

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/192145 A1

- (51) 国際特許分類:  
A43B 13/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065238
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社アシックス (ASICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒6508555 兵庫県神戸市中央区港島中町 7 丁目 1 番 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 立石 純一郎 (TATEISHI, Junichiro); 〒6508555 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 昇 (FUJIMOTO, Noboru); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場 1 丁目 1 5 番 1 4 号 堺筋稲畑ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KR, 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.

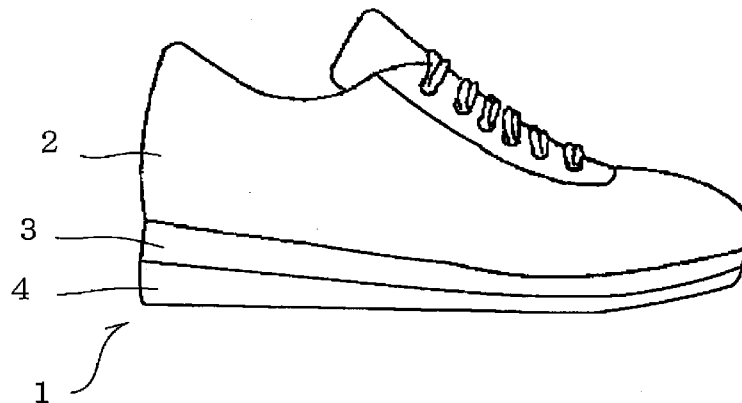
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MEMBER FOR SHOE SOLES

(54) 発明の名称: 靴底用部材



(57) Abstract: Provided is a member for shoe soles, a part or the whole of which is formed of a crosslinked foam. This member for shoe soles is characterized in that the crosslinked foam is formed from a polymer composition that shows a specific measurement result by a pulse NMR.

(57) 要約: 架橋発泡体によって一部又は全部が形成されている靴底用部材であって、前記架橋発泡体がパルス NMR による特定の測定結果を示すポリマー組成物で形成されていることを特徴とする靴底用部材を提供する。

WO 2014/192145 A1

## 明 細 書

**発明の名称：**靴底用部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、靴底用部材に関し、より詳しくは、例えば、インナーソール、ソックライナー、ミッドソール或いはアウターソール等として用いられる靴底用部材に関する。

### 背景技術

[0002] 各種競技等に使用されるスポーツシューズは、多くの部材から構成されており、例えば、靴底であれば、アウターソール、ミッドソール、インナーソール等の靴底用部材から構成されている。

かかる靴底用部材に用いられる素材には、軽量で、長時間の使用による変形を抑え、過酷な使用条件に耐えうる機械的強度、衝撃緩衝性等の特性を有することが求められている。

そのため靴底用部材は、架橋ポリマーを主成分とした発泡体で形成されている。

[0003] 従来の靴底用部材は、耐久性、コスト及び製造上の制約等の観点から、ポリウレタン、天然ゴム或いはエチレンー酢酸ビニル共重合体を架橋発泡させた発泡体で形成されており、中でもエチレンー酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体によって形成されたものが広く使用されている（下記特許文献1参照）。

[0004] しかしながら、従来の架橋発泡体は、圧縮歪みを長時間加えると元通りに形状を回復し難くなるという問題を有し、特に高発泡化させた際にこのような現象が顕著になるという問題を有する。

そのため、従来の靴底用部材は、軽量性を発揮させようとして従来よりも高発泡化させた架橋発泡体を形成材料として採用すると、使用時における圧縮変形が使用後に十分回復しなくなるおそれを有する。

なお、圧縮変形に対する復元性に優れた靴底用部材は、通常、剛性の高い

樹脂で形成された発泡体を形成材料に採用することで得ることができる。

しかし、高い剛性を有するポリマーによって形成された発泡体は、剛性の低い軟質なポリマーによって形成された発泡体に比べて必要以上に硬度が上昇してしまい易く、シューズに対して十分な快適性を発揮させ難い。

[0005] 即ち、従来の靴底用部材においては、軽量且つ軟質で使用時における快適性に優れるとともに使用後においては使用時に受けた圧縮変形に対して優れた復元性を示すものを得ることが困難であるという問題を有している。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平 1 1 - 2 0 6 4 0 6 号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記のような問題を解決することを課題としており、軽量且つ軟質でありながら使用後においては使用時に受けた圧縮変形に対する優れた復元性を示す靴底用部材を提供することを課題としている。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、鋭意検討を行い、架橋発泡体を形成するポリマー組成物を結晶相などのようにパルスNMRでの測定においてスピンスピン緩和時間が短く観察される相と、アモルファス相などのようにスピンスピン緩和時間が長く観察される相と、これらの中間的な相との3相に区分して考え、これら3相をバランス良く架橋発泡体中に形成させることで上記課題を解決し得ることを見出した。

即ち、本発明者は、前記3相をバランス良くポリマー組成物中に形成させることで架橋発泡体を高発泡化させても当該架橋発泡体に適度な硬度と圧縮変形後の優れた復元性とを発揮させ得ることを見出して本発明を完成させた。

[0009] 上記課題を解決するための靴底用部材に係る本発明は、架橋発泡体によっ

て一部又は全部が形成されている靴底用部材であって、前記架橋発泡体は、比重が0.25以下、アスカーC硬度が45以下であり、下記不等式で示す条件を満足するポリマー組成物で形成され、ASTM D395A法に基づいて測定される圧縮永久歪が40%以下であることを特徴としている。

[0010] [数1]

$$\left[ \left( F_M / T_{2M} + F_L / T_{2L} \right) / \left( F_S / T_{2S} \right) \right] > 1$$

[0011] (ここで、上記不等式はパルスNMRで25℃におけるポリマー組成物のスピンスピン緩和時間を測定することにより求められるものである。そして、上記不等式の「 $F_M$ 」は、0.02ms以上0.1ms未満のスピンスピン緩和時間を示すm相のポリマー組成物における含有割合であり、「 $T_{2M}$ 」は、該m相のスピンスピン緩和時間の合計値を表している。また、「 $F_L$ 」は、0.1ms以上のスピンスピン緩和時間を示すl相のポリマー組成物における含有割合であり、「 $T_{2L}$ 」は、該l相のスピンスピン緩和時間の合計値を表している。さらに、「 $F_S$ 」は、0.02ms未満のスピンスピン緩和時間を示すs相のポリマー組成物における含有割合を表し、「 $T_{2S}$ 」は、該s相のスピンスピン緩和時間の合計値を表している。)

## 発明の効果

[0012] 本発明の靴底用部材に用いる架橋発泡体は、スピンスピン緩和時間が相対的に長いl相、m相をスピンスピン緩和時間が相対的に短いs相に対して所定以上の割合で含んでいる。

この3相の内、s相は架橋発泡体を構成するポリマーの硬質な領域の特性を表し、l相は架橋発泡体を構成するポリマーの軟質な領域の特性を表す。

そして、m相は、s相とl相との中間的役割を表す。これらのs、m、l相のバランスによって、架橋発泡体の材料物性が決定される。

本発明は、これらの相の含有割合が単に調整されたものではなく、各層の含有割合がスピンスピン緩和時間で除されて効果の大きさを示すファクター（ $[F_M / T_{2M}]$ 、 $[F_L / T_{2L}]$ 、 $[F_S / T_{2S}]$ ）に換算され、このフ

ァクターが所定の関係となるように調整されたものである。

従って、本発明によれば、前記架橋発泡体によって形成された靴底用部材に軽量性及び軟質性を発揮させ得るとともに使用後には使用時に受けた変形に対する優れた復元性を発揮させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]靴底用部材の一態様を示した該略側面図。

[図2]実施例3と比較例1との架橋発泡体についてパルスNMR測定を行った結果を示す比較グラフ。

[図3]実施例、比較例の架橋発泡体のアスカーC硬度と、圧縮永久歪との関係を示すグラフ。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の靴底用部材について以下にその実施の形態を例示しつつ説明する。

図1は、本実施形態の靴底用部材を用いて形成される靴を示したものである。

該靴1は、アッパー材2と靴底用部材3、4とを有している。

該靴1は、前記靴底用部材として、ミッドソール3、及び、アウターソール4を有している。

本実施形態の靴底用部材は、比重が0.25以下、アスカーC硬度が45以下、且つ、圧縮永久歪が40%以下の架橋発泡体によって形成されている。

なお、前記架橋発泡体は、インナーソール、ミッドソール、アウターソールなどの形成に使用される際には、これらに適度なクッション性を発揮させる上においてJISK 7244-4「プラスチック動的機械特性の試験方法一第4部：引張振動一非共振法」に準拠して測定される20℃における引張損失係数の値が0.2以下であることが好ましい。

[0015] 前記架橋発泡体の比重が0.25以下であるのは、本実施形態の靴底用部材に対して優れた軽量性を発揮させるためである。

ただし、過度に低比重な架橋発泡体は、圧縮永久歪を40%以下とすることが困難になるおそれがあるとともに製造自体が困難になるおそれを有する。

従って、架橋発泡体は、圧縮永久歪が40%以下となるように製造することが容易になる点において、比重が0.05以上であることが好ましい。

なお、架橋発泡体の比重とは、JIS K7112のA法「水中置換法」によって、23℃の温度条件下において測定される値を意味する。

[0016] また、前記架橋発泡体のアスカーC硬度が45以下であるのは、本実施形態の靴底用部材を軟質性に優れたものとするためである。

ただし、靴底用部材は、過度に低硬度な架橋発泡体で形成されると、当該靴底用部材を備えたシューズの履き心地を低下させるおそれを有する。

従って、前記架橋発泡体のアスカーC硬度は、10以上であることが好ましい。

なお、架橋発泡体のアスカーC硬度とは、JIS K7312のタイプCによるスプリング硬さ試験を23℃において実施した際の瞬時値を意味する。

[0017] 本実施形態において、前記架橋発泡体の圧縮永久歪が40%以下になっているのは、シューズの使用時に圧縮変形を受けた靴底用部材をシューズの使用後に使用前の状態に復元させ易くするためである。

この圧縮永久歪とは、ASTM D395A法（定荷重法）に基づいて測定される値である。

具体的には、圧縮永久歪は、測定試料に対して23℃の温度条件下0.59MPaの圧力を22時間加え、前記測定試料を圧力から開放した30分後に該測定試料の厚みを測定して求められる値を意味する。

[0018] 本実施形態の架橋発泡体に、上記のような特性を発揮させる上においては、前記架橋発泡体を形成するポリマー組成物が特定の分子運動性となっていることが重要である。

即ち、架橋発泡体に上記のような特性を発揮させるためには、結晶構造又

は準結晶構造などによって分子運動が強く規制されている結晶性領域、及び、分子鎖が比較的自由に分子運動ができるアモルファス領域を架橋発泡体の気泡膜中に適度な割合で形成させるとともに該アモルファス領域において適度な割合で架橋又は擬似架橋を形成させることが重要である。

[0019] より具体的には、架橋発泡体に上記のような特性を発揮させるためには、該架橋発泡体を構成しているポリマー組成物を、パルスNMRで測定した際に下記不等式で示す条件を満足する状態にする必要がある。

なお、スピンスピン緩和時間は、例えば、ブルカーオプティクス社製のパルスNMR、型名「mini spec mq 20」を用い、25℃の温度におけるSolid Echo法による測定を実施することなどで求めることができる。

[0020] [数2]

$$\left[ \left( \mathbf{F}_M / \mathbf{T}_{2M} + \mathbf{F}_L / \mathbf{T}_{2L} \right) / \left( \mathbf{F}_S / \mathbf{T}_{2S} \right) \right] > 1$$

[0021] ここで上記不等式は、25℃におけるパルスNMR測定により、スピンスピン緩和時間が0.02ms未満のs相、スピンスピン緩和時間が0.02ms以上0.1ms未満のm相、及び、スピンスピン緩和時間が0.1ms以上のl相に前記ポリマー組成物を区分して求められるものである。

[0022] パルスNMRにおいては、パルス磁場を加えた後の経過時間をt (ms) とし、t = 0における磁化をM<sub>0</sub>、時間tにおける磁化をM(t)とすると、スピンスピン緩和時間(T<sub>2</sub>)は、下記式に基づいて求められる。

なお、下記式中の「W」はワイブル係数を表す。

[0023] [数3]

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}_0 \exp \left( - \frac{t}{\mathbf{T}_2} \right)^W$$

[0024] そして、測定対象をn個の成分に分解した際に、i番目(i < n)の成分

に関し、 $t = 0$ におけるこの  $i$  成分の磁化を  $M_{0i}$  とし、 $i$  成分のワイブル係数を  $W_i$  とすると  $i$  成分のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2i}$ )、及び、 $i$  成分の割合  $F_i$  は、下記式に基づいて求められる。

[0025] [数4]

$$M(t) = \sum_i^n M_{0i} \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right)^{W_i}$$

[0026] [数5]

$$F_i = \frac{M_{0i}}{\sum_i^n M_{0i}}$$

[0027] そして、 $[F_s/T_{2s}]$  の項については、具体的には、パルスNMRでの測定結果におけるスピンースピン緩和時間が  $0 \text{ ms}$  よりも大きく  $0.02 \text{ ms}$  未満となる  $s$  相の全体に占める割合 ( $F_s$ ) と該  $s$  相の緩和時間の総合計値 ( $T_{2s} [\text{ms}]$ ) とを求め、前記  $s$  相の割合 ( $F_s$ ) をスピンースピン緩和時間の合計値 ( $T_{2s}$ ) で除して求められる。

[0028] また、同様に  $[F_m/T_{2m}]$  の項は、スピンースピン緩和時間が  $0.02 \text{ ms}$  以上  $0.1 \text{ ms}$  未満となる  $m$  相の全体に占める割合 ( $F_m$ ) と該  $m$  相の緩和時間の総合計値 ( $T_{2m}$ ) とを求め、前記  $m$  相の割合 ( $F_m$ ) をスピンースピン緩和時間の合計値 ( $T_{2m}$ ) で除して求められる。

[0029] さらに、 $[F_l/T_{2l}]$  の項は、スピンースピン緩和時間が  $0.1 \text{ ms}$  以上となる  $l$  相の全体に占める割合 ( $F_l$ ) と該  $l$  相の緩和時間の総合計値 ( $T_{2l}$ ) とを求め、前記  $l$  相の割合 ( $F_l$ ) をスピンースピン緩和時間の合計値 ( $T_{2l}$ ) で除して求められる。

[0030] これらの各項は、単に  $s$  相、 $m$  相、及び、 $l$  相の割合だけでなく、それぞれの相のスピンースピン緩和時間を分母とした指標となっている。

この点について、s相を例にして詳細に説明すると、同じs相を構成している成分でも、スピンスピン緩和時間が短い成分の方がスピンスピン緩和時間が長い成分に比べて架橋発泡体に対して硬度や衝撃緩衝性を発揮させる機能が高い。

このことから架橋発泡体の形成に用いるポリマー組成物を単にs相、m相、及び、l相の含有割合だけを指標として設計するよりも、緩和時間を分母とし、前記含有割合を分子とした指標を用いて前記ポリマー組成物を設計することで各相が架橋発泡体の硬度や衝撃緩衝性に与える影響を正確に把握することができる。

例えば、ポリマー組成物におけるs相の含有割合がm相やl相に比べて小さなものであって当該s相がスピンスピン緩和時間の短い成分を主体にしている第一の場合と、スピンスピン緩和時間が第一の場合よりも長い成分を主体としたs相が第一の場合よりもm相やl相に対して多くの割合でポリマー組成物中に含有されている第二の場合とを考えると、前記指標は、第一の場合の方が第二の場合に比べて分子の値が小さくなるものの分母の値も小さくなるため、両者の間で大きな違いを生じない。

そして、架橋発泡体に対する硬度や衝撃緩衝性を与える効果の大きさについても、本発明者が見出した事実によれば、第一の場合と第二の場合とで大きな差が生じるものではない。

このように架橋発泡体の特性は、各相の含有割合をスピンスピン緩和時間で割った値を指標とすることで正確に表現することができる。

[0031] なお、このs相の指標は、架橋発泡体の特性を決定付ける重要な要素であるために、前記の $[F_s / T_{2s}]$ の項については、下記条件を満足する値となっていることが好ましい。

$$1 \leq [F_s / T_{2s}] \leq 20$$

[0032] また、 $[F_L / T_{2L}]$ 、 $[F_M / T_{2M}]$ の項については、変形に対する復元

性及び柔軟性を架橋発泡体に付与するために、下記条件を満足する値となっていることが好ましい。

$$0.1 \leq [F_L / T_{2L}] \leq 10$$

$$1 \leq [F_M / T_{2M}] \leq 30$$

[0033] なお、一般的なポリマーであればスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ ) や各相の含有割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) が、架橋前後において大きく変動することが無い。

そのため、非架橋な状態でパルスNMR測定を実施して前記の不等式に示した関係を満足するポリマーを調整し、該ポリマーを架橋発泡体を形成させるためのポリマー組成物のベースポリマーとして採用すれば、前記の不等式に示した関係を満足する架橋発泡体を高い確率で得ることができる。

[0034] また、一般的なポリマーであれば発泡しているか否かによってスピンスピン緩和時間や各相の含有割合を大きく異ならせることが無い。

そのため前記の不等式に示した関係を満足する架橋発泡体が得られるか否かをより確実に予測することが必要な場合であれば、前記ベースポリマーによる非発泡な架橋体試料を作製し、該試料に対してパルスNMR測定を実施して前記予測を行えば良い。

[0035] なお、s相、m相、及び、l相の含有割合は、例えば、結晶性ポリマーであれば、主として結晶相がパルスNMR測定においてs相となって観測され、主としてアモルファス相がm相やl相となって観測される。

また、ハードセグメントとソフトセグメントとを有するブロック共重合体であれば、主としてハードセグメント部分がパルスNMR測定においてs相となって観測され、主としてソフトセグメント部分がm相やl相となって観測される。

[0036] 従って、例えば、密度の異なる（結晶化度の異なる）何種類かのポリエチ

レンについてパルスNMR測定を実施してスピンスピン緩和時間と各相の含有割合とについてデータを採取しておけば、当該緩和時間や含有割合が結晶化度によってどのような傾向を示すかを把握することができる。

即ち、架橋発泡体のベースポリマーをポリエチレンとするような場合には、必ずしも、用いるポリエチレンのパルスNMR測定を予め実施しなくても、他のポリエチレンについて実施したパルスNMR測定の結果から架橋発泡体のスピンスピン緩和時間や各相の含有割合を予測することができる。

[0037] また、ブロック共重合体に関しても、同様にハードセグメントとソフトセグメントとの割合が異なる何種類かのものに対してパルスNMR測定を実施することでハードセグメントとソフトセグメントとの割合によってスピンスピン緩和時間と割合とがどのように変化するかを把握することができる。

[0038] さらに、前記ポリマー組成物に複数のポリマーを含有させる場合においては、個々のポリマーについてスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ ) と各層の含有割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) とを測定し、ポリマー組成物における配合割合に応じたこれらの加重平均値を算出することにより架橋発泡体のスピンスピン緩和時間と割合とを予測することができる。

[0039] 即ち、 $[F_S/T_{2S}]$  の項は、結晶化度の高い結晶性ポリマーや、ハードセグメントの含有率の高いブロック共重合体をより多くポリマー組成物に含有させることで高い値を示すようになる。

また、逆に  $[F_L/T_{2L}]$  や  $[F_M/T_{2M}]$  の項は、結晶化度の低い結晶性ポリマーや、ソフトセグメントの含有率の高いブロック共重合体をより多くポリマー組成物に含有させることで高い値を示すようになる。

[0040] 該ポリマー組成物の主成分たるベースポリマーは、本実施形態においては、特に限定が加えられるものではなく、従来の靴底用部材の形成に利用されているポリマーと同様のものとすることができる。

[0041] 前記ベースポリマーとしては、オレフィン系のものであれば、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体

、プロピレンー１－ブテン共重合体、エチレンー１－ヘキセン共重合体、エチレンー４－メチルーペンテン共重合体、エチレンー１－ブテン共重合体、１－ブテンー１－ヘキセン共重合体、１－ブテンー４－メチルーペンテン、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーブチルアクリレート共重合体、プロピレンーメタクリル酸共重合体、プロピレンーメタクリル酸メチル共重合体、プロピレンーメタクリル酸エチル共重合体、プロピレンーメタクリル酸ブチル共重合体、プロピレンーメチルアクリレート共重合体、プロピレンーエチルアクリレート共重合体、プロピレンーブチルアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、プロピレンー酢酸ビニル共重合体等から選択される１種又は２種以上を採用することができる。

[0042] また、オレフィン系以外のものであれば、前記ベースポリマーとしては、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン等のポリウレタン系ポリマー；スチレンーエチレンーブチレン共重合体（ＳＥＢ）、スチレンーブタジエンスチレン共重合体（ＳＢＳ）、ＳＢＳの水素添加物（スチレンーエチレンーブチレンーエチレン共重合体（ＳＥＢＳ））、スチレンーイソプレンーエチレン共重合体（ＳＩＳ）、ＳＩＳの水素添加物（スチレンーエチレンープロピレンーエチレン共重合体（ＳＥＰＳ））、スチレンーイソブチレンーエチレン共重合体（ＳＩＢＳ）、スチレンーブタジエンスチレンーブタジエンスチレン（ＳＢＳＢＳ）、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン樹脂（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）等のスチレン系ポリマー等から選択される１種又は２種以上を採用することができる。

[0043] さらに、本実施形態において前記ベースポリマーとして採用可能なポリマーを挙げると、例えば、フッ素樹脂やフッ素ゴムなどのフッ素系ポリマー；

ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 6、ポリアミド610などのポリアミド系樹脂やポリアミド系エラストマーといったポリアミド系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂；シリコン系エラストマー；ブタジエンゴム（BR）；イソプレンゴム（IR）；クロロプレン（CR）；天然ゴム（NR）；スチレンブタジエンゴム（SBR）；アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）；ブチルゴム（IIR）などが挙げられる。

[0044] このようなポリマーを架橋発泡させて架橋発泡体を形成させるためには、一般的な架橋発泡体の形成に利用されている架橋剤、及び、発泡剤を本実施形態においても用いることができる。

該架橋剤としては、例えば、有機過酸化物、マレイミド系架橋剤、硫黄、フェノール系架橋剤、オキシム類、ポリアミン等を採用することが可能であるが、なかでも有機過酸化物が好ましい。

[0045] 該有機過酸化物としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシノー3、1, 3-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド等から選択される1種又は2種以上を採用することができる。

[0046] 前記有機過酸化物は、本実施形態のポリマー組成物中に含有されるポリマーの合計100質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下となる割合で架橋発泡体の形成に使用されることが好ましい。

[0047] また、前記架橋発泡体は、前記架橋剤とともに架橋助剤を併用して架橋密度を調整させることができる。

この架橋助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアネート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリルエステル、トリシクロデカンジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート等から選択される1種又は2種以上を採用することができる。

[0048] また、前記架橋発泡体は、クレー、タルク、シリカ、カーボンブラックといった表面エネルギーの高い無機物粒子をポリマー組成物にブレンドし、当該無機物粒子によってポリマー組成物中に擬似架橋点を形成させるようにしてもよい。

[0049] 前記発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド (ADCA)、1, 1'-アゾビス (1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル-2, 2'-アゾビスブチレート、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 等のアゾ化合物；N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン (DPT) 等のニトロソ化合物；4, 4'-オキシビス (ベンゼンスルホンヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホンヒドラジド等のヒドラジン誘導体；p-トルエンスルホンセミカルバジド等のセミカルバジド化合物；トリヒドラジノトリアジンなどの有機系熱分解型発泡剤から選択される1種又は2種以上を採用することができる。

[0050] また、前記発泡剤としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の重炭酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩；亜硝酸アン

モニウム等の亜硝酸塩、水素化合物などの無機系熱分解型発泡剤から選択される１種又は２種以上を採用することができる。

[0051] さらに、メタノール、エタノール、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の各種脂肪族炭化水素類などの有機系発泡剤、空気、二酸化炭素、窒素、アルゴン、水などの無機系発泡剤も前記架橋発泡体を形成させる際の発泡剤として用いることができる。

[0052] 前記架橋発泡体に含有させるその他の添加剤としては、分散剤、加工助剤、耐侯剤、難燃剤、顔料、離型剤、帯電防止剤、抗菌剤、消臭剤等が挙げられる。

[0053] このような架橋発泡体を形成させる方法としては、特に限定されることがなく、従来公知の方法を採用することができる。

なお、本実施形態においては、本発明の靴底用部材を上記のように例示しているが、本発明の靴底用部材は、上記例示に限定されるものではない。

本発明の靴底用部材は、上記のような架橋発泡体のみによって形成させてもよく、或いは、軽量性、軟質性、圧縮変形に対する優れた復元性等の効果が著しく損なわれない範囲において布帛や樹脂シート等の他の素材を併用して形成させてもよい。

また、上記において具体的に記載がなされていない事項であっても、本発明の効果が著しく損なわれない範囲においては、従来公知の技術事項を本発明の靴底用部材に採用することができる。

## 実施例

[0054] 次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] (予備検討１)

ハードセグメントとソフトセグメントとを有するスチレン系エラストマー（以下「TPS１」ともいう）、３種類のオレフィン系エラストマー（以下「TPO１」、「TPO２」、「TPO３」ともいう）、及び、エチレン酢酸ビニル共重合体（以下「EVA１」ともいう）を用意し、非架橋な状態

でパルスNMRを用いて25℃におけるスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ ) と各相 (s相、m相、l相) の含有割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) とを測定した。

また、これらのポリマーを使って作製した架橋発泡体についてもパルスNMRでスピンスピン緩和時間と各相の含有割合とを測定した。

結果を、下記表1に示す。

[0056] [表1]

| No. | ポリマー種 | 測定状態  | $T_{2L}$ [ms] | $T_{2M}$ [ms] | $T_{2S}$ [ms] | $F_L$ | $F_M$ | $F_S$ |
|-----|-------|-------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|
| 1-1 | TPS1  | 非架橋   | 0.190         | 0.056         | 0.016         | 0.37  | 0.54  | 0.09  |
| 1-2 | TPS1  | 架橋発泡体 | 0.245         | 0.072         | 0.014         | 0.44  | 0.48  | 0.09  |
| 2-1 | TP01  | 非架橋   | 0.225         | 0.055         | 0.012         | 0.29  | 0.52  | 0.20  |
| 2-2 | TP01  | 架橋発泡体 | 0.220         | 0.053         | 0.012         | 0.29  | 0.53  | 0.18  |
| 3-1 | TP02  | 非架橋   | 0.260         | 0.066         | 0.011         | 0.42  | 0.40  | 0.18  |
| 3-2 | TP02  | 架橋発泡体 | 0.261         | 0.065         | 0.011         | 0.44  | 0.40  | 0.16  |
| 4-1 | TP03  | 非架橋   | 0.295         | 0.070         | 0.011         | 0.66  | 0.23  | 0.11  |
| 4-2 | TP03  | 架橋発泡体 | 0.313         | 0.076         | 0.010         | 0.68  | 0.20  | 0.11  |
| 5-1 | EVA1  | 非架橋   | 0.258         | 0.049         | 0.012         | 0.25  | 0.52  | 0.24  |
| 5-2 | EVA1  | 架橋発泡体 | 0.273         | 0.052         | 0.011         | 0.27  | 0.51  | 0.22  |

[0057] (予備検討2)

前記予備検討1のスチレン系エラストマー (TPS1) と1番目のオレフィン系エラストマー (TP01) とを質量比 (TPS1/TP01) で、それぞれ「80/20」、「70/30」、「60/40」となる割合でブレンドした混合樹脂で架橋発泡体を作製した。

そして、この架橋発泡体をパルスNMRで測定し、25℃におけるスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ ) 及び各相 (s相、m相、l相) の割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) を求めた。

また、この混合樹脂による架橋発泡体をパルスNMRで測定した結果を予測すべく、表1の架橋発泡体のデータ (No. 1-2、No. 2-2) に基づいた加重平均値を計算により求めた。

即ち、「80/20」の架橋発泡体の「 $T_{2L}$ 」の値は、表1における「TPS1」の「 $T_{2L}$ 」の値が「0.245」で、「TP01」の「 $T_{2L}$ 」の値

が「0.220」であることから、「 $(0.245 \times 80 + 0.220 \times 20) / 100$ 」の式を計算して「0.240」となるものと予測した。

また、その他のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ ) や各相の割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) の予測値についても同様に加重平均値を計算により求めた。

この加重平均による予測値と架橋発泡体を実測した値とを下記表2に示す。

[0058] [表2]

| TPS1/TP01 | 測定状態  | $T_{2L}$ [ms] | $T_{2M}$ [ms] | $T_{2S}$ [ms] | $F_L$ | $F_M$ | $F_S$ |
|-----------|-------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|
| 80/20     | 架橋発泡体 | 0.238         | 0.065         | 0.014         | 0.455 | 0.445 | 0.100 |
|           | 予測値   | 0.240         | 0.068         | 0.014         | 0.408 | 0.487 | 0.105 |
| 70/30     | 架橋発泡体 | 0.230         | 0.061         | 0.012         | 0.385 | 0.507 | 0.108 |
|           | 予測値   | 0.237         | 0.066         | 0.014         | 0.393 | 0.492 | 0.115 |
| 60/40     | 架橋発泡体 | 0.232         | 0.061         | 0.013         | 0.406 | 0.475 | 0.119 |
|           | 予測値   | 0.235         | 0.064         | 0.014         | 0.379 | 0.497 | 0.124 |

[0059] また、非架橋な状態でスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ )、及び、各相の割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) が下記表3に記載の値となるスチレン系エラストマー（以下「TPS2」ともいう）と、先のオレフィン系エラストマー（TP01）とを質量比（TPS2／TP01）で「80／20」となる割合でブレンドした混合樹脂で架橋発泡体を作製した。

この架橋発泡体をパルスNMRで測定し、25℃におけるスピンスピン緩和時間 ( $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ ) 及び各相の割合 ( $F_S$ 、 $F_M$ 、 $F_L$ ) を求めた。

また、この架橋発泡体をパルスNMRで測定した結果を予測すべく、表1におけるオレフィン系エラストマー（TP01）の非架橋な状態でのデータ（No. 2-1）と、下記表3に示したスチレン系エラストマー（TPS2）の非架橋な状態でのデータ（No. 6-1）に基づいた加重平均値を計算により求めた。

この予測値を架橋発泡体の実測値とともに表3に併せて示す。

[0060]

[表3]

| No.             | ポリマー種 | 測定状態 | T <sub>2L</sub> [ms] | T <sub>2M</sub> [ms] | T <sub>2S</sub> [ms] | F <sub>L</sub> | F <sub>M</sub> | F <sub>S</sub> |
|-----------------|-------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| 6-1             | TPS2  | 非架橋  | 0.177                | 0.06                 | 0.017                | 0.42           | 0.52           | 0.06           |
| TPS2/TP01=80/20 | 架橋発泡体 |      | 0.196                | 0.060                | 0.013                | 0.382          | 0.527          | 0.091          |
|                 | 予測値   |      | 0.187                | 0.059                | 0.016                | 0.394          | 0.520          | 0.088          |

[0061] 上記の表に示された結果からも、架橋前のポリマーなどに対してパルス NMR でスピンスピン緩和時間や各相の割合を測定することで、当該ポリマーを用いて架橋発泡体を作成した際に、この架橋発泡体のスピンスピン緩和時間や各相の含有割合がどのような値となるかを予測することが容易になることがわかる。

即ち、上記表に示された結果から、架橋発泡体が下記不等式を満たすか否かを事前に予測することが容易であることがわかる。

[数6]

$$[(F_M / T_{2M} + F_L / T_{2L}) / (F_S / T_{2S})] > 1$$

[0062] (実施例、比較例)

前記の予備検討に用いたスチレン系エラストマー (TPS 1, TPS 2)、オレフィン系エラストマー (TPO 1)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA 1) に加え、別のスチレン系エラストマー (TPS 3、TPS 4) とオレフィン系エラストマー (TPO 4) とを用意した。

そして、下記表 5、6 に示すような配合で架橋発泡体を作製した。

なお、このスチレン系エラストマー (TPS 3、TPS 4) とオレフィン系エラストマー (TPO 4) を非架橋な状態においてパルス NMR で測定し、25℃におけるスピンスピン緩和時間と各相の含有割合とを測定した結果は下記表 4 に示す通りであった。

[0063] [表4]

|      | T <sub>2L</sub> [ms] | T <sub>2M</sub> [ms] | T <sub>2S</sub> [ms] | F <sub>L</sub> | F <sub>M</sub> | F <sub>S</sub> |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| TPS3 | 0.437                | 0.240                | 0.013                | 0.70           | 0.22           | 0.08           |
| TPS4 | 0.474                | -                    | 0.010                | 0.96           | 0.00           | 0.04           |
| TP04 | 0.570                | 0.176                | 0.011                | 0.72           | 0.23           | 0.05           |

[0064] この架橋発泡体のアスカーC硬度、及び、圧縮永久歪を測定した結果、及び、パルスNMRによる測定を行った結果を表5、6に併せて示す。

また、図2に実施例3、及び、比較例1のパルスNMR測定グラフを示す。

なお、図2において、「Data. 1」で示されているのは実施例3の測定結果であり、「Data. 2」で示されているのは比較例1の測定結果である。

また、得られた架橋発泡体について、JIS K 7244-4「プラスチック動的機械特性の試験方法—第4部：引張振動—非共振法」に準拠して20℃における引張損失係数（ $\tan \delta$ ）の値を測定した。

[0065] [表5]

|                                            | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 |
|--------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| TPS1                                       | 100      | 80       | 80       | 80       | 70       | 70       | 60       | 60       | —        | —         |
| TPS2                                       | —        | —        | —        | —        | —        | —        | —        | —        | 80       | 80        |
| TP01                                       | —        | 20       | 20       | 20       | 30       | 30       | 40       | 40       | 20       | 20        |
| アスカーC硬度(JIS K7312)                         | 15       | 30       | 25       | 22       | 37       | 28       | 40       | 30       | 43       | 36        |
| 比重(JIS K7112)                              | 0.173    | 0.245    | 0.186    | 0.138    | 0.203    | 0.167    | 0.200    | 0.150    | 0.247    | 0.184     |
| 圧縮永久歪(ASTM D395A) [%]                      | 22       | 9        | 14       | 34       | 18       | 27       | 15       | 38       | 10       | 20        |
| $\tan \delta$ (20℃)                        | 0.164    | 0.146    | 0.146    | 0.146    | 0.139    | 0.139    | 0.151    | 0.151    | 0.131    | 0.131     |
| $T_{2L}$ [ms]                              | 0.245    | 0.238    | 0.238    | 0.238    | 0.230    | 0.230    | 0.232    | 0.232    | 0.196    | 0.196     |
| $T_{2M}$ [ms]                              | 0.072    | 0.065    | 0.065    | 0.065    | 0.061    | 0.061    | 0.061    | 0.061    | 0.060    | 0.060     |
| $T_{2S}$ [ms]                              | 0.014    | 0.014    | 0.014    | 0.014    | 0.012    | 0.012    | 0.013    | 0.013    | 0.013    | 0.013     |
| $F_L$                                      | 0.44     | 0.45     | 0.45     | 0.45     | 0.38     | 0.38     | 0.41     | 0.41     | 0.38     | 0.38      |
| $F_M$                                      | 0.48     | 0.44     | 0.44     | 0.44     | 0.51     | 0.51     | 0.47     | 0.47     | 0.53     | 0.53      |
| $F_S$                                      | 0.09     | 0.10     | 0.10     | 0.10     | 0.11     | 0.11     | 0.12     | 0.12     | 0.09     | 0.09      |
| $(F_M/T_{2M} + F_L/T_{2L}) / (F_S/T_{2S})$ | 1.40     | 1.22     | 1.22     | 1.22     | 1.11     | 1.11     | 1.03     | 1.03     | 1.60     | 1.60      |

[0066]

[表6]

|                                            | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 |
|--------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| TPS3                                       | 80       | —        | 20       | —        | —        |
| TPS4                                       | —        | 80       | —        | —        | —        |
| TP01                                       | 20       | 20       | —        | —        | 100      |
| TP04                                       | —        | —        | 80       | —        | —        |
| EVA1                                       | —        | —        | —        | 100      | —        |
| アスカ-C硬度 (JIS K7312)                        | 29       | 30       | 27       | 45       | 44       |
| 比重 (JIS K7112)                             | 0.165    | 0.170    | 0.158    | 0.160    | 0.150    |
| 圧縮永久歪 (ASTMD395A) [%]                      | 62       | 40       | 51       | 56       | 59       |
| Tan $\delta$ (20°C)                        | 0.052    | 0.133    | 0.069    | 0.124    | 0.068    |
| $T_{2L}$ [ms]                              | 0.389    | 0.432    | 0.455    | 0.273    | 0.220    |
| $T_{2M}$ [ms]                              | 0.071    | 0.084    | 0.093    | 0.052    | 0.053    |
| $T_{2S}$ [ms]                              | 0.011    | 0.012    | 0.011    | 0.011    | 0.012    |
| $F_L$                                      | 0.72     | 0.79     | 0.65     | 0.27     | 0.29     |
| $F_M$                                      | 0.17     | 0.12     | 0.27     | 0.51     | 0.53     |
| $F_S$                                      | 0.11     | 0.09     | 0.08     | 0.22     | 0.18     |
| $(F_M/T_{2M} + F_L/T_{2L}) / (F_S/T_{2S})$ | 0.44     | 0.45     | 0.65     | 0.55     | 0.77     |

[0067] 上記表 5、6 において示されているデータの内、アスカ-C 硬度と圧縮永久歪との関係をグラフ化し、且つ、実施例、比較例とに区分したものを図 3 に示す。

なお、図 3 において丸印で示されたデータが実施例 1 ～ 10 の架橋発泡体のデータであり、四角で示されたデータが比較例 1 ～ 5 の架橋発泡体のデータである。

そして、この図 3 においては、同じアスカ-C 硬度を示す架橋発泡体であっても、実施例の架橋発泡体の方が圧縮永久歪が小さいことが示されている。

これらの結果からも、本発明によれば、軽量且つ軟質でありながら使用後においては使用時に受けた圧縮変形に対する優れた復元性を示す靴底用部材を提供し得ることがわかる。

[0068] (参考実験)

以下に示す 2 種類の市販のエチレン-酢酸ビニル共重合体について、非架橋な状態でパルス NMR を使って 25°C における緩和時間と各相 (s 相、m 相、l 相) の割合と測定し、 $[(F_M/T_{2M} + F_L/T_{2L}) / (F_S/T_{2S})]$

」の値を計算した。

EVA2：東ソー社製、エチレン-酢酸ビニル共重合体（VA10%）、  
商品名「ウルトラセン540」

EVA3：東ソー社製、エチレン-酢酸ビニル共重合体（VA20%）、  
商品名「ウルトラセン631」

その結果を下記表7に示す。

[0069] [表7]

|      | $T_{2L}$ [ms] | $T_{2M}$ [ms] | $T_{2S}$ [ms] | $F_L$ | $F_M$ | $F_S$ | $(F_M/T_{2M} + F_L/T_{2L}) / (F_S/T_{2S})$ |
|------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|--------------------------------------------|
| EVA2 | 0.197         | 0.038         | 0.010         | 0.15  | 0.49  | 0.36  | 0.37                                       |
| EVA3 | 0.202         | 0.040         | 0.011         | 0.18  | 0.54  | 0.28  | 0.55                                       |

[0070] 上記の結果は、架橋発泡体をパルスNMRで測定したものではなく非架橋な状態で測定を行ったものであるが、これまでの実験結果から、通常、これらを架橋発泡させても下記の不等式を満足するものにはならないことがわかる。

[数7]

$$[(F_M / T_{2M} + F_L / T_{2L}) / (F_S / T_{2S})] > 1$$

即ち、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる架橋発泡体が主として用いられている従来の靴底用部材は、本発明の靴底用部材とは違って、軽量且つ軟質でありながら使用後において使用時に受けた圧縮変形に対する優れた復元性を示すものではないことが上記結果から理解することができる。

## 符号の説明

[0071] 1：靴、3：ミッドソール、4：アウターソール

## 請求の範囲

[請求項1] 架橋発泡体によって一部又は全部が形成されている鞋底用部材であって、

前記架橋発泡体は、比重が0.25以下、アスカーC硬度が45以下であり、下記不等式で示す条件を満足するポリマー組成物で形成され、ASTM D395A法に基づいて測定される圧縮永久歪が40%以下であることを特徴とする鞋底用部材。

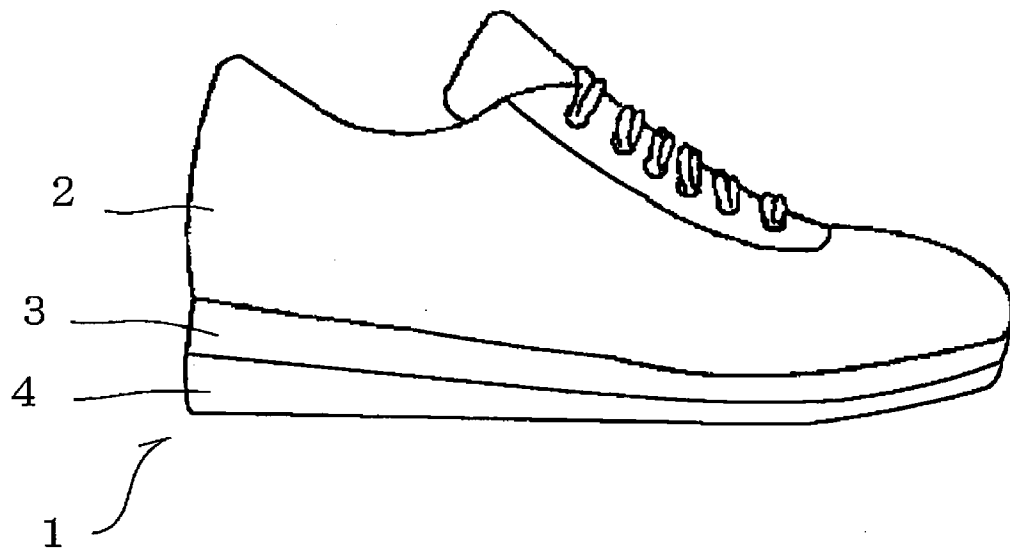
[数1]

$$[(F_M / T_{2M} + F_L / T_{2L}) / (F_S / T_{2S})] > 1$$

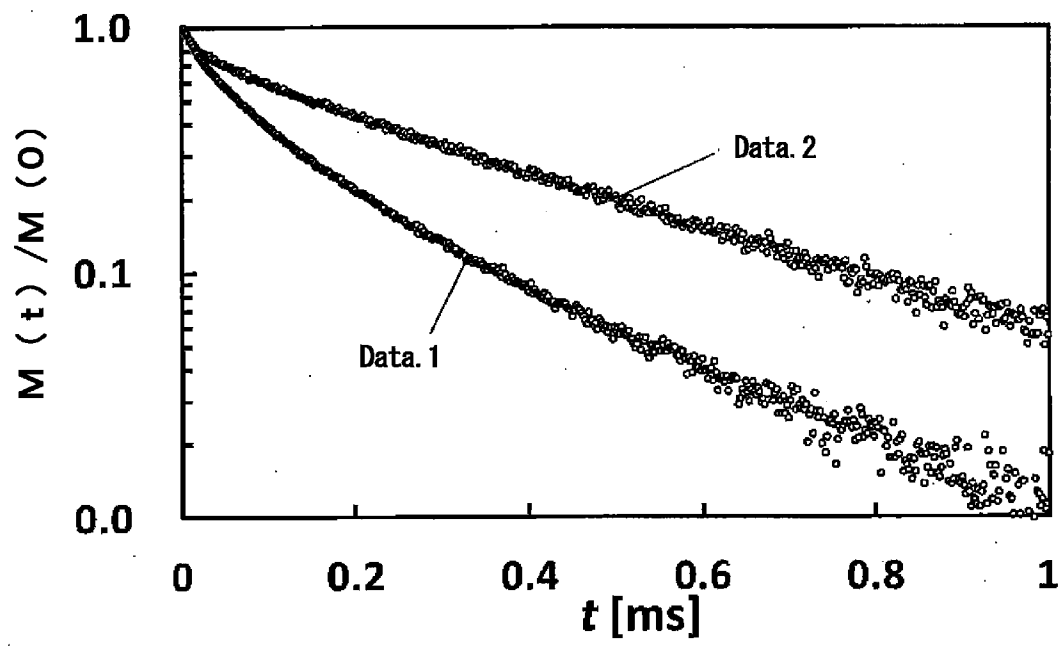
(ここで、上記不等式はパルスNMRで25℃におけるポリマー組成物のスピンスピン緩和時間を測定することにより求められるものである。そして、上記不等式の「 $F_M$ 」は、0.02ms以上0.1ms未満のスピンスピン緩和時間を示すm相のポリマー組成物における含有割合であり、「 $T_{2M}$ 」は、該m相のスピンスピン緩和時間の合計値を表している。また、「 $F_L$ 」は、0.1ms以上のスピンスピン緩和時間を示すl相のポリマー組成物における含有割合であり、「 $T_{2L}$ 」は、該l相のスピンスピン緩和時間の合計値を表している。さらに、「 $F_S$ 」は、0.02ms未満のスピンスピン緩和時間を示すs相のポリマー組成物における含有割合を表し、「 $T_{2S}$ 」は、該s相のスピンスピン緩和時間の合計値を表している。)

[請求項2] JIS K 7244-4「プラスチック—動的機械特性の試験方法—第4部：引張振動—非共振法」に準拠して測定される前記架橋発泡体の20℃における引張損失係数の値が0.2以下である請求項1記載の鞋底用部材。

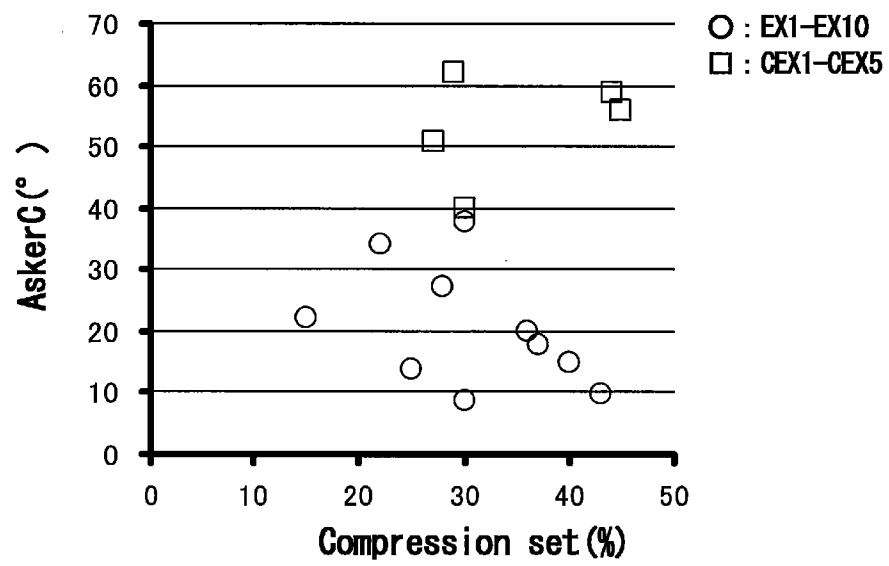
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065238

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A43B13/04(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)

A43B13/04

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 5-125263 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),<br>21 May 1993 (21.05.1993),<br>& US 5550190 A & EP 506465 A2<br>& DE 69227140 C & AU 1308492 A<br>& KR 10-0137753 B | 1-2                   |
| A         | JP 2004-43606 A (Mitsui Chemicals, Inc.),<br>12 February 2004 (12.02.2004),<br>(Family: none)                                                                          | 1-2                   |

☐ 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  
19 August, 2013 (19.08.13)

Date of mailing of the international search report  
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A43B13/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A43B13/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                   | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 5-125263 A（日本合成ゴム株式会社）1993.05.21, & US 5550190 A & EP 506465 A2 & DE 69227140 C & AU 1308492 A & KR 10-0137753 B | 1 - 2          |
| A               | JP 2004-43606 A（三井化学株式会社）2004.02.12,（ファミリーなし）                                                                       | 1 - 2          |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

永安 真

3 R

9 2 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 8 6