현규 (KWAK, Hyun Kyu); 135-080 서울시 강남구 테헤란로길 22길 15 A&C 빌딩 4층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SPONGY COMPOSITION FOR SHOE SOLE

(54) 발명의 명칭 : 신발창용 스펀지 조성물

(57) Abstract: Provided is a spongy composition for a shoe sole, the composition being based on an ethylene copolymer and comprising a crosslinking agent and a foaming agent, and also comprising a vinyl acetate polymer as an adhesion improving agent.

(57) 요약서: 에틸렌 공중합체를 기재로 하여 가교제 및 발포제를 포함하되, 접착성 개선제로서 초산비닐 중합체를 더 포함하는 신발창용 스펀지 조성물이 제공된다.



WO 2014/003376 A1

명세서

발명의 명칭: 신발창용 스펀지 조성물

기술분야

- [1] 본 명세서에 개시된 기술은 일반적으로 신발창용 스펀지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 접착성이 개선된 신발창용 스펀지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 신발의 창(sole)은 천연 및 합성고무로 만드는 것이 전통적이었으나, 1980년대부터 유행하는 스포츠화들은 경량화의 필요성 때문에 스펀지창의 사용이 늘어났다. 스펀지창에 사용되는 스펀지 재료는 폴리우레탄(polyurethane) 스펀지, 및 에틸렌 비닐아세테이트(EVA) 등이 있고, 이 중 EVA 스펀지가 거의 대부분 사용된다. EVA 스펀지는 프레스발포, 사출발포 등의 방법으로 중창(midsole), 밑창(outsole), 일체형 창(unitsole) 등의 형태로 만들어져 다량 사용되고 있으나, 신발에 사용시 접착성이 충분치 못한 것이 치명적인 결함이다.
- [3] EVA 스펀지 신발 부품(midsole, unitsole, outsole)의 접착에는 폴리우레탄(polyurethane) 계열의 접착제가 사용되고 있다. 이 경우, 접착 공정은 다음과 같은 공정으로 이루어진다. 우선 EVA 스펀지의 표면을 용제로 세척한 뒤 UV 프라이머(primer, 극성을 가진 표면처리제)를 도포하여 UV 라인(UV 램프로 UV 광선을 조사하는 밀폐 라인)을 통과시킨다. 다음 프라이머를 다시 도포하여 건조 라인을 통과시켜 건조시킨다. 다음, 폴리우레탄 계열의 접착제를 발라 건조 라인을 통과시켜 건조시킨 뒤 타 피착체와 접합시키고 압착기에 넣어 압력을 가한 뒤 빼냄으로써 접착 공정이 완성된다. 이는 공정 자체가 대단히 길고, 특히 UV 프라이머 건조공정은 프라이머 자체의 가격도 비쌌 뿐 아니라, UV 광선이 작업자의 피부, 특히 눈에 닿을 경우 치명적인 신체 손상을 일으킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 한국 특허등록 제328700호에서는 신발의 중창 및 밑창의 표면을 플라즈마로 개질시켜 이를 접착시키는 신발창의 접착방법을 개시하고 있다. 이 경우 접착력을 증진시킬 수 있고 유기용제를 사용하지 않는 이점이 있다. 하지만 이 방법은 자외선처리 공정에 의한 신발 중창의 표면개질 대신 저온플라즈마 장치를 이용하여 표면을 개질시킨 것으로서, 공정 자체가 또 다른 복잡한 방법으로 대체된 정도에 불과하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 개시된 기술의 일 측면에 의하면, 에틸렌 공중합체를 기재로 하여 가교제 및 발포제를 포함하되, 접착성 개선제로서 초산비닐 중합체(polyvinyl acetate)를 더 포함하는 신발창용 스펀지 조성물이 제공된다.

- [5] 본 개시된 기술의 다른 측면에 의하면, 에틸렌 공중합체를 포함하는 기재 100 중량부; 가교제 0.02 내지 1.5 중량부; 발포제 1 내지 6 중량부; 및 초산비닐 중합체 2 내지 40 중량부를 포함하는 신발창용 스펀지 조성물이 제공된다.
- [6] 본 개시된 기술의 또 다른 측면에 의하면, 상술한 제조방법으로 제조된 신발창용 스펀지 조성물을 가압성형 또는 사출성형하여 제조한 신발창이 제공된다.

발명의 실시를 위한 형태

- [7] 이하, 본 명세서에 개시된 기술에 대해 보다 상세히 설명하고자 한다. 본 명세서에 개시된 신발창용 스펀지 조성물은 에틸렌 공중합체 또는 에틸렌 공중합체와 합성고무의 블렌드를 기재로 하여 가교제 및 발포제를 포함하되, 접착성 개선제로서 초산비닐 중합체를 더 포함할 수 있다.
- [8] 신발창용 스펀지 조성물에는 발포제 가공을 위한 가교제 및 발포제 외에도 충전제, 안료 및 기타 첨가제 등이 더 포함될 수 있다. 상기 신발창용 조성물은 시트 또는 펄릿 형태로 제조되어 금형에서 150 ~ 250°C의 온도 및 100 ~ 300 kg/cm²의 압력에서 가열 및 가압하여 신발창으로 제조될 수 있다.
- [9] 상기 에틸렌 공중합체는 i) 에틸렌과 ii) C3-C10 알파 모노올레핀, 불포화 C3-C20 모노카르복시산의 C1-C12 알킬 에스테르, 불포화 C3-C20 모노 또는 디카르복시산, 불포화 C4-C8 디카르복시산의 무수물 및 포화 C2-C18 카르복시산의 비닐 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체일 수 있다.
- [10] 상기 에틸렌 공중합체의 구체적인 예로서, 에틸렌 비닐아세테이트 (Ethylene Vinylacetate, EVA), 에틸렌 부틸아크릴레이트(Ethylene Butylacrylate, BA), 에틸렌 메틸아크릴레이트(Ethylene Methylacrylate, EMA), 에틸렌 에틸아크릴레이트(Ethylene Ethylacrylate, EEA), 에틸렌 메틸메타크릴레이트((Ethylene Methylmethacrylate, EMMA), 에틸렌 부텐 공중합체(Ethylene Butene Copolymer, EB-Co), 에틸렌 옥텐 공중합체(Ethylene Octene Copolymer, EO-Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [11] 상기 기재는 합성고무를 더 포함할 수 있다. 다시 말해 상기 신발창용 조성물은 상기 에틸렌 공중합체만을 기재로 할 수도 있지만, 필요에 따라 상기 에틸렌 공중합체 대 합성고무가 1 : 0.01 내지 1 : 1의 중량비로 혼합된 블렌드를 기재로 할 수 있다. 상기 합성고무는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 이소프렌 고무(IR), 니트릴 고무(NBR), 클로로프렌 고무(CR), 클로로술폰화 폴리에틸렌 고무(CSM), 에틸렌-프로필렌 고무(EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 등이 단독 또는 2 이상 조합되어 사용될 수 있다. 상기 합성고무가 상기 에틸렌 공중합체와 블렌드되어 기재에 포함될 경우 제조된 신발창의 탄성이 향상될 수 있다.
- [12] 상기 발포제는 발포제를 제조하기 위해서 첨가하는 것으로 분해온도가 150 ~

210°C 인 아조계 화합물을 사용하며, 폴리머 기재 100 중량부에 대하여 1 ~ 6 중량부 사용하는 것이 좋다. 만일, 그 사용량이 1 중량부 미만이면 비중이 0.7 이상이고 경도가 Shore C 경도가 70 이상인 발포체가 제조되어 경량화에 문제가 있을 수 있고, 6 중량부를 초과하면 비중이 0.10 이하로 떨어져 경량화에 우수한 효과를 나타내지만 기계적 물성과 치수안정성이 떨어질 수 있다. 그리고, 분해 온도가 150°C 미만이면 컴파운드 제조 중에 조기발포가 발생하고, 210°C를 초과하면 발포체의 성형시간이 15분 이상 소요되기 때문에 생산성이 저하될 수 있다. 발포체로 사용되는 아조계 화합물로는 아조디카르본아미드(ADCA)를 주로 사용할 수 있으며, 상기에서 언급한 분해온도로 조절된 다양한 제품들을 사용할 수 있다.

- [13] 상기 가교제는 발포제에서 발생한 분해가스를 충분히 포집하고 수지에 고온점탄성을 부여할 수 있는 유기과산화물 가교제를 기재 100 중량부에 대하여 0.02 ~ 1.5 중량부 사용하고, 더욱 바람직하기로는 0.05 ~ 1.0 중량부 사용하는 것이 바람직하며, 이들은 1분 반감기 온도가 130 ~ 180°C인 것이다. 그 사용량에 있어서 0.02 중량부 미만이면 가교가 부족하여 발포체 분해시 수지의 고온 점탄성이 유지되지 못하고, 1.5 중량부를 초과하면 과가교로 인하여 경도가 급격히 높아질 뿐만 아니라 발포체가 터지는 현상이 나타날 수 있다. 이러한 가교제의 예로는 고무 배합에 많이 사용되고 있는 유기과산화물 가교제로서 t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, t-부틸퍼옥시리우릴레이트, t-부틸퍼옥시아세테이트, 디-t-부틸퍼옥시프탈레이트, t-디부틸퍼옥시말레인산, 시클로헥사논퍼옥사이드, t-부틸큐밀퍼옥사이드, t-부킬히드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디큐밀퍼옥사이드, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-(t-부틸퍼옥시)-3-헥산, n-부틸-4, 4-비스(t-부틸퍼옥시)발러레이트, a,a'-비스(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠 등을 사용할 수 있다.

- [14] 상기 기타 첨가제는 가공특성을 돕고 발포체의 물성 향상을 위해 신발창의 제조시 일반적으로 사용되는 금속산화물, 스테아린산, 산화방지제, 진크스테아레이트, 티타늄디옥사이드, 가교조제 등 발포체 제조시 사용되는 통상의 첨가제를 사용하며, 색상을 고려하여 다양한 안료를 사용하는 것도 가능하다. 상기 첨가제는 기재 100 중량부에 대하여 4 ~ 15 중량부 첨가할 수 있다. 상기 금속산화물로는 산화아연, 산화티타늄, 산화카드늄, 산화마그네슘, 산화수은, 산화주석, 산화납, 산화칼슘 등을 발포체의 물성 향상을 위해 사용할 수 있으며 기재 100 중량부에 대하여 1 ~ 4 중량부 사용할 수 있다. 또한, 프레스가 150 ~ 170°C일 때 성형시간을 5 ~ 10분으로 조절하고자 가교조제인 트리아릴시안우레이트(TAC)을 기재 100 중량부에 대하여 0.05 ~ 0.5 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 만일 그 사용량이 0.05 중량부 미만이면 가교조제의

효과가 거의 없었으며, 가교조제가 0.5 중량부를 초과하면 가교제 사용량이 1.5 중량부를 초과할 때와 비슷하게 과가교로 인하여 발포체가 터지는 현상이 나타날 수 있다.

- [15] 스테아린산과 진크스테아레이트는 발포셀을 미세하고 균일하게 형성하고 발포체 성형시 탈형을 용이하게 하며 기재 100 중량부에 대하여 일반적으로 1 ~ 4 중량부 사용할 수 있다. 산화방지제로는 선녹(sonnoc), 비에이치티이(BHT, butylated hydroxy toluene), 송녹스 1076(songnox 1076, octadecyl 3,5-di-tert-butyl--hydroxy hydrocinnamate) 등을 사용하며, 기재 100 중량부에 대하여 통상 0.25 ~ 2 중량부 사용할 수 있다. 티타늄디옥사이드는 백색용 안료로 사용되며 앞에서 언급한 금속산화물과 같은 기능을 하며 통상 2 ~ 5 중량부 사용할 수 있다.
- [16] 상기 조성물에 포함될 수 있는 충전제는 조성물의 원가를 낮추는 역할을 한다. 상기 충전제의 종류로 실리카(SiO_2), MgCO_3 , CaCO_3 , 탈크(Talc), $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등이 있으며 일반적으로 10 내지 50 중량부 사용될 수 있다..
- [17] 개시된 기술에 있어서, 초산비닐 중합체(PVAc)가 포함된 본 신발창용 스펀지 조성물을 신발창 제조에 사용할 경우 피접착물과의 접착성이 크게 개선될 수 있다.
- [18] 상기 초산비닐 중합체는 초산비닐 모노머를 중합하여 만들어지는 열가소성 수지이다. 초산비닐 중합체는 목재나 종이 등에 접착성을 나타내며, 측쇄의 초산기는 용이하게 비누화되어 폴리비닐알코올을 형성할 수 있으며, 비누화 정도에 따라 다양한 성질을 가질 수 있다. 본 명세서에 개시된 기술의 일 실시예에 따른 초산비닐 중합체는 단독 중합체로서, 질량평균분자량이 500 내지 300,000, 바람직하게는 1,000 내지 200,000이고, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다. 상기 분자량 미만에서는 물성이 약하고, 상기 분자량 초과에서는 가공성이 떨어질 수 있다.
- [19] 상기 신발창용 조성물에서 상기 초산비닐 중합체는 상기 기재 100 중량부에 대해 2 내지 40 중량부, 바람직하게는 5 내지 30 중량부, 더 바람직하게는 5 내지 15 중량부가 포함될 수 있다. 상기 초산비닐 중합체의 함량이 2 중량부 미만에서는 접착성 개량 효과가 미미하고 40 중량부 초과에서는 스펀지 조성물이 니더(kneader), 롤밀(roll mill) 등의 가공기계에 달라붙어 혼합, 쉬팅(sheeting) 등의 작업성이 떨어져서 스펀지 제조가 어려울 수 있다. 특히 초산비닐 중합체의 함량이 5 이상에서는 UV를 처리하지 않아도 접착 시험시 고무 창과 상기 신발 중창에서 계면 분리가 발생하는 것이 아니고 신발 중창(스펀지) 부분이 파괴되는 '재질파괴'가 일어나므로 접착성이 양호하다고 볼 수 있다.
- [20] 이 초산비닐 중합체를 상기 기재와 혼합하기 위해 이들을 통상의 밀폐형 혼합기(예: 뱅버리 믹서, 니더 등) 또는 개방형 혼합기(예: 롤 밀) 등의 혼합기에 투입하여 혼합할 수 있다.

- [21] 본 명세서에 개시된 신발창용 스펀지 조성물을 가교시켜 신발창용 스펀지를 제조하는 공정의 일 실시예는 다음과 같다.
- [22] 먼저 에틸렌 공중합체 또는 이를 합성고무와 블렌드한 것을 초산비닐 중합체와 함께 혼합기에 넣고 가교제, 발포제 및 기타 첨가제와 함께 혼합하여 혼합물을 형성한다.
- [23] 다음 상기 혼합물을 140 내지 200°C로 가열 및 성형하여 신발창용 스펀지를 얻는다.
- [24] 상기 성형 과정은 구체적으로 다음의 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 가압성형법으로서, 상기의 혼합물을 가압 프레스의 금형에 넣고 일정 시간동안 일정 온도에서 일정 압력을 가하여 판상의 스펀지를 얻는다. 다음 얻은 스펀지를 스카이빙, 제단 및 그라인딩 공정을 거쳐 일정 두께와 일정 모양의 전 성형물을 만든다. 이어 전 성형물을 소정의 금형에 넣고 가열가압 후 금형을 열지 않은 채 냉각가압하는 성형법(이른바 신발 산업에서는 파이론(Phylon) 성형법이라 함)을 통하여 소정의 신발창을 제조하는 방법이다.
- [25] 둘째는 사출성형법으로서, 상기의 혼합물을 압출기 등을 통하여 입상(pellet)으로 만든 뒤, 발포사출기의 금형에 주입한 후 일정 온도 및 일정 압력에서 발포하여 제품을 만드는 방법이다. 이때 그 금형은 그 혼합물의 발포배율만큼 실제품보다 작게 만들어진 것으로, 상기 혼합물이 발포 후 얻고자 하는 제품의 크기로 팽창되는 것이다.
- [26] 본 명세서에 개시된 기술에서 얻어지는 스펀지 창은 접착성이 증가하여 EVA 기재의 스펀지의 경우 UV공정이 없이 접착이 가능하다. 또한 본 명세서에 개시된 기술에 따르면, 비극성 소재이기 때문에 UV공정이 있어도 접착이 불가능하여 신발용도에 사용이 불가능했던 EOC(Ethylene Octene Copolymer), EBC(Ethylene Butene Copolymer)와 같은 폴리올레핀 탄성체(POE) 기재의 스펀지도 접착력이 증강되어 UV공정이 있으면 신발에 사용가능한 접착력을 얻을 수 있다. 신발창 성형시 초산비닐 중합체가 폴리머 기재 내에 분산되어 유기 과산화물에 의해 공가교가 일어남으로써 폴리머의 가교밀도가 증가하고, 동시에 초산비닐 중합체에 의해 전체 폴리머 혼합물이 극성을 띠게 된다. 결국 폴리머의 극성 증가에 의해 신발창의 접착력이 향상되는 것으로 볼 수 있다.
- [27] 본 개시된 기술을 보다 구체적인 실시예에 의하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [28] (실시예)
- [29] EVA(VA 21%, MI 2.5) 100 중량부, ZnO 5 중량부, 스테아린산 1 중량부, 소정의 초산비닐 중합체를 니더에서 혼합한 후 가교제 DCP(dicumyl peroxide) 0.8부, 발포제 ADCA(Azodicarbonamide) 2부를 오픈 롤(open roll)에서 혼합하고 압출하여 발포성 조성물 입자(pellet)를 얻었다. 몇몇 실시예들에 있어서 기재 수지로 EVA 대신 POE를 사용하였다. 사용한 POE 수지는 Engage 8003 (비중 0.89, Ethylene Octene Copolymer, Dow 제품)이었다. 상기 발포성 조성물 입자를

발포사출기에 장착된 소정의 신발 중창(midsole) 금형에 사출 주입하고 프레스압 150kg/cm², 가열조건 170°C에서 400초 동안 가열한 뒤 금형을 열고 신발 중창을 얻었다.

[30] 이 신발 중창 표면을 톨루엔으로 세척하고, 헨켈(Henkel)제(이하 접착제 및 프라이머(primer)는 전부 Henkel제품) UV 프라이머 P-5를 도포하였다. 다음 UV 라인을 통과하여 UV 처리를 하고, 다시 프라이머(Bond Ace 232H)를 도포하여 건조 라인을 통과하여 건조시킨 다음, 다시 접착제 D-Ace 5200을 발라 건조시켰다. 한편 고무 밑창(outsole)에는 Primer D-Ply 007을 발라 건조시키고 접착제 D-Ace 5200을 발라 건조시켰다. 몇몇 실시예들에서는 상기 UV 처리 공정을 생략하였다.

[31] 상기 신발 중창과 상기 고무 밑창을 접합시킨 다음 압착기에서 압착하여 접착 시편을 얻었다. 얻어진 접착 시편을 대상으로 접착 시험을 수행하였다. 접착 시험은 접착 시편을 2cm 폭으로 잘라 상기 고무 밑창과 상기 신발 중창의 계면을 분리시, 박리되는 강도를 인장강도기로 측정하여 kg/cm의 단위로 표시하였다. 접착 시험 결과를 표 1에 나타내었다. 특별한 언급이 없으면 표 안의 각 원료에 해당하는 숫자는 중량부이다.

[32] [표 1]

[33] 접착 시험 결과

[34]

	비교예 1	실시예1	실시예2	실시예 3	실시예4	비교예2	실시예5
EVA (VA21%)	100	100	100	100	100		
POE (Density 0.89)						100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
스테아린산	1	1	1	1	1	1	1
DCP	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ADCA	2	2	2	2	2	2	2
초산비닐 중합체	-	1	10	40	50	-	20
발포배율 (선팽창) %	160	160	160	140	110	160	160
경도(Shore C)	55	55	56	65	90	56	58
인장강도 kg/cm ²	25	25	25	50	70	27	27
신장율 %	300	300	280	200	50	300	250
					가공기계에 달라 붙어 작업이 불가능에 가까움		
고무 outsole과의 접착강도							
UV 처리	재질파괴	재질파괴	재질파괴	재질파괴	재질파괴	표면파리 강도 0.5kg/cm	재질파괴
UV 미처리	표면파리 강도 1.0kg/cm	표면파리 강도 1.5kg/cm	재질파괴	재질파괴	재질파괴	표면파리 강도 0.2kg/cm	표면파리 강도 1.0kg/cm
UV 처리시 신발에 의 적용 가능성	가능	가능	가능	가능	불가	불가	가능
UV 미처리시 신발 에의 적용 가능성	불가	불가	가능	가능	불가	불가	불가

[35] 상기 표 1을 참조하면, '재질 파괴'라 함은 상기 고무 창과 상기 신발 중창의 계면 분리시 접착부분인 계면에서 분리되는 것이 아니고 신발 중창(스펀지) 부분이 파괴되는 것을 의미한다. 즉 '재질 파괴'에 해당하면 높은 접착 강도를

의미한다. 접착시험 결과 표면박리 강도가 특히 3.0 kg/cm 이상일 경우 신발에 적용가능하며 '가능'으로 평가된다.

- [36] 초산비닐 중합체를 사용하지 않은 비교예 1 및 2의 경우, UV 처리를 하지 않는 시편은 접착 시험 결과 표면 박리 강도가 저조함을 알 수 있다. 특히 비교예 2와 같이 POE와 같이 비극성 기재를 사용한 신발창 스펀지의 경우 UV를 처리함에 관계없이 표면 박리 강도가 매우 낮았다. 반면 초산비닐 중합체를 사용한 실시예 1 내지 5의 경우는 접착 시험 결과 UV 처리한 경우에는 '재질 파괴'에 해당되어 높은 접착성을 나타냈으며 UV 처리를 하지 않아도 실시예 2, 3, 4의 경우 높은 접착성을 나타낼 수 있다. 다만, 실시예 4의 경우에는 초산비닐중합체의 함량이 너무 높아 가공기계에 달라붙는 문제로 신발 양산에 적용이 용이하지 않았다.
- [37] 비록 UV 미처리시 접착성 시험에서 표면박리되긴 하지만 실시예 1, 5의 경우에도 비교예들에 비해 나은 접착성을 가짐을 알 수 있다.
- [38] 상술한 결과로부터 초산비닐 중합체의 접착성능 개선 효과를 알 수 있다. 따라서 가공 조건(예: 실시예 2, 3)에 따라 신발 제조에 있어서 신발창의 접착을 위한 UV 공정이 생략될 수 있다. 이 경우 값비싼 UV 프라이머를 사용하지 않으며 해로운 UV 광선에 작업자가 노출되지 않으므로 유리한 장점을 가진다.
- [39]

청구범위

- [청구항 1] 에틸렌 공중합체를 기재로 하여 가교제 및 발포제를 포함하되, 접착성 개선제로서 초산비닐 중합체를 더 포함하는 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 기재는 합성고무를 더 포함하는 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
상기 기재 100 중량부에 대하여 상기 초산비닐 중합체 2 내지 40 중량부를 포함하는 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 4] 제2 항에 있어서,
상기 기재는 상기 에틸렌 공중합체 대 상기 합성고무가 1 : 0.01 내지 1 : 1의 중량비로 혼합된 블렌드인 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서,
상기 에틸렌 공중합체는 i) 에틸렌과 ii) C3-C10 알파 모노올레핀, 불포화 C3-C20 모노카르복시산의 C1-C12 알킬 에스테르, 불포화 C3-C20 모노 또는 디카르복시산, 불포화 C4-C8 디카르복시산의 무수물, 및 포화 C2-C18 카르복시산의 비닐 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체인 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 6] 제2 항에 있어서,
상기 합성고무는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 이소프렌 고무(IR), 니트릴 고무(NBR), 클로로프렌 고무(CR), 클로로술폰화 폴리에틸렌 고무(CSM), 에틸렌-프로필렌 고무(EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 7] 제1 항에 있어서,
상기 초산비닐 중합체의 질량평균분자량이 500 내지 300,000인 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 8] 에틸렌 공중합체를 포함하는 기재 100 중량부;
가교제 0.02 내지 1.5 중량부;
발포제 1 내지 6 중량부; 및
초산비닐 중합체 2 내지 40 중량부를 포함하는 신발창용 스펀지 조성물.
- [청구항 9] 제8 항에 있어서,
상기 에틸렌 공중합체는 에틸렌 비닐아세테이트 (Ethylene Vinylacetate, EVA), 에틸렌 부틸아크릴레이트(Ethylene Butylacrylate, BA), 에틸렌 메틸아크릴레이트(Ethylene

Methylacrylate, EMA), 에틸렌 에틸아크릴레이트(Ethylene Ethylacrylate, EEA), 에틸렌 메틸메타크릴레이트(Ethylene Methylmethacrylate, EMMA), 에틸렌 부텐 공중합체(Ethylene Butene Copolymer, EB-Co), 에틸렌 옥텐 공중합체(Ethylene Octene Copolymer, EO-Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 신발창용 스펀지 조성물.

[청구항 10]

제8 항에 있어서,

상기 기재는 합성고무를 더 포함하는 신발창용 스펀지 조성물.

[청구항 11]

제1 항 내지 제10 항 중 어느 한 항의 신발창용 스펀지 조성물을 가압성형 또는 사출성형하여 제조한 신발창.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005521**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 23/08(2006.01)i, C08L 31/04(2006.01)i, C08J 9/04(2006.01)i, A43B 13/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 23/08; C08F 293/00; C08J 3/24; C08J 9/06; C08L 23/04; C08L 31/04; A43B 17/14; C08J 9/04; C08L 23/20; A43B 13/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: shoes, foam, ethylene copolymer, ethylene vinyl acetate, vinyl acetate copolymer, crosslinking agent, foaming agent, synthetic elastomer, styrene-butadiene copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2002-0016874 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 06 March 2002	1,3,5,8,9,11
Y	Abstract, claims 1 and 2 Claims 1 and 2.	2,4,6,7,10
Y	KR 10-2007-0083892 A (JSR CORPORATION) 24 August 2007 Abstract, pages 4 to 9 and the claims.	2,4,6,7,10
A	KR 10-0202297 B1 (KOREA INSTITUTE OF FOOTWEAR & LEATHER TECHNOLOGY FNC KOLON CO. et al.) 15 June 1999 Abstract and the detailed description of the invention.	1-11
A	JP 07-133364A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE) 23 May 1995 Abstract and the detailed description of the invention.	1-11
A	JP 06-184342A (FUJIKURA LTD) 05 July 1994 Abstract and the detailed description of the invention.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 OCTOBER 2013 (01.10.2013)

Date of mailing of the international search report

07 OCTOBER 2013 (07.10.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/005521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2002-0016874 A	06/03/2002	CA 2376964 A1 EP 1194478 A1 JP 2003-504439 A TW 275608 A TW 275608 B WO 01-02473 A1	11/01/2001 10/04/2002 04/02/2003 11/03/2007 11/03/2007 11/01/2001
KR 10-2007-0083892 A	24/08/2007	CN 101060963 A0 EP 1872924 A1 WO 2006-054531 A1	24/10/2007 02/01/2008 26/05/2006
KR 10-0202297 B1	15/06/1999	NONE	
JP 07-133364 A	23/05/1995	NONE	
JP 06-184342 A	05/07/1994	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 23/08(2006.01)i, C08L 31/04(2006.01)i, C08J 9/04(2006.01)i, A43B 13/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 23/08; C08F 293/00; C08J 3/24; C08J 9/06; C08L 23/04; C08L 31/04; A43B 17/14; C08J 9/04; C08L 23/20; A43B 13/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 신발, 발포, 에틸렌 공중합체, 에틸렌비닐아세테이트, 초산비닐 공중합체, 가교제, 발포제, 합성고무, 스티렌-부타디엔 중합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2002-0016874 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2002.03.06 요약, 특허청구의 범위 제1항 및 제2항	1,3,5,8,9,11
Y	특허청구의 범위 제1항 및 제2항	2,4,6,7,10
Y	KR 10-2007-0083892 A (제이에스알 가부시끼가이샤) 2007.08.24 요약, 페이지 4 내지 9 및 특허청구의 범위	2,4,6,7,10
A	KR 10-0202297 B1 (코오롱상사주식회사 외 2명) 1999.06.15 요약 및 발명의 상세한 설명	1-11
A	JP 07-133364A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE) 1995.05.23 요약 및 발명의 상세한 설명	1-11
A	JP 06-184342A (FUJIKURA LTD) 1994.07.05 요약 및 발명의 상세한 설명	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 10월 01일 (01.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 07일 (07.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

강희만

전화번호 +82-42-481-8290



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/005521

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2002-0016874 A	2002/03/06	CA 2376964 A1 EP 1194478 A1 JP 2003-504439 A TW 275608 A TW 275608 B WO 01-02473 A1	2001/01/11 2002/04/10 2003/02/04 2007/03/11 2007/03/11 2001/01/11
KR 10-2007-0083892 A	2007/08/24	CN 101060963 A0 EP 1872924 A1 WO 2006-054531 A1	2007/10/24 2008/01/02 2006/05/26
KR 10-0202297 B1	1999/06/15	없음	
JP 07-133364 A	1995/05/23	없음	
JP 06-184342 A	1994/07/05	없음	