(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4641711号
(P4641711)

(45)発行日　平成23年3月2日(2011.3.2)　(24)登録日　平成22年12月10日(2010.12.10)

(51)Int.Cl.		F I	
A43B 13/04	(2006.01)	A43B 13/04	A
C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/48	F
C08G 101/00	(2006.01)	C08G 101:00	

請求項の数 5　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2003-293057(P2003-293057)
(22)出願日　平成15年8月13日(2003.8.13)
(65)公開番号　特開2005-60552(P2005-60552A)
(43)公開日　平成17年3月10日(2005.3.10)
審査請求日　平成18年7月14日(2006.7.14)

前置審査

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100095832
弁理士　細田　芳徳
(72)発明者　成島　毅
栃木県芳賀郡市貝町赤羽２６０６番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　堀口　隆三
栃木県芳賀郡市貝町赤羽２６０６番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　恩田　智彦
栃木県芳賀郡市貝町赤羽２６０６番地　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】衝撃緩衝性発泡体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）ポリオール、（ｂ）鎖延長剤、（ｃ）ポリイソシアネート化合物、（ｄ）触媒及び（ｅ）発泡剤を混合し、反応させてなるポリウレタンフォームからなる発泡体であって、前記ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び1,2,6-ヘキサントリオールからなる群より選ばれる多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである、数平均分子量3000～5000の２官能ポリオールと数平均分子量4000～5500の３官能ポリオールとを、２官能ポリオール／３官能ポリオールの重量比が35/65～65/35となるように混合した混合物であり、発泡体における空隙率が55～72％であり、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4MPa、損失正接が0.18～0.80であり、振動数100Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4.5MPa、損失正接が0.35～1.0である衝撃緩衝性靴底用発泡体。

【請求項２】

（ｃ）ポリイソシアネート化合物が、４，４'－ジフェニルメタンジイソシアネート又は４，４'－ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変成体を用いて得られたイソシアネートプレポリマーである請求項１記載の発泡体。

【請求項３】

請求項１又は２記載の発泡体からなる靴底用部材。

【請求項４】

（ａ）ポリオール、（ｂ）鎖延長剤、（ｃ）ポリイソシアネート化合物、（ｄ）触媒及び（ｅ）発泡剤を混合し、反応させてなるポリウレタンフォームからなる発泡体であって、前記ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び1,2,6-ヘキサントリオールからなる群より選ばれる多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである、数平均分子量3000～5000の２官能ポリオールと数平均分子量4000～5500の３官能ポリオールとを、２官能ポリオール／３官能ポリオールの重量比が35/65～65/35となるように混合した混合物であり、発泡体における空隙率が55～72％であり、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4MPa、損失正接が0.18～0.80であり、振動数100Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4.5MPa、損失正接が0.35～1.0である衝撃緩衝性発泡体からなる敷物用部材。

【請求項５】

（ｃ）ポリイソシアネート化合物が、４，４'－ジフェニルメタンジイソシアネート又は４，４'－ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変成体を用いて得られたイソシアネートプレポリマーである請求項４記載の敷物用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、衝撃緩衝性発泡体に関する。更に詳しくは、靴底、カーペット、人工芝等のクッション材等として好適に使用しうる衝撃緩衝性発泡体に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリウレタンフォームに代表される発泡体は、種々の分野で広く用いられている。なかでも、靴底、自動車等の乗り物、椅子、カーペット等の家具、マットレス等の寝具等に用いられるクッション材は、それだけで１つの大きな分野を形成しており、数多くのものが提案されている。

【０００３】

例えば、特許文献１には、－70～－20℃の温度範囲における振動数10Hzの損失正接ｔａｎδのピーク値を0.15以上とし、0 ～60℃の温度範囲における振動数10Hzの損失正接ｔａｎδのピーク値を0.3 以上とすることにより、室温だけでなく０℃以下の低温でも低反発性を示す低反発性ウレタンフォーム（発泡体）が開示されている。また、特許文献２には、全密度600kg/m^3以下、伸長率300 ％以上、引張強度12kg/cm^2以上、反発弾性40％以下とすることにより、伸長率と引張強度を兼ね備えた低反発ポリウレタン発泡体が開示されている。

【０００４】

このように、クッション材として開発された従来の発泡体は、一般性能としてある程度の低反発性を有するとともに、随時、その性能の改善も図られている。しかしながら、それらの発泡体は、歩行や走行の際の足と地面との衝突強度あるいは衝突時間と、発泡体の物性、特に粘弾性との相関を詳細に検討して、その物性を最適化したものではなかった。したがって、該発泡体を靴底（ソール）として用いたときの靴の履き心地は必ずしも良好なものではなかった。例えば、発泡体の衝撃吸収性が不足しているため、足が着地したときに靴底から大きな衝撃を受けたり、あるいは発泡体の反発弾性が小さすぎるためぐらつきを感じることがあった。高衝撃吸収性と低ぐらつき感とを具備する履き心地のよい靴を実現するためには、後述するように、発泡体の粘弾性、特にその振動数依存性を最適に設計する必要がある。

【０００５】

一方、靴底（ソール）用途のクッション材に着目すると、主にゴム系材料からなるアウトソールの研究が行われており、地面に対するグリップ性（防滑性）や耐摩耗性を向上させるために、複素弾性率や損失係数（損失正接）tan δを特定したソール（例えば、特許文献３～５参照）が提案されている。特許文献３には、振動数10Hz、温度－15℃における

損失係数tan δが0.10以上、複素弾性率が180kgf/cm^{2}以上のアウトソールが、特許文献４には、振動数10Hzにおける損失係数tan δのピークが－30～－15℃の範囲にあるゴム組成物を含むアウトソールが、特許文献５には、振動数10Hz、温度－10℃における複素弾性率が15MPa 以上、損失係数が0.50以上であるアウトソールが記載されている。

【０００６】

しかしながら、特許文献３～５に記載のものは、地面に対するゴム系アウトソールのグリップ性の改善を図ったものであり、上記数値範囲で規定される粘弾性を有するアウトソールは、必ずしも歩行や走行時の足への衝撃を低減するものではない。更に、後述するように、高い衝撃吸収性を発現するためには、クッション材の粘弾性に、ある特定の振動数依存性を具備させる必要があり、上述のように単一の振動数（10Hz）で粘弾性を規定しただけでは不十分である。

【０００７】

また、エネルギー損失が一定値以下の弾性材料を含む領域と一定値以上の粘性材料を含む領域からなる靴底ユニット（例えば、特許文献６参照）が提案されている。かかと部にエネルギー損失55％以上の粘性材料を配置させることにより、かかとにかかる衝撃の低減を目指している。しかしながら、粘性材料内部でのエネルギー損失（運動エネルギーから熱エネルギーへの変換）を一定値以上にしただけでは、後述するように、必ずしも足にかかる衝撃を低減させることができない。また、該粘性材料は靴のぐらつき感の低減と衝撃吸収性の両立を加味したものでもない。

【０００８】

一般に、歩行や走行時の足にかかる衝撃を小さくするためには、十分に柔らかい弾性体をクッション材として、足と地面の間に配置すればよい。ところが、このような弾性体を例えば靴底用部材として用いると、着地のたびに靴底が大きく収縮するため、足にぐらつきが生じ、かえって歩きにくくなる。

【０００９】

このように、履き心地の良好な靴を提供するためには、変形（収縮）をなるべく小さく保ちながら足にかかる衝撃を低減するように、クッション材として使用する靴底用部材の粘弾性を最適に設計する必要がある。弾性が大きいと足への反発衝撃が増し、小さすぎると変形（収縮）が大きくなる。また、エネルギー損失が小さいと足の運動エネルギーを吸収できず、衝撃が低減されないが、逆にエネルギー損失が大きすぎると、着地直後に急激に大きなエネルギー吸収がクッション材内で起こるため、かえって足への衝撃が大きくなる。更に、靴底用部材に用いられるクッション材は、ある程度の軽量性を有するとともに、多数回の収縮及び復元に対する十分な強度を有していなければならない。

【００１０】

【特許文献１】特開平１１－２８６５６６号公報
【特許文献２】特開２００２－４７３３０号公報
【特許文献３】特開平７－１７７９０３号公報
【特許文献４】特開平１０－１７７１７号公報
【特許文献５】特開２００２－７８５０５号公報
【特許文献６】特開平１１－３１８５０８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、衝突する２つの物体の間、特に足と地面との間に挿入し、衝突による衝撃を少ない変形量（収縮量）で吸収・低減するとともに、十分な強度と軽量性を具備する衝撃緩衝性発泡体を提供することを課題とする。本発明は、更に、歩行や走行時の足への衝撃を和らげる靴底用部材、カーペット、人工芝等の敷物用部材を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明は、
（１）（ａ）ポリオール、（ｂ）鎖延長剤、（ｃ）ポリイソシアネート化合物、（ｄ）触媒及び（ｅ）発泡剤を混合し、反応させてなるポリウレタンフォームからなる発泡体であって、前記ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び1,2,6-ヘキサントリオールからなる群より選ばれる多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである、数平均分子量3000～5000の２官能ポリオールと数平均分子量4000～5500の３官能ポリオールとを、２官能ポリオール／３官能ポリオールの重量比が35/65～65/35となるように混合した混合物であり、発泡体における空隙率が55～72％であり、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4MPa、損失正接が0.18～0.80であり、振動数100Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4.5MPa、損失正接が0.35～1.0である衝撃緩衝性靴底用発泡体、
（２）前記発泡体からなる靴底用部材、及び
（３）（ａ）ポリオール、（ｂ）鎖延長剤、（ｃ）ポリイソシアネート化合物、（ｄ）触媒及び（ｅ）発泡剤を混合し、反応させてなるポリウレタンフォームからなる発泡体であって、前記ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び1,2,6-ヘキサントリオールからなる群より選ばれる多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである、数平均分子量3000～5000の２官能ポリオールと数平均分子量4000～5500の３官能ポリオールとを、２官能ポリオール／３官能ポリオールの重量比が35/65～65/35となるように混合した混合物であり、発泡体における空隙率が55～72％であり、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4MPa、損失正接が0.18～0.80であり、振動数100Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5～4.5MPa、損失正接が0.35～1.0である衝撃緩衝性発泡体からなる敷物用部材
に関する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明の発泡体は、強度と軽量性を具備しつつ、衝突する２つの物体の間、特に足と地面の間に挿入したときに、衝突による衝撃を少ない変形量（収縮量）で吸収・低減するという効果を奏する。したがって本発明の発泡体は、特に、靴底用部材、カーペット、人工芝等の敷物用部材として好適に使用し得るものである。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１４】
本発明者らは、衝突する２つの物体の間、特に足と地面の間に配置し、衝突による衝撃を少ない変形量（収縮量）で吸収・低減するという優れた効果を発現する発泡体を得るべく鋭意研究を重ねたところ、発泡体の貯蔵弾性率と損失正接及び空隙率をある特定の数値範囲とすることによって前記効果が強く発現することを見出した。
【００１５】
本発明者らは、更に、この発泡体を靴底用部材として用いることにより、着地時の足への衝撃が少なく、しかもぐらつき感のない良好な履き心地の靴が得られることを見出した。更に、この発泡体をカーペットや人工芝等の敷物の下敷層（敷物用部材）として用いることにより、その上を歩行又は走行したとき、感触がソフトでしかも沈み込み感が少ない良好な敷物が得られることを見出した。
【００１６】
貯蔵弾性率E'(f) とは、発泡体等の粘弾性体に一定振動数ｆで振動する正弦波状の動的ひずみを加えたときに測定される弾性率（複素弾性率）のうち、加えたひずみと同位相の成分（複素弾性率の実部）のことをいう。加えたひずみとπ/2だけ位相がずれた成分（複素弾性率の虚部）は損失弾性率Ｅ''(f) とよばれ、貯蔵弾性率E'(f) と損失弾性率E''(f) との比：E''(f) ／E'(f)が損失正接（ｔａｎδ）と定義される。

【００１７】
歩行又は走行で足が地面や床に着地するとき、大きな衝撃を受ける初期衝突の時間スケールは、5 ～100 ミリ秒のオーダーであると見積もられ、これに対応する振動数10～200Hz での貯蔵弾性率と損失正接の振動数依存性が衝突の起こり方を決定すると考えられる。それゆえ、この振動数範囲での貯蔵弾性率と損失正接の値を最適に定めることが重要となる。そこで、本発明においては、例えば30Hzと100Hz の２つの振動数を選択し、そこでの貯蔵弾性率と損失正接の数値範囲を指定することによって、10～200Hz の範囲の貯蔵弾性率と損失正接の振動数依存性をほぼ規定し、歩行や走行にとって好適な発泡体の粘弾性を的確に定めるものである。更に、上記初期衝突では、膝から先の足の質量3 ～4kg に足の着地速度0.2 ～1.0m/ 秒を乗じた程度の運動量変化（衝突強度）が発生すると考えられ、本発明においては、この衝突強度を低減するのに適した大きさの粘弾性を発泡体に具備させる。

【００１８】
本発明の発泡体では、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率は、0.5 ～4.0MPa、好ましくは0.5 ～3.5MPaである。衝撃を受けたときの発泡体の変形量（収縮量）を小さくする観点から貯蔵弾性率は、0.5MPa以上とし、また、発泡体の反発弾性を低減させ、衝撃を十分に吸収する観点から、貯蔵弾性率は、4.0MPa以下、好ましくは3.5MPa以下とする。また、振動数30Hz、温度25℃における損失正接は、0.18～0.80、好ましくは0.25～0.80である。衝突する物体の運動エネルギーを吸収する能力を高め、衝撃を十分に低減させる観点から、損失正接は、0.18以上、好ましくは0.25以上とし、また、衝突直後に急激に大きなエネルギー吸収が発泡体内で起こるのを抑制し、足への衝撃を和らげる観点から、損失正接は、0.80以下とする。

【００１９】
また、振動数100Hz 、温度25℃における貯蔵弾性率は、0.5 ～4.5MPa、好ましくは0.5 ～4.0MPaである。衝撃を受けたときの発泡体の変形量（収縮量）を小さくする観点から、貯蔵弾性率は、0.5MPa以上とし、また、発泡体の反発弾性を低減させ、衝撃を十分に吸収する観点から、貯蔵弾性率は、4.5MPa以下、好ましくは4.0MPa以下とする。また、振動数100Hz 、温度25℃における損失正接は、0.35～1.0 、好ましくは0 .4～1.0 である。衝突する物体の運動エネルギーを吸収する能力を高め、衝撃を十分に低減させる観点から、損失正接は、0.35以上、好ましくは0.4 以上とし、また、衝突直後に急激に大きなエネルギー吸収が発泡体内で起こるのを抑制し、足への衝撃を和らげる観点から、損失正接は、1.0 以下とする。

【００２０】
本発明の発泡体において、振動数30Hz及び100Hz に加えて、さらに別の振動数ｆを10～200Hz の中から選択し、これら３つ以上の振動数での貯蔵弾性率と損失正接の好ましい範囲を規定することもできる。より具体的には、例えば、本発明の発泡体は、前記30Hzと100Hz における貯蔵弾性率及び損失正接の数値範囲を満たすとともに、振動数10Hz、温度25℃での貯蔵弾性率が0.5 ～2.0MPaであり、損失正接が0 .16 ～0.5 であるか、あるいは振動数10Hz、温度25℃での貯蔵弾性率が1.7 ～2.5MPaであり、損失正接が0.01～0.14であるようにすることもできる。

【００２１】
貯蔵弾性率E'(f) と損失正接ｔａｎδ(f) を測定する動的粘弾性の試験は、強制振動法により圧縮振動を発生させ、以下のようにして行うことができる。試験片の厚さ方向に微小な静的圧縮ひずみ（初期圧縮ひずみ）を与えた後、一定振動数ｆで振動する正弦波状の微小な動的ひずみを加える。このとき、時々刻々に測定される応力と与えたひずみとから、貯蔵弾性率E'(f) と損失弾性率E'' (f) を求め、さらに両者の比から損失正接ｔａｎδ(f) を算出する。

【００２２】
本発明において測定に使用する試験片の形状は、直径18㎜、厚さ10㎜の円柱形を標準とする。また、初期圧縮ひずみ量を２％、印加する動的ひずみの振幅を３％とする。なお、

前記ひずみ量（％）は試験片の厚さを基準とした、公称ひずみである。また、発泡体の動的粘弾性を測定する温度は、靴、カーペット、人工芝等を使用するときの環境温度－５～40℃の範囲内にあることが好ましく、特に平均的な環境温度15～25℃の範囲内にあることが好ましいが、本発明においては動的粘弾性の測定温度を約25℃に設定した。

【００２３】

本発明の発泡体において、温度25℃における線形領域での静的弾性率（微小な圧縮ひずみに対する静的弾性率）は、発泡体の変形量（収縮量）を小さくする観点から0.4MPa以上であることが好ましく、衝突の際の衝撃を小さくする観点から3.8MPa以下であることが好ましい。

【００２４】

静的弾性率は、一軸圧縮試験機を用いて試験片の厚さ方向に極低速（例えば、0.5mm/分）で圧縮及び除荷を行い、除荷過程で得られた応力－ひずみ曲線から求めることができる。測定に使用する試験片の形状は、動的粘弾性試験の試験片と同一とすることが好ましい。本発明では、標準として直径18mm、厚さ10mmの円柱形の試験片を用いる。

【００２５】

本発明の発泡体が有する空隙率は、55～72％、好ましくは60～70％である。発泡体の密度を低減させ、発泡体を組み込んだ製品の重量を低減し、例えば、発泡体を靴底用部材として用いたときに、靴の重量を低減して歩行や走行に伴う疲労を軽減する観点から、発泡体の空隙率は、55％以上、好ましくは60％以上とする。また、発泡体の強度を向上させ、大きな圧縮あるいは多数回の収縮～復元の繰返しを受けた後の残留ひずみの蓄積を低減し、長時間（例えば数週間）にわたって元の厚さに復元しないといった現象を回避する観点から、発泡体の空隙率は、72％以下、好ましくは70％以下とする。

【００２６】

発泡体の空隙率は、発泡体の断面の光学顕微鏡写真又は電子顕微鏡写真を撮影し、全断面積に対する空孔部の総断面積の比率から求めることができる。

【００２７】

発泡体の強度が低下すると残留ひずみの蓄積量が増加する。残留ひずみの蓄積の程度は圧縮永久ひずみと呼ばれる量で定量化することができる。すなわち、厚さが一定の発泡体の試験片を1/2 の厚さまで圧縮して50％ひずみを与え、50℃で６時間保持した後、圧縮を開放して30分間放置する。発泡体の初期の厚さ及び最終の厚さから、式：

〔圧縮永久ひずみ〕＝（〔初期の厚さ－最終の厚さ〕÷〔初期の厚さ÷２〕）×100

に基づいて、圧縮永久ひずみが求められる。

【００２８】

本発明の発泡体においては、圧縮永久ひずみは、発泡体の強度を確保する観点から、好ましくは25％以下、より好ましくは20％以下である。

【００２９】

本発明の発泡体は、靴が使用される環境温度－５～40℃において、その高分子結晶性及び配向性が維持されることから、ガラス転移点を唯１つ有し、かつ該ガラス転移点が－20～60℃の温度範囲内にあることが好ましい。

【００３０】

本発明の発泡体を構成する原材料としては、自己発泡性を有するポリウレタンをはじめ、ゴム、ポリ塩化ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。ゴム、ポリ塩化ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂等を用いる場合、これらの樹脂を予備発泡させた予備発泡粒子を用いて発泡させる方法や、該樹脂に発泡剤を含浸させた後、型内発泡成形させる方法等を採用することができる。前記原材料の中では、貯蔵弾性率、損失正接及び空隙率の制御のしやすさ、並びに圧縮永久ひずみを小さくする観点から、ポリウレタンが好ましい。

【００３１】

本発明の発泡体がポリウレタンフォームからなる場合について、以下に説明する。

本発明で規定する空隙率、貯蔵弾性率及び損失正接を有するポリウレタンフォームは、例えば、（ａ）ポリオール、（ｂ）鎖延長剤、（ｃ）ポリイソシアネート化合物、（ｄ）触媒及び（ｅ）発泡剤を混合し、反応させることにより、製造することができる。

【００３２】

ポリウレタンフォームは、ポリオールによって構成されるソフトセグメントと、高い結合エネルギーを有するウレタン結合やウレア結合を含んだ集合体によって構成されるハードセグメントとから形成されている。このハードセグメントに起因する動的粘弾性の挙動は、－５～40℃の温度範囲において、貯蔵弾性率及び損失正接に影響を与えるため、この挙動を制御することが重要となる。

【００３３】

ポリオールは、水酸基を２個以上有するポリエーテルポリオール（以下、ポリエーテルポリオールという）やポリエーテルポリオールを基剤とするポリマーポリオール（以下、ポリマーポリオールという）及びポリエステルポリオールからなる群から選ばれた１種以上であることが好ましい。

【００３４】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【００３５】

ポリエーテルポリオールの代表例としては、ポリオキシプロピレンポリオールの末端水酸基にエチレンオキシドが付加された水酸基１個あたりの分子量が1500以上であるポリオキシプロピレン系ポリオール、テトラヒドロフランの開環重合で得られる分子量1000以上のポリオキシテトラメチレングリコール及びそれらの混合物等が挙げられる。

【００３６】

ポリマーポリオールの代表例としては、重合性不飽和基含有モノマーを重合させて得られたポリマー微粒子がポリエーテルポリオール中に分散した状態にあるもの等が挙げられる。このものは、例えば、重合性不飽和基含有モノマーを重合させて得られたポリマー微粒子とポリエーテルポリオールとを混合し、分散させる方法、前記ポリエーテルポリオール中で前記重合性不飽和基含有モノマーを重合させることにより、前記重合性不飽和基含有モノマーから得られたポリマー微粒子をポリエーテルポリオール中に分散させる方法等によって製造することができる。これらの方法の中では、後者の方法が、ポリマー微粒子が該ポリエーテルポリオール中で均一に分散されたポリマーポリオールを容易に得ることができるので好ましい。

【００３７】

重合性不飽和基含有モノマーとしては、例えば、スチレン；アクリロニトリル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレート；グリシジルメタクリレート；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキル基の炭素数が１～４のアルキルアクリレート；グリシジルアクリレート等が挙げられ、これらのモノマーは、単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

【００３８】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと、フタル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸等の多塩基酸との縮合物であって、末端に水酸基を有するもの等が挙げられる。

【００３９】

本発明の動的粘弾性条件を満足し、十分な強度と所望の貯蔵弾性率及び損失正接を有す

るポリウレタンフォームを得るには、２官能ポリオールや３官能ポリオールの分子量及び両ポリオールの重量比を調節すればよい。

【００４０】

なお、本明細書にいう「動的粘弾性条件」とは、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5 ～4MPa、損失正接が0.18～0.80であり、振動数100Hz 、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5 ～4.5MPa、損失正接が0.35～1.0 であることをいう。

【００４１】

例えば、２官能ポリオールのみで強度、貯蔵弾性率及び損失正接を制御する場合、低分子量の２官能ポリオールを用い、ソフトセグメントがハードセグメントによる影響を受けやすくし、自由度を低下させることにより、樹脂全体の結晶性を向上させることが好ましい。かかる操作により、動的粘弾性条件を満足させることができる。

【００４２】

２官能ポリオールと３官能ポリオールとを併用する場合には、２官能ポリオールの種類を一定にして、３官能ポリオールの分子量及び２官能ポリオールと３官能ポリオールとの重量比を制御し、ハードセグメント近傍のソフトセグメント部分の結晶性を高めることが好ましい。このように、３官能ポリオールの分子量及び２官能ポリオールと３官能ポリオールとの重量比を制御することにより、動的粘弾性条件を満足させることができる。

【００４３】

２官能ポリオール及び３官能ポリオールの分子量、並びに２官能ポリオールと３官能ポリオールとの重量比は、十分な強度を有する発泡体を得るうえで重要な要因である。

【００４４】

２官能ポリオールは、十分な強度を付与する観点から、平均官能基数1.5 ～2.5 及び数平均分子量1000～5000を有することが好ましい。

【００４５】

３官能ポリオールは、初期反応性の向上、成形体の寸法安定性の確保及び脱型時間の短縮の観点から、平均官能基数2.5 ～3.5 及び数平均分子量2000～10000 を有することが好ましい。

【００４６】

２官能ポリオール／３官能ポリオールの重量比は、十分な強度及び成形体の寸法安定性の確保の観点から、好ましくは30/70 ～80/20 、より好ましくは35/65 ～65/35 、更に好ましくは40/60 ～60/40 である。

【００４７】

２官能ポリオールとして、ポリエーテルポリオールを用いる場合、その平均官能基数が1.5 ～2.5 であり、数平均分子量が1500～5000であることが、十分な強度を付与する観点から好ましい。また、２官能ポリオールとして、ポリエステルポリオールを用いる場合、その平均官能基数が1.5 ～2.5 であり、数平均分子量が1000～2500であることが十分な強度を付与し、液状性を確保する観点から好ましい。

【００４８】

また、３官能ポリオールとして、ポリエーテルポリオールを用いる場合は、その平均官能基数が2.5 ～3.5 であり、数平均分子量が2000～8000であることが成形体の寸法安定性の観点から好ましい。３官能ポリオールとして、ポリエステルポリオールを用いる場合、その平均官能基数が2.5 ～3.5 であり、数平均分子量が2000～4000であることが成形体の寸法安定性及び液状性の確保の観点から好ましい。

【００４９】

これらのポリオールの中では、衝突による衝撃を少ない変形量(収縮量) でより効果的に吸収・低減するという観点から、ポリエーテルポリオールが好ましい。特に、数平均分子量3000～5000の２官能ポリオールと数平均分子量4000～5500の３官能ポリオールとを、２官能ポリオール／３官能ポリオールの重量比が35/65 ～65/35 となるように混合した混合物を用いることにより、動的粘弾性条件を満足する発泡体を効果的に形成することができるが、数平均分子量及び混合比は必ずしもこれに限定されない。

【００５０】
鎖延長剤としては、数平均分子量が1000以下の低分子量で分子内に２個以上の活性水素を有する化合物を用いることができる。
【００５１】
鎖延長剤の代表例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール等の多価アルコール、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族多価アミン、芳香族多価アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン等、それらの変性物等が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を混合して用いることができる。
【００５２】
好適な鎖延長剤は、数平均分子量が1000以下のエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、それらの変性物等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は２種以上混合して用いることができる。
【００５３】
動的粘弾性条件を満足し、十分な強度と所望の貯蔵弾性率及び損失正接を有するポリウレタンフォームは、低分子量の鎖延長剤の量を調整することによって得ることができる。
【００５４】
一般に、鎖延長剤は、イソシアネート成分と反応し、強固なハードセグメントを形成する。このハードセグメントに起因する動的粘弾性挙動は、動的粘弾性条件に直接影響を与える。鎖延長剤の増量は、ハードセグメントの大きさ及び個数を増加するため、－５～40℃の温度範囲において、貯蔵弾性率及び損失正接を高くするものと推測される。
【００５５】
しかしながら、鎖延長剤の量があまりにも多い場合には、ウレタンフォームの硬さ、貯蔵弾性率の増加及び感触の悪化に繋がるため、ソフトで良好な感触を有する発泡体を得る観点から、鎖延長剤の量は、ポリオール100 重量部に対して３～７０重量部であることが好ましい。
【００５６】
ポリイソシアネート化合物の代表例としてはイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。
【００５７】
イソシアネートプレポリマーは、ポリイソシアネートモノマーとポリオールとをポリイソシアネートモノマーの過剰の存在下で、常法により攪拌、反応させることによって得られる。
【００５８】
ポリイソシアネートモノマーの具体例としては、トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、3,3'- ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'- ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'- ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物、それらの変性体、例えばカルボジイミド変性体等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は２種以上を混合して用いることができる。これらの中では、4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネート又は該4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネートとそのカルボジイミド変性体との併用が好ましい。
【００５９】
イソシアネートプレポリマーの中では、4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネート及び4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変成体を用いて得られたイソシアネートプレポリマーは、十分な強度を確保する観点から、好ましい。

【００６０】
なお、4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変成体を用いて得られたイソシアネートプレポリマーには、4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネートが混在していてもよい。
【００６１】
なお、イソシアネートプレポリマーを調製する際には、必要により、添加剤を添加してもよい。
【００６２】
添加剤としては、例えば、ポリエステルポリオールを調製する際に必要により用いられる添加剤をはじめ、イソシアネートプレポリマーが自己重合するのを防止するために、塩化水素ガス、亜硫酸ガス等の酸性ガス、塩化アセチル、塩化ベンゾイル、イソフタル酸クロリド等の酸塩化物、リン酸、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル等のリン酸化合物等のイソシアネート自己重合防止剤を用いることができる。これらの添加剤は、単独で又は２種以上を混合して用いることができる。
【００６３】
イソシアネートプレポリマーのＮＣＯ％は、粘度が高くなって低圧発泡機での成形が困難とならないようにするために、好ましくは10％以上、より好ましくは15％以上であり、また粘度が低くなって発泡機の計量精度が低くなることを避けるために、好ましくは25％以下、より好ましくは22％以下、更に好ましくは20％以下である。
【００６４】
イソシアネートプレポリマーは、15℃以上において液状を呈し、低圧でも吐出可能であるので、例えば、40～50℃の成形温度でも何ら問題なくポリウレタンフォームの製造に供することができる。
【００６５】
ポリイソシアネート化合物のＮＣＯ％は、液粘度の上昇防止及び液の保存安定性の観点から10～25％が好ましい。ポリイソシアネート化合物を構成するポリイソシアネートモノマーとしては、十分な機械的強度を有する発泡体を得る観点から、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。
【００６６】
触媒としては、例えば、ＴＥＤＡ〔1,4-ジアザビシクロ-[2.2.2]- オクタン〕、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ビス（ジメチルアミノアルキル）ピペラジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、ビス(N,N- ジエチルアミノエチル）アジペート、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3- ブタンジアミン、N,N-ジメチル－β－フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等が挙げられ、これらの触媒は単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。触媒の中では、反応速度の向上の観点から、３級アミンが好ましい。
【００６７】
なお、３級アミン以外の触媒として、例えば、ジブチルチンジラウレート、オレイン酸第１錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛等の有機金属化合物を用いることもできる。
【００６８】
発泡剤としては、水が必須成分であり、炭化水素、クロロフルオロカーボン及び水素化フルオロカーボン等が共存していてもよい。なお、地球のオゾン層破壊の問題を回避する観点から、発泡剤として、水を単独で使用することが好ましい。
【００６９】
発泡剤として、水を用いた場合、一般に、水はポリイソシアネート化合物と反応し、強固なハードセグメントを形成する。このハードセグメントに起因する動的粘弾性挙動は、

動的粘弾性条件に直接影響を与える。水の増量は、ハードセグメントの大きさ及び個数を増加するため、－５～40℃の温度範囲において、損失正接の値を高くするものと推測される。しかしながら、イソシアネートと水との反応によって発生する炭酸ガスの影響でポリウレタンフォームの空隙率が増加する（ポリウレタンフォームが低密度化する）。本発明で規定する空隙率を実現するため、発泡剤としての水の量は、ポリオール100 重量部に対して、好ましくは0.3 ～２重量部、より好ましくは0.5 ～1.8 重量部、さらに好ましくは0.9 ～1.6 重量部である。このとき、ポリウレタンフォームの密度は、通常0.25～0.5g/cm^{3}となる。

【００７０】

本発明では添加剤として、シリコーン系整泡剤、架橋剤、顔料、酸化防止剤、黄変防止剤等を用いることができる。

【００７１】

ポリオール、鎖延長剤、ポリイソシアネート化合物、触媒及び発泡剤を適宜選択して混合し、反応させ、ポリウレタンフォームを形成するソフトセグメントとハードセグメントとの度合いを制御することにより、本発明の動的粘弾性条件を満足し、所望の貯蔵弾性率と損失正接ならびに空隙率を有するポリウレタンフォームを得ることができる。具体的には、貯蔵弾性率、損失正接、空隙率は、例えば、次のようにして調整することができる。貯蔵弾性率を小さく（大きく）するには、配合するポリオールの分子量を小さく（大きく）するか、複数種のポリオールを配合している場合、低分子量（高分子量）のポリオールの配合割合を増やすか、鎖延長剤を減量（増量）すればよい。また、損失正接を小さく（大きく）するには、配合するポリオールの分子量を大きく（小さく）するか、複数種のポリオールを配合している場合、高分子量（低分子量）のポリオールの配合割合を増やすか、鎖延長剤を減量（増量）するか、発泡剤である水を減量（増量）すればよい。また、空隙率を小さく（大きく）するには発泡剤である水を減量（増量）すればよい。

【００７２】

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させるに際しては、両者の割合は、イソシアネートインデックスが60～110 、好ましくは60～105 、より好ましくは70～100 となるように調整することが望ましい。

【００７３】

ポリウレタンフォームの製造法としては、例えば、（ａ）ポリオール、（ｂ）鎖延長剤、（ｄ）触媒、（ｅ）発泡剤、添加剤等をあらかじめ混合し、攪拌したポリオール成分と、（ｃ）ポリイソシアネート化合物とを成形機により、混合、攪拌し、成形型内に注入し、発泡させる方法等が挙げられる。より具体的には、例えば、ポリオール成分をタンク等を用いて、混合、攪拌し、得られた混合物の温度を、通常、40℃程度に調温したのち、自動混合注入型発泡機、自動混合型射出発泡機等の発泡機を用いてポリイソシアネート化合物と反応、発泡させる方法等が挙げられる。

【００７４】

本明細書では、ポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて製造するポリウレタンフォームを例にとって実施の形態を記載したが、本発明の発泡体は必ずしもこれらのポリウレタンフォームに限定されるものではない。

【００７５】

本発明の発泡体は、歩行や走行の際の足と地面との衝突あるいは足と床との衝突を緩和するのに好適であり、特に靴底用発泡体として好適に使用しうるものである。その好適な用途としては、紳士靴、スポーツ靴等の靴底が挙げられる。一般に、靴底は、サンダル、紳士靴等に使用されるアウトソールと、紳士靴、スポーツ靴等に使用されるミッドソールと、靴内部に装着されるインナーソール（中敷）とに分類される靴底用部材からなる。本発明は、これらの靴底用部材に好適に使用しうるものであるが、これらの中でも、特にミッドソール及び靴内部に装着されるインナーソール（中敷）が発泡体の発現する効果の面から好ましい。

【００７６】

本発明の発泡体は、カーペット用部材、人工芝用部材等の敷物用部材としても好適に使用される。カーペットや人工芝に、本発明の発泡体からなる下敷層を設けることによって、カーペットや人工芝の上を歩行（走行）したとき、床や地面から受ける衝撃が低減され、ソフトでしかも沈み込み感の少ない良好な歩行感触（走行感触）を得ることができる。

【００７７】

本発明の発泡体は、例えば、厚さ２～50mmの板状部材として使用することができ、このとき部材の厚さは、空間的に不均一であってもよい。例えば、靴用ミッドソールとして使用する場合、踵部を厚くし、つま先部を薄くする構成とすることができる。

【実施例】

【００７８】

実施例１～３及び比較例１～３（但し、実施例２は参考例）

以下の方法で、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタンフォームを作製した。

【００７９】

まず、表１に示す組成となるように、ポリオール、鎖延長剤、触媒、発泡剤（水）、整泡剤及び白色顔料を混合し、ポリオール成分を調製した。さらに、式：

〔イソシアネートインデックス〕

＝（〔実際に使用したイソシアネート量〕

÷〔化学量論的にポリオールと当量とされるイソシアネート量〕）

×100

に基づいて求められるイソシアネートインデックスが表１に示す値となるように、ポリオール成分とポリイソシアネートとの配合割合を調整した。

【００８０】

【表１】

			実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２	比較例３
ポリオール成分（重量部）	ポリオール	P01	60	-	50	60	100	100
		P02	40	60	30	40	-	-
	鎖延長剤	CE1	5.7	7.5	5.4	8.5	5.9	-
		CE2	0.3	0.5	-	-	-	-
		CE3	3.2	40	20	3	-	-
		CE4	-	-	-	-	-	12.4
	触媒		0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.8
	発泡剤（水）		1.3	1.5	0.5	1.4	0.7	0.6
	整泡剤		1	1	1	1	1	0.9
	白色顔料		2	2.2	4	2	2	2
ポリイソシアネートの種類			PI1	PI1	PI1	PI1	PI1	PI1
イソシアネートインデックス			98	61	78	85	85	98

【００８１】

このようにして調製したポリオール成分とポリイソシアネートとを自動混合型射出発泡機〔ポリウレタンエンジニアリング社製、形式MU-203S 、型番6-018 〕に仕込み、35～45℃の温度で混合し、得られた混合物を型温が45～55℃の成形型（内面にシリコーン離型剤を塗布）内に仕込み、以下の成形条件で発泡させ、ポリウレタンフォームサンプルを作製した。

【００８２】
〔成形条件〕
・反応性：クリームタイム５～15秒間
・脱型時間：5.5 ～6.5 分間
なお、各実施例及び各比較例に用いられる成分の略号は、以下のことを意味する。
【００８３】
〔ポリオール〕
ＰＯ１：ポリプロピレングリコール〔旭硝子ウレタン（株）製、商品名：プレミノール5005、官能基数：２、水酸基価：28mgKOH/g 、数平均分子量：4000〕
ＰＯ２：ポリプロピレントリオール〔旭硝子ウレタン（株）製、商品名：エクセノール820 、官能基数：３、水酸基価：34mgKOH/g 、数平均分子量：4900〕
【００８４】
〔ポリイソシアネート〕
ＰＩ１：花王（株）製、商品名：エディフォームB-6106M(NCO ％：16.0％、イソシアネートプレポリマーに用いられるイソシアネート:4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)
【００８５】
〔鎖延長剤〕
ＣＥ１：エチレングリコール
ＣＥ２：ジエチレングリコール
ＣＥ３：ペンタエリスリトールの変性物〔三洋化成工業（株）製、商品名：サンニックスHD-402、官能基数：４、水酸基価：405mgKOH/g、数平均分子量：550 〕
ＣＥ４：1,4-ブタンジオール
【００８６】
〔触媒〕
トリエチレンジアミン
〔整泡剤〕
東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製、商品名：SRX-253
〔白色顔料〕
大日精化工業（株）製、商品名：FTR ホワイト
【００８７】
次に、得られた各サンプルに対して、貯蔵弾性率と損失正接を測定した。測定には、アイティー計測制御（株）製、動的粘弾性測定装置DVA-225 を用い、ウレタンフォームサンプルから切り出した、直径18mm、厚さ10mmの円柱形の試験片を試験試料とした。厚さ方向に２％の静的な圧縮ひずみを与えた後、振幅３％の正弦波状の動的ひずみを印加し、振動数30Hzと100Hz での貯蔵弾性率と損失正接を25℃において測定した。ここで、ひずみは試験片の厚さを基準とした公称ひずみである。
【００８８】
さらに、前記ポリウレタンフォームをミッドソールに使用した靴を作製し、平らな舗装道路を歩行して靴の履き心地を評価した。このとき、ミッドソールの厚さは、踵部で約10mm、他の部分で約5mm とした。
【００８９】
また、カーペット、人工芝等の敷物として用いた場合のポリウレタンフォームの衝撃緩衝性を評価するため、以下のような落下試験を行った。縦50mm×横50mm×厚さ10mmの板状の試験片をウレタンフォームサンプルから切り出して試験試料とし、コンクリート製の床に静置した試験試料の上に、重さ4kg 、縦50mm×横50mmの鉄製の重りを一定高さ（約3mm）から自由落下させ、重りに発生する衝撃加速度のピーク値を測定した。衝撃加速度は加速度センサー〔（株）共和電業製、ASM-1KBBV 〕を重り上部に貼り付け、電圧増幅器〔（株）共和電業製、CDV-700A〕を用い、サンプリング周期25μ秒で測定した。試験は５回行い、得られたピーク値の平均値を試験結果とした。なお、敷物上での人の歩行を模擬する

ため、重りの重さは膝から先の足の重量にほぼ対応する重さ(4kg) とし、重りを落下させる高さは歩行時に足が自由落下的運動を開始する高さ（約3mm)とした。

【００９０】

さらに、実施例１～３のウレタンフォームサンプルについて、以下の方法にしたがって空隙率ならびに密度を測定した。空隙率は、光学顕微鏡を用いて、発泡体断面の1.8mm × 1.4mm の領域（倍率：175 倍）あるいは700 μm ×500 μm の領域（倍率：500 倍）を撮影し、得られた断面画像から、全断面積に対する空孔部の総断面積の比率を求め、算出した。密度は、ウレタンフォームサンプルから切り出した縦50mm×横50mm×厚さ10mmの試験片の重量をその体積(25cm^3) で除し、算出した。

【００９１】

実施例１～３の結果を表２に、比較例１～３の結果を表３に示す。

【００９２】

【表２】

実　施　例	実施例１	実施例２	実施例３
貯蔵弾性率 E' (30 Hz) (MPa)	1.54	0.61	1.73
損失正接 tanδ (30 Hz) (-)	0.465	0.485	0.393
貯蔵弾性率 E' (100 Hz) (MPa)	2.09	0.79	2.23
損失正接 tanδ (100 Hz) (-)	0.498	0.731	0.472
空隙率 (%)	70	57	61
密度 (g/cm^3)	0.35	0.30	0.35
圧縮永久ひずみ (%)	16	20	19
靴の履き心地	良好	良好	良好
落下試験（衝撃加速度ピーク値）	7.4G	4.8G	9.8G

【００９３】

【表３】

比　較　例	比較例１	比較例２	比較例３
貯蔵弾性率 E′ (30 Hz) (MPa)	2.85	2.21	4.15
損失正接 tanδ (30 Hz) (-)	0.317	0.166	0.292
貯蔵弾性率 E′ (100 Hz) (MPa)	3.29	2.55	5.02
損失正接 tanδ (100 Hz) (-)	0.337	0.195	0.340
密度 (g/cm^3)	0.35	0.50	0.50
靴の履き心地	*	**	硬い感触
落下試験（衝撃加速度ピーク値）	11.1G	15.0G	21.2G

(注)
*：ややソフト感が足りない
**: ソフト感が足りない

【００９４】
実施例１～３で得られたポリウレタンフォームは、振動数30Hz、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5 ～4MPa、損失正接が0.18～0.80であり、かつ振動数100Hz 、温度25℃における貯蔵弾性率が0.5 ～4.5 MPa 、損失正接が0.35～1.0 であるので、靴底（ミッドソール）として用いた場合、衝撃緩衝性に優れた良好な履き心地を与えることがわかる。さらに、貯蔵弾性率が0.5MPa以上であるため、ソールの変形量（収縮量）も抑えられ、ぐらつき感を呈することもなかった。また、空隙率が55～72％であるので、靴の重量が大幅に増えることもなく、また、ソールとしての強度を保持し、歩行を継続してもソールの残留ひずみ（へたり）による履き心地の変化は感じなかった。さらに、落下試験においても衝撃加速度のピーク値が10G 未満に抑えられ、衝撃が効率的に吸収・低減されていることがわかる。なお、G は重力加速度($9.8m/s^2$) を表す。

【００９５】
一方、比較例１のポリウレタンフォームは100 Hzでの損失正接が小さいため、衝撃が十分に吸収・低減されず、靴底（ミッドソール）として用いた場合、衝撃緩衝性が十分ではなく、履き心地のソフト感に劣っていた。比較例２のポリウレタンフォームは、振動数30Hz及び100Hz のいずれの場合も損失正接ｔａｎδが小さく、ソフト感がさらに劣っていた。

【００９６】
比較例３で得られたポリウレタンフォームは、振動数30Hz及び100Hz での貯蔵弾性率が高く、しかも100Hz での損失正接が小さいため、硬い感触の履き心地を与えた。また、落下試験においても、比較例１～３で得られたポリウレタンフォームは、衝撃加速度のピーク値が10G 以上になり、実施例１～３で得られたポリウレタンフォームと比べて衝撃が十分には低減されなかった。

【００９７】
実施例１及び比較例２で得られたポリウレタンフォームについては、0.1 ～100Hz の複数の振動数に対して、前述と同様な方法で貯蔵弾性率と損失正接を測定した。実施例１に対する測定値を図1aに、比較例２に対する測定値を図1bに示す。

【００９８】
実施例１の場合、振動数10Hzでの貯蔵弾性率が1.1MPa、損失正接が0.42であり、いずれも好ましい数値範囲（貯蔵弾性率:0.5～2.0MPa、損失正接:0.16 ～0.5)内にあった。一方、比較例２の場合、貯蔵弾性率が2.0MPa、損失正接が0.15であり、貯蔵弾性率は前記好ま

しい範囲の境界上に位置し、損失正接は前記好ましい範囲から外れていた。

【００９９】

比較例４～６

比較例４～６として、エチレン－酢酸ビニル共重合体からなる３種類の発泡体を選び、実施例１～３と同様の方法で、貯蔵弾性率、損失正接、空隙率及び密度を測定するとともに、落下試験を行った。その結果を表４に示す。

【０１００】

【表４】

比　較　例	比較例４	比較例５	比較例６
貯蔵弾性率 E' (30 Hz) (MPa)	2.22	4.18	1.70
損失正接 tanδ (30 Hz) (-)	0.137	0.129	0.471
貯蔵弾性率 E' (100 Hz) (MPa)	2.38	4.49	2.24
損失正接 tanδ (100 Hz) (-)	0.142	0.138	0.594
空隙率 (%)	76	77	50
密度 (g/cm^3)	0.18	0.24	0.42
圧縮永久ひずみ (%)	62	65	28
落下試験（衝撃加速度ピーク値）	14.2G	20.1G	9.9G

【０１０１】

表４に示された結果から、比較例４及び５で得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体からなる発泡体は、損失正接が30Hzにおいて0.18よりも小さく、かつ100Hz において0.35よりも小さいため、衝撃のエネルギーを十分に吸収することができず、落下試験において衝撃加速度のピーク値が10G 以上の大きな値となった。

【０１０２】

比較例６で得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体からなる発泡体は、貯蔵弾性率及び損失正接とも好ましい値を有しており、衝撃緩衝性に優れているが、空隙率が小さく、靴用ソールには適していない。実際、密度が$0.42g/cm^3$ と大きく、実施例１～３で得られた発泡体と比べて、靴の重量を大きく増やすことがわかる。

【０１０３】

また、比較例４～６で得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体からなる発泡体は、一度大きな圧縮ひずみが加わると、元の大きさにすぐには復元せず、残留ひずみが長時間残る傾向があることが観察された。このような発泡体は強度が十分ではなく、それを靴底に用いた場合、歩を進めるにつれ徐々にひずみが蓄積し、感触（履き心地）が変化するという問題が生じる。

【０１０４】

ひずみの残留の程度を定量的に評価するため、実施例１～３で得られたポリウレタンフォームと比較例４～６で得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体からなる発泡体について、以下のような方法で圧縮永久ひずみを測定した。その結果を表２と表４に示す。

【０１０５】

（圧縮永久ひずみの測定方法）

直径32mm、厚さ10mmの円板状に加工した発泡体の試験片を1/2 の厚さまで圧縮して(50％ひずみを与えて)50 ℃で６時間保持した後、圧縮を開放して30分間放置した。このとき

、圧縮永久ひずみは、式：
〔圧縮永久ひずみ〕＝〔初期の厚さ－最終の厚さ〕÷〔初期の厚さ÷２〕×100
に基づいて求められる。
【０１０６】
圧縮永久ひずみが大きいほど発泡体の強度が弱く、残留ひずみが多いことを意味するが、比較例４～６で得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体からなる発泡体では、その値が25％を上回り、実施例１～３で得られた発泡体の25％以下の値と比べて明らかに大きいことがわかる。特に、比較例４及び５で得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体からなる発泡体は、大きな空隙率を有しているため、圧縮永久ひずみが著しく大きく、発泡体強度が低下している。
【０１０７】
比較例７
比較例７として、エーテル系ポリウレタンからなる粘弾性体〔三進興産（株）、商品名：ソルボ〕を選び、実施例１～３と同様な方法で、貯蔵弾性率、損失正接及び密度を測定し落下試験を行った。その結果を表５に示す。なお、この粘弾性体は、発泡体ではないため、空隙率は零である。
【０１０８】
【表５】

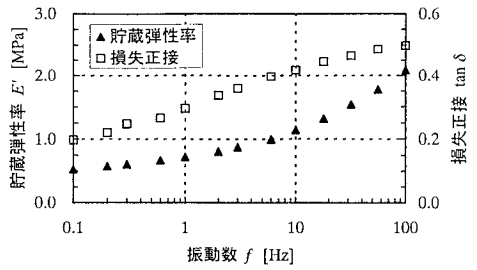
比　較　例	比較例７
貯蔵弾性率 E′（30 Hz）（MPa）	1.81
損失正接 tanδ（30 Hz）（-）	0.410
貯蔵弾性率 E′（100 Hz）（MPa）	2.41
損失正接 tanδ（100 Hz）（-）	0.487
密度（g/cm³）	1.36
落下試験（衝撃加速度ピーク値）	10.3G

【０１０９】
比較例７に示す粘弾性体は、貯蔵弾性率及び損失正接とも好ましい値を有しており、衝撃緩衝性に優れているが、空隙率が零であるため密度が1.36g/cm^3 と著しく大きい。したがって、本粘弾性体を靴底や敷物に使用した場合、靴や敷物の重量が著しく増加するという問題が発生する。特に、靴重量の増加は歩行時の疲労感を生み、本粘弾性体は靴底用に適さない。
【０１１０】
このように、靴底用部材あるいは敷物用部材を、軽量性と強度を具備するような適当な空隙率をもつ発泡体で作ることが好ましく、粘弾性体物性も併せ、そのような発泡体をポリオール成分とポリイソシアネート化合物を反応させて作成したポリウレタンフォームで形成することは有効である。
【産業上の利用可能性】
【０１１１】
本発明の衝撃緩衝性発泡体は、例えば、靴底、カーペット、人工芝等のクッション材等として好適に使用することができるものである。
【図面の簡単な説明】
【０１１２】
【図１】（ａ）は本発明の実施例１で得られたポリウレタンフォームの貯蔵弾性率と損失

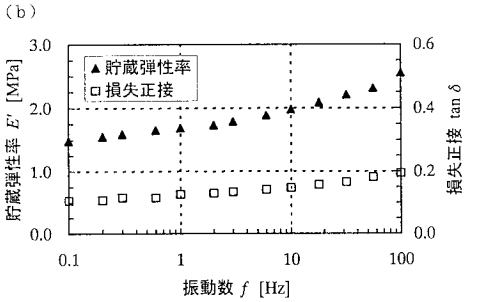
正接の振動数依存性を示すグラフ、（ｂ）は比較例２で得られたポリウレタンフォームの貯蔵弾性率と損失正接の振動数依存性を示すグラフである。

【図１】

（ａ）



（ｂ）



フロントページの続き

(72)発明者　澤井　実
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

審査官　久保田　英樹

(56)参考文献　特開平１１－２５５８６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２１１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－００３１５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２７７３１４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０３７８３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４０２１７（ＪＰ，Ａ）
特表平０６－５０７９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２８６５６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０４１１６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０１５４２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１６１９８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ａ４３Ｂ　１３／０４
Ｃ０８Ｇ　１８／００－１８／８７
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）