

(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
2017 年 7 月 6 日(06.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/115416 A1

- (51) 国際特許分類:
F16F 15/04 (2006.01) *A43B 13/18* (2006.01)
A43B 13/04 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086507
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 28 日(28.12.2015)
- (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

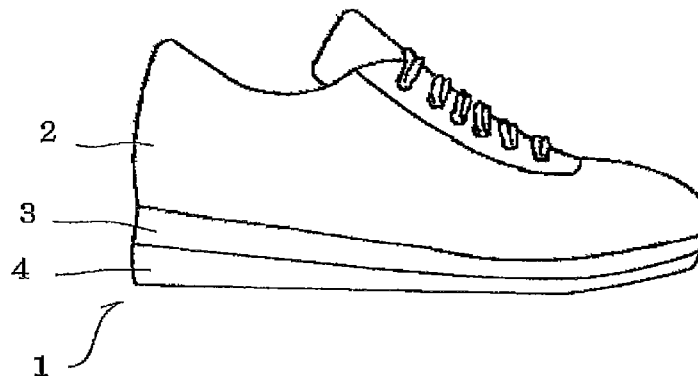
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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: IMPACT-MITIGATING MATERIAL, SHOE SOLE MEMBER, SHOE, AND PROTECTIVE SPORTS GEAR

(54) 発明の名称: 衝撃緩衝材、靴底用部材、靴、及び、スポーツ用保護具



(57) Abstract: Provided are an impact-mitigating material, etc., some or all of which is formed from a cross-linked foam and which are characterized in that said cross-linked foam exhibits specific pulsed NMR measurement results.

(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衝撃緩衝材であって、前記架橋発泡体がパルス法 NMR による特定の測定結果を示すことを特徴とする衝撃緩衝材などを提供する。

WO 2017/115416 A1

明 細 書

発明の名称：

衝撃緩衝材、靴底用部材、靴、及び、スポーツ用保護具

技術分野

[0001] 本発明は、衝撃緩衝材、靴底用部材、靴、及び、スポーツ用保護具に関する。靴底用部材、及び、靴については、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、アウターソール等として用いられる靴底用部材、及び、このような靴底用部材を備えた靴に関する。スポーツ用保護具については、より詳しくは、例えば、グローブ、プロテクター、運動用マット等として用いられるスポーツ用保護具に関する。

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、インナーソール、ソックライナー、ミッドソール、アウターソール等の靴底用部材から構成されている。

[0003] 従来の靴底用部材は、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）及び／又はポリエチレンに、ゴム又はエチレン-ブテン共重合体（EBM）をブレンドしたもの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-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）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平11-206406号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] シューズに対して快適性を発揮させるという観点からは、靴底用部材は、耐衝撃性に優れることが望ましい。

また、靴底用部材は、靴の用途等によって薄肉なものが望まれることがあ

る。

薄肉化させながらも耐衝撃性を満足させるには、発泡倍率を低くすること（比重を小さくすること）が考えられるが、発泡倍率を低下させると靴底用部材の重量が増してしまうという問題がある。

[0006] また、薄肉化させながらも耐衝撃性を満足させるために、靴底用部材の硬度を高めることも考えられるが、硬度を高めすぎると履き心地が低下するという問題がある。

従って、薄肉化しても快適性に優れる架橋発泡体が望まれうる。

[0007] また、靴底用部材に限らず、スポーツ用保護具などに用いられる衝撃緩衝材についても、薄肉化しても衝撃緩衝性に優れることが望まれうる。

[0008] そこで、斯かる要望点に鑑み、本発明は、薄肉化しても衝撃緩衝性に優れる衝撃緩衝材の提供を図り、ひいては、該衝撃緩衝材を有する靴底用部材、及び、該衝撃緩衝材を有するスポーツ用保護具の提供を図り、更には、靴底用部材を薄肉化しても快適性を備えた靴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

[0009] 本発明者は、鋭意検討を行い、結晶相などのようにパルス法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（S相）の含有割合に関し、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合から40℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合を引いた値が大きい架橋発泡体を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0010] すなわち、本発明に係る衝撃緩衝材は、ポリマー組成物を架橋発泡させることで形成される架橋発泡体によって一部又は全部が形成されている衝撃緩衝材であって、

前記架橋発泡体は、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合から40℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合を引いた値が0.10以上である。

[0011] 本発明においては、前記架橋発泡体は、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合から40℃でのパルス法NMR測定で求められる

S相の含有割合を引いた値が0.15よりも大きいことが好ましい。

[0012] また、本発明においては、前記ポリマー組成物がスチレン系熱可塑性エラストマーを含有することが好ましい。

[0013] さらに、本発明においては、前記ポリマー組成物がアミド系熱可塑性エラストマーを含有することが好ましい。

[0014] また、本発明においては、前記架橋発泡体は、23℃において架橋発泡体の上方50mmの位置から10kgの重りを自由落下させることにより架橋発泡体に衝突させた際に、重りに加わる負の加速度の最大値が、10mmの厚みにおいて20G以下となることが好ましい。

[0015] また、本発明に係る靴底用部材は、上記衝撃緩衝材を有する。

[0016] さらに、本発明に係る靴は、上記靴底用部材を備える。

[0017] さらに、本発明に係るスポーツ用保護具は、上記衝撃緩衝材を有する。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、薄肉化しても衝撃緩衝性に優れる衝撃緩衝材の提供を図り、ひいては、該衝撃緩衝材を有する靴底用部材、及び、該衝撃緩衝材を有するスポーツ用保護具の提供を図り、更には、靴底用部材を薄肉化しても快適性を備えた靴を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]靴底用部材を備えた靴の一態様を示した概略側面図。

[図2]実施例11の架橋発泡体についてパルス法NMR測定を行った結果を示す図。

[図3]比較例3の架橋発泡体についてパルス法NMR測定を行った結果を示す図。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明に係る衝撃緩衝材について、靴底用部材に用いられる衝撃緩衝材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。

[0021] 本実施形態の衝撃緩衝材は、ポリマー組成物を架橋発泡させることで形成される架橋発泡体によって一部又は全部が形成されている。

また、本実施形態の架橋発泡体は、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合 (F_{s20}) から40℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合 (F_{s40}) を引いた値が0.10以上である。

言い換えれば、本実施形態の架橋発泡体は、以下の関係式を満たす。

$$F_{s20} - F_{s40} \geq 0.10 \quad (1)$$

[0022] また、本実施形態の架橋発泡体は、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合 (F_{s20}) から40℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合 (F_{s40}) を引いた値が0.15よりも大きいことが好ましい。

言い換えれば、本実施形態の架橋発泡体は、以下の関係式を満たすことが好ましい。

$$F_{s20} - F_{s40} > 0.15 \quad (2)$$

[0023] 本実施形態の靴底用部材は、 F_{s20} が0.15～0.80が好ましい。また、本実施形態の靴底用部材は、 F_{s40} が0.05～0.60が好ましい。

[0024] なお、パルス法NMR測定では、スピンスピン緩和時間が0.02ms未満である相 (S相)、スピンスピン緩和時間が0.02ms以上0.1ms未満である相 (M相)、スピンスピン緩和時間が0.1ms以上である相 (L相) に分けて、それぞれの相の含有割合を求める。

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法NMR測定装置、型名「minispec mq20」を用い、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。

[0025] パルス法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_0 、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_2) 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。

[0026] [数1]

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)^W$$

[0027] 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。

例えば、ワイブル係数 W_i は、 $W_S = 2$ 、 $W_M = 1$ 、 $W_L = 1$ を用いることができる。

このような緩和時間の求め方については、S. Yamasaki et al. Polymer 48 4793 (2007) などに開示されている。

[0028] [数2]

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

[0029] [数3]

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

[0030] 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法 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査し、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。

[0031] 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を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、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法NMR測定を実施して前記予測を行えば良い。

[0032] なお、S相、M相、及び、L相の含有割合については、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法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法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。

[0033] 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法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法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法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。

[0034] 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。

[0035] 衝撃緩衝材は、架橋発泡体の $[F_{S20} - F_{S40}]$ が大きいほど、薄肉化させながらも耐衝撃性に優れたものとなりやすくなる。

すなわち、本実施形態に係る衝撃緩衝材は、架橋発泡体が以下の関係式を満たすことで、薄肉化させながらも耐衝撃性に優れたものとなる。

$$F_{S20} - F_{S40} \geq 0.10 \quad (1)$$

[0036] また、本実施形態において、前記架橋発泡体は、23℃において架橋発泡体の上方50mmの位置から10kgの重りを自由落下させることにより架橋発泡体に衝突させた際に、重りに加わる負の加速度の最大値が、10mmの厚みにおいて20G以下となることが好ましい。

この負の加速度の最大値（A10）は以下のようにして測定することができる。

まず、水平な台（材質：鉄）の上に50mm（縦）×50mm（横）×10mm（厚み）の架橋発泡体を載置する。

そして、23℃において架橋発泡体の上方50mmの位置から重り（質量：10kg、材質：鉄、圧子先端部分形状：直径50mm円柱、圧子先端面形状：直径50mm円）を自由落下させることにより架橋発泡体に衝突させた際の重りに加わる負の加速度の最大値（A10）を測定する。

なお、より詳しい測定方法は、「スポーツ産業学研究，Vol. 9，No. 1（1999），1～7. 西脇，奈迫」や「ジョイント・シンポジウム ジョイント・シンポジウム2009 スポーツ工学シンポジウム シンポジウム：ヒューマン・ダイナミクス（2009）457～460. 立石，原野，森，西脇」に記載されている。

[0037] 本実施形態において、前記架橋発泡体の比重は、0.10～0.40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。

[0038] 本実施形態において、衝撃緩衝材を軟質性に優れたものにするという観点から、前記架橋発泡体のC硬度は、70以下であることが好ましく、60以下であることがより好ましく、55以下であることが特に好ましい。

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C硬度とは、23℃において高分子計器株式会社製アスカゴム硬度計C型)によって測定した際の、加圧後5秒後の値を意味する。

より具体的には、C硬度は、例えば、型内発泡成形などによって所定形状とされた架橋発泡体から表皮部分を除去して10mm以上の厚みを有する板状の測定試料を作製し、該測定試料に対して上述の硬度計を用いて測定することで求めることができる。

[0039] 本実施形態において、前記架橋発泡体は、下記式の条件を満足する架橋発泡体であることが好ましい。

$$E_{100}/E_1 \geq 2.0$$

前記架橋発泡体は、上記式の条件を満足することにより、衝撃が生じた際に高剛性化し、その結果、過度な変形が抑制されるという利点を有する。

ここで、上記式は、動的粘弾性測定（温度：23℃、ひずみ：0.025%、昇温速度：2℃/min）で架橋発泡体の複素弾性率を測定することにより求められるものである。そして、上記式の「E₁₀₀」は、周波数100Hzでの複素弾性率を表している。また、上記式「E₁」は、周波数1Hzでの複素弾性率を表している。

なお、複素弾性率は、JIS K7244-4：1999「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」に従って測定したものを意味する。

[0040] 該ポリマー組成物の主成分たるポリマーは、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、従来の衝撃緩衝材の形成（例えば、従来の靴底用部材やスポーツ用保護具の形成）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（例えば、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチ

レン（HDPE））、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、プロピレンー1ーヘキセン共重合体、プロピレンー4ーメチルー1ーペンテン共重合体、プロピレンー1ーブテン共重合体、エチレンー1ーヘキセン共重合体、エチレンー4ーメチルーペンテン共重合体、エチレンーブテン共重合体（EBM）、1ーブテンー1ーヘキセン共重合体、1ーブテンー4ーメチルーペンテン、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（EVA）、プロピレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンと α -オレフィン（炭素数：3～10）との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、前記ポリマーとしては、エステル系ポリウレタン、エーテル系ポリウレタン等の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すチレン共重合体（SEBS））、スチレンーイソプレネーすチレン共重合体（SIS）、SISの水素添加物（スチレンーエチレンープロピレンーすチレン共重合体（SEPS））、スチレンーイソブチレンーすチレン共重合体（SIBS）、スチレンーブタジエンスチレンーブタジエン（SBSB）、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）、スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）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。

また、前記ポリマーとしてその他には、エステル系熱可塑性エラストマー（ＴＰＥＥ）、アミド系熱可塑性エラストマー（ＴＰＡ）等も採用することもできる。

[0043] さらに、本実施形態において前記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] また、前記ポリマー組成物は、スチレン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＳ）を含有することが好ましい。

前記ポリマーは、スチレン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＳ）を含有する場合には、スチレン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＳ）を、１０～１００質量％含有することが好ましく、２０～７０質量％含有することが特に好ましい。

[0045] さらに、前記ポリマー組成物は、成形収縮を抑制するという観点から、アミド系熱可塑性エラストマー（ＴＰＡ）を含有することが好ましい。

前記ポリマーは、ポリアミド系熱可塑性エラストマー（ＴＰＡ）を含有する場合には、アミド系熱可塑性エラストマー（ＴＰＡ）を、２～３０質量％含有することが好ましく、４～２０質量％含有することが特に好ましい。

[0046] アミド系熱可塑性エラストマーを含有する本実施形態に係る架橋発泡体は、２次形成体である場合には、成形収縮率が４．０％以下であることが好ましい。

成形収縮率は、実施例に記載の成形収縮率を意味する。

[0047] このようなポリマーを架橋発泡させる手法は特に限定されず、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。また、電子線を用いて架橋構造を形成させることも可能であり、電子線架橋を実施する場合には、電子線架橋剤を用いることもできる。

[0048] 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)ヘキシン-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。

[0049] 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。

[0050] 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-ヘキサジオールメタクリレート、1,9-ノナ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。

[0051] 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。

[0052] ポリマーを発泡させる手法は特に限定されず、有機系や無機系の化学発泡剤を用いた化学発泡法や、物理発泡剤を用いた物理発泡法により、発泡成形することができる。

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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 本実施形態に係る靴底用部材は、本実施形態に係る衝撃緩衝材を有する。また、本実施形態に係る靴は、本実施形態に係る靴底用部材を備えている。

[0058] また、本実施形態に係る衝撃緩衝材は、使用者を保護するスポーツ用保護具に用いられてもよい。言い換えれば、本実施形態に係るスポーツ用保護具は、本実施形態に係る衝撃緩衝材を有する。

該スポーツ用保護具としては、壁や床に備えられて使用者を保護する運動用マット、使用者が装着して使用されるグローブやプロテクターが挙げられる。

さらに、本実施形態に係る衝撃緩衝材は、運動用マットに限らず、他の目的で用いられるマットに用いられてもよい。

また、本実施形態に係る衝撃緩衝材は、運動時の衝撃を緩衝する目的で、壁や床の内部に設けられる芯材や下地として用いられてもよい。

[0059] なお、本発明に係る衝撃緩衝材、靴底用部材、靴、及び、スポーツ用保護具は、上記実施形態に限定されるものではない。また、本発明に係る衝撃緩衝材、靴底用部材、靴、及び、スポーツ用保護具は、上記した作用効果に限定されるものでもない。本発明に係る衝撃緩衝材、靴底用部材、靴、及び、スポーツ用保護具は、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

例えば、本発明の衝撃緩衝材は、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、本発明の効果が損なわれない範囲内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。

実施例 1

[0060] 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。

[0061] (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熱可塑性エラストマー（以下「TPS-A」ともいう）、3種類のオレフィン系熱可塑性樹脂（以下「TPO-A」、「TPO-B」、「TPO-C」ともいう）、及び、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（以下「EVA-A」ともいう）を用意し、非架橋な状態でパルス法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法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。

[0062] [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	TPS-A	非架橋	0.190	0.056	0.016	0.37	0.54	0.09
1-2	TPS-A	架橋発泡体	0.245	0.072	0.014	0.44	0.48	0.09
2-1	TPO-A	非架橋	0.225	0.055	0.012	0.29	0.52	0.20
2-2	TPO-A	架橋発泡体	0.220	0.053	0.012	0.29	0.53	0.18
3-1	TPO-B	非架橋	0.260	0.066	0.011	0.42	0.40	0.18
3-2	TPO-B	架橋発泡体	0.261	0.065	0.011	0.44	0.40	0.16
4-1	TPO-C	非架橋	0.295	0.070	0.011	0.66	0.23	0.11
4-2	TPO-C	架橋発泡体	0.313	0.076	0.010	0.68	0.20	0.11
5-1	EVA-A	非架橋	0.258	0.049	0.012	0.25	0.52	0.24
5-2	EVA-A	架橋発泡体	0.273	0.052	0.011	0.27	0.51	0.22

[0063] (予備検討 2)

前記予備検討1のスチレン系熱可塑性エラストマー（TPS-A）と1番目のオレフィン系熱可塑性樹脂（TPO-A）とを質量比（「TPS-A」／「TPO-A」）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法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法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「TPS-A」の「 T_{2L} 」の値が「０．２４５」で、「TPO-A」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。

[0064] [表2]

「TPS-A」 / 「TPO-A」	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

[0065] 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熱可塑性エラストマー（以下「TPS-B」ともいう）と、先のオレフィン系熱可塑性樹脂（TPO-A）とを質量比（「TPS-B」／「TPO-A」）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法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法 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熱可塑性樹脂 (TPO-A) 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熱可塑性エラストマー (TPS-B) 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。

[0066] [表3]

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
6-1	TPS-B	非架橋	0.177	0.06	0.017	0.42	0.52	0.06
「TPS-B」 / 「TPO-A」 = 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

[0067] 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法 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。

$$F_{S20} - F_{S40} \geq 0.10 \quad (1)$$

[0068] (実施例、比較例及び参考例)

ポリマーとして、スチレン系熱可塑性エラストマー (TPS1、TPS2、TPS3、TPS4)、オレフィン系樹脂 (PE1、PE2、PE3、PE4)、及び、アミド系熱可塑性エラストマー (TPA) を用意した。また、その他の成分として、ステアリン酸、酸化亜鉛、化学発泡剤、架橋剤、及び、架橋助剤を用意した。

そして、下記表5～7に示すような配合のポリマー100質量部、ステアリン酸1質量部、架橋剤0.5質量部、架橋助剤0.15質量部、酸化亜鉛、及び、化学発泡剤を混練することにより混練物を得、該混練物を165℃で15分加熱することにより1次発泡体を得た。

次に、1次発泡体を250mm（縦）（A）×250mm（横）（B）×12mm（高さ）に切り出し、切り出した1次発泡体を高さが8mmとなるように23℃下で圧縮させた。そして、圧縮させたまま160℃で5分間加熱した後、圧縮状態を維持したまま常温（23℃）になるまで冷却プレス成形することで2次発泡体を得た。

そして、この2次発泡体を、実施例及び比較例の架橋発泡体とした。

また、2次発泡体を得た後、室温下に2週間静置した後、2次発泡体の縦の長さ（A'）及び横の長さ（B'）を測定した。

そして、下記式により、成形収縮率（S）を算出した。

$$S = \left((A - A') \times 100 / A + (B - B') \times 100 / B \right) / 2$$

なお、化学発泡剤及び酸化亜鉛の配合割合を変えることにより、得られる架橋発泡体の比重を変化させた。実施例及び比較例においては、具体的には、ポリマー100質量部に対して、化学発泡剤を0.5～10質量部の範囲内にし、酸化亜鉛を0.25～5質量部の範囲内にした。

また、下記表4に示すような配合の参考例のポリマーを作製した。

なお、比較例1では架橋発泡体が得られなかった。

[0069] 実施例及び比較例の架橋発泡体について、落錘試験における最大加速度、比重、複素弾性率、硬度、及び、成形収縮率を測定した。また、参考例のポリマーについて、比重、複素弾性率、及び硬度を測定した。これらの結果を表4～7に示す。

また、実施例及び比較例の架橋発泡体、並びに、参考例のポリマーのパルス法NMRによる測定を行った。この結果を表4～7に示す。また、図2は、実施例11の架橋発泡体についてパルス法NMR測定を行った結果を示す

。さらに、図3には、比較例3の架橋発泡体についてパルス法NMR測定を行った結果を示す。

なお、硬度については、数値の前に“A”、“C”、“D”を記載しているものがあるが、数値の前に“A”と記載しているものは、A硬度を意味し、数値の前に“C”と記載しているものは、C硬度を意味し、数値の前に“D”と記載しているものは、D硬度を意味する。

A硬度とは、JIS K7312のタイプA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。また、D硬度とは、JIS

K7312のタイプD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。

[0070]

[表4]

			参考例										
ポリマー	硬度		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリマー配合 (質量部)	TPS1	A87	100									60	30
	TPS2	A71		100								40	70
	TPS3	D72			100								
	TPS4	A84				100							
	EVA1	A92					100						
	PE1	A96						100					
	PE2	A87							100				
	PE3	A64								100			
	PE4	D54									100		
	TPA1	D81											
TPA2	D40												
衝撃緩衝性	A10	[G]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比重	SG	[-]	1.00	0.98	0.97	0.91	0.93	0.92	0.88	0.88	0.91	1.00	0.99
複素弾性率 1Hz	E1	[MPa]	26	11	902	35	50	93	32	6	147	20	16
複素弾性率 100Hz	E100	[MPa]	270	45	957	40	75	132	38	8	230	180	112
複素弾性率 周波数依存性	E100/E1	[-]	10.5	4.0	1.1	1.1	1.5	1.4	1.2	1.3	1.6	9.1	7.2
硬度		[°]	A87	A71	D72	A84	A92	A96	A87	A64	D54	A80	A74
成形収縮率		[%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
パルス法NMR [20°C]	T2L20	[ms]	0.267	0.203	0.468	0.528	0.197	0.213	0.220	0.483	0.139	0.330	0.300
	T2M20	[ms]	0.033	0.047	0.085	0.202	0.040	0.036	0.053	0.115	0.033	0.040	0.050
	T2S20	[ms]	0.014	0.015	0.014	0.014	0.011	0.010	0.012	0.007	0.009	0.015	0.014
	FL20	[-]	0.01	0.21	0.42	0.51	0.17	0.11	0.29	0.68	0.11	0.03	0.09
	FM20	[-]	0.25	0.41	0.05	0.29	0.53	0.55	0.53	0.18	0.50	0.37	0.40
	FS20	[-]	0.74	0.38	0.53	0.20	0.30	0.34	0.18	0.14	0.39	0.60	0.51
パルス法NMR [40°C]	T2L40	[ms]	0.187	0.365	0.560	0.620	0.335	0.181	0.300	0.630	0.199	0.265	0.290
	T2M40	[ms]	0.054	0.076	0.080	0.090	0.063	0.047	0.060	0.147	0.049	0.069	0.064
	T2S40	[ms]	0.016	0.015	0.014	0.014	0.014	0.011	0.014	0.009	0.009	0.017	0.016
	FL40	[-]	0.32	0.57	0.50	0.83	0.31	0.21	0.42	0.85	0.19	0.3	0.43
	FM40	[-]	0.46	0.23	0.01	0.01	0.48	0.54	0.46	0.05	0.45	0.43	0.37
	FS40	[-]	0.22	0.20	0.49	0.16	0.21	0.25	0.12	0.10	0.36	0.27	0.20
FS20-FS40			0.52	0.18	0.04	0.04	0.09	0.09	0.06	0.04	0.03	0.33	0.31

[0071]

[表5]

			実施例																
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ポリマー配合 (質量部)	A87	TPS1	100	100	100	100	100						60	60	60	60	30	30	30
	A71	TPS2						100	100	100	100	100	40	40	40	40	70	70	70
	D72	TPS3																	
	A84	TPS4																	
	A92	EVA1																	
	A96	PE1																	
	A87	PE2																	
	A64	PE3																	
	D54	PE4																	
	D81	TPA1																	
D40	TPA2																		
衝撃緩衝性	A10	[G]	50.0	20.0	13.6	16.7	18.0	18.0	19.5	22.0	25.1	25.1	19.0	16.5	14.5	21.0	16.3	19.4	21.0
比重	SG	[-]	0.40	0.30	0.20	0.15	0.10	0.41	0.30	0.20	0.18	0.10	0.24	0.20	0.15	0.10	0.23	0.15	0.10
複素弾性率 1Hz	E1	[MPa]	7.0	4.9	2.9	1.8	1.0	3.3	2.2	1.3	1.2	0.7	2.9	2.5	1.9	0.9	2.1	1.6	1.2
複素弾性率 100Hz	E100	[MPa]	78.0	50.0	27.7	16.2	7.0	12.5	8.0	4.8	4.5	2.5	17.7	15.8	12.0	5.6	11.6	7.8	5.5
複素弾性率 周波数依存性	E100/E1	[-]	11.2	10.2	9.5	8.8	7.0	3.8	3.6	3.7	3.6	3.6	6.1	6.3	6.3	6.2	5.6	5.0	4.6
硬度		[°]	C57	C50	C42	C36	C28	C53	C44	C36	C35	C30	C45	C43	C38	C27	C40	C36	C30
成形収縮率		[%]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
パルス法NMR [20℃]	T2L20	[ms]	0.352	0.424	0.420	0.422	0.419	0.190	0.202	0.200	0.206	0.202	0.289	0.320	0.316	0.314	0.203	0.307	0.300
	T2M20	[ms]	0.027	0.032	0.030	0.029	0.033	0.045	0.049	0.051	0.042	0.044	0.037	0.040	0.039	0.037	0.039	0.047	0.045
	T2S20	[ms]	0.014	0.014	0.015	0.015	0.016	0.015	0.016	0.016	0.016	0.016	0.014	0.015	0.015	0.015	0.015	0.016	0.016
	FL20	[-]	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.16	0.15	0.16	0.15	0.14	0.03	0.05	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06
	FM20	[-]	0.27	0.24	0.25	0.25	0.26	0.45	0.44	0.44	0.43	0.44	0.38	0.34	0.35	0.33	0.43	0.42	0.42
	FS20	[-]	0.71	0.73	0.72	0.73	0.71	0.39	0.41	0.40	0.42	0.42	0.59	0.61	0.60	0.61	0.49	0.51	0.52
パルス法NMR [40℃]	T2L40	[ms]	0.190	0.205	0.201	0.182	0.194	0.365	0.360	0.361	0.366	0.365	0.265	0.260	0.270	0.263	0.290	0.285	0.275
	T2M40	[ms]	0.050	0.052	0.059	0.052	0.054	0.076	0.074	0.078	0.076	0.076	0.069	0.070	0.071	0.075	0.064	0.069	0.072
	T2S40	[ms]	0.016	0.016	0.014	0.015	0.016	0.015	0.015	0.014	0.016	0.015	0.017	0.017	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016
	FL40	[-]	0.19	0.20	0.20	0.19	0.21	0.57	0.57	0.56	0.57	0.57	0.30	0.30	0.32	0.29	0.43	0.40	0.43
	FM40	[-]	0.53	0.54	0.55	0.53	0.52	0.23	0.23	0.24	0.23	0.22	0.43	0.43	0.42	0.44	0.37	0.38	0.36
	FS40	[-]	0.28	0.26	0.25	0.28	0.27	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	0.27	0.27	0.26	0.27	0.20	0.22	0.21
FS20-FS40			0.43	0.47	0.47	0.45	0.44	0.19	0.21	0.20	0.22	0.21	0.32	0.34	0.34	0.34	0.29	0.29	0.31

[0072]

[表6]

			実施例											
			18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
ポリマー配合 (質量部)	A87	TPS1	70	50	30	30	10		60	60	60	60	60	60
	A71	TPS2				20	20	50						
	D72	TPS3												
	A84	TPS4												
	A92	EVA1												
	A96	PE1												
	A87	PE2							36	32	24	36	32	24
	A64	PE3	30	50	70	50	70	50						
	D54	PE4												
	D81	TPA1							4	8	16			
	D40	TPA2										4	8	16
衝撃緩衝性	A10	[G]	13.1	14.5	21.5	17.7	20.8	18.6	15.6	14.8	16.1	14.8	15.9	17.4
比重	SG	[-]	0.20	0.22	0.21	0.21	0.24	0.23	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13
複素弾性率 1Hz	E1	[MPa]	1.6	1.6	1.4	1.4	1.3	1.3	2.3	2.4	3.7	2.1	1.8	2.8
複素弾性率 100Hz	E100	[MPa]	9.1	10.1	4.1	5.7	3.1	3.4	11.5	11.7	17.9	11.0	8.7	12.3
複素弾性率 周波数依存性	E100/E1	[-]	5.9	6.2	3.0	4.1	2.3	2.7	5.0	5.0	4.8	5.2	4.9	4.3
硬度		[°]	C38	C43	C40	C41	C43	C41	C46	C46	C44	C45	C42	C38
成形収縮率		[%]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	3.0	3.0	2.2	3.0	2.6	2.4
パルス法NMR [20°C]	T2L20	[ms]	0.437	0.449	0.434	0.435	0.422	0.427	0.230	0.253	0.241	0.264	0.283	0.299
	T2M20	[ms]	0.074	0.086	0.089	0.082	0.078	0.070	0.043	0.047	0.044	0.050	0.060	0.057
	T2S20	[ms]	0.013	0.012	0.011	0.013	0.011	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
	FL20	[-]	0.28	0.42	0.53	0.42	0.55	0.45	0.18	0.14	0.10	0.18	0.18	0.18
	FM20	[-]	0.15	0.17	0.20	0.18	0.21	0.22	0.37	0.33	0.29	0.36	0.29	0.29
	FS20	[-]	0.57	0.41	0.27	0.40	0.24	0.33	0.45	0.53	0.61	0.46	0.53	0.53
パルス法NMR [40°C]	T2L40	[ms]	0.539	0.587	0.590	0.576	0.571	0.531	0.386	0.356	0.305	0.335	0.331	0.356
	T2M40	[ms]	0.053	0.068	0.073	0.076	0.077	0.082	0.079	0.071	0.060	0.066	0.059	0.063
	T2S40	[ms]	0.015	0.015	0.013	0.014	0.012	0.013	0.016	0.014	0.013	0.015	0.014	0.015
	FL40	[-]	0.38	0.53	0.67	0.55	0.70	0.62	0.25	0.25	0.22	0.34	0.36	0.33
	FM40	[-]	0.34	0.22	0.16	0.24	0.17	0.21	0.44	0.44	0.41	0.42	0.44	0.43
	FS40	[-]	0.28	0.25	0.17	0.21	0.13	0.17	0.31	0.31	0.37	0.24	0.20	0.24
	FS20-FS40		0.29	0.16	0.10	0.19	0.11	0.16	0.14	0.22	0.24	0.22	0.33	0.29

[0073]

[表7]

			比較例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリマー配合 (質量部)	A87	TPS1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A71	TPS2										
	D72	TPS3										
	A84	TPS4										
	A92	EVA1										
	A96	PE1										
	A87	PE2										
	A64	PE3										
	D54	PE4										
	D81	TPA1										
	D40	TPA2										
衝撃緩衝性	A10	[G]		36.0	20.0	23.0	27.2	19.0	25.0	30.0	34.5	43.5
比重	SG	[-]		0.17	0.33	0.18	0.15	0.15	0.11	0.08	0.23	0.13
複素弾性率 1Hz	E1	[MPa]		2.1	8.0	4.0	2.9	9.2	4.0	3.5	1.2	1.0
複素弾性率 100Hz	E100	[MPa]		2.6	11.9	5.9	4.3	13.7	5.9	5.1	1.7	1.2
複素弾性率 周波数依存性	E100/E1	[-]		1.2	1.49	1.48	1.48	1.49	1.48	1.46	1.34	1.25
硬度		[°]		C45	C74	C55	C49	C73	C55	C45	C43	C29
成形収縮率		[%]		5.0	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
パルス法NMR [20°C]	T2L20	[ms]		0.560	0.220	0.215	0.212	0.213	0.210	0.219	0.463	0.460
	T2M20	[ms]		0.202	0.049	0.051	0.055	0.036	0.040	0.039	0.110	0.119
	T2S20	[ms]		0.014	0.011	0.012	0.012	0.010	0.010	0.010	0.008	0.008
	FL20	[-]		0.53	0.22	0.23	0.21	0.11	0.10	0.12	0.64	0.64
	FM20	[-]		0.28	0.55	0.55	0.58	0.55	0.55	0.54	0.25	0.24
	FS20	[-]		0.19	0.23	0.22	0.21	0.34	0.35	0.34	0.11	0.12
パルス法NMR [40°C]	T2L40	[ms]		0.620	0.335	0.335	0.340	0.181	0.183	0.186	0.630	0.640
	T2M40	[ms]		0.090	0.063	0.063	0.060	0.047	0.045	0.050	0.147	0.140
	T2S40	[ms]		0.014	0.014	0.014	0.014	0.011	0.011	0.011	0.009	0.009
	FL40	[-]		0.83	0.32	0.31	0.34	0.21	0.19	0.20	0.81	0.81
	FM40	[-]		0.01	0.48	0.50	0.48	0.54	0.54	0.55	0.10	0.11
	FS40	[-]		0.16	0.20	0.19	0.18	0.25	0.27	0.25	0.09	0.08
FS20-FS40				0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.08	0.09	0.02	0.04

[0074] 表5～7に示すように、実施例の架橋発泡体は、比重及び硬度が同程度の比較例の架橋発泡体に比べて、A10の値が小さかった。

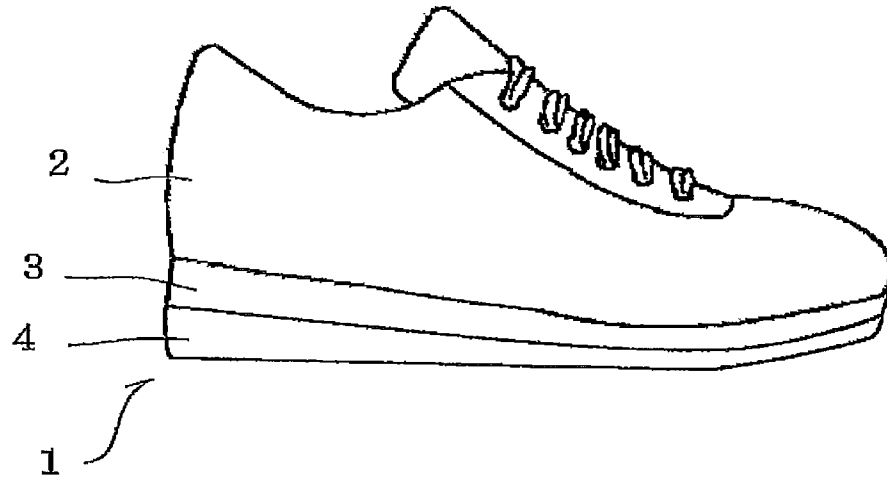
符号の説明

[0075] 1：靴、2：アッパー材、3：ミッドソール、4：アウターソール

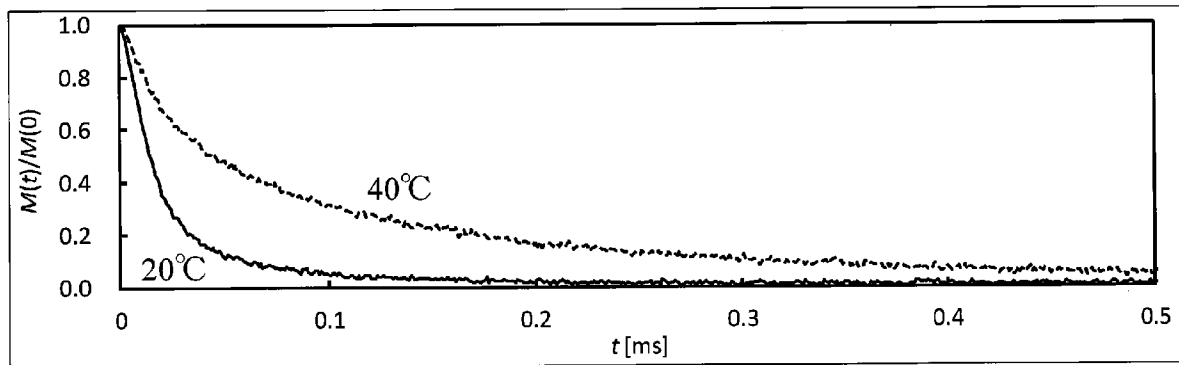
請求の範囲

- [請求項1] ポリマー組成物を架橋発泡させることで形成される架橋発泡体によって一部又は全部が形成されている衝撃緩衝材であって、
- 前記架橋発泡体は、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合から40℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合を引いた値が0.10以上である、衝撃緩衝材。
- [請求項2] 前記架橋発泡体は、20℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合から40℃でのパルス法NMR測定で求められるS相の含有割合を引いた値が0.15よりも大きい、請求項1に記載の衝撃緩衝材。
- [請求項3] 前記ポリマー組成物がスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する、請求項1又は2に記載の衝撃緩衝材。
- [請求項4] 前記ポリマー組成物がアミド系熱可塑性エラストマーを含有する、請求項1～3の何れか1項に記載の衝撃緩衝材。
- [請求項5] 前記架橋発泡体は、23℃において架橋発泡体の上方50mmの位置から10kgの重りを自由落下させることにより架橋発泡体に衝突させた際に、重りに加わる負の加速度の最大値が、10mmの厚みにおいて20G以下となる、請求項1～4の何れか1項に記載の衝撃緩衝材。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか1項に記載の衝撃緩衝材を有する靴底用部材。
- [請求項7] 請求項6に記載の靴底用部材を備える靴。
- [請求項8] 請求項1～5の何れか1項に記載の衝撃緩衝材を有するスポーツ用保護具。

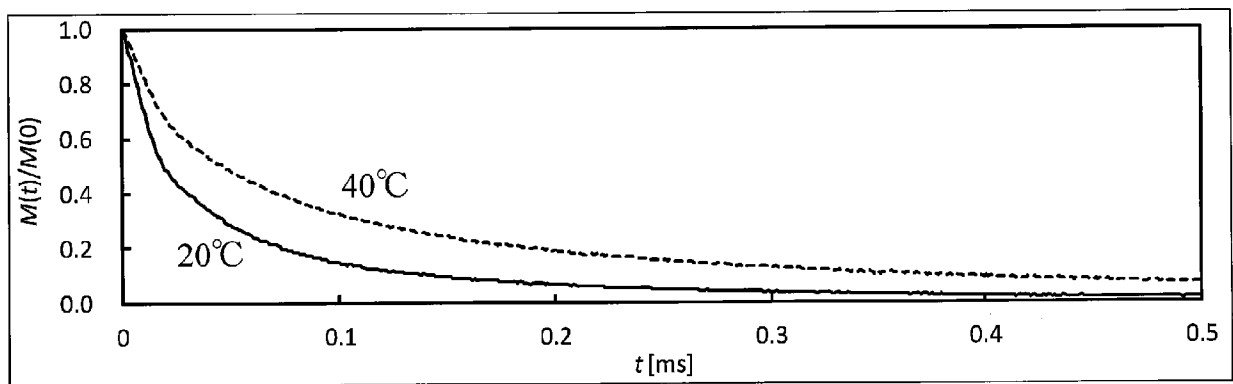
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16F15/04(2006.01)i, A43B13/04(2006.01)i, A43B13/18(2006.01)i, C08J9/00(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)

F16F15/04, A43B13/04, A43B13/18, C08J9/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2012-052106 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0002] to [0003], [0013] to [0021], [0053], [0061] & WO 2012/018140 A1	1-8
Y	JP 5719980 B1 (Asics Corp.), 20 May 2015 (20.05.2015), paragraphs [0019], [0049] (Family: none)	1-8

☐ 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
20 January 2016 (20.01.16)

Date of mailing of the international search report
02 February 2016 (02.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

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. F16F15/04(2006.01)i, A43B13/04(2006.01)i, A43B13/18(2006.01)i, C08J9/00(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. F16F15/04, A43B13/04, A43B13/18, C08J9/00

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
Y	JP 2012-052106 A（住友化学株式会社）2012.03.15, [0002]-[0003], [0013]-[0021], [0053], [0061] & WO 2012/018140 A1	1-8
Y	JP 5719980 B1（株式会社アシックス）2015.05.20, [0019], [0049] （ファミリーなし）	1-8

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

2 0 . 0 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 6

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）

保田 亨介

3 W

3 8 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 7