

(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 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170653 A1

- (51) 国際特許分類:
G10K 11/16 (2006.01) D04H 1/4326 (2012.01)
D01F 1/10 (2006.01) D04H 1/4382 (2012.01)
D04H 1/4282 (2012.01) G10K 11/168 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012834
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
PCT/JP2016/060033 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: コンパニー ゼネラル デ エタブリスマン ミシュラン (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) [FR/FR]; 63000 クレルモン＝フェラン クールサブロン 1 2 Clermont-Ferrand (FR).
- (72) 発明者: ドットソン マイケル エドワード (DOTSON Michael Edward); 〒1631073 東京都新宿区西新宿 3—7—1 新宿パークタワー 1 3 F 日本ミシュランタイヤ株式会社内 Tokyo (JP). 赤坂 修一 (AKASAKA Shuichi); 〒1528552 東京都目黒区大岡山 2—1 2—1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 松本 英俊 (MATSUMOTO Hidetoshi); 〒1528552 東京都目黒区大岡山 2—1 2—1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 和田 幸大 (WADA Yukihiro); 〒1631073 東京都新宿区西新宿 3—7—1 新宿パークタワー 1 3 F 日本ミシュランタイヤ株式会社 Tokyo (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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: SOUND-ABSORBING BODY

(54) 発明の名称: 吸音体

(57) Abstract: A sound-absorbing body that includes a nonwoven cloth or a laminate of nonwoven cloth, wherein the nonwoven cloth or laminate of nonwoven cloth comprises fibers having an average fiber diameter of less than 3000 nm, the thickness of the nonwoven cloth or laminate of nonwoven cloth is less than 10 mm, the bulk density of the nonwoven cloth or laminate of nonwoven cloth is greater than 50 kg/m³ and less than 2000 kg/m³, the fibers include a high-density filler, and the high-density filler has a higher true density than that of the fibers.

(57) 要約: 不織布又は不織布の積層体を含む吸音体であって、前記不織布又は不織布の積層体が、平均繊維径が 3,000nm 未満の繊維からなり、前記不織布又は不織布の積層体の厚さが 10mm 未満であり、前記不織布又は不織布の積層体の前記不織布又は不織布の積層体の嵩密度が 50kg/m³ より大きく且つ 2000kg/m³ より小さく、前記繊維は、高密度充填剤を含み、及び、前記高密度充填剤は前記繊維より高い真密度を有する、前記吸音体。



WO 2017/170653 A1

明 細 書

発明の名称： 吸音体

技術分野

[0001] 本発明は、建築資材（例えば、住宅、工場、音響施設）、自動車、タイヤや電気製品などに好適に用いることができる吸音体に関する。

背景技術

[0002] 騒音は、人に心理的不快感を与えてイライラやストレスの原因になったり、頭痛や難聴などの疾患を引き起こしたりすることがある。そのため、種々の対策が取られてきた。これまでに取られてきた対策は、全周波数域を含めた騒音の大きさを低下させるのに一定の効果を示しているが、主に中周波数域及び高周波数域の音を軽減することで騒音に対処するものであった。

不織布は、天然または合成繊維を、粘着剤、加熱加圧、製縫によって、不規則に配列させたり、もつれさせたりしてつくった生地であり、高い空孔率と連続した空隙を持つ多孔質材料である。多孔質型吸音材料は一般に、厚さが薄くなると低周波数域の吸音が困難になる。これまでに、吸音材としては、目付が $0.1\sim 20\text{ g/m}^2$ のもの（特許文献1）や、厚さが 0.5 mm 以上であることが肝要であるもの（特許文献2）が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-248666号公報

特許文献2：特開2008-89620号公報

特許文献3：特開平10-168648号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、薄く、且つ吸音率の高い吸音体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明により、以下の吸音体を提供する：

1. 不織布又は不織布の積層体を含む吸音体であって、

前記不織布又は不織布の積層体が、平均繊維径が3,000nm未満の繊維からなり、

前記不織布又は不織布の積層体の厚さが10mm未満であり、

前記不織布又は不織布の積層体の嵩密度が50kg/m³より大きく且つ2,000kg/m³より小さく、

前記繊維は、高密度充填剤を含み、及び

前記高密度充填剤は前記繊維より高い真密度を有する、前記吸音体。

2. 前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維が、合成樹脂及び／又はエラストマーから形成される繊維である前記1項記載の吸音体。

3. 前記合成樹脂が、熱可塑性樹脂である前記2項記載の吸音体。

4. 前記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンオキシド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、及びポリウレタンからなる群から選ばれる前記3項記載の吸音体。

5. 前記エラストマーが、熱可塑性エラストマーである前記2～4のいずれか1項記載の吸音体。

6. 前記熱可塑性エラストマーが、熱可塑性スチレン(TPS)エラストマーである前記5項記載の吸音体。

7. 前記熱可塑性スチレンエラストマーが、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)、スチレン/イソプレン/スチレン(SIS)およびスチレン/ブタジエン/イソプレン/スチレン(SBIS)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)の各ブロックコポリマー、並びにこれらのコポリマーのブレンドからなる群から選ばれるコポリマーである、前記6項記載の吸音体。

８．前記熱可塑性スチレンエラストマーが、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)コポリマーである、前記６又は７項記載の吸音体。

９．前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の全体積に対する前記高密度充填剤の体積分率が、１体積%より大きい、前記１～８のいずれか１項記載の吸音体。

１０．前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の全体積に対する前記高密度充填剤の体積分率が、２体積%より大きい、前記９項記載の吸音体。

１１．前記高密度充填剤が、 $2,000\text{kg/m}^3$ より高い密度を有する、前記１～１０のいずれか１項記載の吸音体。

１２．前記高密度充填剤の形状が、粒子状、塊状、または繊維状である、前記１～１１のいずれか１項記載の吸音体。

１３．前記高密度充填剤の平均粒径または平均繊維径が、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の平均繊維径より小さい、前記１２項記載の吸音体。

１４．前記高密度充填剤が、金属または金属誘導体を含む、前記１～１３のいずれか１項記載の吸音体。

１５．前記金属または前記金属誘導体の金属が、金、タングステン、鉛、銀、ビスマス、銅、コバルト、ニッケル、ホルミウム、スズ、インジウム、マンガン、クロム、亜鉛、ネオジム、鉄、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、アルミニウムおよびこれらの金属の混合物からなる群から選ばれる、前記１４項記載の吸音体。

１６．前記金属誘導体が、金属酸化物である前記１４又は１５項記載の吸音体。

１７．前記金属酸化物が、 Bi_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SnO_2 、 CuO 、 ZnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 、 Mn_3O_4 、 TiO_2 、 Al_2O_3 およびこれらの金属酸化物の混合物からなる群から選ばれる、前記１６項記載の吸音体。

１８．前記高密度充填剤が、少なくとも一部が表面修飾剤で修飾された高密度充填剤である、前記１～１７のいずれか１項記載の吸音体。

19. 前記表面修飾剤が、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、前記18項記載の吸音体。

20. 吸音ピークが3,000Hz未満である、前記1～19のいずれか1項記載の吸音体。

21. 垂直入射吸音率が0.2以上である、前記1～20のいずれか1項記載の吸音体。

発明の効果

[0006] 本発明により、低周波数域から高周波数域にわたる広い周波数域において、特に低周波数域において十分な吸音効果を示す薄い吸音体を提供することができる。建築資材（例えば、住宅、工場、音響施設）、自動車、タイヤや電気製品等に備えることができる本発明の吸音体は、音波を効果的に吸収することが出来る。

発明を実施するための形態

[0007] 本説明において、特に明確に断らない限り、示されるパーセント(%)は全て質量パーセントである。

更にまた、用語「phr」は、本特許出願の意味の範囲内で、熱可塑性も非熱可塑性も共に混合したエラストマーの百部当たりの質量部を意味する。

さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまでに至る値の範囲を示し(即ち、終点aとbを除く)、一方、“a～b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbまでに至る値の範囲を意味する(即ち、厳格な終点aおよびbを含む)。

また、本明細書において、単に「不織布」と言った場合、積層していない一枚の不織布を指す。

[0008] 1. 不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の原料

本発明の不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の原料は特に限定され

ないが、合成樹脂及び／又はエラストマーが好ましい。合成樹脂及び／又はエラストマーは、不織布又は不織布の積層体を形成し得るものであれば特に限定されない。

[0009] 合成樹脂としては熱可塑性樹脂が好ましい。

1.1. 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンオキシド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリウレタンがあげられる。これら熱可塑性樹脂は単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。このうち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリウレタンが好ましい。とりわけ、ポリアクリロニトリルまたはポリウレタンが好ましい。

熱可塑性樹脂の質量平均分子量は、不織布形成の観点から、4,000～3,000,000g/molであるのが好ましく、30,000から500,000 g/molであるのが好ましい。なお、質量平均分子量は、既知の方法により、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定することができる。

[0010] エラストマーとしては、熱可塑性エラストマーが好ましい。

1.2. 熱可塑性エラストマー（TPE） 熱可塑性エラストマー（「TPE」と略記される）は、熱可塑性ポリマーとエラストマーの間の構造中間体を有する。これらは、可撓性エラストマーブロックを介して結合される硬質熱可塑性樹脂ブロックから構成されるブロックコポリマーである。

本発明の実施のために用いられる熱可塑性エラストマーは、ブロックコポリマーである。熱可塑性ブロックとエラストマーブロックの化学的性質が異なってもよい。

[0011] 1.2.1. TPEの構造

TPEの数平均分子量(Mnと表示する)は、好ましくは30,000と500,000g/molの間、より好ましくは40,000と400,000g/molの間にある。指示された最低値よりも低いと、分子鎖の絡み合い点の減少や凝集力の低下により、繊維化しづらくなる、また力学特性に影響を与えるリスクがある。

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって、既知の方法で、TPEエラストマーの数平均分子量(Mn)が定量される。例えば、スチレン熱可塑性エラストマーの場合、試料を約1g/lの濃度でテトラヒドロフランに前もって溶解し、次にその溶液を0.45 μ mの多孔性を有するフィルタによってろ過した後に注入する。用いられる装置は、Waters Allianceクロマトグラフィラインである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は0.7ml/分であり、システムの温度は35°Cであり、分析時間は90分である。連続した一組の4つのWatersカラム、Styragel商品名(HMW7、HMW6E及び2つのHT6E)が用いられる。ポリマー試料の溶液の注入容積は、100 μ lである。検出器はWaters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフィデータを使うためのその関連ソフトウェアはWaters Millenniumシステムである。計算された平均モル質量は、ポリスチレン標準によって得られた校正曲線と関連している。条件は、当業者によって調整され得る。

TPEの多分散指数PI (注: $PI = Mw/Mn$ 、ここで、Mw質量平均分子量及びMn数平均分子量)の値は、好ましくは3未満で、より好ましくは2未満及び更により好ましくは1.5未満である。

[0012] 本特許出願において、TPEのガラス転移温度について述べられる場合、エラストマーブロックと関連したTgに関する。TPEは、好ましくは、ガラス転移温度(「Tg」)が好ましくは25°C以下、より好ましくは10°C以下である。

知られているように、TPEは、2つのガラス転移温度ピーク(Tg、ASTM D3418に従って測定した)を示し、最低温度はTPEのエラストマー部分と関連し、最高温度はTPEの熱可塑性部分と関連する。従って、TPEの可撓性ブロックは、周囲温度(25°C)未満であるTgによって定義され、剛性ブロックのTgは80°Cよ

りも高い。

実質的にエラストマーと熱可塑性の双方であるために、TPEは、エラストマーブロック又は熱可塑性ブロックのそれら自体の特性を保持するのに充分に不適合な(すなわち、それぞれの質量、それぞれの極性又はそれぞれのTg値の結果として異なる)ブロックを備えていなければならない。

TPEは少数のブロック(5未満、典型的に2又は3)を有するコポリマーであってもよく、その場合には、これらのブロックは好ましくは15,000 g/モルよりも大きい高質量を有する。このTPEは、例えば、熱可塑性ブロックとエラストマーブロックを含むジブロックコポリマーであり得る。このTPEは、また、しばしば、可撓性セグメントによって結合された2つの剛性セグメントを有するトリブロックエラストマーである。剛性セグメントと可撓性セグメントは、線状に、又は星状又は枝分れ配置に位置決めされ得る。典型的には、これらのセグメント又はブロックの各々は、しばしば、最小限の5よりも多いベース単位、一般的には10よりも多いベース単位(例えば、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマーのスチレン単位とブタジエン単位)を含む。

[0013] TPEは、また、多数のより小さいブロック(30よりも多い、典型的には50から500まで)を含んでもよく、その場合には、これらのブロックは、好ましくは、相対的に低質量、例えば500から5000 g/モルまでを有し; このTPEは、引き続き、マルチブロックTPEと呼ばれ、エラストマーブロック/熱可塑性ブロック系列である。

第1の変形によれば、TPEは、線状形態で供給される。例えば、TPEは、ジブロックコポリマー: 熱可塑性ブロック/エラストマーブロックである。TPEは、また、トリブロックコポリマー: 熱可塑性ブロック/エラストマーブロック/熱可塑性ブロック、すなわち、中央のエラストマーブロック及びエラストマーブロックの2つの端部の各々の2つの末端熱可塑性ブロックであり得る。同様に、マルチブロックTPEは、線状エラストマーブロック/熱可塑性ブロック系列であり得る。

本発明の他の変形によれば、本発明に必要とされる有用なTPEは、少なくとも

も3つの枝分れを含む星状枝分れ形態で供給される。例えば、その場合、TPEは、少なくとも3つの枝分れを含む星状枝分れエラストマーブロック及びエラストマーブロックの枝分れの各々の端部に位置する熱可塑性ブロックから構成され得る。中央エラストマーの枝分れの数、例えば、3から12まで、好ましくは3から6まで異なってもよい。

本発明の他の変形によれば、TPEは、枝分かれ又はデンドリマー形態で供給される。その場合、TPEは、枝分かれ又はデンドリマーエラストマーブロック及びデンドリマーエラストマーブロックの枝分れの端部に位置する熱可塑性ブロックから構成され得る。

[0014] 1.2.2. エラストマーブロックの性質

本発明に必要とされるTPEのエラストマーブロックは、当業者に既知の任意のエラストマーでもあり得る。TPEのエラストマーブロックは、好ましくは、 T_g が25℃未満、好ましくは10℃未満、より好ましくは0℃未満、非常に好ましくは-10℃未満である。好ましくはまた、TPEのエラストマーブロックの T_g は、-100℃よりも高い。

炭素系鎖を含むエラストマーブロックに対して、TPEのエラストマー部分がエチレン系不飽和を含まない場合には、飽和エラストマーブロックと呼ばれる。TPEのエラストマーブロックがエチレン系不飽和(すなわち、炭素-炭素二重結合)を含む場合には、不飽和又はジエンエラストマーブロックと呼ばれる。

飽和エラストマーブロックは、少なくとも1つの(すなわち、1つ以上の)エチレンモノマー、すなわち、炭素-炭素二重結合を含むモノマーの重合によって得られるポリマー配列から構成される。これらのエチレンモノマーから得られるブロックの中で、ポリアルキレンブロック、例えばエチレン/プロピレン又はエチレン/ブチレンランダムコポリマーが挙げられ得る。これらの飽和エラストマーブロックは、また、不飽和エラストマーブロックの水素添加によって得ることができる。これらの飽和エラストマーブロックは、ポリエーテル、ポリエステル又はポリカーボネートのファミリーから得られる脂肪族

ブロックであり得る。

飽和エラストマーブロックの場合、TPEのこのエラストマーブロックは、好ましくは主に、エチレン単位から構成される。主には、エラストマーブロックの全質量に対して、質量による最大含量のエチレンモノマー、好ましくは50%よりも多い、より好ましくは75%よりも多い、更により好ましくは85%よりも多い質量による含量を意味すると理解される。

[0015] C_4 - C_{14} 共役ジエンは、エチレンモノマーと共重合され得る。 C_4 - C_{14} 共役ジエンは、この場合、ランダムコポリマーである。好ましくは、これらの共役ジエンは、イソプレン、ブタジエン、1-メチルブタジエン、2-メチルブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、3-メチル-1,3-ヘキサジエン、4-メチル-1,3-ヘキサジエン、5-メチル-1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2-ネオペンチルブタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-ビニル-1,3-シクロヘキサジエン又はこれらの混合物より選ばれる。より好ましくは、共役ジエンは、イソプレン又はイソプレンを含む混合物である。

不飽和エラストマーブロックの場合、TPEのこのエラストマーブロックは、好ましくは主に、ジエンエラストマー部分から構成される。主には、エラストマーブロックの全質量に対して、質量による最大含量のエチレンモノマー、好ましくは50%よりも多い、より好ましくは75%よりも多い、更により好ましくは85%よりも多い質量による含量を意味すると理解される。あるいは、不飽和エラストマーブロックの不飽和は、二重結合及び環状タイプの不飽和を含むモノマーに由来してもよく、これは、例えば、ポリノルボルネンの場合である。

[0016] 好ましくは、 C_4 - C_{14} 共役ジエンは、ジエンエラストマーブロックを形成する

ために重合又は共重合され得る。好ましくは、これらの共役ジエンは、イソプレン、ブタジエン、ピペリレン、1-メチルブタジエン、2-メチルブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、3-メチル-1,3-ヘキサジエン、4-メチル-1,3-ヘキサジエン、5-メチル-1,3-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、2-ネオペンチル-1,3-ブタジエン、1,3-シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、2-メチル-1,6-ヘプタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-ビニル-1,3-シクロヘキサジエン又はこれらの混合物より選ばれる。より好ましくは、共役ジエンは、イソプレン又はブタジエン又はイソプレン及び/又はブタジエンを含む混合物である。

変形によれば、TPEのエラストマー部分を形成するために重合されたモノマーは、エラストマーブロックを形成するように、少なくとも1つの他のモノマーとランダムに共重合され得る。この変形によれば、エラストマーブロックの単位の総数に対する、エチレンモノマー以外の重合したモノマーのモル分率は、このブロックがそのエラストマー特性を保持するようでなければならない。有利には、この他のモノマーのモル分率は、0%から50%まで、より好ましくは0%から45%まで、更により好ましくは0%から40%までの範囲にあり得る。

[0017] 説明として、第1のモノマーと共重合することのできるこれらの他のモノマーは、上で定義したエチレンモノマー(例えばエチレン)、ジエンモノマー、より詳しくは上で定義したように炭素原子4から14個までを有する共役ジエンモノマー(例えばブタジエン)、上で定義したように炭素原子8から20個までを有するビニル芳香族タイプのモノマー、又は酢酸ビニルが含まれ得るようなモノマーより選られ得る。

モノマーがビニル芳香族タイプの場合には、有利には、熱可塑性ブロックの単位の総数に対して、単位部分が0%から50%まで、好ましくは0%から45%までの範囲にある、より好ましくは0%から40%までの範囲にあることを表す。上述のスチレンモノマー、すなわちメチルスチレン、パラ(*tert*-ブチル)スチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン又はパラヒドロキシスチレンが、ビニル芳香族化合物として特に適切である。好ましくは、ビニル芳香族タイプのモノマーはスチレンである。

エラストマーブロックは、また、上で定義したようにいくつかのタイプのエチレン、ジエン又はスチレンモノマーを含むブロックであり得る。

エラストマーブロックは、また、上で定義したようにいくつかのエラストマーブロックから構成され得る。

[0018] 1.2.3. 熱可塑性ブロックの性質

熱可塑性ブロックの定義としては、硬質熱可塑性樹脂ブロックのガラス転移温度(T_g)の特性が使われる。この特性は、当業者に周知である。これは、特に工業用処理(変換)温度を選択することを可能にする。アモルファスポリマー(又はポリマーブロック)の場合、処理温度は、 T_g よりも実質的に高いように選ばれる。半結晶質ポリマー(又はポリマーブロック)の個々の場合においては、ガラス転移温度より高い融点が観測され得る。この場合には、代わりとして、問題のポリマー(又はポリマーブロック)の処理温度を選択することを可能にする融点($M.p.$)である。従って、引き続き、「 T_g (又は適切である場合には $M.p.$)」について述べられる場合、これが処理温度を選択するために用いられる温度であると考えることが必要である。

本発明に必要とされるTPEエラストマーは、好ましくは T_g (又は適切である場合には、 $M.p.$)が 80°C 以上であり且つ重合されたモノマーから形成される1つ以上の熱可塑性のブロックを含んでいる。好ましくは、この熱可塑性ブロックの T_g (又は適切である場合には、 $M.p.$)は、 80°C から 250°C までの範囲内にある。好ましくは、この熱可塑性ブロックの T_g (又は適切である場合には、 $M.p.$)は、好ましくは 80°C から 200°C まで、より好ましくは 80°C から 180°C までで

ある。

本発明の実施のために定義されたTPEに関して、熱可塑性ブロックの割合は、一方では、前記コポリマーが示さなければならない熱可塑性特性によって定量される。Tg(又は適切である場合には、M. p.)が80℃以上である熱可塑性ブロックは、好ましくは本発明のエラストマーの熱可塑性の性質を保持するのに十分な割合で存在する。TPEにおけるTg(又は適切である場合には、M. p.)が80℃以上である熱可塑性ブロックの最低含量は、コポリマーの使用条件の関数として異なってもよい。

[0019] Tg(又は適切である場合には、M. p.)が80℃以上である熱可塑性ブロックは、種々の性質の重合されたモノマーから形成され得る；特に、その熱可塑性ブロックは、下記のブロック又はこれらの混合物を構成し得る：

- ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン)；
- ポリウレタン；
- ポリアミド；
- ポリエステル；
- ポリアセタール；
- ポリエーテル(ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンエーテル)；
- ポリフェニレンスルフィド；
- ポリフッ化化合物(FEP、PFA、ETFE)；
- ポリスチレン；
- ポリカーボネート；
- ポリスルホン；
- ポリメチルメタクリレート；
- ポリエーテルイミド；
- 熱可塑性コポリマー、例えばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)コポリマー。前記熱可塑性ブロックは、ポリウレタンを構成することが好ましい。

[0020] Tg(又は適切である場合には、M. p.)が80℃以上である熱可塑性ブロックは

、また、下記の化合物及びこれらの混合物より選ばれるモノマーから得ることができる：

- アセナフチレン：当業者は、例えば、論文 Z. Fodor and J.P. Kennedy, Polymer Bulletin, 1992, 29(6), 697-705を参照してもよい；
- インデン及びその誘導体、例えば、2-メチルインデン、3-メチルインデン、4-メチルインデン、ジメチルインデン、2-フェニルインデン、3-フェニルインデン、4-フェニルインデン；当業者は、例えば、米国特許第4946899号明細書、発明者 Kennedy, Puskas, Kaszas & Hager、文献 J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy and W.G Hager, Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry (1992), 30, 41, and J.P. Kennedy, N. Meguriya and B. Keszler, Macromolecules (1991), 24(25), 6572-6577を参照してもよい；
- イソプレン、その場合には、特定の数のトランス-1,4-ポリイソプレン単位及び分子内プロセスに従って環化された単位を形成する結果となる；当業者は、例えば、文献 G. Kaszas, J.E. Puskas and P. Kennedy, Applied Polymer Science (1990), 39(1), 119-144, and J.E. Puskas, G. Kaszas and J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991), 65-80を参照してもよい。

[0021] 熱可塑性ブロックは、また、上で定義したようにいくつかの熱可塑性ブロックから構成され得る。

[0022] 1.2.4. TPEの例

例えば、TPEは、コポリマーであり、そのエラストマー部分は飽和されており、スチレンブロック及びアルキレンブロックを含んでいる。アルキレンブロックは、好ましくはエチレン、プロピレン又はブチレンである。より好ましくは、このTPEエラストマーは、線状又は星状枝分れであるジブロックコポリマー又はトリブロックコポリマーからなる下記の群より選ばれる：スチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、スチレン/エチレン/ブチレン/ス

チレン(SEBS)、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEPS)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEEPS)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)及びこれらのコポリマーの混合物。

他の例によれば、TPEはコポリマーであり、そのエラストマー部分は不飽和であり、スチレンブロック及びジエンブロックを含み、これらのジエンブロックは特にイソプレンブロック又はブタジエンブロックである。より好ましくは、このTPEエラストマーは、線状又は星状枝分れであるジブロックコポリマー又はトリブロックコポリマーからなる下記の群より選ばれる：スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソプレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソプレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソプレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソプレン/スチレン(SBIS)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)及びこれらのコポリマーの混合物。さらに好ましくは、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)である。

例えば更にまた、TPEは、線状又は星状枝分かれコポリマーであり、そのエラストマー部分は飽和部分及び不飽和部分を含み、例えば、スチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)、スチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)又はこれらのコポリマーの混合物である。

[0023] マルチブロックTPEの中で、エチレン及びプロピレン/ポリプロピレンのランダムコポリマーブロック、ポリブタジエン/ポリウレタン(TPU)、ポリエーテル/ポリエステル(COPE)又はポリエーテル/ポリアミド(PEBA)を含むコポリマーが挙げられ得る。市販のTPEエラストマーの例として、KratonG製品名(例えば、G1650、G1651、G1654及びG1730製品)でKraton又はSepton製品名(例えば、Septon 2007、Septon 4033又はSepton 8004)でKurarayから販売されているSEPS、SEEPS又はSEBSタイプのエラストマー、又は製品名Hybrar 5125でKurarayから販売されているか又は製品名D1161でKratonから販売されているSISタイプのエラストマー、又は製品名Europrene SOLT 166でPolimeri Europaから販売されている線状SBSタイプ又は製品名D1184でKratonから販売されて

いる星状枝分れSBSタイプのエラストマーが挙げられ得る。Vector製品名(例えば、Vector 4114又はVector 8508)でDexco Polymersから販売されているエラストマーも挙げられ得る。マルチブロックTPEの中で、Exxonから販売されているVistamaxx TPE; Arnitel名でDSMから又はHytrel名でDuPontから又はRitflex名でTiconaから販売されているCOPE TPE; PEBAX名でArkemaから販売されているPEBA TPE; 又は製品名TPU 7840でSartomerから又はElastogran名でBASFから販売されているTPU TPEが挙げられ得る。

[0024] 1.2.5. TPE量

必要により他の(非熱可塑性)エラストマーが組成物に用いられる場合には、1つ以上のTPEエラストマーが主な質量分率を構成し; その場合には、エラストマー組成物中に存在する合わせたエラストマーの少なくとも65質量%、好ましくは少なくとも70質量%、より好ましくは少なくとも75質量%を表す。好ましくは更にまた、1つ以上のTPEエラストマーは、エラストマー組成物中に存在する合わせたエラストマーの少なくとも95質量%(特に100質量%)を表す。

従って、TPEエラストマー量は、65から100phrまで、好ましくは70から100phrまで、特に75から100phrまで変動する範囲内にある。好ましくは更にまた、組成物は、95から100phrまでのTPEエラストマーを含んでいる。

[0025] 不織布原料としては、合成樹脂が好ましく、熱可塑性樹脂がより好ましい。

[0026] 2. 高密度充填剤

本発明の不織布又は不織布の積層体を構成する繊維は、高密度充填剤を含み、この充填剤は、前記繊維より高い真密度を有する。室温(例えば、20℃)における高密度充填剤の真密度は、好ましくは、2,000kg/m³よりも高く(特に、2,000kg/m³と22,500kg/m³の間)、より好ましくは3,000kg/m³よりも高い(特に、3,000kg/m³と20,000kg/m³の間)。

[0027] そのような高密度充填剤は、不織布技術における熟練者にとって周知である。それらの充填剤は、不織布を形成する繊維の切断抵抗を改良することが試みられている(特に、特許文献3)。

[0028] 前記高密度充填剤の含有量は、好ましくは、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の全体積に対して、1体積%より大きく（特に、1体積%と70体積%の間）、より好ましくは、2体積%より大きい（特に、2体積%と50体積%の間）、さらに好ましくは3体積%より大きい（特に、3体積%と30体積%の間）。上記の最低値は、より効果的な効能を得るためであり、一方、推奨する最高値は、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の形状を保持する必要があることを考慮したものである。前記高密度充填剤の含有量は、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維がその繊維の原料（たとえば、合成樹脂及び／又はエラストマー）と高密度充填剤とからなる場合、その繊維、その繊維の原料および高密度充填剤の各真密度（たとえば、JIS K 7112:1980に従った真密度の測定方法から求められる真密度）から算出できる。高密度充填剤が表面修飾剤で表面処理されている、または他の添加物をその繊維が含有する場合は、その繊維、その繊維の原料、高密度充填剤、その表面修飾剤またはその添加物の各質量（たとえば、JIS K 7120:1987に従った熱重量測定方法で求められる各質量）と各真密度から算出できる。

[0029] 前記高密度充填剤の形状については特に制限はないが、粒子状、塊状（つまり、凝集体状）、または、繊維状のものが好ましく用いられる。

[0030] 例えば、前記高密度充填剤が粒子状または塊状である場合、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、または動的光散乱法により、好ましくは、JIS Z 8828:2013、ISO 13321に従った測定した動的光散乱法により、平均粒径（つまり、体積平均粒径）が、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の平均繊維径よりも小さいことが好ましい。

例えば前記前記高密度充填剤が繊維状である場合、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）により測定した平均繊維径（つまり、数平均繊維径）が、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の平均繊維径よりも小さいことが好ましい。

これらの理由は、前記高密度充填剤が前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の中に入り込むような形となり、前記不織布又は不織布の積層体を

構成する繊維中において前記高密度充填剤の分布がより均一になりやすく、また、前記高密度充填剤が、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維から脱落しにくくなるためである。

[0031] 好ましい実施態様として、前記高密度充填剤の平均粒径または平均繊維径は、ナノサイズ（1nm以上および1000nm未満）である。より好ましくは、1nm以上および500nm未満、さらに好ましくは、1nm以上および200nm未満である。

[0032] もう1つの好ましい実施態様として、前記高密度充填剤の平均粒径または平均繊維径と、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の平均繊維径の比率は、0.5より小さく（特に、0.005と0.5の間）、より好ましくは、0.3より小さく（特に、0.01と0.3の間）、さらに好ましくは、0.2より小さい（特に、0.02と0.2の間）。

[0033] もう1つの好ましい実施態様として、前記高密度充填剤は、高密度の中空粒子、中空繊維、または、ビーズも使用し得る。

[0034] 前記高密度充填剤は、好ましくは、金属または金属誘導体を含み、より好ましくは金属または金属誘導体からなる。

[0035] 前記金属または金属誘導体の金属は、オスミニウム、イリジウム、レニウム、白金、金、タングステン、タンタル、ハフニウム、鉛、銀、モリブデン、ビスマス、銅、コバルト、ニッケル、ホルミウム、ニオブ、スズ、サマリウム、インジウム、マンガン、クロム、亜鉛、ネオジム、鉄、セリウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、チタン、バリウム、アルミニウム、ストロンチウムが挙げられる。好ましくは、金、タングステン、鉛、銀、ビスマス、銅、コバルト、ニッケル、ホルミウム、スズ、インジウム、マンガン、クロム、亜鉛、ネオジム、鉄、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、アルミニウムおよびこれらの金属の混合物からなる群から選ばれる。

[0036] 前記金属誘導体は、好ましくは、金属の硫酸塩、炭酸塩、硫化物、酸化物、塩化物（例えば、塩化鉄）、水酸化物（例えば、水酸化鉄、水酸燐灰石）、および/または合金（例えば、ステンレス鋼、ジュラルミン、黄銅、青銅）、

特に、酸化物からなる。

[0037] 前記金属および/または金属誘導体、特に、金属酸化物は、好ましくは、密度が $3,000\text{kg/m}^3$ よりも高い酸化物から選ばれる。特に、好ましい金属酸化物の例としては、特に、 Bi_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SnO_2 、 CuO 、 ZnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 (α および/また)、 Y_2O_3 、 Mn_3O_4 、 TiO_2 、 Al_2O_3 およびそのような酸化物の混合物からなる群から選ばれる金属酸化物を挙げることができる。

[0038] 前記金属および/または金属誘導体（特に、金属酸化物）は、周知であり、例えば、Nakalai Tesque社、Toho Zinc社、NihonKagaku Sangyo社、Kanto Kagaku社、C.I.Kazei社、Taiyo Koko社、Sigma-Aldrich社およびAmerican Elements社から商業的に入手し得る。

[0039] 好ましい実施態様として、前記金属誘導体は、NanoTek (Nanophase Technologies社)の金属酸化物（より好ましくは、 Bi_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SnO_2 、 CuO 、 ZnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 (α および/また)、 Y_2O_3 、 Mn_3O_4 、 TiO_2 、 Al_2O_3 およびそのような酸化物の混合物からなる群から選ばれる金属酸化物)である。前記金属誘導体の分散性が、NanoTek技術により向上し、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の中により高充填が可能となるためである。

[0040] もう一つの好ましい実施態様として、前記高密度充填剤が、少なくとも一部が表面修飾剤で修飾された高密度充填剤である。より好ましくは、前記表面修飾剤は、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる。前記表面修飾剤が、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維を作成する際、前記高密度充填剤が過剰に凝集することを防ぎ、所定の大きさに成り得るためである。

[0041] 3. 添加剤

本発明の不織布又は不織布の積層体を構成する繊維には、本発明の目的を損なわない範囲で任意の添加剤、例えば酸化防止剤、滑剤、顔料、前記高密度充填剤以外のフィラー、結晶核剤を含ませてもよい。その含有量は、不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の総量に対して、例えば0.1~50質量%であり得る。しかし、添加剤を含まないのが好ましい。

[0042] 4. 製造方法

本発明の不織布又は不織布の積層体を構成する繊維および不織布は、例えば以下に説明するエレクトロンスピニング法により製造することができる。エレクトロンスピニング法は、電界紡糸法、静電紡糸法、エレクトロスプレー法ともよばれ、紡糸溶液に高電圧を印加し、アースあるいは紡糸液と反対符号に帯電したコレクターに溶液を吐出する過程で繊維化する方法である。常温での紡糸が可能であり、比較的容易にファイバーを作製でき、かつ幅広く繊維径を制御できる。また、利用できる高分子が多い利点がある。本発明の不織布又は不織布の積層体を構成する繊維および不織布は、複合熔融紡糸法、メルトブロー法によっても製造可能である。

[0043] 前記紡糸溶液は、不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の原料を高密度充填剤分散液に添加した後、必要により加熱及び／又は攪拌することにより調製することができる。加熱温度及び攪拌時間は、当業者であれば適宜決定することができる。例えば、20～100℃において、1時間～1週間、攪拌すれば良い。

高密度充填剤分散液は、高密度充填剤を溶媒に添加した後、必要により加熱、攪拌及び／又は超音波分散を行うことにより調製することができる。加熱温度、攪拌時間及び超音波分散時間は、当業者であれば適宜決定することができる。例えば、20～100℃において、1時間～1週間、攪拌及び超音波分散を行えば良い。

前記溶媒は、不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の原料を溶解可能であり、かつ紡糸する段階で蒸発し、繊維を形成可能なものであれば特に限定されない。例えばアセトン、クロロホルム、エタノール、2-プロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1,4-ジオキサン、1-プロパノール、ジクロロメタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸、蟻酸、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ヘキサフルオロアセトン、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジ

メチルアセトアミド、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリジノン、N-メチルモルホリン-N-オキシド、1,3-ジオキサラン、メチルエチルケトン、上記溶媒の混合溶媒が挙げられる。一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してよい。これらのうちでも、取扱い性の観点から、N,N-ジメチルホルムアミドが好ましい。

紡糸溶液に対する不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の原料の濃度は、0.1~50質量%であるのが好ましく、より好ましくは5~20質量%である。

[0044] 印加電圧は、通常、5~50 kVである。吐出圧力は、通常、0.001~0.1 MPaである。得られた不織布から前記溶媒を除去するために真空乾燥を行っても良い。

[0045] 5. 物性

本発明の不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の平均繊維径 (Fiber diameter、つまり数平均繊維径) は3000nm未満である。空孔径、迷路度 (Tortuosity: サンプルの厚みに対して、空気の経路がどれだけ入り組んでいるかを示し、サンプル厚さに対する空気の経路の長さの比) が増加し、繊維の表面積が増加することおよび繊維の剛性が低下することにより、音波によって繊維が振動し、エネルギーロス (空気と繊維の摩擦) が増加し、結果的に吸音率増加するために繊維径を3000nm未満にすることが求められる。同様の理由および安定した繊維径、所定の繊維の剛性を維持するために、100nmより大きく3000nmより小さいのが好ましく、300~2000nmがより好ましく、400~1200nmであるのがさらに好ましい。なお、本明細書において、100本以上の繊維の直径の平均を平均繊維径という。平均繊維径は、例えば、3. 製造方法で示したエレクトロンスピニング法により不織布を製造する場合、その紡糸条件 (溶液吐出圧、印加電圧、湿度など)、紡糸溶液の粘度、溶媒の沸点、電気伝導度等により調整することができる。

得られた不織布を積層して積層体としても良い。積層枚数は、積層後の不織布の厚さ (Thickness) が10mm未満となればよい。

積層前後の不織布を圧縮（プレス）してもよい。積層体を圧縮するのが好ましい。圧縮は、例えばホットプレス機を用いて、加熱及び／又は加圧条件下で行うことができる。このときの温度及び圧力は、当業者であれば、不織布原料の熱的性質等を考慮し、適宜設定することができる。

圧縮後の厚さは、10mm未満となるように設定すれば良いが、1mm以上10mm未満が好ましく、1.5～7.5mmであるのがより好ましく、2～5mmであるのがさらに好ましい。厚さがこのような範囲にあると、吸音性を維持しつつ、薄膜化が可能である点で好ましい。

[0046] 嵩密度（Bulk Density）は、積層体であるか否かに拘わらず、また、圧縮の有無に拘わらず、 50kg/m^3 より大きく $2,000\text{kg/m}^3$ より小さい。 60kg/m^3 より大きく $1,600\text{kg/m}^3$ より小さいのが好ましく、 $70\sim 1,200\text{kg/m}^3$ がより好ましく、 $80\sim 800\text{kg/m}^3$ がさらに好ましい。嵩密度がこのような範囲にあると、単位厚さ流れ抵抗（Flow resistivity: IS09053により 0.5mm/s での圧力差を測定することにより求められる、多孔質材料中の空気の流れにくさを表す物性値）との関係上、低周波数域においても十分な吸音効果を示すために好ましい。なお、不織布又は不織布の積層体を圧縮する場合、嵩密度は、本発明の不織布又は不織布の積層体への圧縮率により調整することができる。

[0047] 本発明の吸音体の吸音ピーク（Peak of sound absorption）は、低周波数域においても十分な吸音効果を示すために 3000Hz 未満であるのが好ましい。

[0048] 本発明の吸音体の垂直入射吸音率（Sound absorption coefficient）は、少なくとも 0.2 であるのが好ましい。より好ましくは、 0.3 以上である。さらに好ましくは、 0.4 以上である。特に好ましくは、 0.5 以上である。

[0049] 振動スペース（vibration space）は、本発明の不織布又は不織布の積層体を接地面に取り付ける際、不織布又は不織布の積層体と接地面との間に設けた空気層の厚み（不織布又は不織布の積層体と接地面の距離）を表す物性値である。本発明の好ましい実施態様としては、振動スペースがない本発明の吸音体である。振動スペースがないことにより吸音体はコンパクトとなり、実用的であるからである。もう一つの本発明の好ましい実施態様としては、

振動スペースを設けた本発明の吸音体である。振動スペースを設けることにより効果的に低周波域における十分な吸音効果を示すからである。

[0050] 6. 用途

本発明の吸音体は、建築資材（例えば、住宅、工場、音響施設）、自動車、タイヤや、電気製品などに適用することができる。

実施例

[0051] 1. 吸音体サンプルの作成

高密度充填剤として Al_2O_3 粒子（Cat.No：01176-13，平均粒径=31nm，酸化アルミニウムNanoTek，Kanto Kagaku社）とAg粒子（製品番号：576832-5G，平均粒径<100nm，ポリビニルピロリドンにより表面修飾された銀ナノパウダー，Sigma-Aldrich社）を使用した。

各高密度充填剤をN,N-ジメチルホルムアミド（DMF，Kanto Kagaku社）に入れ、室温で30分程度攪拌した後、超音波分散（超音波洗浄機：Branson 5510，Branson社）を行い、各高密度充填剤分散液を得た。

得られた各高密度充填剤分散液に、ポリアクリロニトリル（PAN， $M_w=150,000\text{g/mol}$ ，密度： 1184kg/m^3 ，Sigma-Aldrich社）を任意の濃度で添加し、 60°C で約1日攪拌した後、Mix-Rotar（Mix-Rotar VMR-5、アズワン社）でさらに室温で1日以上攪拌することにより、各高密度充填剤を含む各紡糸溶液を作製した。溶液濃度は、対照1、比較例1及び実施例1については12質量%、対照2、比較例2及び実施例2については、15質量%とした。対照1および2にはついては、各高密度充填剤を含まない紡糸溶液を作成した。

得られた紡糸溶液をエレクトロスピンニング装置にセットし、吐出圧力0.003 MPa、印加電圧20～25kVにおいてエレクトロスピンニングを行うことにより不織布を得た。なお、エレクトロスピンニングは20～30℃、湿度20～40%の環境下で行った。得られた不織布を24時間真空乾燥し、溶媒を除去した。そのようにして得られた不織布をプレスしたものをサンプルとして用いて測定を行った。

プレス処理は、卓上型ホットプレスを用い、室温、20kPaにおいて、3mm厚

のスペーサーを用いて行った。各実施例のサンプルは、同等の繊維径（それぞれ600nm、1100nm）を持つ各対照のサンプルの多孔度から3.0mm厚のサンプルに相当する質量を算出し、その質量を有するよう計量された、高密度充填剤を含む繊維からなる3.0mm厚のサンプルを成形して、各対照のサンプルと同じ多孔度を持つ不織布を得た。具体的には、プレス処理前の不織布を、垂直入射吸音率および吸音ピークの測定に用いる垂直入射管の直径29mmに合わせて、切り出し、計量し、重ねて、プレスすることにより、各実施例のサンプルを得た。なお、対照1、2及び比較例1、2はプレスしなかった。また、サンプルの厚みは、ノギスで計測した。比較例1及び実施例1において、サンプルである不織布を構成する繊維のポリアクリロニトリルの全体積に対する Al_2O_3 粒子の充填量は、14.0体積%であり、比較例2及び実施例2において、サンプルで不織布を構成する繊維の全体積に対するAg粒子の充填量は、3.3体積%であった。なお、これら高密度充填剤の充填量（体積分率）は紡糸溶液中の不織布を構成する繊維の原料であるポリアクリロニトリルおよび高密度充填剤の質量および真密度から算出した。これは、比較例および実施例の紡糸溶液において高密度充填剤は沈殿しておらず、分散していたためである。つまり、紡糸溶液中のポリアクリロニトリルと高密度充填剤を合わせた質量（体積）に対する高密度充填剤の質量（体積）の割合は、不織布を構成する繊維の全体積に対する高密度充填剤の質量分率（体積分率）と同等だと考えられるからである。

[0052] 2. 測定

（1）繊維径（Fiber diameter）

サンプルあたり100本以上の繊維直径を走査型電子顕微鏡（（株）島津製作所、SS-550）を用いて観察し、得られたSEM画像から、画像解析ソフトImageJ（アメリカ国立衛生研究所）を用いて平均繊維径、繊維径分布を得た。

（2）嵩密度（Bulk Density）

サンプルを計測可能な形状（円柱や直方体）に切り出し、寸法測定後、電子天秤で質量を計測し、質量を体積で割ることで嵩密度を得た。

(3) 真密度 (True Density)

真密度は、空気中と水中でのサンプル質量 (M_{air} 、 M_{water}) を計測し、アルキメデスの原理により、以下の式により得た。

$$(\text{真密度}) = M_{air} / (M_{air} - M_{water}) \times (\rho_0 - d) + d$$

ここで、 ρ_0 は水の密度、 d は空気の密度である。

(4) 多孔度 (Porosity)

上記より、得られた嵩密度 (ρ_{bulk}) と真密度 (ρ_{true}) から、以下の式により算出された。

$$(\text{多孔度}) = 1 - \rho_{bulk} / \rho_{true}$$

(5) 垂直入射吸音率 (Sound absorption coefficient) および吸音ピーク (Peak of sound absorption)

音響インピーダンス管 (Bruel&Kjaer社, 4206型) を用いて、ISO 10534-2 で規定される伝達関数法により、垂直入射吸音率、吸音ピークを算出した。サンプルは両面テープにより背後壁に振動スペースなしで固定した。

[0053] 3. 結果

測定結果を表 1、表 2 に示す。

[0054] [表1]

	対照 1	比較例 1	実施例 1
サンプルの厚み (mm)	3.6	3.1	3.0
繊維径 (mm)	600	684	684
繊維	PAN	PAN	PAN
高密度充填剤	-	Al ₂ O ₃ 粒子	Al ₂ O ₃ 粒子
多孔度	0.962	0.984	0.962
嵩密度 (kg/m ³)	45	34	82
真密度(kg/m ³)	1184	2156	2156
吸音ピーク (Hz)	3224	5380	2776
垂直入射吸音率	0.91	0.91	0.84

[0055]

[表2]

	対照 2	比較例 2	実施例 2
サンプルの厚み (mm)	3.0	2.6	3.0
繊維径 (mm)	1100	954	954
繊維	PAN	PAN	PAN
高密度充填剤	—	Ag 粒子	Ag 粒子
多孔度	0.970	0.988	0.970
嵩密度 (kg/m ³)	40	41	100
真密度 (kg/m ³)	1184	3332	3332
吸音ピーク (Hz)	4078	6206	2706
垂直入射吸音率	0.91	0.94	0.94

請求の範囲

- [請求項1] 不織布又は不織布の積層体を含む吸音体であって、
前記不織布又は不織布の積層体が、平均繊維径が3,000nm未満の繊維からなり、
前記不織布又は不織布の積層体の厚さが10mm未満であり、
前記不織布又は不織布の積層体の嵩密度が50kg/m³より大きく且つ2,000kg/m³より小さく、
前記繊維は、高密度充填剤を含み、及び
前記高密度充填剤は前記繊維より高い真密度を有する、前記吸音体。
- [請求項2] 前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維が、合成樹脂及び／又はエラストマーから形成される繊維である請求項1記載の吸音体。
- [請求項3] 前記合成樹脂が、熱可塑性樹脂である請求項2記載の吸音体。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンオキシド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、及びポリウレタンからなる群から選ばれる請求項3記載の吸音体。
- [請求項5] 前記エラストマーが、熱可塑性エラストマーである請求項2～4のいずれか1項記載の吸音体。
- [請求項6] 前記熱可塑性エラストマーが、熱可塑性スチレン(TPS)エラストマーである請求項5記載の吸音体。
- [請求項7] 前記熱可塑性スチレンエラストマーが、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)、スチレン/イソプレン/スチレン(SIS)およびスチレン/ブタジエン/イソプレン/スチレン(SBIS)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)の

各ブロックコポリマー、並びにこれらのコポリマーのブレンドからなる群から選ばれるコポリマーである、請求項 6 記載の吸音体。

[請求項8] 前記熱可塑性スチレンエラストマーが、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)コポリマーである、請求項 6 又は 7 記載の吸音体。

[請求項9] 前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の全体積に対する前記高密度充填剤の体積分率が、1体積%より大きい、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の吸音体。

[請求項10] 前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の全体積に対する前記高密度充填剤の体積分率が、2体積%より大きい、請求項 9 項記載の吸音体。

[請求項11] 前記高密度充填剤が、 $2,000\text{kg/m}^3$ より高い密度を有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項記載の吸音体。

[請求項12] 前記高密度充填剤の形状が、粒子状、塊状、または繊維状である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項記載の吸音体。

[請求項13] 前記高密度充填剤の平均粒径または平均繊維径が、前記不織布又は不織布の積層体を構成する繊維の平均繊維径より小さい、請求項 12 記載の吸音体。

[請求項14] 前記高密度充填剤が、金属または金属誘導体を含む、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の吸音体。

[請求項15] 前記金属または前記金属誘導体の金属が、金、タングステン、鉛、銀、ビスマス、銅、コバルト、ニッケル、ホルミウム、スズ、インジウム、マンガン、クロム、亜鉛、ネオジム、鉄、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、アルミニウムおよびこれらの金属の混合物からなる群から選ばれる、請求項 14 記載の吸音体。

[請求項16] 前記金属誘導体が、金属酸化物である請求項 14 又は 15 記載の吸音体。

[請求項17] 前記金属酸化物が、 Bi_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SnO_2

、CuO、ZnO、CoO、Fe₂O₃、Y₂O₃、Mn₃O₄、TiO₂、Al₂O₃およびこれらの金属酸化物の混合物からなる群から選ばれる、請求項 16 記載の吸音体。

[請求項18] 前記高密度充填剤が、少なくとも一部が表面修飾剤で修飾された高密度充填剤である、請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項記載の吸音体。

[請求項19] 前記表面修飾剤が、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 18 項記載の吸音体。

[請求項20] 吸音ピークが3,000Hz未満である、請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項記載の吸音体。

[請求項21] 垂直入射吸音率が0.2以上である、請求項 1 ～ 20 のいずれか 1 項記載の吸音体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G10K11/16(2006.01)i, D01F1/10(2006.01)i, D04H1/4282(2012.01)i, D04H1/4326(2012.01)i, D04H1/4382(2012.01)i, G10K11/168(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)

G10K11/16, D01F1/10, D04H1/4282, D04H1/4326, D04H1/4382, G10K11/168

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 05-313669 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 November 1993 (26.11.1993), paragraphs [0008] to [0018]; fig. 2 & EP 509603 A1 column 3, line 48 to column 6, line 50; fig. 1	1-21
A	JP 11-044014 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), paragraphs [0017] to [0024]; fig. 4 (Family: none)	1-21
A	JP 07-104762 A (Asahi Sakai Kabushiki Kaisha), 21 April 1995 (21.04.1995), paragraphs [0004] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1-21

☐ 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
31 May 2017 (31.05.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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 (IPC))

Int.Cl. G10K11/16(2006.01)i, D01F1/10(2006.01)i, D04H1/4282(2012.01)i, D04H1/4326(2012.01)i,
D04H1/4382(2012.01)i, G10K11/168(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. G10K11/16, D01F1/10, D04H1/4282, D04H1/4326, D04H1/4382, G10K11/168

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 05-313669 A (松下電工株式会社) 1993.11.26, 段落 [0008] - [0018], 図2 & EP 509603 A1, 第3欄第48行-第6欄第50行, 図1	1-21
A	JP 11-044014 A (松下電工株式会社) 1999.02.16, 段落 [0017] - [0024], 図4 (ファミリーなし)	1-21

☒ 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

31.05.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

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)

下林 義明

5 Z

4 4 5 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3591

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
A	JP 07-104762 A (旭サカイ株式会社) 1995.04.21, 段落 [0004] – [0019], 図1 (ファミリーなし)	1-21