

(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3月3日(03.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/031046 A1

- (51) 国際特許分類:
A43B 13/04 (2006.01) *C08L 25/16* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072724
- (22) 国際出願日: 2014年8月29日(29.08.2014)
- (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: 西 駿明 (NISHI, Toshiaki); 〒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15番14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, 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.

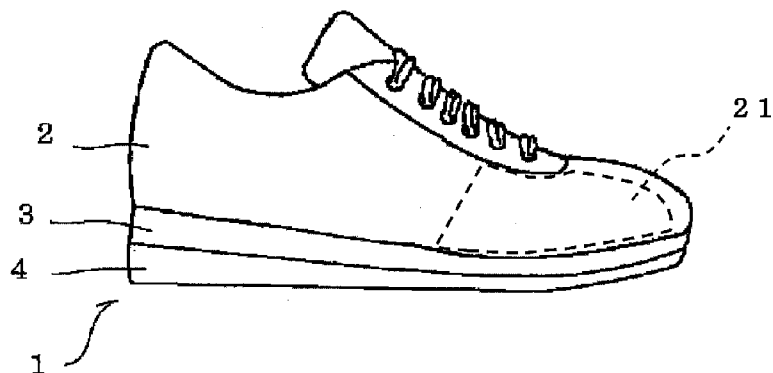
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

(54) 発明の名称: 靴形成用部材及び靴



(57) Abstract: Provided is a member for making a shoe, which has excellent bondability and is obtained using a thermoplastic elastomer wherein an aromatic polymer having a poly- α -methyl styrene structure is contained in a matrix together with a polypropylene resin.

(57) 要約: ポリ- α -メチルスチレン構造を有する芳香族系ポリマーがポリプロピレン樹脂とともにマトリックス中に含まれている熱可塑性エラストマーを用いて靴形成用部材を形成し、接着性に優れた靴形成用部材を提供する。



WO 2016/031046 A1

明 細 書

発明の名称：靴形成用部材及び靴

技術分野

[0001] 本発明は、靴形成用部材及び靴に関し、より詳しくは熱可塑性エラストマーを含む靴形成用部材及びこのような靴形成用部材を備えた靴に関する。

背景技術

[0002] 従来、スポーツシューズなどのアップー材やソール材は、多くは架橋ゴムで形成されている。

このアップー材やソール材といった靴形成用部材は、リサイクル性や成形性の観点から熱可塑性エラストマーによって形成させることが検討されている（下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2006-192723号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 熱可塑性エラストマーとしてはウレタン系のものやオレフィン系のものなどが知られている。

ポリプロピレン樹脂マトリックス中に架橋エラストマーからなるドメインを分散させたオレフィン系の熱可塑性エラストマーは、ウレタン系の熱可塑性エラストマーに比べて耐加水分解性に優れている。

また、上記のようなオレフィン系の熱可塑性エラストマーは、比較的低密度であるとともに低温での脆化を生じにくい点において靴形成用部材の材料として適している。

その反面、オレフィン系の熱可塑性エラストマーは、一般的な接着剤では高い接着力が発揮されにくい。

そのためオレフィン系熱可塑性エラストマー製の部材は、靴の形成に利用

するにしてもその使用箇所が制限されるおそれを有する。

[0005] 本発明は、このような問題を解決することを課題としており、オレフィン系の熱可塑性エラストマーを含む靴形成用部材の接着性を改善することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための靴形成用部材に係る本発明は、熱可塑性エラストマーを含む靴形成用部材であって、前記熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン樹脂と芳香族系ポリマーとを含むマトリックスと、架橋エラストマーを含むドメインとを含有し、前記芳香族系ポリマーが分子中の少なくとも一部にポリ- α -メチルスチレン構造を有していることを特徴としている。

[0007] また、上記課題を解決するための靴に係る本発明は、上記のような靴形成用部材を備えていることを特徴としている。

発明の効果

[0008] 本発明の靴形成用部材に含まれている熱可塑性エラストマーは、分子中の少なくとも一部にポリ- α -メチルスチレン構造を有する芳香族系ポリマーがポリプロピレン樹脂とともにマトリックス中に含有されている。

そして、靴形成用部材は、熱可塑性エラストマーのマトリックス中にポリプロピレン樹脂とともに特定の芳香族系ポリマーが含有されていることで優れた接着性が発揮されうる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]一実施形態の靴形成用部材が利用される靴の一態様を示した概略図。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の靴形成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、本実施形態の靴形成用部材を備えた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。

該靴1の前記アップー材2は、少なくとも1枚の補強用シート材21を含む積層構造を有している。

本実施形態の靴形成用部材は、具体的には、前記補強用シート材21や前記アウトーソール4などであることが好ましい。

[0011] まず、前記補強用シート材21や前記アウトーソール4を形成するのに適した熱可塑性エラストマーについて説明する。

前記熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン系の熱可塑性エラストマーであり、より具体的にはポリプロピレン系の熱可塑性エラストマーである。

該熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン樹脂と芳香族系ポリマーとを含むマトリックスと、架橋エラストマーからなるドメインとによるミクロ相分離構造を有している。

[0012] 前記ポリプロピレン樹脂は、プロピレン単独重合体であるホモポリプロピレン樹脂、プロピレンとエチレンとのランダム共重合体であるランダムポリプロピレン樹脂、プロピレンとエチレンとのブロック共重合体であるブロックポリプロピレン樹脂の何れでもよい。

[0013] 前記ポリプロピレン樹脂とともに前記マトリックスを構成する芳香族系ポリマーは、分子中の少なくとも一部にポリ- α -メチルスチレン構造を有するものであれば、 α -メチルスチレン系モノマーの単独重合体樹脂（ホモポリマー）であっても、2種類以上のモノマーからなる共重合体樹脂（コポリマー）であってもよい。

[0014] 前記芳香族系ポリマーがホモポリマーである場合、その構成単位たる α -メチルスチレン系モノマーの具体例としては、 α -メチルスチレン、 α -メチル- o -メチルスチレン、 α -メチル- m -メチルスチレン、 α -メチル- p -メチルスチレン、 α -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 α -メチル-2,4,6-トリメチルスチレンなどが挙げられる。

即ち、前記ホモポリマーは、具体例として、ポリ- α -メチルスチレン樹

脂、ポリ- α -メチル- α -メチルスチレン樹脂、ポリ- α -メチル- m -メチルスチレン樹脂、ポリ- α -メチル- p -メチルスチレン樹脂、ポリ- α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン樹脂、ポリ- α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン樹脂、ポリ- α -メチル-2, 4, 6-トリメチルスチレン樹脂などが挙げられる。

[0015] 前記芳香族系ポリマーが共重合体樹脂である場合、その具体例としては、前記の α -メチルスチレン系モノマーの内の2種類以上による共重合体樹脂が挙げられる。

また、前記芳香族系ポリマーが共重合体樹脂である場合、その具体例としては、 α -メチルスチレン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーと、 α -メチルスチレン系モノマーの1種以上との共重合体樹脂が挙げられる。

なお、前記芳香族系ポリマーは、共重合体樹脂である場合、ブロック共重合体樹脂であってもグラフト共重合体樹脂であってもよい。

[0016] 前記 α -メチルスチレン系モノマーと共重合可能な前記ビニル系モノマーとしては、例えば、オレフィン系モノマー、アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、ビニルエーテル系モノマー、ジエン系モノマーなどが挙げられる。

[0017] 前記オレフィン系モノマーは、具体例として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。

[0018] 前記アクリル系モノマーは、具体例として、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)

) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

[0019] 前記スチレン系モノマーは、具体例として、スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、メトキシスチレンなどが挙げられる。

[0020] 前記ビニルエーテル系モノマーは、具体例として、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテルなどが挙げられる。

[0021] 前記ジエン系モノマーは、具体例として、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

[0022] これらのビニル系モノマーは、水酸基やアミノ基などの官能基を有するものであってもよい。

[0023] 本実施形態において前記ポリプロピレン樹脂とともにマトリックスを構成する芳香族系ポリマーは、前記ホモポリマーが好ましく、ポリ- α -メチルスチレン樹脂が好ましい。

[0024] 前記熱可塑性エラストマーにおける前記ポリプロピレン樹脂と前記芳香族系ポリマーとの割合については特に限定されるものではないが、前記補強用シート材 2 1 や前記アウターソール 4 に優れた接着性及び耐摩耗性を発揮させる上において前記芳香族系ポリマーは、前記ポリプロピレン樹脂以上の質量割合で前記熱可塑性エラストマーに含有されることが好ましい。

具体的には、前記芳香族系ポリマーは、質量で前記ポリプロピレン樹脂の 1.5 倍以上、より好ましくは 7.5 倍以上の割合で前記熱可塑性エラスト

マーに含有されることが好ましい。

また、前記芳香族系ポリマーは、質量で前記ポリプロピレン樹脂の20倍以下の割合で前記熱可塑性エラストマーに含有されることが好ましい。

[0025] 前記熱可塑性エラストマーにおいてドメインを構成する架橋エラストマーは、特に限定されるものではないが、前記マトリックスとの親和性などの観点から、スチレン系エラストマーであることが好ましい。

即ち、前記ドメインを構成する架橋エラストマーは、スチレンーエチレンーブチレン共重合体樹脂（SEB）、スチレンーブタジエンーエチレン共重合体樹脂（SEBS）、SEBS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樹脂（SEBS））、スチレンーイソプレンーエチレン共重合体樹脂（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樹脂（SEPS））、スチレンーイソブチレンーエチレン共重合体樹脂（SIBS）、スチレンーブタジエンーイソブチレンーエチレン共重合体樹脂（SBIS）、SBIS水素添加物（スチレンーエチレンーエチレン／プロピレンーエチレン共重合体樹脂（SEEPS））、スチレンーブタジエンーエチレン共重合体樹脂（SBSB）、スチレンーブタジエンーエチレン共重合体樹脂（SBSBS）などのスチレン系ポリマーを架橋剤によって架橋させた架橋エラストマーであることが好ましい。

なかでも前記ドメインは、熱可塑性エラストマーに優れた耐摩耗性を発揮させ得る点においてSEBSやSEEPSを架橋させた架橋エラストマーとすることが好ましく、SEEPSを架橋させた架橋エラストマーとすることが特に好ましい。

[0026] 前記マトリックスに対する前記ドメインの分散性の観点からは、前記ドメインは、上記のようなスチレン系ポリマーをポリプロピレン樹脂、及び、芳香族系ポリマーとともに押出機などの混練装置に供給し、該混練装置中でスチレン系ポリマーを動的架橋させて形成させることが好ましい。

[0027] 前記ドメインとなるスチレン系の架橋エラストマーは、前記補強用シート

材 2 1 や前記アウターソール 4 に優れた柔軟性と強度とを発揮させる上において、前記熱可塑性エラストマーにおける含有量が 15 質量%以上 50 質量%以下であることが好ましい。

[0028] 前記スチレン系ポリマーを架橋して架橋エラストマーとするための架橋剤は、具体例を挙げると、有機過酸化物などが挙げられる。

該有機過酸化物は、具体例として、1, 1-ビス(1, 1-ジメチルエチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(1, 1-ジメチルブチルパーオキシ)シクロヘキサン、4, 4-ビス[(*t*-ブチル)パーオキシ]ペンタン酸ブチル、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチル α -クミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-2, 5-ジメチル-3-ヘキシン、ジベンゾイルパーオキサイド、ビス(4-メチルベンゾイル)パーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエートなどが挙げられる。

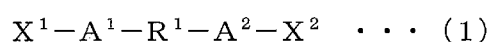
[0029] 前記架橋剤によって前記スチレン系ポリマーを架橋させる場合、前記架橋剤の使用量は、通常、前記スチレン系ポリマー 100 質量部に対して 1 質量部以上 10 質量部以下とすることができる。

[0030] 前記スチレン系ポリマーを架橋して架橋エラストマーとするために上記のような架橋剤とともに架橋助剤を併用してもよい。

該架橋助剤は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の内の少なくとも 1 つを有していることが好ましく、複数有していることが好ましい。

なかでも、下記一般式(1)で表される化合物は、前記スチレン系ポリマーを架橋するために前記架橋剤と併用する架橋助剤として好適である。

[0031] [化1]

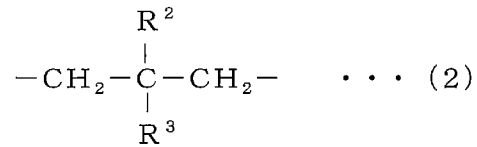


[0032] (ただし、「R¹」は、炭素数 2~10 の鎖長を有するアルキレン、又は、該アルキレンの水素原子を置換基によって置換した置換アルキレンを表してお

り、「A¹」及び「A²」は、それぞれ独立して直接結合又はエーテル結合を表している。また、「X¹」及び「X²」は、それぞれ独立してアクリロイル基又はメタクリロイル基を表している。）

[0033] なお、前記の一般式（1）における「R¹」は、下記一般式（2）で表される構造を有していることが好ましい。

[0034] [化2]



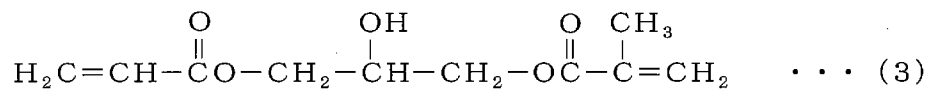
[0035] （ただし、「R²」、「R³」は、水素原子、水酸基、炭素数2～3のアルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシメチル基、又は、（メタ）アクリロイルオキシエチル基を表している。）

[0036] なお、前記一般式（1）で表される化合物は、「A¹」及び「A²」が両方ともエーテル結合で、且つ、「X¹」及び「X²」の内の何れか一方がアクリロイル基で、他方がメタクリロイル基であることが好ましい。

また、前記一般式（2）における、「R²」及び「R³」は、何れか一方が水素原子で、他方が水酸基であることが特に好ましい。

[0037] 即ち、前記架橋助剤としては、下記式（3）で表される2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートが特に好ましい。

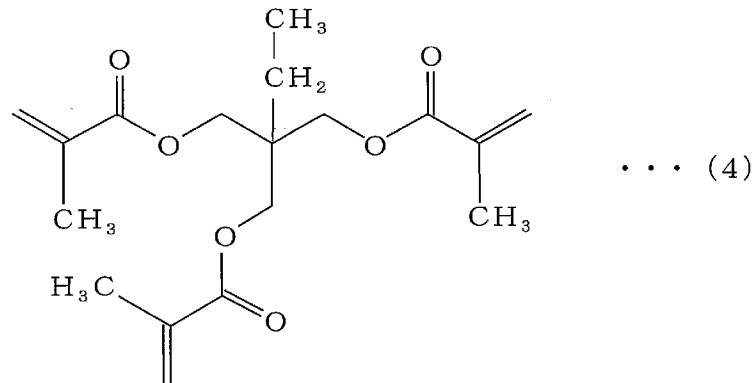
[0038] [化3]



[0039] また、前記一般式（1）で表される化合物は、「A¹」及び「A²」が両方ともエーテル結合で、「X¹」及び「X²」が両方ともメタクリロイル基であり、且つ、前記一般式（2）における、「R²」、「R³」の何れか一方がエチル基で、他方がメタクリロイルオキシメチル基であることが好ましい。

即ち、下記式（4）で表されるトリメチロールプロパントリメタクリレートなども好ましい架橋助剤として挙げるができる。

[0040] [化4]



[0041] 上記のような好ましい架橋助剤を用いることで、熱可塑性エラストマーに優れた耐摩耗性を発揮させることができ、当該熱可塑性エラストマーを靴形成用部材の材料に好適なものとすることができる。

前記架橋剤とともに前記架橋助剤を用いて前記スチレン系ポリマーを架橋させる場合、前記架橋助剤の使用量が多いほど耐摩耗性は向上する。

従って、架橋助剤は、通常、前記スチレン系ポリマー100質量部に対して1質量部以上含有させることが好ましく、5質量部以上含有させることがより好ましく、10質量部以上含有させることが特に好ましい。

より具体的には、前記スチレン系ポリマーを架橋させる場合、前記架橋助剤は、スチレン系ポリマー100質量部に対して0.03mol以上の割合で含有させることが好ましく、0.05mol以上の割合で含有させることがより好ましい。

なお、架橋助剤は過度に含有させる必要はなく、通常、前記スチレン系ポリマー100質量部に対して100質量部程度が上限とされ、前記スチレン系ポリマー100質量部に対して1mol程度が上限とされる。

[0042] 前記熱可塑性エラストマーには、上記以外の添加剤をさらに含有させることができ、該添加剤としては、例えば、パラフィンオイルなどの硬さ調整剤、テルペン樹脂などの粘着性付与剤、老化防止剤、加工助剤、無機充填剤、シランカップリング剤、抗菌剤、香料、顔料などが挙げられる。

[0043] なかでもパラフィンオイルは、熱可塑性エラストマーを目的に応じた風合

いに調整するのに有効な成分である。

該パラフィンオイルを熱可塑性エラストマーに含有させる場合は、前記ポリプロピレン樹脂、前記芳香族系ポリマー、及び、前記架橋エラストマーの合計100質量部に対するパラフィンオイルの割合は、10質量部以上50質量部以下とすることが好ましい。

[0044] このような熱可塑性エラストマーは、加熱することでマトリックスを構成している前記ポリプロピレン樹脂や前記芳香族系ポリマーに流動性が発揮されるため、インジェクション成形、トランスファー成形、プレス成形などの各種の成形方法によって所望の形状に賦形することが容易である。

即ち、前記熱可塑性エラストマーは、補強用シート材21やアウターソール4を上記のような成形方法によって形成させる際の形成材料として好適である。

しかも、熱可塑性エラストマーは、接着性に優れている。

従って、この熱可塑性エラストマーで補強用シート材21を形成させた場合には、例えば、該補強用シート材21を他のシートに貼り合わせてアップ材2を形成させるために特殊な接着方法を採用しなくても済むことになる。

また、前記熱可塑性エラストマーでアウターソール4を形成させた場合には、例えば、該アウターソール4をミッドソール3に貼り合わせるために特殊な接着方法を採用しなくても済むことになる。

[0045] このように本実施形態の熱可塑性エラストマーを用いた靴形成用部材は、単にリサイクル性に優れるのみならず、靴の製造を容易にさせるという効果も有する。

なお、本発明の靴形成用部材は、上記のような熱可塑性エラストマーのみによって形成させてもよく、或いは、布帛や不織布等の他の素材を併用して形成させてもよい。

また、本発明の靴形成用部材は、上記のような熱可塑性エラストマーを発泡剤などによって発泡させて形成させてもよい。

- [0046] 本実施形態の熱可塑性エラストマーは、耐摩耗性においても優れている。従って、熱可塑性エラストマーは、靴形成用部材の一部にのみ含有されるような場合、耐摩耗性に係る効果を靴形成用部材に発揮させる上において靴の外表面や内面において露出する部位に含有されることが好ましい。
- さらに、靴形成用部材に関して従来公知の技術事項は、本発明の効果が著しく損なわれない範囲においては、これを本発明の靴形成用部材にも採用することができる。

実施例

- [0047] 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。

- [0048] <評価1：耐摩耗性と剥離強度とについて>

(熱可塑性エラストマーの作製)

以下の(a)～(e)の材料を2軸押出機に供給し、該2軸押出機で混練を行いつつ混練物を動的架橋し、該混練物と(f)とをドライブレンドして射出成形機に供給し、該射出成形機でテストピースを作製した。

(a) スチレン系ポリマー (SEEPS) : 100質量部

(b) パラフィンオイル (P-200) : 100質量部

(c) 架橋剤 (有機過酸化物 (2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン)) : 2質量部

(d) 架橋助剤 (2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート) : 10質量部

(e) ポリプロピレン樹脂 (ホモPP) : 20質量部

(f) ポリ- α -メチルスチレン樹脂 : 30~380質量部

- [0049] (評価方法)

上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー製のテストピースについて下記項目による評価を実施した。

1) 硬度 : JIS K6301 : 1975 スプリング式硬さ試験機A形、

瞬間時

- 2) 密度：JIS K7112：1999 プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法、水中置換法（23℃）
- 3) 引張強度：JIS K6301：1975 ダンベル2号形、「切断時引張強さ」
- 4) 伸び：JIS K6301：1975 ダンベル2号形、「切断時伸び」
- 5) 引裂強度：JIS K6301：1975 B形
- 6) DIN摩耗：JIS K6264-2：2005（B法、温度：23℃、試験片の付加力：10N、摩耗距離：40m）
- 7) 剥離強度（接着性）：JIS K6854-2（T型剥離法、剛性被着材：熱可塑性エラストマー製テストピース（プライマー塗布）、被着材：ウレタン製の平板、剛性被着材と被着材とをウレタン系接着剤により接着、試験温度20±3℃、チャック間距離：20mm、引張速度0.00083±0.00004m/s）。

なお、プライマーとしては、一般的なオレフィン材料に用いられるもの（塩素化ポリプロピレンを含むプライマー等）を使用した。

[0050] これらの評価結果について熱可塑性エラストマーにおけるポリ- α -メチルスチレン樹脂の含有量に関してまとめると下記の通りとなった。

[0051] [表1]

	配合（質量部）	硬度	密度	引張強度	伸び	引裂強度	DIN摩耗	剥離強度	
	(a)~(e)	(f)	JIS-A g/cm ³	MPa	%	kgf/cm	mm ³	kgf/2cm	
No. 1-1	(a) : 100	30	51	0.90	8.0	1011	29.9	143.9	2.5
No. 1-2	(b) : 100	80	53	0.90	7.9	878	34.8	115.0	4.1
No. 1-3	(c) : 2	130	55	0.91	9.9	820	36.4	111.4	4.5
No. 1-4	(d) : 10	180	57	0.91	12.5	769	42.2	87.6	5.5
No. 1-5	(e) : 20	280	60	0.91	17.3	708	39.9	98.6	6.9
No. 1-6		380	62	0.91	19.9	673	38.8	106.3	7.2

[0052] 以上の結果からは、（f）ポリ- α -メチルスチレン樹脂が150質量部以上（（e）ポリプロピレン樹脂に対して7.5倍以上）配合されることで熱可塑性エラストマーに優れた接着性と耐摩耗性が発揮されることがわかる

。

[0053] <評価2：耐摩耗性と剥離強度とについて>

(a) スチレン系ポリマーとして下記 (a 1) ~ (a 3) の3種のもの及び (d) 架橋助剤として下記 (d 1) ~ (d 5) の5種のものを用いて耐摩耗性の相対比較を行った。

a) スチレン系ポリマー

(a 1) SEEPS

(a 2) SEBS

(a 3) SBS

d) 架橋助剤

(d 1) 2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート

(d 2) トリメチロールプロパントリメタクリレート

(d 3) エチレングリコールジメタクリレート

(d 4) トリアリルイソシアヌレート (TAIC)

(d 5) ポリエチレングリコール (#600) ジアクリレート

[0054] (評価方法)

熱可塑性エラストマーを形成させるための原材料に占める (d) 架橋助剤の配合量を 0.1 mol/kg 又は 0.06 とし、且つ、(a) スチレン系ポリマー 100 質量部に対する (f) ポリ- α -メチルスチレン樹脂の含有量を 280 質量部とした以外は先の「評価1」と同様にテストピースを作製し、「評価1」と同様に評価を実施した。

評価の結果を下記に示す。

[0055]

[表2]

	配合 (質量部)		硬度	密度	引張強度	伸び	引裂強度	DIN摩耗	剥離強度
	(a)~(e)	(c) (d)							
No. 2-0		0 0	—	0.90	—	—	—	132.1	—
No. 2-1	(a1):100	2 (d1):10	60	0.91	17.3	708	39.9	98.6	6.9
No. 2-2	(b):100	2 (d2):20	60	0.91	16.0	752	39.3	94.5	5.2
No. 2-3	(e):20	2 (d3):10	58	0.91	14.6	762	40.4	109.5	6.0
No. 2-4	(f):280	2 (d4):25	—	0.92	—	—	—	135.1	—
No. 2-5		2 (d5):40	—	0.92	—	—	—	138.3	—

※ (d1) ~ (d5) は全配合剤に占める割合が0.1mol/kgとなるように配合

[0056] [表3]

	配合 (質量部)		密度	DIN摩耗
	(a)~(e)	(c) (d)		
No. 3-0	(a2):100	0 0	0.91	126.8
No. 3-1	(b):100	2 (d1):6	0.91	123.3
No. 3-2	(e):20	2 (d2):10	0.91	117.0
No. 3-3	(f):280	2 (d4):12	0.92	145.7

※ (d1)、(d2)、(d4) は全配合剤に占める割合が0.06mol/kgとなるように配合

[0057] [表4]

	配合 (質量部)		密度	DIN摩耗
	(a)~(e)	(c) (d)		
No. 4-0	(a3):100	0 0	0.92	125.6
No. 4-1	(b):100	2 (d1):6	0.92	157.8
No. 4-2	(e):20	2 (d2):10	0.92	172.3
No. 4-3	(f):280	2 (d4):12	0.93	232.6

※ (d1)、(d2)、(d4) は全配合剤に占める割合が0.06mol/kgとなるように配合

[0058] 以上のことから、熱可塑性エラストマーのドメインは、スチレン系ポリマーのなかでも (a1) SEEPSを架橋させた架橋エラストマーとすることが特に好ましいことがわかる。

また、これまでの評価結果から、ポリオレフィン系の熱可塑性エラストマーであっても、ポリ- α -メチルスチレン構造を有している芳香族系ポリマーをマトリックスに含有させることで優れた接着性を発揮するとともに優れた耐摩耗性が発揮されることがわかる。

[0059] <評価3 (参考評価) : 架橋助剤の配合量について>

(評価方法)

熱可塑性エラストマーを形成させるための原材料における (e) ポリプロピレン樹脂の配合量を20質量部に代えて60質量部とし、且つ、(f) ポ

リー α -メチルスチレン樹脂を含有させずにテストピースを作製し、「評価1」と同様に評価を実施した。

評価の結果を下記に示す。

[0060] [表5]

	配合 (質量部)		硬度	密度	引張強度	伸び	引裂強度	DIN摩耗
	(a)~(e)	(d1)	JIS-A	g/cm ³	MPa	%	kgf/cm	mm ³
No. 5-0	(a1) : 100	0 (0)	70	0.89	10.5	993	31.3	119.7
No. 5-1	(b) : 100	1 (0.005)	70	0.89	9.7	851	33.7	117.7
No. 5-2	(c) : 2	5 (0.023)	70	0.89	8.4	862	32.6	108.5
No. 5-3	(e) : 60	10 (0.047)	70	0.90	11.0	866	34.3	97.7
No. 5-4	(f) : -	30 (0.140)	72	0.92	12.3	863	39.4	80.5

※ (d) の配合量における括弧書きはスチレン系ポリマー100質量部に対するモル数を表している。

[0061] 上記結果から、架橋助剤の使用量が多いほど耐摩耗性に優れた熱可塑性エラストマーを得る上において有利であることが分かる。

[0062] 以上の評価結果からも、本実施形態に係る熱可塑性エラストマーが靴形成用部材の材料として適していることが理解できる。

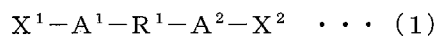
符号の説明

[0063] 1 : 靴、2 : アッパー材、3 : ミッドソール、4 : アウターソール、21 : 補強用シート材

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性エラストマーを含む靴形成用部材であって、
前記熱可塑性エラストマーは、
ポリプロピレン樹脂と芳香族系ポリマーとを含むマトリックスと、
架橋エラストマーを含むドメインとを含有し、
前記芳香族系ポリマーが分子中の少なくとも一部にポリ- α -メチル
スチレン構造を有している靴形成用部材。
- [請求項2] 前記芳香族系ポリマーが、 α -メチルスチレン系モノマーの単独重
合体である請求項1記載の靴形成用部材。
- [請求項3] 前記 α -メチルスチレン系モノマーが α -メチルスチレンで、前記
芳香族系ポリマーがポリ- α -メチルスチレン樹脂である請求項2記
載の靴形成用部材。
- [請求項4] 前記架橋エラストマーは、架橋剤及び架橋助剤によってスチレン系
ポリマーが架橋されたものであり、前記架橋助剤が下記一般式(1)
で表される化合物である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の靴形
成用部材。

[化1]



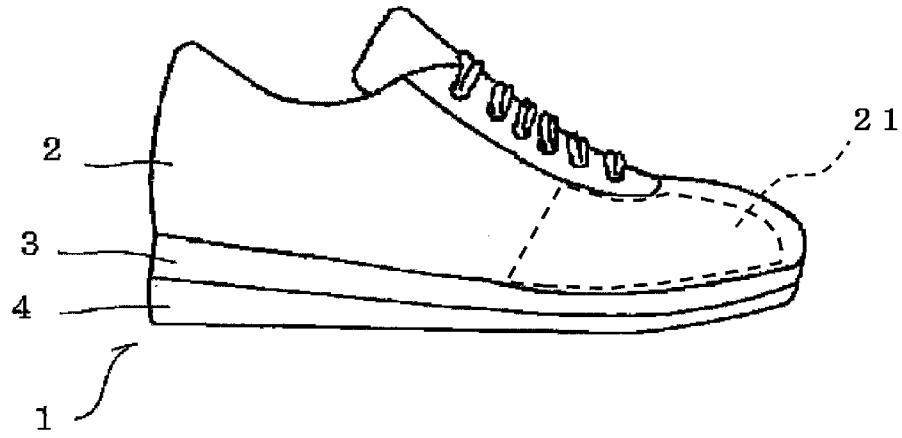
(ただし、「R¹」は、炭素数2～10の鎖長を有するアルキレン、
又は、該アルキレンの水素原子を置換基によって置換した置換アルキ
レンを表しており、「A¹」及び「A²」は、それぞれ独立して直接
結合又はエーテル結合を表している。また、「X¹」及び「X²」は
、それぞれ独立してアクリロイル基又はメタクリロイル基を表してい
る。)

- [請求項5] 前記架橋エラストマーは、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレ
ン共重合体樹脂(SEBS)又はスチレン-エチレン-エチレン/プ
ロピレン-スチレン共重合体樹脂(SEEPS)が架橋されたもので

ある請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の靴形成用部材。

[請求項6] 請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の靴形成用部材を備えた靴。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A43B13/04(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, C08L25/16(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, C08L23/12, C08L25/16

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 2000-034389 A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 02 February 2000 (02.02.2000), claims; paragraphs [0002], [0035], [0063] to [0070]; examples (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 11-228784 A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 24 August 1999 (24.08.1999), claims; paragraphs [0002], [0033], [0044] to [0050]; examples (Family: none)	1-6 1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 September, 2014 (19.09.14)	Date of mailing of the international search report 18 November, 2014 (18.11.14)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072724

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-317096 A (Riken Technos Corp.), 31 October 2002 (31.10.2002), claims; paragraph [0036]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-317097 A (Riken Technos Corp.), 31 October 2002 (31.10.2002), claims; paragraphs [0002], [0030], [0044]; examples (Family: none)	1-6
Y	WO 2008/146342 A1 (Asics Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; examples; comparative example 3 & US 2010/0154253 A1 & EP 2143353 A1 & CN 101677650 A & AU 2007354185 A	1-6
Y	WO 2006/121069 A1 (Asics Corp.), 16 November 2006 (16.11.2006), claims; paragraphs [0054] to [0063]; examples & JP 4505469 B2 & US 2008/0229622 A1 & US 2011/0265351 A1 & EP 1880625 A1 & AU 2006244974 A & CN 101080179 A & KR 10-2008-0006534 A	1-6

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, C08L23/12(2006.01)i, C08L25/16(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, C08L23/12, C08L25/16

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 Y	JP 2000-034389 A（理研ビニル工業株式会社）2000.02.02, 特許請求の範囲、【0002】、【0035】、【0063】 - 【0070】、実施例 （ファミリーなし）	1-6 1-6
X Y	JP 11-228784 A（理研ビニル工業株式会社）1999.08.24, 特許請求の範囲、【0002】、【0033】、【0044】 - 【0050】、実施例 （ファミリーなし）	1-6 1-6

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.09.2014	国際調査報告の発送日 18.11.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 安田 周史 電話番号 03-3581-1101 内線 3445

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 2002-317096 A (リケンテクノス株式会社) 2002. 10. 31, 特許請求の範囲、【0036】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-317097 A (リケンテクノス株式会社) 2002. 10. 31, 特許請求の範囲、【0002】、【0030】、【0044】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2008/146342 A1 (株式会社アシックス) 2008. 12. 04, 特許請求の範囲、実施例、比較例 3 & US 2010/0154253 A1 & EP 2143353 A1 & CN 101677650 A & AU 2007354185 A	1-6
Y	WO 2006/121069 A1 (株式会社アシックス) 2006. 11. 16, 特許請求の範囲、[0054]-[0063]、実施例 & JP 4505469 B2 & US 2008/0229622 A1 & US 2011/0265351 A1 & EP 1880625 A1 & AU 2006244974 A & CN 101080179 A & KR 10-2008-0006534 A	1-6