(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
2016 年 2 月 11 日(11.02.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/021023 A1

(51) 国際特許分類:
A43B 13/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070888

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

(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: 澤田 大輔(SAWADA Daisuke); 〒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). 岩下 直人(IWASHITA Naoto); 〒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). 宮崎 秀行(MIYAZAKI Hideyuki); 〒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). 上村 拓郎(KAMIMURA Takuro); 〒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: 特許業務法人まこと国際特許事務所(MAKOTO INTERNATIONAL PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場二丁目１番１０号 ＣＡＲＰ南船場第１ビル５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, IR, 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, SA, 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), ユーラシア (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).

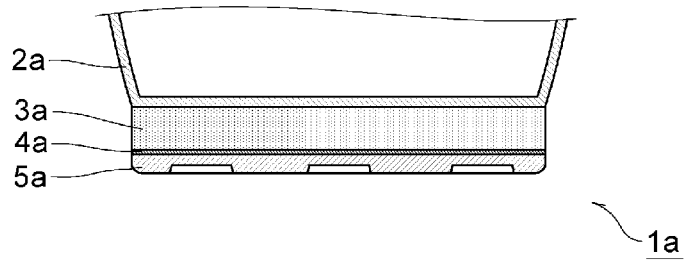
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SOLE FOR SHOES, AND SHOES

(54) 発明の名称 : シューズ用ソール、及びシューズ

[図2]



(57) **Abstract**: This sole for shoes contains a rubber component that contains a natural rubber and/or an isoprene rubber, a cross-linked ethylene polymer and 1,2-polybutadiene. It is preferable that the crosslinked ethylene polymer is contained in an amount of from 3 parts by mass to 60 parts by mass relative to 100 parts by mass of the rubber component. This sole for shoes has excellent wear resistance.

(57) 要約: シューズ用ソールは、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を含むゴム成分と、架橋されたエチレン系重合体と、１，２－ポリブタジエンと、を含む。前記架橋されたエチレン系重合体は、前記ゴム成分１００質量部に対して３質量部～６０質量部含まれることが好ましい。 このようなシューズ用ソールは、耐摩耗性に優れている。

WO 2016/021023 A1

明　細　書

発明の名称 ： シューズ用ソール、及びシューズ

技術分野

[0001] 本発明は、シューズの構成部材として好適に用いられるシューズ用ソール及びそれを用いたシューズに関する。

背景技術

[0002] シューズは、足の甲に被さるアッパーに、アウトソールやミッドソールなどのシューズ用ソールを取り付けることによって製造される。

一般に、ゴム製のシューズ用ソールは、ゴム成分、補強剤及び加硫促進剤などを含むゴム組成物を成形して得られるゴム製品からなる。前記補強剤としては、通常、シリカが用いられている（特許文献１）。

ところで、近年、環境保護や材料価格の高騰の下、廃材（使用済み樹脂）のリサイクルが行われている。前記廃材としては、シューズやスポーツ用品のような商品の廃棄物；工場内で生じる端材；その他の原因で生じる不要材などが挙げられる。シューズの分野においても、このような廃材を含むゴム組成物を用いることによってシューズ用ソールを製造することが強く望まれている。

しかしながら、このような廃材の中には、架橋された樹脂が含まれている場合がある。本発明者らの研究によれば、架橋された樹脂を含むゴム組成物から形成されたソールは、耐摩耗性に劣るという問題点がある。

さらに、耐久性及びシューズの履き心地の観点から、シューズ用ソールには、強度及び適度な硬度を有することが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開第２００５－０５８６４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の第１の目的は、架橋された樹脂を含むシューズ用ソールであって、耐摩耗性に優れるシューズ用ソールを提供することである。

本発明の第２の目的は、架橋された樹脂を含むシューズ用ソールであって、強度に優れ、適度な硬度を有するシューズ用ソールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記目的の下、架橋された樹脂を使用しつつ耐摩耗性を向上できるような材料について鋭意研究した。架橋された樹脂は、隣接するポリマー分子が架橋しているので、溶融し難い。このため、本発明者らは、架橋された樹脂をゴム成分に配合しても、その樹脂とゴム成分が十分に結合せず、耐摩耗性の向上を期待できないか又は向上しても僅かと考えていた。ところが、本発明者らは、ゴム成分に、架橋されたエチレン系重合体及び１，２－ポリブタジエンを加えることにより、耐摩耗性に優れたシューズ用ソールが得られることを見出した。かかる知見の下、本発明を完成した。

[0006] 本発明のシューズ用ソールは、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を含むゴム成分と、架橋されたエチレン系重合体と、１，２－ポリブタジエンと、を含む。かかるシューズ用ソールは、例えば、シューズのアウトソールとして使用される。

[0007] 本発明の好ましいシューズ用ソールは、前記ゴム成分１００質量部に対して、前記架橋されたエチレン系重合体を３質量部～６０質量部含む。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、前記１，２－ポリブタジエンに対する架橋されたエチレン系重合体の比率（架橋されたエチレン系重合体の含有量（質量）／１，２－ポリブタジエンの含有量（質量））が、０．９～６．５である。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、前記ゴム成分が、ゴム成分１００質量部中、前記天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を７０質量部以上含む。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、さらに、有機過酸化物の架橋剤を

含む。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、前記ゴム成分１００質量部に対して、前記有機過酸化物を零を超え１０質量部以下含む。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、前記ゴム成分が、天然ゴムのみ、イソプレンゴムのみ又は天然ゴム及びイソプレンゴムの混合物からなる。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、前記架橋されたエチレン系重合体が、廃材の粉砕物から得られたものである。

本発明の好ましいシューズ用ソールは、非発泡体である。

[0008] 本発明の別の局面によれば、シューズが提供される。

このシューズは、上記いずれかのシューズ用ソールを具備する。

発明の効果

[0009] 本発明のシューズ用ソールは、１，２－ポリブタジエン及び架橋されたエチレン系重合体を含んでいるので、耐摩耗性に優れている。また、本発明の好ましいシューズ用ソールは、強度に優れ、さらに、適度な硬度を有するので、これを用いることにより、摩耗や破断し難く、履き心地に優れたシューズを提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の１つの実施形態のシューズの側面図。

[図2]図１のＩＩ－ＩＩ線で切断した断面図。

[図3]本発明の他の実施形態のシューズの側面図。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のシューズ用ソール及びシューズについて説明する。なお、本明細書において、「～」で表される数値範囲は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

[0012] ［本発明のシューズの構成］

図１及び図２において、本発明の１つの実施形態に係るシューズ１ａは、足の甲を覆うアッパー２ａと、前記アッパー２ａの下方に設けられたミッドソール３ａと、前記ミッドソール３ａの下面に設けられたアウトソール５ａ

と、を備えている。前記ミッドソール３ａは、アッパー２ａの下端に取り付けられている。前記アウトソール５ａは、ミッドソール３ａの下面全体に亘って取り付けられている。前記ミッドソール３ａとアウトソール５ａの取り付け方法は、特に限定されず、代表的には接着剤４ａを用いた接着が挙げられる。アウトソール５ａとミッドソール３ａが互いに接着する性質を有する場合には、アウトソール５ａとミッドソール３ａを直接的に接着させることもできる。また、アッパー２ａとミッドソール３ａの取り付け方法も特に限定されず、例えば、接着剤を用いた接着が挙げられる。前記シューズ１ａは、アウトソール５ａの下面が地面に接する。

[0013] 図３において、本発明の他の実施形態に係るシューズ１ｂは、足の甲を覆うアッパー２ｂと、前記アッパー２ｂの下方に設けられたミッドソール３ｂと、前記ミッドソール３ｂの下面に設けられた第１のアウトソール５１ｂ及び第２のアウトソール５２ｂと、を備えている。このシューズ１ｂにおいては、アウトソール５１ｂ，５２ｂの面積は、いずれもミッドソール３ｂの下面の面積よりも小さい。従って、ミッドソール３ｂの下面の一部が露出している。なお、図３の例のシューズ１ｂにおいては、ミッドソール３ｂよりも面積の小さい、２つのアウトソール５１ｂ，５２ｂが設けられているが、これに限定されない。例えば、ミッドソール３ｂよりも面積の小さいアウトソールが１つだけ設けられていてもよく、又、前記のようなアウトソールが３つ以上設けられていてもよい（いずれも図示せず）。

図３において、第１のアウトソール５１ｂは、ミッドソール３ｂの下面前方に取り付けられ、第２のアウトソール５２ｂは、ミッドソール３ｂの下面後方に取り付けられている。もっとも、面積の小さいアウトソールの配置は、ミッドソール３ｂの前方又は後方に限られず、適宜変更できる。前記シューズ１ｂは、アウトソール５１ｂ，５２ｂの下面及びミッドソール３ｂの下面の一部が地面に接する。

[0014] 前記アウトソール５ａ，５１ｂ，５２ｂの下面は、通常、図示したように凹凸状にそれぞれ形成されている。ただし、このような凹凸状に限定されず

、図示した全ての又は少なくとも１つのアウトソールの下面が平坦状に形成されていてもよい（図示せず）。また、図示した全ての又は少なくとも１つのアウトソールの下面に、別体のスタッドが複数点在して取り付けられていてもよい（図示せず）。

前記アウトソール５ａ，５１ｂ，５２ｂの厚みは、それぞれ特に限定されないが、通常、１ｍｍ以上、好ましくは２ｍｍ～１０ｍｍに形成される。また、前記ミッドソール３ａ，３ｂの厚みは、それぞれ特に限定されないが、通常、３ｍｍ以上、好ましくは４ｍｍ～２０ｍｍに形成される。

[0015] 前記アウトソールは、地面に接するシューズの底部材であり、上述のように、シューズの下面全体又は部分的に適宜使用できる。なお、前記アウトソールは、常時地面に接する底部材に限られない。前記アウトソールの概念には、通常時には地面に接しないが、外力（着地時の衝撃など）によって変形して地面に接し得るシューズの底部材も含まれる。前記外力によって変形して地面に接し得るシューズの底部材としては、例えば、シャンク部材などのような補強部材が挙げられる。前記シャンク部材は、土踏まず部分に配置される底部材である。

[0016] 本発明のシューズ用ソールは、通常、前記アウトソールに使用される。複数のアウトソールを備えるシューズにあっては、その複数のアウトソールの一部又は全部に、本発明のシューズ用ソールを使用できる。また、本発明のシューズ用ソールは、前記ミッドソールに使用することもできる。また、本発明のシューズ用ソールをアウトソールとして使用し、本発明以外の材料をミッドソールを含む他のシューズ構成部材として使用してもよい。

[0017] ［本発明のシューズ用ソール］

本発明のシューズ用ソールは、ゴム成分と、架橋されたエチレン系重合体と、１，２－ポリブタジエンと、を含み、必要に応じて、シリカ及び添加剤を含む。本発明のシューズ用ソールは、これらの成分をそれぞれ所要量配合したゴム組成物を成形することによって得られる。本発明のシューズ用ソールは、耐摩耗性に優れている。なお、耐摩耗性とは、摩耗し難いという性質

をいう。また、前記ソールは、強度も優れているので、摩耗や破断し難く、耐久性に優れている。さらに、ソールとして適度な硬度を有するので、このソールを具備するシューズは、履き心地に優れている。

本発明のシューズ用ソールは、非発泡体でもよく、或いは、発泡体でもよい。前記非発泡体は、発泡されていないゴム製品を意味する。本発明のシューズ用ソールをアウトソールとして使用する場合には、非発泡体であることが好ましい。

[0018] （ゴム成分）

前記ゴム成分は、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を含み、必要に応じて、他のゴムを含んでいてもよい。ゴム成分は、ゴム成分の１００質量部中、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を７０質量部以上含んでいることが好ましく、さらに、７５質量部以上含んでいることがより好ましく、８０質量部以上含んでいることがさらに好ましい。ゴム成分１００質量部中、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を７０質量部以上含んでいることにより、耐摩耗性及び強度に優れたソールを形成できる。

ここで、前記天然ゴムは、イソプレンを主成分とするゴムであり、前記イソプレンゴムは、工業的に製造される合成ゴムである。前記天然ゴムとイソプレンゴムは、何れもイソプレン重合体を有し、実質的に同様な構造及び物性を有するゴムであるため、明確に区別する必要性がないかもしれない。本発明においては、前記天然ゴムは、樹木から得られるイソプレン重合体を指し、前記イソプレンゴムは、石油由来のイソプレン重合体を指す。前記天然ゴム及びイソプレンゴムの重量平均分子量は、特に限定されず、例えば、１０万～１００万である。

前記他のゴムは、天然ゴム及びイソプレンゴム以外のゴムを指す。前記他のゴムは、特に限定されず、例えば、ブタジエンゴム（ＢＲ）、クロロプレン（ＣＲ）などのジエン系ゴム；スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンブタジエンスチレンゴム（ＳＢＳＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴ

ム（ＮＢＲ）、スチレンイソプレン共重合体（ＳＩＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）などのジエン系共重合体ゴム；ウレタン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴムなどの非ジエン系ゴム；などが挙げられる。前記共重合体ゴムは、ブロック共重合体でもよく、或いは、ランダム共重合体でもよい。前記他のゴムは、１種単独で、或いは、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0019] 前記ゴム成分は、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方のみからなる、或いは、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも何れか一方と他のゴムとからなる。

前記天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方のみからなる場合、前記ゴム成分は、（１）天然ゴムのみ、（２）イソプレンゴムのみ、又は、（３）天然ゴム及びイソプレンゴムの混合物、のいずれかである。前記天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも何れか一方と他のゴムとからなる場合の前記ゴム成分は、（１）天然ゴム及び他のゴムの混合物、（２）イソプレンゴム及び他のゴムの混合物、又は、（３）天然ゴム、イソプレンゴム及び他のゴムの混合物、のいずれかである。

前記ゴム成分が天然ゴム及びイソプレンゴムの双方を含む場合、その配合比は特に限定されず、例えば、天然ゴム：イソプレンゴム（質量比）＝１：９９～９９：１である。天然ゴムを比較的多く配合することにより、非石油由来の成分の占める割合が大きいシューズ用ソールを構成できる。

前記ゴム成分が天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも何れか一方と他のゴムとからなる場合、ゴム成分１００質量部のうち天然ゴム及びイソプレンゴムの何れか一方が７０質量部以上含まれていることを条件として、その配合比は特に限定されない。例えば、天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも何れか一方：他のゴム（質量比）＝７０：３０～１００：０であり、好ましくは７５：２５～１００：０であり、より好ましくは８０：２０～１００：０であり、さらに好ましくは９０：１０～１００：０である。

[0020] （架橋されたエチレン系重合体）

前記架橋されたエチレン系重合体は、主としてゴム成分を補強する補強剤として機能する。以下、「架橋されたエチレン系重合体」を、「架橋エチレン系重合体」と記す場合がある。

本発明において、エチレン系重合体とは、エチレン重合体又はエチレン共重合体をいう。エチレン系重合体は、１種単独又は２種以上を混合して使用できる。

前記エチレン重合体は、エチレンの単独重合体である。前記エチレン重合体としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンなどが挙げられる。

前記エチレン共重合体は、エチレン単位と他のモノマー単位との重合体である。前記他のモノマー単位（エチレン以外のモノマー単位）としては、特に限定されず、酢酸ビニル、αオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、アクリロニトリル、ビニルアセタール、マレイン酸、無水マレイン酸、ヒドロキシスチレン、アクリルアミドなどが挙げられる。前記エチレン以外のモノマー単位は、スチレンを含まないことが好ましい。つまり、エチレン以外のモノマー単位は、スチレンを除く中から適宜選択することが好ましく、前記例示の中から選ばれる１種又は２種以上がより好ましい。

前記エチレン共重合体中の、エチレン以外のモノマーの含有量は、特に限定されないが、例えば、エチレン共重合体の全量（１００質量％）に対して、５質量％～５０質量％であり、好ましくは、８質量％～２５質量％である。

前記エチレン共重合体の具体例としては、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－メチルメタクリレート共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体、エチレン－メチルアクリレート共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、エチレン－αオレフィン共重合体などが挙げられる。これらのエチレン系重合体は、１種単独

又は２種以上を混合して使用できる。これらのエチレン共重合体の中でも、酢酸ビニルなどのオレフィン単位とエチレンとを含むエチレン共重合体が好ましく、さらに、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びエチレン－αオレフィン共重合体がより好ましい。また、エチレン－酢酸ビニル共重合体及び／又はエチレン－αオレフィン共重合体とこれ以外のエチレン系重合体とを併用してもよい。

好ましくは、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びエチレン－αオレフィン共重合体から選ばれる少なくとも１種が用いられ、より好ましくは、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びエチレン－αオレフィン共重合体の何れか一方のみが用いられる。

[0021] 前記エチレン－酢酸ビニル共重合体は、エチレン単位と酢酸ビニル単位を有する共重合体である。エチレン－酢酸ビニル共重合体としては、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）の単独；エチレン及び酢酸ビニルを主成分とし、さらに、アクリル酸２－エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸エステルのような酢酸ビニル以外の脂肪酸ビニルを共重合させた共重合体；エチレン及び酢酸ビニルを主成分とし、さらに、アクリル酸などの官能基を有するモノマーを共重合させた共重合体；エチレン－酢酸ビニル共重合体に、ロジン、水添ロジン、ロジンエステル誘導体、重合ロジン、テルペン、変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂などの１種以上を混合変性させた変性ＥＶＡ；などが挙げられる。

前記エチレン－酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの含有量は、特に限定されないが、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体の全量（１００質量％）に対して、１０質量％～５０質量％が挙げられる。前記エチレン－酢酸ビニル共重合体の分子量についても、特に限定されないが、例えば、重量平均分子量１万～１００万が挙げられる。

[0022] エチレン－αオレフィン共重合体は、エチレン単位とαオレフィン単位を有する共重合体である。前記αオレフィンの炭素数は、特に限定されないが、好ましくは３～２０である。前記炭素数３～２０のαオレフィンとしては

、例えば、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセンなどが挙げられる。好ましくは、αオレフィンは、１－ブテン、１－ヘキセンである。また、エチレン－αオレフィン共重合体は、１種のαオレフィン、又は２種以上のαオレフィンを含んでいてもよい。

エチレン－αオレフィン共重合体中のエチレンの含有量は、特に限定されないが、例えば、エチレン－αオレフィン共重合体の全量（１００質量％）に対して、５０質量％～９５質量％である。エチレン－αオレフィン共重合体中のαオレフィンの含有量は、特に限定されないが、例えば、エチレン－αオレフィン共重合体の全量（１００質量％）に対して、５質量％を超え５０質量％未満である。

前記エチレン－αオレフィン共重合体は、エチレン及びαオレフィン以外に他のモノマー単位を有していてもよい。前記モノマーとしては、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエンなどの共役ジエン；１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエンなどの非共役ジエン；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物などが挙げられる。

前記エチレン－αオレフィン共重合体の具体例としては、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体、エチレン－１－ブテン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－ブテン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－ブテン－１－オクテン共重合体などが挙げられる。好ましくは、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体、エチレン－１－ブテン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－ブテン－１－オクテン共重合体であり、より好ましくは、エチレン－１－

ブテン共重合体である。

[0023] 本発明では、架橋されたエチレン系重合体が用いられる。従って、前記ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びエチレン－αオレフィン共重合体などは、何れも架橋されているものである。前記エチレン系重合体の架橋方法は、特に限定されず、ラジカル発生剤の存在下で架橋させる化学架橋、シラン化合物の存在下で架橋させるシラン架橋、放射線架橋などが挙げられる。

前記架橋エチレン系重合体は、廃材を用いてもよく、バージン材料を用いてもよく、或いは、両者を併用してもよい。前記廃材は、架橋エチレン系重合体を含むバージン材料を、成形加工などの加工処理をして得られた製品の廃材である。前記バージン材料は、成形加工などの加工処理がなされていない架橋エチレン系重合体である。廃材からの架橋エチレン系重合体は、例えば、シューズやスポーツ用品のような商品の廃棄物；工場内で生じる端材；その他の原因で生じる不要材などから得ることができる。

リサイクルの観点から、廃材から得られる架橋エチレン系重合体を用いることが好ましい。

廃材からの架橋エチレン系重合体を用いる場合、その廃材を適度な粒子状に粉砕することにより、架橋エチレン系重合体を粒子状の粉砕物の形態とすることが好ましい。

廃材の粉砕物（架橋エチレン系重合体の粉砕物）の粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、１．０ｍｍ以下が好ましく、０．５ｍｍ以下がより好ましい。ただし、前記粒子の平均粒子径は、体積基準分布におけるメディアン径（Ｄ５０）である。

[0024] 架橋エチレン系重合体の含有量は、特に限定されないが、余りに少ないと、耐摩耗性及び強度が十分に向上しないおそれがある。かかる観点から、架橋エチレン系重合体の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、３質量部以上が好ましく、８質量部以上がより好ましく、１５質量部以上がさらに好ましく、２５質量部以上が特に好ましい。一方、架橋エチレン系重合体の含

有量が余りに多いと、却って強度が低下するおそれがある。かかる観点から、架橋エチレン系重合体の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、６０質量部以下が好ましく、５０質量部以下がより好ましく、４５質量部以下がさらに好ましく、４０質量部以下が最も好ましい。

比較的架橋度の大きいエチレン系重合体をゴム組成物に配合しても、それと共に１，２－ポリブタジエンを配合することにより、耐摩耗性及び機械的強度に優れたシューズ用ソールを得ることができる。

[0025] （１，２－ポリブタジエン）

１，２－ポリブタジエンは、ゴム成分と架橋エチレン系重合体との結合を向上させる機能がある。

１，２－ポリブタジエンは、熱可塑性エラストマーとして知られているものを用いることができるが、強度の点から、結晶化度の高いシンジオタクチック１，２－ポリブタジエンが好ましい。

前記シンジオタクチック１，２－ポリブタジエンとしては、例えば、その結晶化度が５％以上であるものが好ましく、１０％～４０％であるものがより好ましい。また、その融点が５０℃～１５０℃である１，２－ポリブタジエンが好ましく、６０℃～１４０℃である１，２－ポリブタジエンがより好ましい。

前記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、好ましくは７０％以上であり、より好ましくは８０％以上であり、さらに好ましくは９０％以上である。このような１，２－ポリブタジエンは、ゴム成分と架橋エチレン系重合体の双方に対する親和性が高く、両者を良好に結合できる。また、シンジオタクチック１，２－ポリブタジエンは、例えば、コバルト化合物及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ることができるが、このような製造方法には限定されない。

前記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。前記ブタジエン以外の共役ジエンと

しては、１，３－ペンタンジエン、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－ブタジエン等を挙げることができる。前記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－ペンチル－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。前記２－アルキル置換－１，３－ブタジエンとしては、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。

なお、１，２－ポリブタジエンは、構造上、ブタジエンゴム（ＢＲ）とは異なるものであることに留意されたい。

[0026] １，２－ポリブタジエンと架橋エチレン系重合体の比率は、特に限定されないが、１，２－ポリブタジエンに対して架橋エチレン系重合体の量が余りに多い又は少ないと、耐摩耗性及び強度が低下するおそれがある。かかる観点から、１，２－ポリブタジエンに対する架橋エチレン系重合体の比率（質量比）は、０．９～６．５が好ましく、１～６がより好ましく、１．２～３．８がさらに好ましく、１．４～３．２が最も好ましい。ただし、前記比率（質量比）は、架橋エチレン系重合体の含有量（質量）／１，２－ポリブタジエンの含有量（質量）、で求められる。

また、ゴム成分に対する１，２－ポリブタジエンの含有量は、特に限定されない。１，２－ポリブタジエンの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、３質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましく、８質量部以上

がさらに好ましく、１０質量部以上が特に好ましい。一方、１，２－ポリブタジエンの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、６０質量部以下が好ましく、５０質量部以下がより好ましく、４５質量部以下がさらに好ましく、４０質量部以下が最も好ましい。

[0027]（架橋剤）

前記架橋剤は、ゴム成分を架橋するために配合される。架橋剤は、特に限定されず、例えば、硫黄を含む化合物、有機過酸化物などが挙げられる。

前記硫黄を含む化合物としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、Ｎ－オキシジエチレン－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミドなどが挙げられる。

前記有機過酸化物としては、例えば、ジクミルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルクミルペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、１，３－ビス（ｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、１，４－ビス（ｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１－ジ－ｔ－ブチルペルオキシ－３，３－トリメチルシクロヘキサン、４，４－ビス－（ｔ－ブチル－ペルオキシ）－ｎ－ブチルバレレート、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ン－３、１，１－ジ－ｔ－ブチルペルオキシ－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、ｐ－クロロベンゾイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ｔ－ブチルペルオキシベンゾエートなどが挙げられる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

前記架橋剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、ゴム成分１００質量部に対して、０．５質量部～１０質量部であり、好ましくは０．５質量部～５質量部である。

[0028] 前記架橋剤として、有機過酸化物以外の架橋剤（例えば、硫黄）のみを用いてもよいし、或いは、有機過酸化物のみを用いてもよい。もっとも、本発明者らの研究によれば、架橋剤として有機過酸化物を用いることにより、ゴ

ム成分を架橋するだけでなく、耐摩耗性及び強度の向上を図ることができることが判っている。それ故、前記架橋剤は、有機過酸化物を含んでいることが好ましい。また、硫黄は、天然ゴム及びイソプレンゴムの架橋に適していることから、前記架橋剤は、有機過酸化物及び硫黄の双方を少なくとも含んでいることがより好ましい。

前記有機過酸化物の含有量は、特に限定されない。少量でも有機過酸化物を含んでいることにより、ソールの耐摩耗性及び強度の向上を図ることができる。それ故、有機過酸化物を配合する場合、その含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、零を超え１０質量部以下であり、好ましくは、０．０００５質量部～５質量部であり、より好ましくは、０．００１質量部～１．５質量部である。

[0029] （シリカ）

前記シリカは、前記架橋エチレン系重合体と共に主としてゴム成分を補強する補強剤として機能する。シリカは、必要に応じて、ゴム組成物に配合される

前記シリカは、その製造方法に基づく分類によれば、四塩化ケイ素を酸水素炎中で燃焼させて得られる乾式シリカ；ケイ酸アルカリを酸で中和することによって得られる湿式シリカ；ケイ素のアルコキシドを酸性又はアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって得られるゾルーゲル法シリカ；ケイ酸アルカリ水溶液を電気透析することによって得られるコロイダルシリカ；などが知られている。本発明においては、これらのシリカを１種単独で、或いは、２種以上を組み合わせて使用できる。特に、湿式シリカは、他の種類のシリカに比べ取扱い易いので、前記シリカとして湿式シリカを用いることが好ましい。

[0030] 前記シリカの平均粒子径は、特に限定されないが、例えば、５ｎｍ～５００ｎｍであり、好ましくは、１０ｎｍ～２００ｎｍであり、より好ましくは、２０ｎｍ～１００ｎｍである。このような粒子径を有するシリカは、補強性に優れているので好ましい。前記平均粒子径を有するシリカは、公知の調

整方法によって得ることができる。その調整方法としては、例えば、ジェットミルやボールミルなどを使用して、目的とする平均粒子径のシリカを得る乾式粉砕法；ディスパーやホモジナイザーなどを使用して、目的とする平均粒子径のシリカを得る湿式粉砕法；などが挙げられる。

前記シリカの平均粒子径は、体積基準分布におけるメディアン径（Ｄ５０）である。シリカの平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（（株）セイシン企業製、製品名「ＳＫレーザーマイクロンサイザーＬＭＳ－２０００ｅ」）を用いて測定できる。

[0031] 一般に、シリカは、ゴムの機械的強度を向上させるために、ゴム成分に配合される。本発明では、架橋エチレン系重合体及び１，２－ポリブタジエンを配合することにより、優れた強度を有するソールを形成できるので、敢えて、シリカを配合する必要性はないと言える。もっとも、本発明のソールは、シリカを含んでいてもよい。

シリカを配合する場合、その含有量は、特に限定されないが、余りに多量のシリカを配合すると、ソールの硬度が大きくなり、さらに、耐摩耗性が低下するおそれがある。かかる観点から、シリカを配合する場合、その含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、零を超え４０質量部以下が好ましく、零を超え２０質量部以下がより好ましく、零を超え１５質量部以下がさらに好ましい。

[0032] （添加剤）

前記添加剤としては、軟化剤、架橋助剤、充填剤、耐候性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、静電防止剤、分散剤、発泡剤などが挙げられる。これらは、適宜選択してゴム組成物に配合される。

前記軟化剤は、シューズ用ソールの柔軟性を向上させる機能を有する。特に、シリカを配合する場合、ソールの硬度の上昇を抑制するため、軟化剤を配合することが好ましい。前記軟化剤としては、プロセスオイル、エクステンダーオイルなどの鉱物油；トール油脂肪酸、ひまし油、亜麻仁油などの植物油などが挙げられる。軟化剤として植物油を用いることにより、非石油由

来の成分の占める割合が大きいシューズ用ソールを構成できる。前記軟化剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、前記ゴム成分１００質量部に対し、０を超え２０質量部以下であり、好ましくは１質量部～２０質量部であり、より好ましくは、３質量部～１５質量部である。軟化剤を配合することにより、より柔軟性に優れたシューズ用ソールを構成できる。

[0033] 前記架橋助剤は、特に限定されず、例えば、酸化亜鉛、亜鉛以外の金属酸化物、金属水酸化物、脂肪酸などが挙げられる。前記亜鉛以外の金属酸化物としては、酸化マグネシウム、一酸化鉛などが挙げられる。前記金属水酸化物としては、水酸化カルシウムなどが挙げられる。脂肪酸としては、ステアリン酸、オレイン酸などが挙げられる。架橋助剤は、１種単独で、又は、２種以上を併用できる。架橋促進効果に優れていることから、少なくとも酸化亜鉛を架橋助剤として用いることが好ましい。前記架橋助剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、ゴム成分１００質量部に対して、１．０質量部～１０質量部であり、好ましくは１．５質量部～８質量部である。

[0034] 前記充填剤は、特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなどが挙げられる。

[0035] また、本発明のシューズ用ソールには、前記架橋エチレン系重合体以外の樹脂成分が含まれていてもよい。この架橋エチレン系重合体以外の樹脂を含む場合、その樹脂は、熱可塑性樹脂であって、架橋又は未架橋の何れでもよい。好ましくは、架橋エチレン系重合体以外の樹脂は、未架橋の熱可塑性樹脂である。架橋エチレン系重合体以外の樹脂を含む場合、その含有量は、特に限定されないが、例えば、ゴム成分１００質量部に対して、３０質量部以下であり、好ましくは２０質量部以下である。

[0036] （シューズ用ソールの製法）

本発明のシューズ用ソールは、上記ゴム成分、架橋エチレン系重合体、１，２－ポリブタジエン、架橋剤及びその他の添加剤をそれぞれ所要量配合したゴム組成物を混練し、この混練物を成形することによって得られる。ゴム組成物の混練時の温度は、通常、１４０℃以下、好ましくは１３０℃以下で

ある。余りに高い温度で混練すると、ゴム成分が架橋を開始するおそれがある。前記混練は、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、二軸押し出し機などを用いて行うことができる。なお、必要に応じて、ゴム成分及び添加剤（架橋剤を除く）を先に予備混練した後、この混練物に架橋エチレン系重合体及び１，２－ポリブタジエンなどを配合して、さらに、混練してもよい。

前記ゴム組成物を適宜形状の金型内に入れ、加熱することにより、ゴム組成物を成形できる。加熱により、ゴム成分が架橋剤を介して架橋し、ゴム弾性を有するシューズ用ソールが得られる。前記ゴム組成物の成形温度は、好ましくは１４５℃～２００℃であり、より好ましくは１５５℃～１８０℃である。

[0037] 本発明のシューズ用ソールは、架橋エチレン系重合体及び１，２－ポリブタジエンを含んでいるので、耐摩耗性に優れ、さらに、機械的強度が高く、耐久性に優れている。さらに、本発明のシューズ用ソールは、適度な硬度を有する。

ゴム成分に、架橋エチレン系重合体及び１，２－ポリブタジエンを配合することにより、耐摩耗性が向上する理由は、明確には判らないが、本発明者らは、次のように推定している。

エチレン系重合体は、その分子構造及び極性などの関係からイソプレンゴムなどのゴム成分と相性が良いと考えられる。しかし、本発明で用いるエチレン系重合体は架橋されているため、ゴム組成物の加硫時に溶融し難い。このため、架橋エチレン系重合体とゴム成分との界面において両者の結合点が殆ど無いか又は少なく、従って、架橋エチレン系重合体によってゴム成分を十分に補強できない。この点、１，２－ポリブタジエンを配合すると、１，２－ポリブタジエンが架橋エチレン系重合体とゴム成分の間に介在して両者を結合し、耐摩耗性及び強度が向上すると考えられる。特に、有機過酸化物を配合することにより、それが架橋エチレン系重合体とゴム成分を部分的に架橋し、耐摩耗性及び強度がさらに向上すると考えられる。

[0038] 一般に、耐久性に優れたシューズを得るために、シューズ用ソールの摩耗量は、２００ｍｍ^{3}以下が好ましく、１７０ｍｍ^{3}以下がより好ましく、１６０ｍｍ^{3}以下がさらに好ましい。また、シューズ用ソールの強度（引裂強度）は、３３ｋｇｆ／ｃｍ以上が好ましく、３５ｋｇｆ／ｃｍ以上がより好ましく、３７ｋｇｆ／ｃｍ以上がさらに好まし。また、良好なグリップ性を有するシューズを得るために、シューズ用ソールの硬度（ショアＡ硬度）は、４０～６５が好ましく、４０～６０がより好ましい。本発明によれば、前記のような摩耗量、強度及び硬度を有するシューズ用ソールを比較的簡単に得ることができる。

ただし、前記摩耗量は、ＪＩＳ　Ｋ　６２６４　Ｂ法に準拠したＤＩＮ摩耗試験法によって測定できる値であり、前記引裂強度は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５２に準拠した方法によって測定できる値であり、前記硬度（Ｓｈｏｒｅ－Ａ）は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に準拠した方法によって測定できる値である。それぞれの測定方法の詳細は、下記実施例の通りである。

さらに、本発明によれば、廃材として廃棄されていた架橋エチレン系重合体を使用することもできるので、環境保護上好ましいシューズ用ソールを提供できる。

なお、本発明によれば、比較的比重の小さいシューズ用ソールを得ることができるので、このソールを用いることにより、比較的軽いシューズを構成できる。

実施例

[0039] 以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳述する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。ただし、各表の各成分の配合比は、質量部である。

[0040] ［使用材料］

（１）ゴム成分

イソプレンゴム：日本ゼオン（株）製、製品名「Ｎｉｐｏｌ　２２００」。重量平均分子量約３９万。

ブタジエンゴム：日本ゼオン（株）製、製品名「Ｎｉｐｏｌ　１２２０」。重量平均分子量約４３万。

（２）架橋された樹脂

架橋されたエチレン－酢酸ビニル共重合体（以下、架橋ＥＶＡと記す）：東ソー（株）製、製品名「ウルトラセン　６３０」。酢酸ビニルの含有率は１５質量％。

架橋されたエチレン－αオレフィン共重合体（以下、架橋Ｏｌｅｆｉｎと記す）：三井化学（株）製、製品名「タフマー　ＤＦ８１０」。αオレフィンが、１－ブテンのもの。

架橋されたスチレン－エチレン－ブチレン－スチレンブロック共重合体（以下、架橋ＳＥＢＳ（１）と記す）：旭化成ケミカルズ（株）製、製品名「タフテック　Ｈ１０４１」。スチレン含有量３０質量％。

架橋されたスチレン－エチレン－ブチレン－スチレンブロック共重合体（以下、架橋ＳＥＢＳ（２）と記す）：旭化成ケミカルズ（株）製、製品名「タフテック　Ｈ１０６２」。スチレン含有量１８質量％。

（３）１，２－ポリブタジエン

１，２－ポリブタジエン：ＪＳＲ（株）製、製品名「ＲＢ　８２０」。１，２－結合含有量９２％。

（４）架橋剤

有機過酸化物：ジクミルペルオキシド。日本油脂（株）製、製品名「パークミルＤ」。

硫黄：細井化学工業（株）製。

（５）シリカ

シリカ：平均粒子径２０ｎｍの湿式シリカ。Ｅｖｏｎｉｋ－Ｄｅｇｕｓｓａ製、製品名「Ｕｌｔｒａｓｉｌ　ＶＮ３」。

（６）オイル

オイル：プロセスオイル。ＪＸ日鉱日石エネルギー（株）製、製品名「プロセスＰ２００」。

（７）添加剤

ステアリン酸：新日本理化（株）製。

架橋助剤（ａ）：活性亜鉛華。本荘ケミカル（株）製。

架橋助剤（ｂ）：（株）エービーアイコーポレーション製、製品名「アクチングＳＬ」。

加工助剤：ポリエチレングリコール。日油（株）製、製品名「ＰＥＧ＃４０００」。

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製、製品名「ノクラック２００（ＢＨＴ）」

加硫促進剤：大内新興化学工業（株）製、製品名「ノクセラーＭＳＡ－Ｇ」、「ノクセラーＤ」及び「ノクセラーＭ」を併用。

[0041] ［摩耗量の測定方法］

ＪＩＳ　Ｋ　６２６４　Ｂ法に準拠したＤＩＮ摩耗試験機（ＧＯＴＥＣＨＴＥＳＴＩＮＧ　ＭＡＣＨＩＮＥＳ社製、製品名「ＤＩＮ摩耗試験機　ＧＴ－７０１２－Ｄ」）を用いて、後述する各実施例及び比較例のゴム製品の摩耗量をそれぞれ調べた。

このＤＩＮ摩耗試験機は、表面に＃６０の研磨紙を巻きつけた直径１５０ｍｍ、幅４６０ｍｍのドラムを０．３２ｍ／ｓｅｃの速度で回転させ、このドラムの研磨紙に円盤状試験片を荷重１０Ｎで押し付けて摩耗させる試験機である。

試験に際して摩耗面を平滑にするため、まず予備摩りを行った。予備摩りは、試験片のドラムに対する押し付けを２３℃雰囲気下で２０ｍ行った。その後、この予備摩り後の試験片の重量を測定し、本試験を実施した。本試験は、予備摩り後の試験片のドラムに対する押し付けを４０ｍ行った後、重量を測定した。本試験前の重量と本試験後の重量の差を求めた（この差を摩耗重量という）。なお、研磨紙の消耗状態の影響を無くすため、標準ゴムの摩耗重量も上記と同様な手順で測定した。

ここで、標準ゴムの摩耗重量をＷ１、試験片の摩耗重量をＷ２、試験片の

比重をＳとすると、各試験片の摩耗体積Ａ（ｍｍ^3）は、以下の式から求められる。なお、各表では、摩耗体積をＤＩＮ摩耗量と記載している。

式；Ａ＝（Ｗ２×２００）／（Ｗ１×Ｓ）。

[0042] ［引裂強度の測定方法］

引裂強度は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５２に準拠した、以下の方法で測定した。

卓上型精密万能試験機（（株）島津製作所製、製品名「ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ　ＡＧＳ－Ｘ」）を用いて、後述する各実施例及び比較例のゴム製品の引裂強度をそれぞれ調べた。各実施例などで得られた厚み２ｍｍのシートを、打ち抜き型切断具を用いて、切り込み無しのアングル形状に打ち抜いて、強度測定用サンプルを得た。この強度測定用サンプルを掴み具を介して試験機に固定した後、掴み具の移動速度５００ｍｍ／ｍｉｎでサンプルを引っ張り、そのサンプルが切断に至るまで試験を行った。

そして、前記サンプルが切断に至るまでに加わる力の最大値をＦ（ｋｇｆ）と、サンプルの厚みをｔ（ｃｍ）とすると、引裂強度Ｔ（ｋｇｆ／ｃｍ）は、以下の式から求められる。

式；Ｔ＝Ｆ／ｔ。

[0043] ［硬度の測定方法］

硬度（Ｓｈｏｒｅ－Ａ）は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に準拠した、以下の方法で測定した。

スプリング式硬さ試験機Ａ型を用いて、厚さ６ｍｍ以上の測定用サンプルに、前記試験機の押針が試験片測定面に垂直になるように試験機の加圧面を接触させ、前記測定用サンプルに９．８１Ｎの荷重で押針を押し付けた後、すぐさま目盛りを読み取った。前記測定用サンプルは、後述する各実施例及び比較例で形成した厚み２ｍｍのシートをそれぞれ複数枚積み重ねて６ｍｍ以上としたものである。

[0044] ［比重の測定方法］

比重は、ＪＩＳ　Ｋ　７３１１に準拠し、電子比重計（アルファーミラージュ(株)製、製品名「ＭＤ－３００Ｓ」）を用いて、２３℃下で測定した。

[0045] ［実施例１］

実施例１のゴム組成物における各成分の配合比を表１に示す。なお、全ての表において、各成分の数値は、質量部で表示している。また、全ての表中、「添加剤」の内訳は、１．５質量部のステアリン酸、５．０質量部の架橋助剤（ａ）、１．０質量部の架橋助剤（ｂ）、１．０質量部の加工助剤、１．０質量部の老化防止剤、１．５質量部の加硫促進剤である。

架橋ＥＶＡは、粒子状に粉砕した後、目開き５００μｍのふるいで分級したものを使用した。

具体的には、表１に示す配合比のイソプレンゴム、ステアリン酸、活性亜鉛華、架橋助剤、加工助剤及び老化防止剤を、ニーダー（ＤＳＳ－１０ＭＷＢ－Ｅ型）を用いて、排出温度１３０～１４０℃の温度条件で混練した。得られたマスターバッチを冷却した後、それに架橋ＥＶＡ、１，２－ポリブタジエン、有機過酸化物、硫黄、及び加硫促進剤を混合し、オープンロールを用いて混練した。次に、この混練物を、プレス機を用いて、１６０℃、圧力約１４．７ＭＰａで最適加硫時間加圧して、縦１３０ｍｍ、横２１０ｍｍ、厚み２ｍｍのシート、及び、直径１６ｍｍ、厚み１２ｍｍの円盤状試験片をそれぞれ複数作製した。前記厚み２ｍｍのシートは、引裂強度の測定、硬度の測定及び比重の測定に使用した。前記円盤状試験片は、摩耗量の測定に使用した。前記シート及び円盤状試験片を用い、上記の方法に従って摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表１に示す。

[0046] ［実施例２乃至実施例５］

表１に示すように、１，２－ポリブタジエンの含有量を変えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表１に示す。

[0047] ［比較例１］

表１に示すように、架橋ＥＶＡ、１，２－ポリブタジエン及び有機過酸化物を配合しなかったこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果

を、表１に示す。

[0048] ［比較例２］

表１に示すように、１，２－ポリブタジエン及び有機過酸化物を配合しなかったこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表１に示す。

[0049] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
組成	ｲｿﾌﾟﾚﾝｺﾞﾑ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	架橋EVA	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	－	30.0
	1,2-ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	－	－
	有機過酸化物	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	－	－
	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剤	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
DIN摩耗量(mm^3)		196	151	141	151	160	310	276
引裂強度(kgf/cm)		40	43	46	38	33	32	37
硬度(Shore-A)		52	53	53	54	56	38	48
比重(g/cm^3)		0.966	0.965	0.961	0.962	0.959	0.955	0.957

[0050] 比較例１と比較例２の対比から、架橋ＥＶＡ（架橋エチレン系重合体）を配合すると、耐摩耗性（摩耗量の低減）及び強度の向上が見られた。しかしながら、比較例１及び２のゴム製品は、依然として摩耗量が非常に大きく、かかる摩耗し易いゴム製品は、地面などに接して摩擦を絶えず受けるシューズ用ソールには使用できない。他方、実施例１乃至５と比較例２の対比から、１，２－ポリブタジエンを配合することにより、耐摩耗性が格段に向上することが判る。特に、１，２－ポリブタジエンを１０質量部以上配合することにより、耐摩耗性が顕著に向上する。このことから、ゴム成分１００質量部に対して、１，２－ポリブタジエンを８質量部以上配合すると、耐摩耗性が顕著に向上することが判る。

[0051] ［実施例６乃至実施例８、比較例３乃至７］

表２に示すように、架橋ＥＶＡに代えて架橋Ｏｌｅｆｉｎ、架橋ＳＥＢＳ（１）又は架橋ＳＥＢＳ（２）を用いたこと及び１，２－ポリブタジエンの

含有量を１５質量部に変えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表２に示す。

なお、架橋Ｏｌｅｆｉｎ、架橋ＳＥＢＳ（１）及び架橋ＳＥＢＳ（２）も、それぞれ粒子状に粉砕した後、目開き５００μｍのふるいで分級したものを使用した。

[0052] [表2]

		実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成	ｲｿﾌﾟﾚﾝｺﾞﾑ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	架橋Olefin	20.0	30.0	40.0	—	—	—	—	—
	架橋SEBS(1)	—	—	—	20.0	30.0	—	—	—
	架橋SEBS(2)	—	—	—	—	—	20.0	30.0	40.0
	1,2-ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	有機過酸化物	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剤	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
DIN摩耗量(mm^3)		153	151	150	192	203	222	230	229
引裂強度(kgf/cm)		46	49	50	44	42	43	41	44
硬度(Shore-A)		51	54	56	50	53	47	48	48
比重(g/cm^3)		0.940	0.938	0.937	0.945	0.945	0.940	0.938	0.936

[0053] 上記実施例３、実施例６乃至８から、架橋Ｏｌｅｆｉｎを用いた場合でも、耐摩耗性及び強度に優れたゴム製品が得られることが判る。他方、比較例３乃至７から、架橋ＳＥＢＳを用いた場合には、耐摩耗性の向上が見られなかった。その理由は明確ではないが、ＳＥＢＳは、スチレン及びブチレンを有するので、有機過酸化物に対する反応効率が低く、１，２－ポリブタジエン及びイソプレンゴムと結合構造（架橋構造）を形成し難いためと推定される。

[0054] ［実施例９乃至実施例１１］

表３に示すように、架橋ＥＶＡの含有量を変えたこと及び１，２－ポリブタジエンの含有量を１５質量部に変えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表３に示す。

なお、表３には、比較参照のため、表１で示した実施例３の組成及び各種測定結果が併記されている。以下、表４、表５及び表６も同様に、表１で示した実施例３が併記されている。

[0055] [表3]

		実施例9	実施例10	実施例3	実施例11
組成	ｲｿﾌﾟﾚﾝｺﾞﾑ	100.0	100.0	100.0	100.0
	架橋EVA	10.0	20.0	30.0	40.0
	1,2-ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	15.0	15.0	15.0	15.0
	有機過酸化物	0.15	0.15	0.15	0.15
	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剤	11.0	11.0	11.0	11.0
DIN摩耗量(mm^3)		172	158	141	145
引裂強度(kgf/cm)		38	40	46	44
硬度(Shore-A)		49	51	53	55
比重(g/cm^3)		0.952	0.958	0.961	0.968

[0056] 上記実施例３、実施例９乃至１１から、架橋エチレン系重合体の含有量を多くすることにより、耐摩耗性及び強度が向上することが判る。もっとも、架橋エチレン系重合体の量が多すぎると、相対的にゴム成分の比率が低くなるので、架橋エチレン系重合体の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、６０質量部以下程度が好ましいと考えられる。

[0057] ［実施例１２乃至実施例１６］

表４に示すように、有機過酸化物の含有量を変えたこと及び１，２－ポリブタジエンの含有量を１５質量部に変えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表４に示す。

[0058]

[表4]

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例3	実施例15	実施例16
組成	ｲｿﾌﾟﾚﾝｺﾞﾑ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	架橋EVA	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	1,2-ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	有機過酸化物	—	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剤	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
DIN摩耗量(mm^3)		155	142	140	141	138	141
引裂強度(kgf/cm)		39	42	43	46	44	42
硬度(Shore-A)		53	53	53	53	53	54
比重(g/cm^3)		0.961	0.962	0.962	0.961	0.962	0.963

[0059] 実施例１２と、実施例３、実施例１３乃至１６との対比から、有機過酸化物を配合することにより、耐摩耗性及び強度がさらに向上することが判る。

[0060] ［実施例１７］

表５に示すように、シリカ及びオイルを加えたこと及び１，２－ポリブタジエンの含有量を１５質量部に変えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表５に示す。

[0061] ［比較例８乃至１０］

表５に示すように、架橋ＥＶＡ、１，２－ポリブタジエン及び有機過酸化物を配合しなかったこと、並びに、シリカ及びオイルを加えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表５に示す。

[0062]

[表5]

		実施例3	実施例17	比較例8	比較例9	比較例10
組成	ｲｿﾌﾟﾚﾝｺﾞﾑ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	架橋EVA	30.0	30.0	—	—	—
	ｼﾘｶ	—	10.0	10.0	30.0	50.0
	1,2-ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	15.0	15.0	—	—	—
	ｵｲﾙ	—	1.0	1.0	3.0	5.0
	有機過酸化物	0.15	0.15	—	—	—
	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剤	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
DIN摩耗量(mm^3)		141	142	192	243	330
引裂強度(kgf/cm)		46	41	34	45	49
硬度(Shore-A)		53	53	38	45	66
比重(g/cm^3)		0.961	0.995	0.993	1.048	1.130

[0063] 実施例１７と比較例８の対比から、シリカを配合した場合でも、架橋エチレン系重合体及び１，２－ポリブタジエンを配合することにより、耐摩耗性及び強度を向上でき、さらに、好適な硬度のゴム製品が得られることが判る。なお、比較例８のゴム製品は、比較例９及び１０に比して、耐摩耗性に優れているが、強度及び硬度が小さいため、シューズ用ソールに適さない。

[0064] ［実施例１８、１９］

表６に示すように、ブタジエンゴムを加えたこと及び１，２－ポリブタジエンの含有量を１５質量部に変えたこと以外は、実施例１と同様にして、シート及び試験片を作製し、その摩耗量、引裂強度、硬度及び比重を測定した。それらの結果を、表６に示す。

[0065]

[表6]

		実施例3	実施例18	実施例19
組成	ｲｿﾌﾟﾚﾝｺﾞﾑ	100.0	75.0	50.0
	ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝｺﾞﾑ	—	25.0	50.0
	架橋EVA	30.0	30.0	30.0
	1,2-ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	15.0	15.0	15.0
	有機過酸化物	0.15	0.15	0.15
	硫黄	2.0	2.0	2.0
	添加剤	11.0	11.0	11.0
DIN摩耗量(mm^3)		141	125	109
引裂強度(kgf/cm)		46	44	33
硬度(Shore-A)		53	55	60
比重(g/cm^3)		0.961	0.959	0.960

[0066] 実施例１８及び１９から、ゴム成分として、イソプレンゴムとブタジエンゴムの混合物を用いた場合でも、耐摩耗性に優れたゴム製品が得られることが判る。もっとも、ブタジエンゴムの量が多くなるに従い、強度が低下し且つ硬度が上昇するので、イソプレンゴムは、ゴム成分１００質量部中、７０質量部以上含まれていることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明のシューズ用ソールは、各種のシューズの構成部材として使用できる。

符号の説明

[0068] １ａ，１ｂ　シューズ

２ａ，２ｂ　シューズのアッパー

３ａ，３ｂ　シューズのミッドソール

５ａ，５１ｂ，５２ｂ　シューズのアウトソール

請求の範囲

[請求項1] 天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を含むゴム成分と、架橋されたエチレン系重合体と、１，２－ポリブタジエンと、を含むシューズ用ソール。

[請求項2] 前記ゴム成分１００質量部に対して、前記架橋されたエチレン系重合体を３質量部～６０質量部含む、請求項１に記載のシューズ用ソール。

[請求項3] 前記１，２－ポリブタジエンに対する架橋されたエチレン系重合体の比率（架橋されたエチレン系重合体の含有量（質量）／１，２－ポリブタジエンの含有量（質量））が、０．９～６．５である、請求項１または２に記載のシューズ用ソール。

[請求項4] 前記ゴム成分が、ゴム成分１００質量部中、前記天然ゴム及びイソプレンゴムの少なくとも一方を７０質量部以上含む、請求項１乃至３のいずれか一項に記載のシューズ用ソール。

[請求項5] さらに、有機過酸化物の架橋剤を含む、請求項１乃至４のいずれか一項に記載のシューズ用ソール。

[請求項6] 前記ゴム成分１００質量部に対して、前記有機過酸化物を零を超え１０質量部以下含む、請求項５に記載のシューズ用ソール。

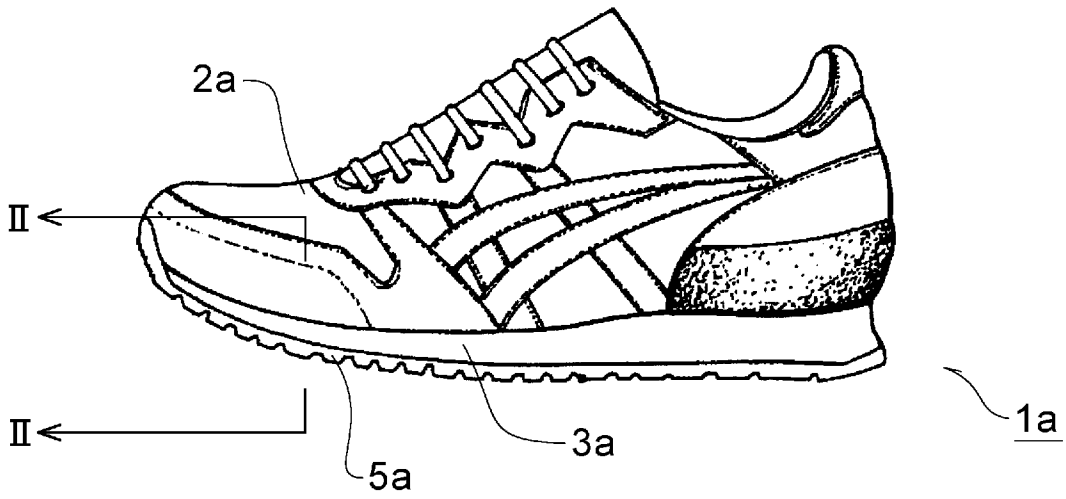
[請求項7] 前記ゴム成分が、天然ゴムのみ、イソプレンゴムのみ又は天然ゴム及びイソプレンゴムの混合物からなる、請求項１乃至６のいずれか一項に記載のシューズ用ソール。

[請求項8] 前記架橋されたエチレン系重合体が、廃材の粉砕物から得られたものである、請求項１乃至７のいずれか一項に記載のシューズ用ソール。

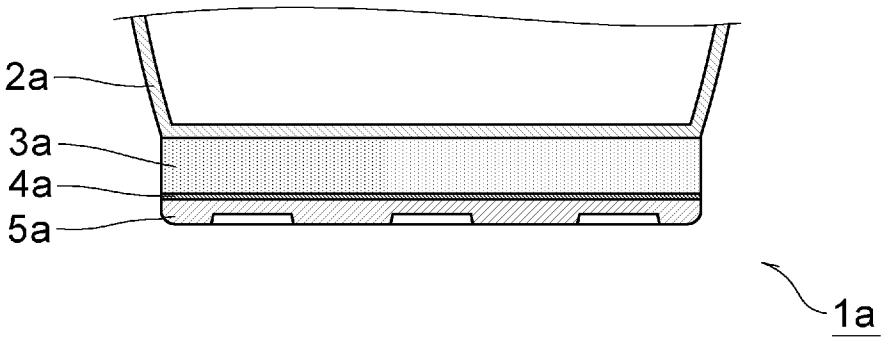
[請求項9] 非発泡体である、請求項１乃至８のいずれか一項に記載のシューズ用ソール。

[請求項10] 請求項１乃至９のいずれか一項に記載のシューズ用ソールを具備するシューズ。

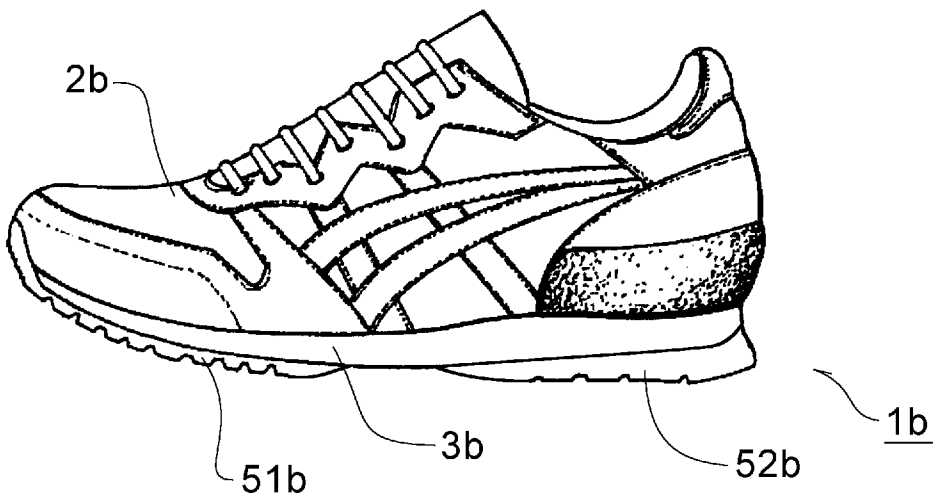
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070888

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 11-206407 A (Asics Corp.), 03 August 1999 (03.08.1999), paragraphs [0001] to [0002], [0014] to [0015], [0023]; fig. 5 (Family: none)	1-2,5-6,8,10 3-4,7,9
Y A	JP 61-55126 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 19 March 1986 (19.03.1986), entire text; all drawings (Family: none)	3-4,7,9 1-2,5-6,8,10
Y A	JP 5568698 B1 (Asics Corp.), 06 August 2014 (06.08.2014), paragraph [0017] (Family: none)	9 1-8,10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
31 October, 2014 (31.10.14)	18 November, 2014 (18.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/013060 A1 (Ube Industries, Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), paragraphs [0025] to [0032] & US 2009/0239965 A1 & EP 2045287 A1 & CA 2635236 A1 & CN 101365746 A & KR 10-2009-0042752 A	1-10
A	JP 2005-87408 A (Asics Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), paragraph [0017] (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７０８８８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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（ＩＰＣ））

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	関連する請求項の番号
X	JP 11-206407 A（株式会社アシックス） 1999.08.03，段落【0001】－【0002】、【0014】－【0015】、	1-2, 5-6, 8, 10
Y	【0023】、図５ （ファミリーなし）	3-4, 7, 9
Y	JP 61-55126 A（日本合成ゴム株式会社） 1986.03.19，全文，全図	3-4, 7, 9
A	（ファミリーなし）	1-2, 5-6, 8, 10

☑　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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１４	１８．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　３Ｋ　９６２４
青木　良憲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３３２

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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	関連する請求項の番号
Y	JP 5568698 B1（株式会社アシックス） 2014.08.06，段落【0017】	9
A	（ファミリーなし）	1-8，10
A	WO 2008/013060 A1（宇部興産株式会社） 2008.01.31，段落【0025】－【0032】 & US 2009/0239965 A1 & EP 2045287 A1 & CA 2635236 A1 & CN 101365746 A & KR 10-2009-0042752 A	1-10
A	JP 2005-87408 A（株式会社アシックス） 2005.04.07，段落【0017】 （ファミリーなし）	1-10