

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-146092

(P2005-146092A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 7/00	C08J 7/00 305	4F050
A43D 25/06	C08J 7/00 CEQ	4F073
A43D 86/00	C08L 9/00	4J002
C08L 9/00	C08L 21/00	
C08L 21/00	A43B 10/00 101C	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-384433 (P2003-384433)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成15年11月14日(2003.11.14)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
		(72) 発明者	中村 丈夫 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	青山 彰夫 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	古市 稔 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		Fターム(参考)	4F050 BA01 HA55 KA11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 靴底成形品の加工方法および靴底加工品

(57) 【要約】

【課題】靴底などに有用な、床面への擦れによる靴底材料の付着汚れ（チョーキング性）、耐摩耗性に優れた、シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエン含有靴底加工品を提供する。

【解決手段】(A) 結晶化度が5%以上であるシンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエン100～10質量部、ならびに(B) 上記(A)成分以外の熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマー0～90質量部[ただし、(A)+(B)=100質量部]を含有する重合体(組成物)からなる靴底成形品を放射線照射する靴底成形品の加工方法、これにより得られる靴底加工品。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 結晶化度が 5% 以上であるシンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエン 100 ~ 10 質量部、ならびに (B) 上記 (A) 成分以外の熱可塑性樹脂および / または熱可塑性エラストマー 0 ~ 90 質量部 [ただし、(A) + (B) = 100 質量部] を含有する重合体 (組成物) からなる靴底成形品を放射線照射することを特徴とする靴底成形品の加工方法。

【請求項 2】

(B) 成分が、ポリプロピレン、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体 (SIS)、これらの水素化物 (SEBS または SEPS)、上記シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエン以外のポリブタジエン (BR)、ABS 樹脂、ポリイソプレン、ポリエチレン (LLDPE、ULDPE または LDPE)、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、エチレン・プロピレン共重合体 (例えば、EPM、EBM、EOM、EPDM、EBDM など)、エチレン - アクリル酸エステルコポリマー、およびエチレン - メタクリル酸コポリマーの群から選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーである請求項 1 記載の靴底成形品の加工方法。

【請求項 3】

靴底成形品の成形方法が射出成形である請求項 1 または 2 記載の靴底成形品の加工方法。

【請求項 4】

放射線照射が電子線照射である請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の靴底成形品の加工方法。

【請求項 5】

電子線照射量が、電子線加速電圧 (kV) と照射線量 (Mrad) の積で 500 ~ 20,000 (kV · Mrad) である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の靴底成形品の加工方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の加工方法により得られる靴底加工品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(以下、黒字部分は、9780 準用)

本発明は、シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエン含有重合体 (組成物) からなる靴底成形品を電子線照射する靴底成形品の加工方法、およびこの加工方法によって得られる靴底加工品に関する。さらに詳しくは、床面への擦れによる靴底材料の付着汚れ (以下「チョーキング性」という) と耐摩耗性に優れるシンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエン含有靴底成形品の加工方法および靴底加工品に関する。

【背景技術】

【0002】

シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンは、プラスチック (硬度) とゴム (弾性、柔軟性) との性質を併せ持つ熱可塑性エラストマーであり、一定の結晶性を持ちながら、汎用されているポリマー加工機によって容易に成形することが可能であるため、各種工業用品に用いられるようになっている。特に、柔軟性・耐滑性・耐屈曲性・スナッピー性に優れるために靴底成形などの用途が拡大しつつある。

【0003】

しかし、シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンは、融点が 70 ~ 105 と低く、これを靴底成形品など適用すると、ウレタンや加硫ゴム製に比べるとチョーキング性・耐摩耗性に劣る問題がある。

シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンの、プラスチック (硬度) とゴム (弾性、柔軟性) との性質を併せ持つ熱可塑性エラストマーであるという特性を保持しつつ、性能バランスの不足を解消する方法として、限定された波長の紫外線を照射することにより成

10

20

30

40

50

形品の表層のみを架橋させて硬化させる方法が提案されている（特許文献1）。この方法は、医療用部材を提供することを企図したものであり、医療部材に適用すると、柔軟性、透明性および耐熱性（耐高圧蒸気滅菌性）の性能バランスの向上の点では相応の効果を発揮するものである。

【0004】

【特許文献1】特開2000-129017号公報

【0005】

また、より硬質な表面を得るため、電子線を照射する方法も種々提案されている。これらの方法は、耐傷付き性については一定の効果を発揮するものである。

【0006】

しかしながら、上記公報に開示された方法により得られる成形品は、限定された領域の波長の紫外線照射によって表層のみを架橋するものであるため、例えば得られる靴底加工品内部の耐摩耗性については、必ずしも十分に満足し得るものではない。また、従来の電子線を用いる方法は、成形品の内部をも過剰に硬質化してしまい、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが有する1つの性質である柔軟性がほとんど失われてしまうという問題がある。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、靴底などに有用な、柔軟性・耐滑性・耐屈曲性・スナッピー性に優れるとともに、チョーキング性と耐摩耗性に優れたシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン含有靴底加工品を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、(A)結晶化度が5%以上であるシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン100~10質量部、ならびに(B)上記(A)成分以外の熱可塑性樹脂および/または熱可塑性0~90質量部[ただし、(A)+(B)=100質量部]を含有する重合体(組成物)らなる靴底成形品を放射線照射することを特徴とする靴底成形品の加工方法に関する。

ここで、(B)成分としては、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、これらの水素化物(SEBSまたはSEPS)、上記シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン以外のポリブタジエン(BR)、ABS樹脂、ポリイソプレン、ポリエチレン(LLDPE、ULDPEまたはLDPE)、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-プロピレン共重合体(例えば、EPM、EBM、EOM、EPDM、EBDMなど)、エチレン-アクリル酸エステルコポリマー、およびエチレン-メタクリル酸コポリマーの群から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーが好ましい。

30

また、靴底成形品の成形方法としては、射出成形が好ましい。

さらに、放射線照射としては、電子線照射が好ましい。

さらに、電子線照射量は、電子線加速電圧(kV)と照射線量(Mrad)の積で、好ましくは500~20,000(kV·Mrad)である。

40

次に、本発明は、上記靴底成形品の加工方法により得られる靴底加工品に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、靴底部材や各種グリップ部材やキャスターや各種ホース・チューブなどの用途に有用な、柔軟性・耐滑性・耐屈曲性・スナッピー性に優れるとともに、チョーキング性と耐摩耗性に優れたシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン含有靴底加工品が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

50

(A) シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエン

本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンは、結晶化度が5%以上、好ましくは10~40%の結晶性を有するシンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンであり、その融点は、好ましくは50~130、さらに好ましくは60~120の範囲にある。結晶化度・融点がこの範囲にあることにより、引張強度、引裂強度などの力学強度と柔軟性に優れる結果となる。

【0011】

本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンは、例えば、1, 2 - 結合含有量が70%以上のものであり、例えば、コバルト化合物およびアルミノオキサンを含有する触媒の存在下に、ブタジエンを重合して得られるものであるが、この製造方法に限定されるものではない。

10

【0012】

本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンのブタジエン結合単位における1, 2 - 結合含有量は、通常、70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。1, 2 - 結合含有量が70質量%以上であることにより、当該1, 2 - ポリブタジエンが良好な熱可塑性エラストマーとしての性質が発揮される。

【0013】

本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンは、ブタジエン以外の共役ジエンが少量共重合していてもよい。ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3 - ペンタジエン、高級アルキル基で置換された1, 3 - ブタジエン誘導体、2 - アルキル置換 - 1, 3 - ブタジエンなどが挙げられる。このうち、高級アルキル基で置換された1, 3 - ブタジエン誘導体としては、1 - ベンチル - 1, 3 - ブタジエン、1 - ヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、1 - ヘプチル - 1, 3 - ブタジエン、1 - オクチル 1, 3 - ブタジエンなどが挙げられる。

20

【0014】

ここで、2 - アルキル置換 - 1, 3 - ブタジエンの代表的なものは、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン(イソプレン)、2 - エチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - プロピル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソプロピル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ブチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソブチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - アミル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソアミル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ヘプチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソヘプチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - オクチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソオクチル - 1, 3 - ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、ブタジエンと共重合される好ましい共役ジエンとしては、イソプレン、1, 3 - ペンタジエンが挙げられる。重合に供される単量体成分中のブタジエンの含有量は50モル%以上、特に70モル%以上が好ましい。

30

【0015】

本発明で用いられる(A)シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンは、上述したように、例えば、コバルト化合物およびアルミノオキサンを含有する触媒の存在下に、ブタジエンを重合して得られる。

40

上記コバルト化合物としては、好ましくは炭素数4以上のコバルトの有機酸塩を挙げる事ができる。

このコバルトの有機酸塩の具体例として、酪酸塩、ヘキサ酸塩、ヘプチル酸塩、2 - エチル - ヘキシル酸などのオクチル酸塩、デカン酸塩や、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸などの高級脂肪酸塩、安息香酸塩、トリル酸塩、キシリル酸塩、エチル安息香酸などのアルキル、アラキル、アリル置換安息香酸塩やナフトエ酸塩、アルキル、アラキルもしくはアリル置換ナフトエ酸塩を挙げる事ができる。これらのうち、2 - エチルヘキシル酸のいわゆるオクチル酸塩や、ステアリン酸塩、安息香酸塩が、炭化水素溶媒への優れた溶解性のために好ましい。

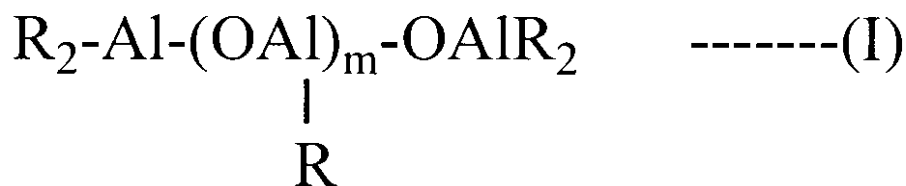
50

【0016】

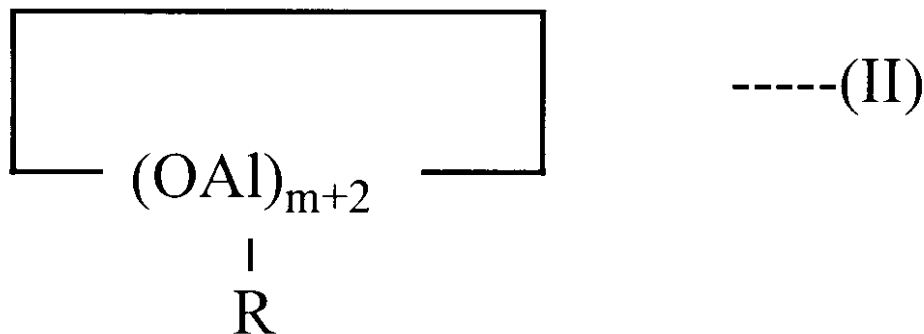
上記アルミノオキサンとしては、例えば下記一般式(I)または一般式(II)で表されるものを挙げるができる。

【0017】

【化1】



10



20

【0018】

この一般式(I)あるいは(II)で表されるアルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、mは、2以上、好ましくは5以上、さらに好ましくは10~100の整数である。アルミノオキサンの具体例としては、メチルアルミノオキサン、エチルアルミノオキサン、プロピルアルミノオキサン、ブチルアルミノオキサンなどを挙げることができ、メチルアルミノオキサンが特に好ましい。

【0019】

重合触媒は、上記コバルト化合物とアルミノオキサン以外に、ホスフィン化合物を含有することが極めて好ましい。ホスフィン化合物は、重合触媒の活性化、ビニル結合構造および結晶性の制御に有効な成分であり、好ましくは下記一般式(III)で表される有機リン化合物を挙げるができる。

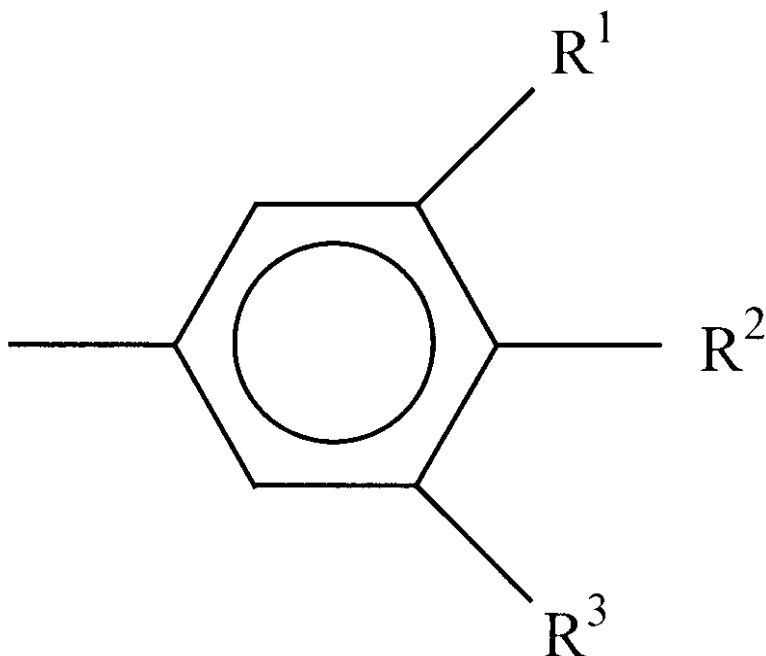
30

【0020】



一般式(III)中、Arは下記で示される基を示す。

【化 2】



10

【0021】

20

(上記基において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一または異なって、水素原子、炭素数が好ましくは1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数が好ましくは1～6のアルコキシ基または炭素数が好ましくは6～12のアリール基を表す。)

また、一般式(III)中、 R^1 はシクロアルキル基、アルキル置換シクロアルキル基を示し、 n は0～3の整数である。

【0022】

一般式(III)で表されるホスフィン化合物としては、具体的に、トリ-(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-エチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-*t*-ブチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-メチル-5-エチルフェニル)ホスフィン)、トリ-(3-フェニルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,4,5-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(4-エトキシ-3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリ-(4-ブトキシ-3,5-ジブチルフェニル)ホスフィン、トリ(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン)、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン)、トリ(4-エチルフェニル)ホスフィン)などを挙げることができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリ-(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ-(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられる。

30

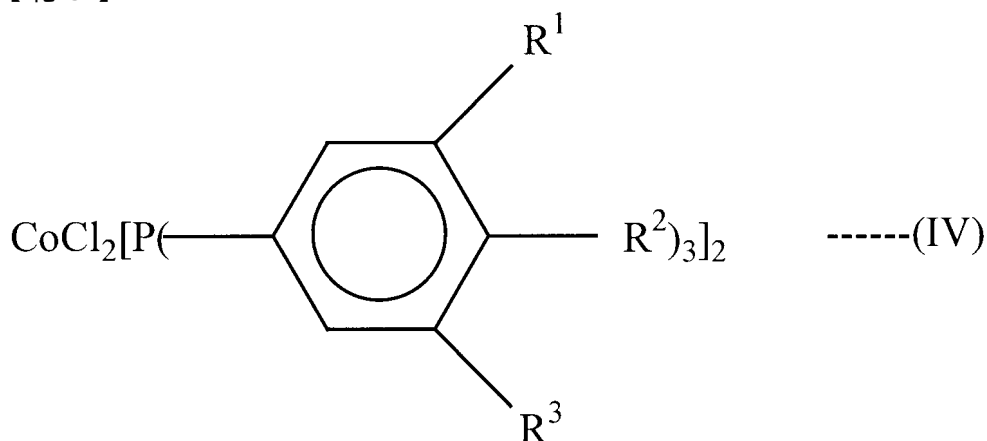
40

【0023】

また、コバルト化合物として、下記一般式(IV)で表される化合物を用いることができる。

【0024】

【化 3】



10

【0025】

上記一般式(IV)で表される化合物は、塩化コバルトに対し上記一般式(III)においてnが3であるホスフィン化合物を配位子に持つ錯体である。このコバルト化合物の使用に際しては、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、あるいは重合系中に塩化コバルトとホスフィン化合物を接触させる方法で使用してもよい。錯体中のホスフィン化合物を種々選択することにより、得られるシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの1,2-ビニル結合の量、結晶化度の制御を行なうことができる。

20

【0026】

上記一般式(IV)で表されるコバルト化合物の具体例としては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-エチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,4-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-イソプロピルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-t-ブチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,5-ジエチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチル-5-エチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-フェニルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,4,5-トリメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-エトキシ-3,5-ジエチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-プトキシ-3,5-ジブチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メトキシフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-ドデシルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-エチルフェニルホスフィン)〕ジクロライドなどを使用することができる。

30

40

【0027】

これらのうち、特に好ましいものとしては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライドなどが挙げられる。

【0028】

触媒の使用量は、ブタジエンの単独重合の場合は、ブタジエン1モル当たり、共重合する場合は、ブタジエンとブタジエン以外の共役ジエンとの合計量1モル当たり、コバルト化合物を、コバルト原子換算で0.001~1ミリモル、好ましくは0.01~0.5ミ

50

リモル程度使用する。また、ホスフィン化合物の使用量は、コバルト原子に対するリン原子の比 (P/Co) として、通常、 $0.1 \sim 50$ 、好ましくは $0.5 \sim 20$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20$ である。さらに、アルミノオキシサンの使用量は、コバルト化合物のコバルト原子に対するアルミニウム原子の比 (Al/Co) として、通常、 $4 \sim 10^7$ 、好ましくは $10 \sim 10^6$ である。なお、一般式 (IV) で表される錯体を用いる場合は、ホスフィン化合物の使用量がコバルト原子に対するリン原子の比 (P/Co) が 2 であるとし、アルミノオキシサンの使用量は、上記の記載に従う。

【0029】

重合溶媒として用いられる不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素溶媒、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ブタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒およびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0030】

重合温度は、通常、 $-50 \sim 120$ で、好ましくは $-20 \sim 100$ である。

重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、 $5 \sim 50$ 質量%、好ましくは $10 \sim 35$ 質量%である。

また、重合体を製造するために、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して本発明に用いられるシンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンを得ることができる。

20

【0031】

本発明に用いられる (A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンの重量平均分子量は、好ましくは 1 万 \sim 500 万、さらに好ましくは 1 万 \sim 150 万、特に好ましくは 5 万 \sim 100 万である。重量平均分子量が 1 万未満では流動性が極端に高く、加工が非常に困難となり、また成形品がべたつくため好ましくなく、一方、500 万を超えると流動性が極端に低く、加工が非常に困難となり好ましくない。

【0032】

(B) 熱可塑性ポリマー

(B) 熱可塑性ポリマーとしては、上記 (A) 成分以外の熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマーであり、好ましくはポリプロピレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS)、これらの水素化物 (SEBS または SEPS)、上記シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン以外のポリブタジエン (BR)、ABS 樹脂、ポリイソプレン、ポリエチレン (LLDPE、ULDPE または LDPE)、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-プロピレン共重合体 (例えば、EPM、EBM、EOM、EPDM、EBDM など)、エチレン-アクリル酸エステルコポリマー、およびエチレン-メタクリル酸コポリマーなどの群から選ばれた少なくとも 1 種である。

30

【0033】

(B) 成分の配合量は、(A) \sim (B) 成分の合計量 100 質量部中に、90 質量部以下、好ましくは $0 \sim 70$ 質量部である。90 質量部を超えると、(A) 成分の使用割合が少なくなり、柔軟性やチョーキング性と耐摩耗性が失われる。

40

【0034】

なお、本発明に用いられる重合体 (組成物) において、上記 (A) \sim (B) 成分以外に、必要に応じて、滑剤、フィラー、オイルまたは発泡剤などの添加剤を含有してもよい。上記添加剤の具体例としては、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの滑剤、タルク、シリカ、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス、カーボンファイバー、ガラスパールなどのフィラー、パラフィンオイル、シリコンオイル、マイクロカプセル発泡剤、ADCA、OBSh、重曹、AIBN などの発泡剤を挙げることが

50

できる。

【0035】

また、電子線照射によるチョーキング性と耐摩耗性を向上させるために、その他の添加剤、例えば、トリメチルプロパントリメタクリレートなどの多官能モノマー、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの光重合開始剤、ベンゾフェノンなどの光増感剤などを、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン100質量部に対して5質量部以下含有させてもよい。

【0036】

重合体（組成物）の調製と成形

本発明に用いられる重合体（組成物）は、上記（A）成分単独、あるいは（A）～（B）成分、これらにさらに必要に応じて、上記添加剤などを添加して、加熱軟化させて、混練し成形する。混練と成形は、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの軟化温度ないし溶融温度以上の成形性の良好な温度範囲で行い、均質な靴底成形品にする。このため、成形温度は、90～170程度が良い。成形品を得るには、プレス成形、押し出し成形、射出成形などが利用され、好ましくは射出成形である。

【0037】

放射線照射

放射線の線源としては、靴底成形品を短時間で硬化させることができるものである限り特に制限はないが、例えば、赤外線の線源として、ランプ、抵抗加熱板、レーザーなどを、また可視光線の線源として、日光、ランプ、蛍光灯、レーザーなどを、また紫外線の線源として、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザーなどを、また電子線の線源として、市販されているタングステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式およびイオン化したガス状分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式を挙げることができる。また、アルファ線、ベータ線およびガンマ線の線源として、例えば、 C^{60} などの核分裂物質を挙げることができる。

これら放射線は、1種単独でまたは2種以上を同時にまたは一定期間をおいて照射することができる。

放射線としては、好ましくは電子線である。

【0038】

電子線照射

本発明の靴底加工品は、上記靴底成形品を次いで放射線、好ましくは電子線を照射して得られる。電子線を照射すると、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンのビニル基のラジカル反応により三次元架橋構造となり、耐熱性とチョーキング性と耐摩耗性を向上させる。電子線は、合成樹脂に対して透過性があり、その透過の程度は、成形品の厚みと、電子線の運動エネルギーに依存する。

その照射厚みに従って厚み方向に均一に透過可能に電子線のエネルギーを調節すると、厚み方向で架橋度を均一にした成形品とすることができる。

【0039】

電子線のエネルギーは、上記の成形品に対して、好ましくは50～3,000kV、さらに好ましくは100～2,000kV、特に好ましくは200～1,000kVとするが、50kVより小さいと、表層部で捕獲吸収される電子の割合が相対的に多くなって、成形品を透過する電子線が少なくなり、表層部に比して内部の架橋が遅れて、架橋度に差が生じるので、好ましくない。一方、3,000kVより大きいと、架橋度が大きくなり過ぎて、硬質となるので、弾力性や伸びが小さいので好ましくない。

【0040】

また、この際の電子線の照射量は、好ましくは1～100Mrad（SI単位系で、10～1,000kGyに相当する）、さらに好ましくは1～50Mrad、特に好ましくは2～20Mradの範囲で照射して架橋硬化させる。1Mradより少ないと、1,2

10

20

30

40

50

- ポリブタジエンの架橋度が小さく、一方、100 Mradを超えると、架橋度が大きくなり過ぎて、硬質となるので、弾力性や伸びが小さいので好ましくない。

【0041】

電子線照射による架橋は、電子線エネルギーと照射量の積で表すことができ、本発明においては、電子線加速電圧(kV)と照射線量(Mrad)の積を、好ましくは500~20,000(kV・Mrad)、さらに好ましくは1,000~15,000(kV・Mrad)、特に好ましくは2,000~10,000(kV・Mrad)とする。500(kV・Mrad)より小さいと、表層部で捕獲吸収される電子の割合が相対的に多くなって、成形品を透過する電子線が少なくなり、表層部に比して内部の架橋が遅れて、架橋度に差が生じるので、好ましくない。一方、20,000(kV・Mrad)より大きいと、架橋度が大きくなり過ぎて、硬質となるので、弾力性や伸びが小さいので好ましくない。

10

【0042】

また、電子線照射後の本発明の靴底加工品は、トルエン不溶分が、通常、20~99質量%、好ましくは30~80質量%である。トルエン不溶分は、靴底成形品を電子線照射することにより、(A)シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン中の二重結合がどの程度架橋しているかを示すパラメーターである。

ここで、トルエン不溶分は、本発明の靴底加工品[(a)g]を100mlのトルエンに浸漬させ、30で48時間放置後、100メッシュ金網を用いて濾過し、濾過液の一部[(c)ml]を採取後、蒸発乾燥固化させ、得られた残存固形分[トルエン可溶分:(b)g]を秤量し、下式によりゲル含有量を算出した。

20

$$\text{ゲル含有量(質量\%)} = [\{ a - b \times (100 / c) \} / a] \times 100$$

トルエン不溶分が50質量%未満では、電子線照射による架橋が不十分であり、チョーキング性と耐摩耗性に劣る。一方、99質量%を超えると、電子線照射による架橋が進みすぎて、靴底加工品が硬くなりすぎ、柔軟性が失われ好ましくない。

上記トルエン不溶分は、上記電子線加速電圧(kV)と照射線量(Mrad)の積を、2,000~20,000(kV・Mrad)とすることにより、容易に調整することができる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り、質量基準である。また、実施例中の各種の測定は、以下に従った。

30

【0044】

硬度

ASTM D2240に従い、ショアA硬度を測定した。

破断強度、破断伸び

ASTM D412に従い測定した。

DIN摩耗値(cc)

JIS K6369準拠。数値が低いほど、耐摩耗性が良好。

40

荷重10N 走行距離40m

【0045】

チョーキング性1

スタンレー(STANLEY)社製のポータブルスキッドレジスタンステスター(Portable skid resistance tester)を使用して縦20mm×横250mm×厚2mmのポリ塩化ビニル製タイル面に縦5mm×横25mm×厚2mmの試験片を荷重10Nにて振り子式に擦りつけた。試験後のポリ塩化ビニルタイル面をスキャナーにて画像化して、画像解析ソフト(Image-Proplus Ver4.0 for Windows [メディアサイバネティクス(Media Cybernetics)社製])を用いて試験片の付着面積率を求めた。

50

○：付着面積率 = 5 % 未満

×：付着面積率 = 5 % 以上

【0046】

チョーキング性2

スタンレー (STANLEY) 社製のポータブルスキッドレジスタンステスター (Portable skid resistance tester) を使用して縦 20 mm × 横 250 mm × 厚 2 mm の木製フロー材面に縦 5 mm × 横 25 mm × 厚 2 mm の試験片を荷重 10 N にて振り子式に擦りつけた。試験後の木製フロー材面をスキャナーにて画像化して、画像解析ソフト (Image-Pro Plus Ver 4.0 for Windows [メディアサイバネティクス] Mediacybernetics 社製) を用いて試験片の付着面積率を求めた。

10

○：付着面積率 = 5 % 未満

×：付着面積率 = 5 % 以上

【0047】

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 5

表 1 の配合処方に従い、1, 2 - ポリブタジエン [JSR 社製 商品名: JSR RB830 (1, 2 - ビニル結合含量 = 92 %、密度 = 0.906 g/m³、結晶化度 = 92 %)] および / または スチレン・ブタジエンブロック共重合体 [JSR 社製 商品名: JSR TR1600 (スチレン/ブタジエン質量比 = 32/68、伸展油量 = 45 PPHR)] をドライブレンドした後に、射出成形にて縦 150 mm × 横 150 mm × 厚 2 mm に成形し、これを電子線照射装置 (日新ハイボルテージ社製 商品名: EPS800 35) を用いて、表 1 に示す条件で電子線照射処理を行なうか、あるいは行なわなかった。評価結果を表 1 に示す。

20

【0048】

【表 1】

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	
配合処方 (部)												
RB830	100	100	70	70	30	30	100	70	30	100	30	
TR1600			30	30	70	70		30	70		70	
電子線照射条件												
加速電圧 (kV)	800	400	800	400	800	400	-	-	-	800	800	
照射線量 (Mrad)	5	5	5	5	10	10	-	-	-	30	60	
物性												
硬度 (ショアA)	94	95	90	91	68	72	96	91	71	88	71	
破断強度 (MPa)	13	12	12	10	7	6	11	10	8	11	5	
破断伸び (%)	250	230	330	330	360	340	300	410	660	90	90	
DIN摩耗値 (cc)	280	270	210	240	140	150	320	330	230	510	400	
チョーキング性1	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	
チョーキング性2	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	

30

40

【0049】

実施例 1 ~ 6 において、比較例 1 ~ 3 と比較して電子線照射により DIN 摩耗値およびチョーキング性が改良されることが分かる。また、比較例 4 ~ 5 と比較して低照射線量域にて DIN 摩耗値が改良されることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明の靴底加工品は、チョーキング性と耐摩耗性に優れるので、カジュアルシューズ

50

やスポーツシューズなどの靴底材などの用途に有用であるほか、各種グリップ部材やキャスターや各種ホース・チューブなどにも利用可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F073 AA07 BA04 BB01 CA42

4J002 AC02X BB07X BB11X BB15X BL01W BN15X BP01X GC00 GT00