

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月2日(02.10.2014)



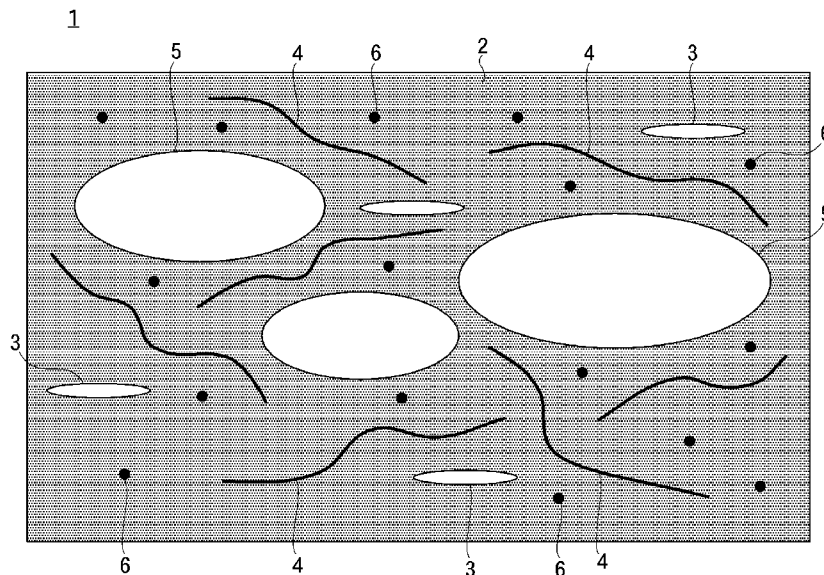
(10) 国際公開番号
WO 2014/155786 A1

- (51) 国際特許分類:
F16F 15/02 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
H01L 41/113 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076310
- (22) 国際出願日: 2013年9月27日(27.09.2013)
- (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:
特願 2013-067226 2013年3月27日(27.03.2013) JP
- (71) 出願人: 木曾興業株式会社(KISO INDUSTRY CO., LTD) [JP/JP]; 〒4608411 愛知県名古屋市中区栄一丁目7番23号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 住田 雅夫(SUMITA, Masao); 〒2521127 神奈川県綾瀬市早川城山2丁目2-4 Kanagawa (JP). 金子 核(KANEKO, Hajime); 〒1450063 東京都大田区南千束3-17-16 ロイヤルコート大岡山地下1階 株式会社タイテックスジャパン内 Tokyo (JP). 村瀬 和孝(MURASE, Kazu-taka); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目3-3 虎ノ門南ビル 株式会社タイテックスジャパン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 阿部 英樹, 外(ABE, Hideki et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2-18 虎ノ門興業ビル3階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE DAMPING MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合制振材料



(57) Abstract: Provided is a damping material which exhibits a more effective damping effect than that of a conventional damping material. This composite damping material (1) is a material in which needle-shaped high-permittivity dielectric bodies (3) made of titanium dioxide and organic piezoelectric fibers (4) are incorporated in a polymeric material (2) as a matrix, preferably, a material as described above, wherein inorganic flat fillers (5) and conductive fine particles (6) are further incorporated in the polymeric material (2). Cellulose fibers can be suitably used as the organic piezoelectric fibers (4).

(57) 要約: 従来技術に比べてより効果的な制振作用を発揮することができる制振材料を提供する。本発明の複合制振材料1は、マトリックスとなる高分子材料2中に、二酸化チタンからなる針状の高誘電率誘電体3と、有機材料からなる圧電性繊維4とが混合されているものであり、好ましくは、さらに、無機材料からなる扁平状のフィラー5と、導電性微粒子6とが混合されているものである。圧電性繊維4としては、セルロースファイバーからなるものを好適に用いることができる。



WO 2014/155786 A1

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))

明 細 書

発明の名称：複合制振材料

技術分野

[0001] 本発明は、振動エネルギーを電気エネルギーに変換して振動を減衰させる制振材料に関し、特に、機器の防振、騒音の吸収等に利用される複合制振材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、産業機械、輸送機関の発達、家電用品の普及により、各種機器より発生する振動、騒音が健康管理または環境保全の観点から問題視されるに至っている。例えば、輸送機関、とりわけ鉄道の高速度による振動・騒音、高速道路、橋梁での自動車等の車輦による振動・騒音、また、オーディオ機器、パーソナルコンピュータ等の各種精密機械の普及に伴う振動、特に低周波の振動が社会問題として取り上げられるようになり、その防止低減対策が今後の社会生活にとって不可欠な状況となっている。

[0003] 従来、振動、騒音を防止するためには、(1) 質量を増加させ、剛性を高めること、(2) 共振を回避すること、(3) 振動を減衰させることの三点が重要であるとされている(新素材ハンドブック p 235 (丸善) 参照)。

[0004] 前記(1)、(2)の振動を起こさせないようにするための剛構造設計に対し、前記(3)は、柔構造というべきものであり、自由に振動を起こさせてその後速やかに減衰させるのがよいとする考え方であり、かかる振動減衰には、振動体の有する振動エネルギーを熱に変えて消費することにより振幅を急速に減少させ振動を止める手法が提案され、また、実施にも移されている。特に、材料自体が有する減衰能を利用する制振材料が各種開発されてきている。

[0005] これらのうち、例えば、非圧電性の有機高分子マトリックスに圧電性、誘電性、導電性を有する低分子化合物を分散させた有機高分子系制振材料が提案されている。このような制振材料の作用は、従来の制振作用の原理とは異

なる原理によるもので、振動エネルギーを一旦電気エネルギーに変換し、次いで、熱エネルギーに変換して消費することにより振動を減衰させるとするものであり、圧電・導電効果に基づく電気エネルギー損失が加わるため、より効率的な振動減衰が可能になるとされている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

[0006] 一方、例えば半導体製造装置等において微細な加工を行う場合等において、より効果的な制振作用が求められており、種々の技術分野において制振材料の研究開発が進展している（例えば、特許文献3参照）。

さらに、近年では、地震の際に制振を行う手段として、簡素な構成で且つ少ない材料でより効果的な制振作用が得られるものが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6-85346号公報

特許文献2：特開平11-68190号公報

特許文献3：特開2011-99497号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような従来の技術の課題を考慮してなされたもので、その目的とするところは、低周波領域においてより効果的な制振作用を発揮することができる複合制振材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を解決するため、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、マトリックスとなる高分子材料中に特に針状の高誘電率誘電体と有機材料からなる圧電性繊維とを混合することで低周波振動に対する非常に効果的な制振材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かかる知見に基づいてなされた本発明は、マトリックスとなる高分子材料中に、針状の高誘電率誘電体と、有機材料からなる圧電性繊維とが混合され

ている複合制振材料である。

また、本発明は、マトリックスとなる高分子材料中に、針状の高誘電率誘電体と、有機材料からなる圧電性繊維と、無機材料からなる扁平状のフィラーと、導電性微粒子とが混合されている複合制振材料である。

本発明では、前記針状の高誘電率誘電体が、二酸化チタンからなる場合にも効果的である。

本発明では、前記針状の高誘電率誘電体が、針状の二酸化チタンからなる核体の表面に、導電体層が設けられている場合にも効果的である。

本発明では、前記有機材料からなる圧電性繊維が、セルロースファイバーからなる場合にも効果的である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低周波領域においてより効果的な制振作用を発揮することができる制振材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の複合制振材料の概略構成を示す断面模式図

[図2] (a) : 本発明に用いる針状誘電体の寸法関係を示す模式図、(b) : 二酸化チタンの表面に導電体層を設けた針状誘電体の構成を示す断面図、(c) : 本発明に用いる圧電性繊維の寸法関係を示す模式図

[図3]本発明の複合制振材料に振動が加わった場合の電荷の発生状態を示す断面模式図

[図4] (a) ~ (c) : 本発明の原理を示す模式図

[図5]実施例1並びに比較例1、2における周波数と損失係数との関係を示すグラフ(中央加振法)

[図6]実施例1並びに比較例1、2における温度と損失正接との関係を示すグラフ(動的粘弾性測定 周波数: 0.2 Hz)

[図7]実施例1並びに比較例1、2における温度と損失正接との関係を示すグラフ(動的粘弾性測定 周波数: 1 Hz)

[図8]実施例1並びに比較例1、2における温度と損失正接との関係を示すグ

ラフ（動的粘弾性測定 周波数：6 Hz）

[図9]実施例1並びに比較例1、2における周波数と比誘電率との関係を示すグラフ

[図10]実施例1並びに比較例1、2における周波数と比誘電損率との関係を示すグラフ

[図11]実施例2～4並びに比較例3における周波数と損失係数との関係を示すグラフ（中央加振法）

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

図1は、本発明の複合制振材料の概略構成を示す断面模式図である。また、図2(a)は、本発明に用いる針状誘電体の寸法関係を示す模式図、図2(b)は、二酸化チタンの表面に導電体層を設けた針状誘電体の構成を示す断面図、図2(c)は、本発明に用いる圧電性繊維の寸法関係を示す模式図である。

[0014] 図1に示すように、本発明の複合制振材料1は、マトリックスとなる高分子材料2中に、針状の高誘電率誘電体3と、有機材料からなる圧電性繊維4とが混合されているものであり、好ましくは、さらに、無機材料からなる扁平状のフィラー5と、導電性微粒子6とが混合されているものである。

本発明の場合、マトリックスとなる高分子材料2は特に限定されることはなく、種々のエラストマーや高分子樹脂を用いることができる。

[0015] 本発明に用いることができるエラストマーとしては、例えば、アクリルゴム（ACR）、ブチルゴム（IIR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、塩化ビニル樹脂をブレンドしたアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR/PVC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンプロピレンゴム（EPM）、クロロプレンゴム（CR）、等があげられる。

これらのうちでも、耐候性及び耐摩耗性を向上させる観点からは、塩化ビ

ニル樹脂をブレンドしたアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR/PVC）を用いることが好ましい。

[0016] 一方、本発明に用いることができる高分子樹脂としては、例えば、ポリ乳酸樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-メタアクリレート共重合体、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリブチレン等があげられる。

[0017] 本発明に用いる針状の高誘電率誘電体（以下、「針状誘電体」という。）3は、例えば針状の二酸化チタン（ TiO_2 ）からなるものである。なお、二酸化チタンの結晶形態としては、ルチル型のものを好適に用いることができる。

本明細書において、「針状」とは、図2（a）に示すように、長軸の長さ L_1 が、短軸の径 L_2 より大きい形状を意味するものとし、紡錘状、棒状と同じ意味である。

[0018] ここで、針状誘電体3としては、アスペクト比、すなわち、長軸の長さ L_1 と短軸の径 L_2 の比（ L_1/L_2 ）を、10～30とすることが好ましい。

針状誘電体3のアスペクト比は、発生する電気エネルギーを大きくする観点及び低周波領域においてより効果的な制振作用を発揮させる観点からは、できるだけ大きい（細長い）ことが好ましい。

[0019] ただし、アスペクト比が30を超えるものを製造することは実際上困難である。

他方、針状誘電体3のアスペクト比が10未満の場合には、十分な電気エネルギーを発生させることができない。

[0020] この針状誘電体3は、詳細は明らかではないが、例えば、粒子製造時の圧

力や、高分子材料 2 中に混合（混練）する際の圧力に起因する応力によって、分子配列が一方向に向くいわゆるモノドメイン構造となっていると考えられる。

そして、このような針状誘電体 3 は、圧電効果を発現し、しかも発生した電気エネルギーが粒子の長手方向に沿って流れやすい分子の配列構造となっていると考えられる。

[0021] 本発明においては、図 2（b）に示すように、上述した針状誘電体 3 の二酸化チタンを核体としてその表面に導電体層 30 を設けることもできる。

針状誘電体 3 の二酸化チタンの表面に導電体層 30 を設けることにより、針状誘電体 3 の表面に流れる電流の大きさを大きくすることができるので、より少ない量の針状誘電体 3 によって効果的な制振を行うことができる。

[0022] 本発明の場合、導電体層 30 の材料としては特に限定されることはないが、製造のしやすさ及びより少ない量で導電性を向上させる観点からは、アンチモン（Sb）をドーピングした二酸化スズ（ SnO_2 ）を好適に用いることができる。

[0023] この場合、導電体層 30 の厚さは、プリントによる場合には、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ に設定することが好ましい。

他方、導電体層 30 の厚さは、蒸着による場合には、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ まで設定することができる。

[0024] 一方、本発明の針状誘電体 3 の抵抗率（導電体層 30 を形成したものも含む）は、 $2 \sim 80 \Omega \cdot \text{cm}$ のものが好ましく、より好ましくは $10 \sim 60 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

[0025] 本発明に用いる有機材料からなる圧電性繊維 4 は、特に限定されることはないが、例えばセルロースからなるものを好適に用いることができる。

この圧電性繊維 4 は、アスペクト比の大きいもの（セルロースファイバー）の他、アスペクト比の小さい粉末状のセルロース（セルロースパウダー）を用いることもできる。

木材であるセルロースは、圧電性を有することが知られており、本発明に

用いるセルロースファイバー（パウダー）も、圧電性を有している。

[0026] 圧電性繊維4のアスペクト比、すなわち、長軸の長さ l_1 と短軸の径 l_2 の比（ l_1/l_2 ）については（図2（c）参照）、電気双極子に基づき発生する電気エネルギーを大きくする観点及び低周波領域においてより効果的な制振作用を発揮させる観点からは、できるだけ大きい（細長い）ファイバー状のものを用いることが好ましい。

ただし、アスペクト比が10を超えるものを製造することは実際上困難であることを考慮すると、圧電性繊維4としては、アスペクト比が2～10のものを用いることがより好ましい。

[0027] 本発明の場合、複合制振材料1における針状誘電体3の配合量は、特に限定されることはないが、3重量%～7重量%に設定することが好ましい。

針状誘電体3の配合量が3重量%未満であると、十分な制振効果を奏することができず、他方、7重量%を超えると、成形後に脆くなるため好ましくない。

一方、複合制振材料1における有機材料からなる圧電性繊維4の配合量は、特に限定されることはないが、4重量%～10重量%に設定することが好ましく、より好ましくは8重量%～10重量%である。

有機材料からなる圧電性繊維4の配合量が4重量%未満であると、十分な制振効果を奏することができず、他方、10重量%を超えると、均一に分散させることが困難であるため好ましくない。

[0028] 本発明では、無機材料からなる扁平状のフィラー5と、導電性微粒子6は、必要に応じて配合させることができるものである。

本発明に用いる無機材料からなる扁平状のフィラー5は、制振能力をより向上させるとともに、複合材料全体として所望の機械的特性（弾性率等）を得るためのものである。

このような扁平状のフィラー5としては、例えば層状のマイカ（雲母）からなるものを好適に用いることができる。

[0029] 本発明の場合、無機材料からなるフィラー5の配合量は、特に限定される

ことはないが、上述した目的を考慮すると、10重量%～30重量%に設定することが好ましい。

[0030] 本発明に用いる導電性微粒子6は、複合材料全体としての導伝率を向上・調整するためのものである。

このような導電性微粒子6としては、例えばカーボンブラックからなるものを好適に用いることができる。

なお、導電性微粒子6としては、予め高分子材料2に添加されているものを使用することができる。

[0031] 本発明の場合、複合制振材料1における導電性微粒子6の配合量は、特に限定されることはないが、上述した目的を考慮すると、5重量%～20重量%に設定することが好ましい。

[0032] 本発明に係る複合制振材料1及びその成形体を得るには通常の方法を用いればよい。

すなわち、マトリックス用の高分子材料2に、上述した針状誘電体3、有機材料からなる圧電性繊維4、必要に応じて無機材料からなる扁平状のフィラー5、導電性微粒子6を所定量加えて所定温度で混練し、例えば熱ロールプレス成形後、所定の大きさに切断すればよい。

[0033] 本発明の複合制振材料1は、種々の形状の成形体として使用することができる。

例えば、フィルム状の成形体の他、円板形状や円柱形状、長方体形状、多面体形状、球形状等の種々の形状にして使用することができる。

また、繊維状に形成して布として使用したり、不織布として使用することもできる。

[0034] 図3は、本発明の複合制振材料に振動が加わった場合の電荷の発生状態を示す断面模式図であり、図4(a)～(c)は、本発明の原理を示す模式図である。

本発明の複合制振材料1に周期的な振動が加わると、その振動エネルギーにより、高分子材料2中の無機材料からなる扁平状のフィラー5において層

間のずれが生じ、この機械的作用により熱が発生して振動を吸収する。

[0035] さらに、本発明においては、図3に示すように、高分子材料2中の圧電性繊維4に、その圧電効果によって、両端部間に周期的に電位差が生ずる（電気双極子4 a、4 b）。

この場合、圧電性繊維4のアスペクト比が大きくなるに従い、圧電性繊維4に発生する電気双極子4 a、4 bが増加するようになる。

そして、多数の圧電性繊維4に発生した電気双極子4 a、4 bに起因する交流電流が複合材料（コンパウンド）内の導電路を介して流れ、この交流電流による電気エネルギーがジュール熱として消費され、複合制振材料1における振動エネルギーが減衰する。

一方、針状誘電体3にも、その圧電効果によって、両端部間に周期的に電位差が生ずる（電気双極子3 a、3 b）。

[0036] 加えて、本発明においては、図4（a）に示すように、針状誘電体3の近傍に、上記圧電性繊維4において発生した電気双極子4 a、4 bが存在することになるため、図4（b）に示すように、針状誘電体3が、電気双極子4 a、4 bによって生じた電界F内に配置される。

これにより、図4（c）に示すように、針状誘電体3と高分子材料2との界面に、界面分極に起因する電気双極子3 c、3 dが発生する。

[0037] そして、針状誘電体3に発生した電気双極子3 a及び3 dと電気双極子3 b及び3 cによって、針状誘電体3の表面に電氣的回路が形成され、針状誘電体3の表面に交流電流が流れる。

その結果、この針状誘電体3の表面の交流電流による電気エネルギーがジュール熱として消費され、複合制振材料1における振動エネルギーが減衰する。

[0038] 一般に、圧電効果を有する粒子を混合した圧電複合材料の抵抗をR、圧電粒子の容量をC、減衰させたい振動の振動数を ω とすると、インピーダンスの整合条件として、 $R = 1 / \omega C$ の条件が成立するとき、最も迅速に振動が減衰することが知られている。

したがって、本発明において、複合制振材料 1 の固有振動数に対応する適切な導電率を設定することによって所望の制振効果を得ることができる。

[0039] 以上述べたように本発明の場合、加振時に、針状誘電体 3 において、その圧電効果による電気双極子 3 a、3 b が発生し、さらに圧電性繊維 4 において発生した電気双極子 4 a、4 b に起因する電気双極子 3 c、3 d が発生することから、導電性の針状誘電体 3 の表面にこれら双方の電気双極子 3 a～3 d に起因して大きな電流が流れ、この電気エネルギーがジュール熱として多量に消費されて振動が吸収される。

[0040] このように、本発明によれば、圧電性繊維 4 及び針状誘電体 3 の電気双極子 3 a～3 d の相乗効果による振動エネルギーの減衰によって、従来技術に比べてより効果的な制振作用を発揮させることができる。

[0041] しかも、針状になることで界面分極による電気双極子は低周波（500 Hz 未満）で生ずることから（例えば、特開平 10-312191 号公報参照）、本発明によれば、低周波で振動する機器等に対して最適の条件で制振を行う複合制振材料を提供することができる。

さらに、無機材料からなる扁平状のフィラー 5 を混合することによって、この無機材料からなる扁平状のフィラー 5 の機械的作用による振動エネルギーの減衰と、上記圧電性繊維 4 及び針状誘電体 3 の電気双極子 3 a～3 d の相乗効果による振動エネルギーの減衰とによって、より効果的な制振作用を発揮させることができ、また、導電性微粒子 6 を混合することにより、複合材料全体としての導伝率を向上・調整することができる。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0043] 1. 針状の高誘電率誘電体と有機材料からなる圧電性繊維による制振効果
＜実施例 1＞

以下の各材料を用い、実施例 1 の複合制振材料の試料を作成した。

マトリックス用の高分子材料として、塩化ビニル樹脂をブレンドしたアク

リロニトリルブタジエンゴム（NBR/PVC：商品名NBRPVC601A INBプランニング社製）を用いた。

この高分子材料には、カーボンブラックからなる導電性粒子が添加されている。

針状の高誘電率誘電体として、導電体層を有する針状の二酸化チタン微細粒子（商品名 FT-4000 石原産業社製、長軸長さ：10 μ m、短軸径：0.5 μ m、アスペクト比：20）を用いた。

有機材料からなる圧電性繊維として、アスペクト比が2.11のセルロースファイバー（商品名ソルカフロック#100 今津薬品工業社製、長軸長さ：40 μ m、短軸径：19 μ m）を用いた。

扁平状のフィラーとして、層状のマイカ（商品名クラライトマイカ クラレ社製）を用いた。

この層状のマイカは、制振付与用の有機複合材料に加工助剤とともに一定の配合比で含まれている。

NBR/PVC47.4重量%（うち導電性微粒子14.2重量%）に、制振付与用の有機複合材料43.8重量%（うち層状のマイカ21.5重量%）と、針状の二酸化チタン微細粒子3.1重量%と、セルロースファイバー4.3重量%と、架橋剤1.4重量%を加えて温度140 $^{\circ}$ Cで混練し、熱ロールプレス成形後、大きさ10mm \times 200mmに切断して厚さ1mmの試験用フィルムを得た。

この実施例1は、マトリックスとなる高分子材料中に、針状の二酸化チタン微細粒子と、セルロースファイバーの両方を含むものである。

[0044] <比較例1>

NBR/PVC51.2重量%（うち導電性微粒子15.0重量%）に、制振付与用の有機複合材料47.3重量%（うち層状のマイカ23.3重量%）と、架橋剤1.5重量%を加え、実施例1と同一の条件で制振材料の試料を作成した。

この比較例1は、マトリックスとなる高分子材料中に、針状の二酸化チタ

ン微細粒子及びセルロースファイバーのいずれも含まないものである。

[0045] <比較例 2>

NBR/PVC 49.5 重量% (うち導電性微粒子 14.9 重量%) に、制振付与用の有機複合材料 45.7 重量% (うち層状のマイカ 22.5 重量%) と、針状の二酸化チタン微細粒子 3.3 重量% と、架橋剤 1.5 重量% を加え、実施例 1 と同一の条件で制振材料の試料を作成した。

この比較例 2 は、マトリックスとなる高分子材料中に、針状の二酸化チタン微細粒子のみが含まれ、セルロースファイバーを含まないものである。

[0046] 《中央加振法による損失係数測定》

実施例 1 及び比較例 1、2 の試料について、中央加振法 (10×200×0.8 mm 12.35 g 鋼板) によって損失係数の周波数依存性を測定した。

測定系としては、発振器は Type 2825、増幅器は Type 2718、加振器は Type 4809、加速度センサは Type 8001 で構成されるシステムを用い (いずれも B & K 社製)、各機器の制御はパーソナルコンピュータを用いた。

この場合、共振周波数は、第 1 次～第 7 次まで測定した。この損失係数の測定結果を図 5 に示す。

[0047] 《動的粘弾性測定による損失正接測定》

実施例 1 及び比較例 1、2 の試料について、動的粘弾性測定装置 (アイティ計測制御社製 DVA-200S) を用い、30℃～70℃における損失正接 (Tan δ) を測定した。

この場合、振動周波数は、0.2 Hz、1 Hz、6 Hz に変えて測定を行った。

その結果を図 6～8 に示す。

[0048] 《誘電分散による比誘電率並びに比誘電損率測定》

実施例 1 及び比較例 1、2 の試料について、上述した動的粘弾性測定装置を用い、比誘電率 (ϵ') 並びに比誘電損率 (ϵ'') の周波数依存性を測定

した。

その結果を図9、図10に示す。

[0049] 《評価》

図5に示す、中央加振法による損失係数測定の結果においては、約300 Hz～約5000 Hzの周波数領域において、マトリックスとなる高分子材料中に針状の二酸化チタン微細粒子とセルロースファイバーの両方を混合した実施例1が、針状の二酸化チタン微細粒子及びセルロースファイバーのいずれも含まない比較例1、並びに、針状の二酸化チタン微細粒子のみを混合した比較例2に比べて明瞭に損失係数が大きくなっており、本発明の特徴である、針状の高誘電率誘電体と、有機材料からなる圧電性繊維の共存による相乗効果がはっきり現れている。

さらに、図6～図8に示される、周波数0.2 Hz, 1 Hz, 6 Hzにおける動的粘弾性測定による損失正接 ($\tan \delta$) - 温度 (T) 変化のグラフでは、損失正接の温度変化がほぼ一定になる30℃～70℃の範囲において、マトリックスとなる高分子材料中に針状の二酸化チタン微細粒子とセルロースファイバーの両方を混合した実施例1が、針状の二酸化チタン微細粒子及びセルロースファイバーのいずれも含まない比較例1、並びに、針状の二酸化チタン微細粒子のみを混合した比較例2に比べて明瞭に損失正接が大きくなっており、ここでも本発明の特徴である、針状の高誘電率誘電体と、有機材料からなる圧電性繊維の共存による相乗効果がはっきり現れている。

この場合、周波数による、実施例1の損失正接と、比較例1及び比較例2の損失正接の差は、0.2 Hz > 1 Hz > 6 Hzの順となっている。

このことから、本発明は、周波数の低い領域においてより大きな制振効果を発揮するものであることが見て取れる。

さらに、本発明が周波数の低い領域においてより大きな制振効果を発揮する点は、図10に示す比誘電損率測定グラフにおいて、概ね500 Hz以下の低周波数領域において、周波数が小さくなるに従い、実施例1と、比較

例1及び比較例2における比誘電損率（ e'' ）の差が大きくなっていることから明らかである。

[0050] 2. 制振効果に対する圧電性繊維のアスペクト比依存性

<実施例2>

以下の各材料を用い、実施例2の複合制振材料の試料を作成した。

マトリックス用の高分子材料として、塩化ビニル樹脂をブレンドしたアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR/PVC：商品名NBRPVC601A INBプランニング社製）を用いた。

この高分子材料には、カーボンブラックからなる導電性粒子が添加されている。

針状の高誘電率誘電体として、導電体層を有する針状の二酸化チタン微細粒子（商品名 FT-4000 石原産業社製、長軸長さ：10 μ m、短軸径：0.5 μ m、アスペクト比：20）を用いた。

有機材料からなる圧電性繊維として、アスペクト比が2.11のセルロースファイバー（商品名ソルカフロック#100 今津薬品工業社製、長軸長さ：40 μ m、短軸径：19 μ m）を用いた。

扁平状のフィラーとして、層状のマイカ（商品名クラライトマイカ クラレ社製）を用いた。

上述したNBR/PVC48重量%（うち導電性微粒子15重量%）に、上述した針状の二酸化チタン微細粒子3.1重量%と、セルロースファイバー4.3重量%と、マイカ20重量%、制振付与用の有機複合材料20重量%と、加工助剤3.1重量%と、架橋剤1.5重量%を加えて温度140°Cで混練し、熱ロールプレス成形後、大きさ10mm×200mmに切断して厚さ1mmの試験用フィルムを得た。

[0051] <実施例3>

有機材料からなる圧電性繊維として、アスペクト比が3.44のセルロースファイバー（商品名ソルカフロック#40 今津薬品工業社製、長軸長さ：55 μ m、短軸径：16 μ m）を用いた他は実施例2と同一の条件で制振

材料の試料を作成した。

[0052] <実施例 4 >

有機材料からなる圧電性繊維として、アスペクト比が 6.22 のセルロースファイバー（商品名ソルカフロック # 10 今津薬品工業社製、長軸長さ：100 μ m、短軸径：16 μ m）を用いた他は実施例 2 と同一の条件で制振材料の試料を作成した。

[0053] <比較例 3 >

上述した NBR/PVC に、針状の二酸化チタン微細粒子及び有機材料からなる圧電性繊維を加えることなく、その他は実施例 2 と同一の条件で制振材料の試料を作成した。

この制振材料には、導電性微粒子が 40 重量%含まれている。

[0054] 《中央加振法による損失係数測定》

実施例 2～4 及び比較例 3 の試料について、中央加振法（10×200×0.8 mm 12.35 g 鋼板）によって損失係数の周波数依存性を測定した。

測定系としては、発振器は Type 2825、増幅器は Type 2718、加振器は Type 4809、加速度センサは Type 8001 で構成されるシステムを用い（いずれも B & K 社製）、各機器の制御はパーソナルコンピュータを用いた。

この場合、共振周波数は、第 1 次～第 7 次まで測定した。この損失係数の測定結果を図 11 に示す。

[0055] 《評価》

図 11 から明らかなように、実施例 2～実施例 4 の制振材料は、約 60 Hz～約 500 Hz の低周波数領域において、比較例 3 の制振材料に比べて 2 倍以上の損失係数が得られ、これにより本発明の効果を実証することができた。

また、実施例 2～実施例 4 の制振材料は、約 60 Hz～約 500 Hz の低周波数領域において、圧電性繊維であるセルロースファイバーのアスペクト

比が大きい順、すなわち、実施例4、実施例3、実施例2の順で損失係数が大きくなった。

さらに、500Hzを超える周波数領域においても、この傾向は変わらなかった。

この結果から、圧電性繊維のアスペクト比を大きくすることによって、圧電性繊維において、より大きな電気エネルギーが発生していることが理解される。

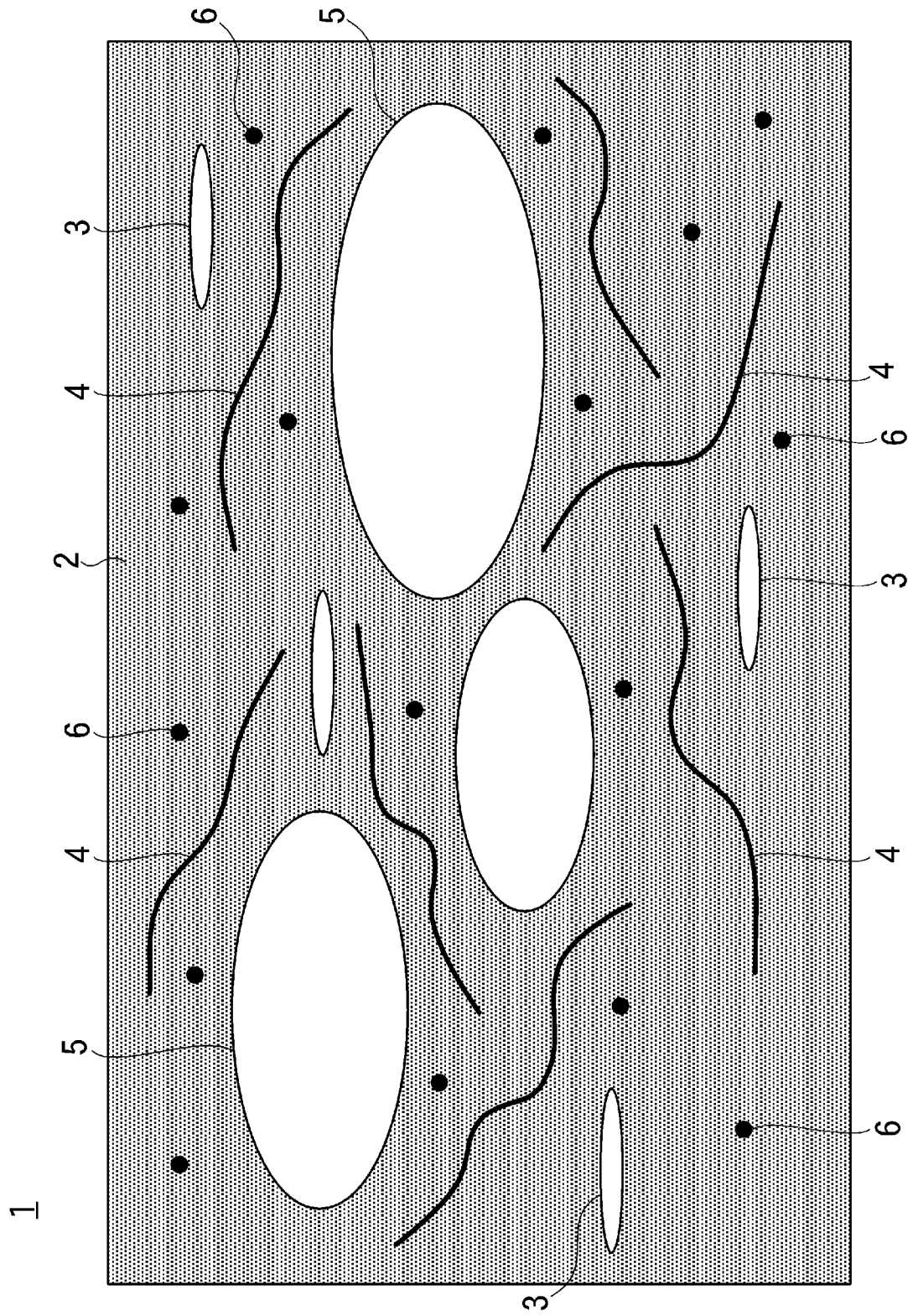
符号の説明

[0056] 1…複合制振材料、2…高分子材料、3…針状の高誘電率誘電体、4…圧電性繊維、5…扁平状のフィラー、6…導電性微粒子

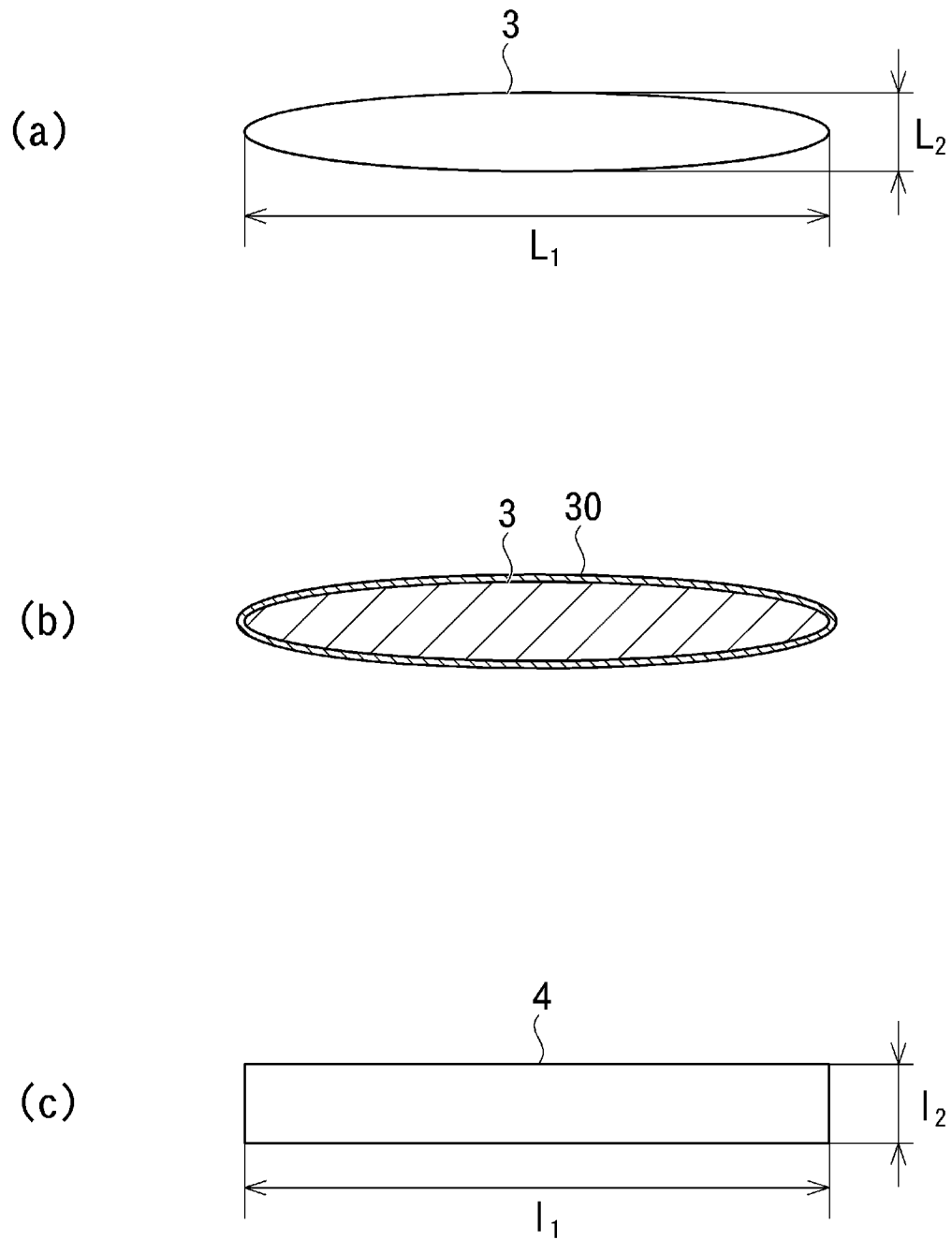
請求の範囲

- [請求項1] マトリックスとなる高分子材料中に、針状の高誘電率誘電体と、有機材料からなる圧電性繊維とが混合されている複合制振材料。
- [請求項2] マトリックスとなる高分子材料中に、針状の高誘電率誘電体と、有機材料からなる圧電性繊維と、無機材料からなる扁平状のフィラーと、導電性微粒子とが混合されている複合制振材料。
- [請求項3] 前記針状の高誘電率誘電体が、二酸化チタンからなる請求項1又は2のいずれか1項記載の複合制振材料。
- [請求項4] 前記針状の高誘電率誘電体が、針状の二酸化チタンからなる核体の表面に、導電体層が設けられている請求項1乃至3のいずれか1項記載の複合制振材料。
- [請求項5] 前記有機材料からなる圧電性繊維が、セルロースファイバーからなる請求項1乃至4のいずれか1項記載の複合制振材料。

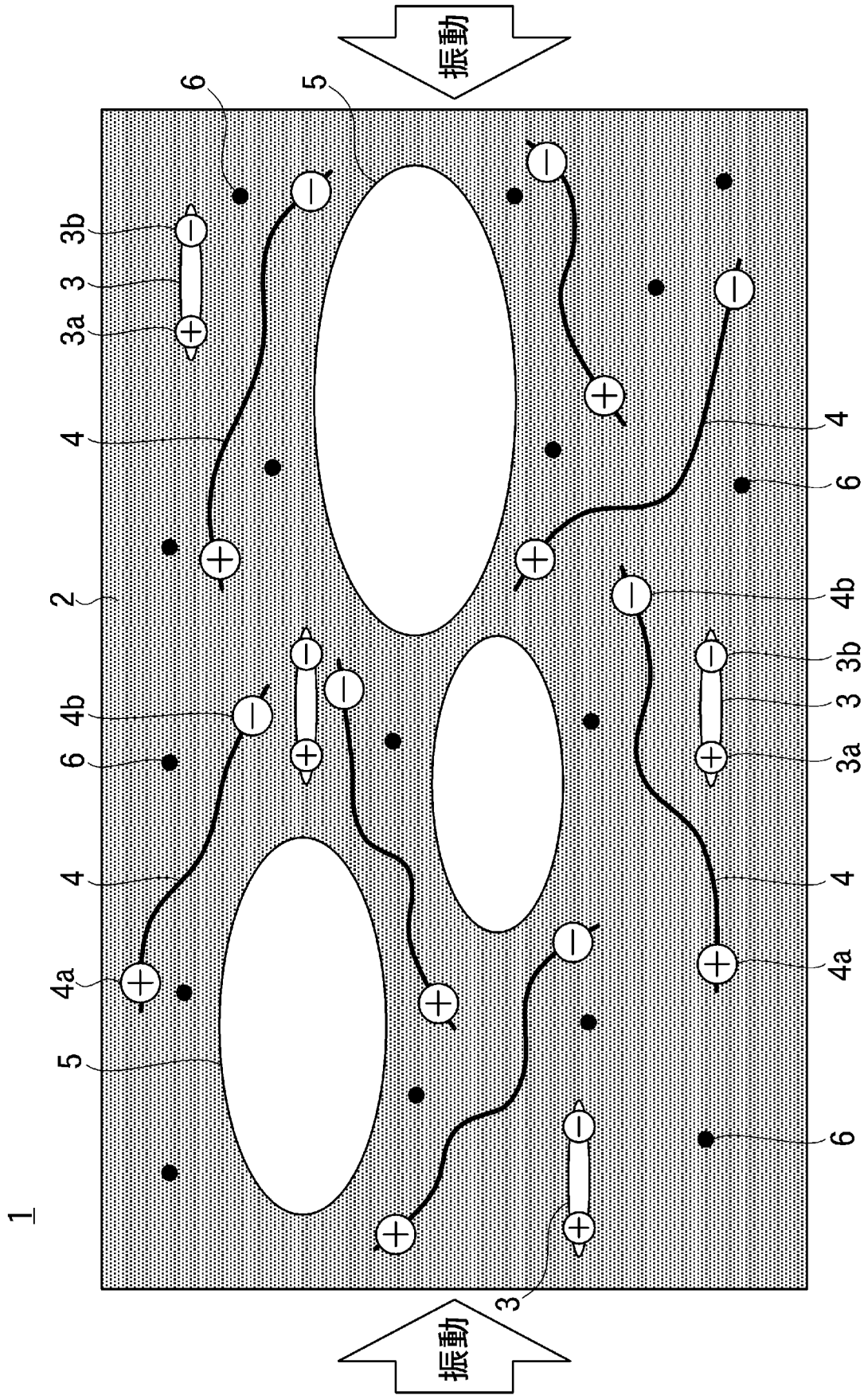
[図1]



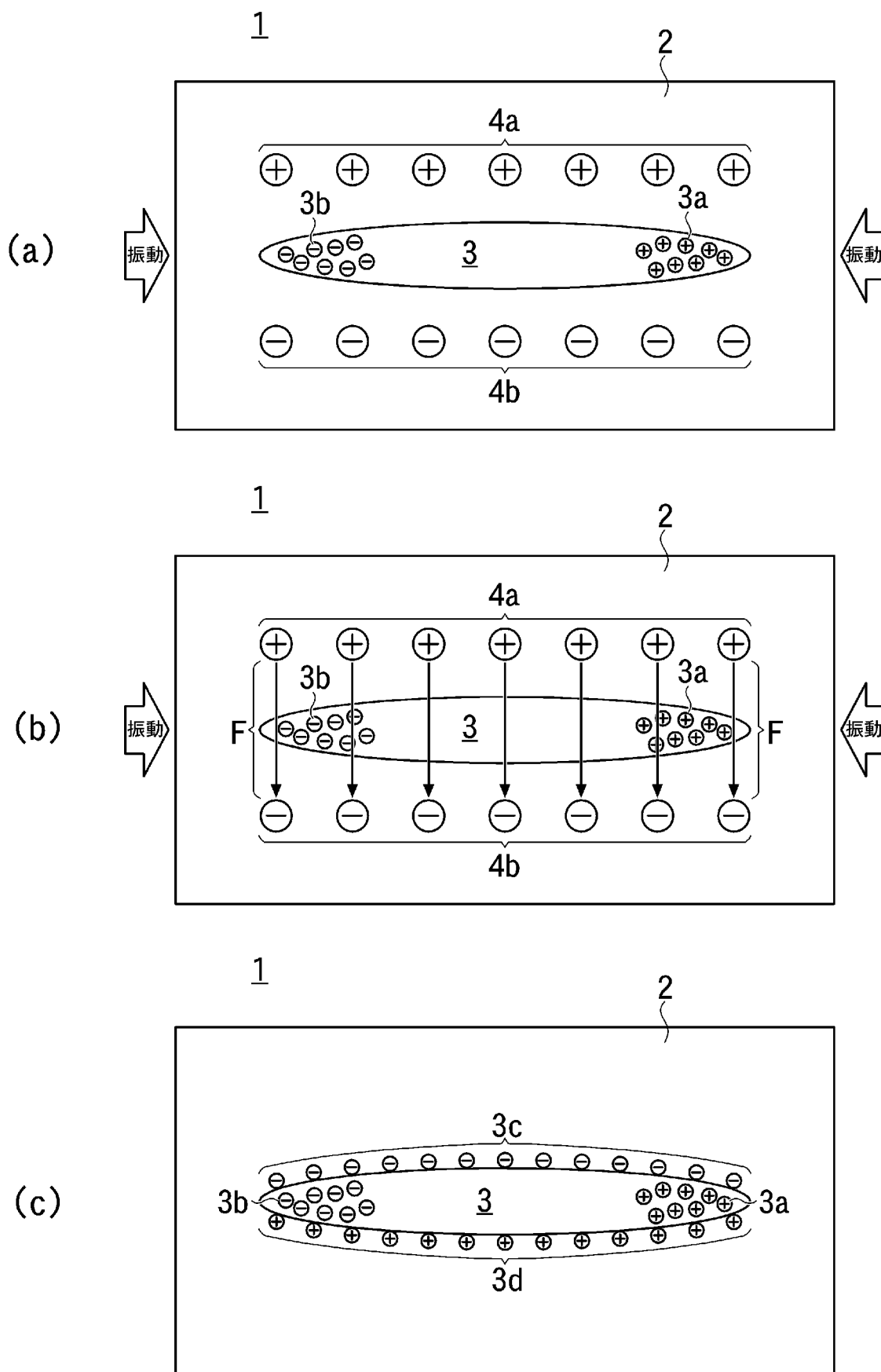
[図2]



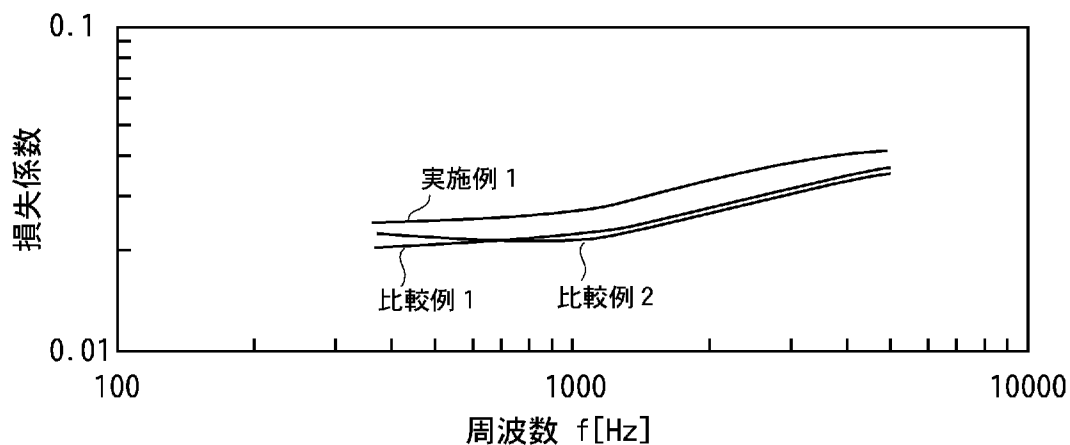
[図3]



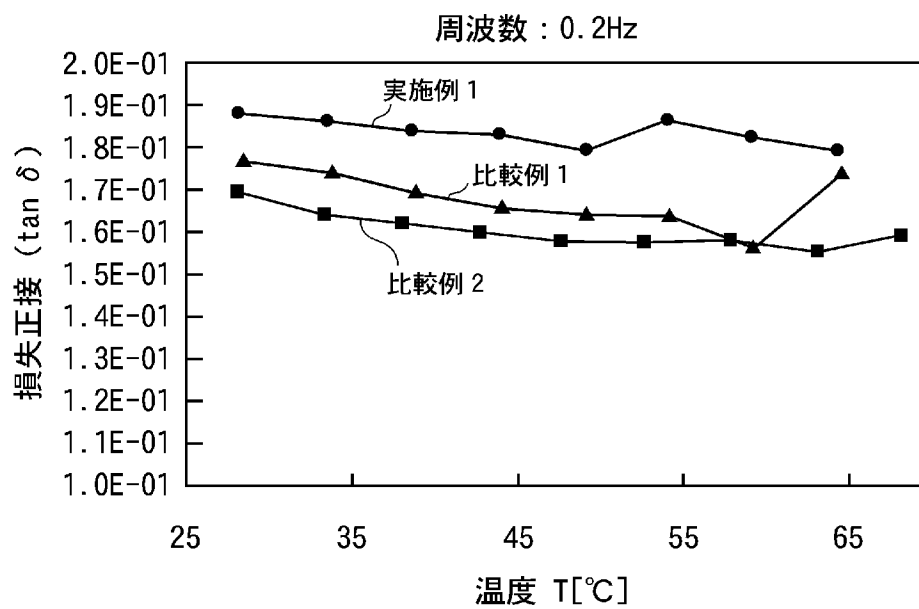
[図4]



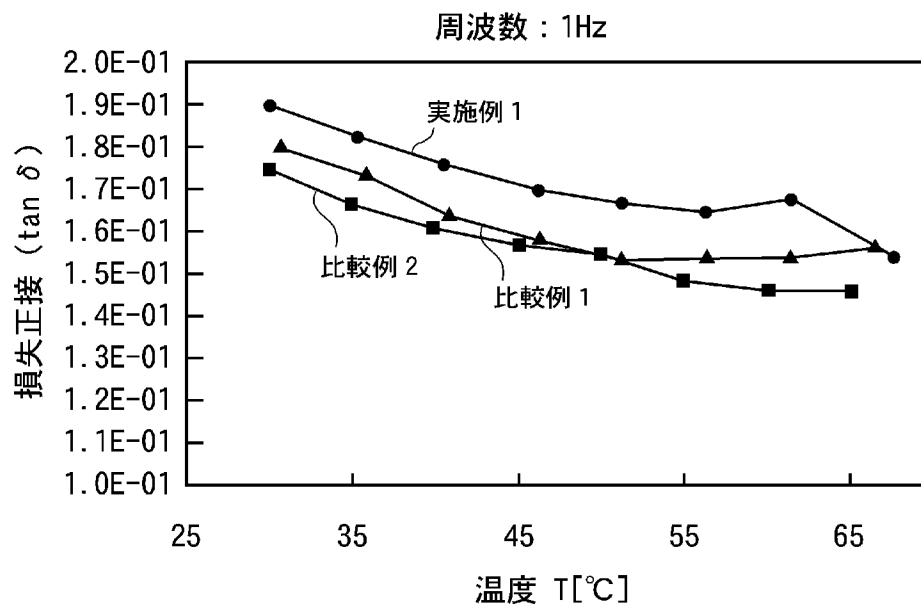
[図5]



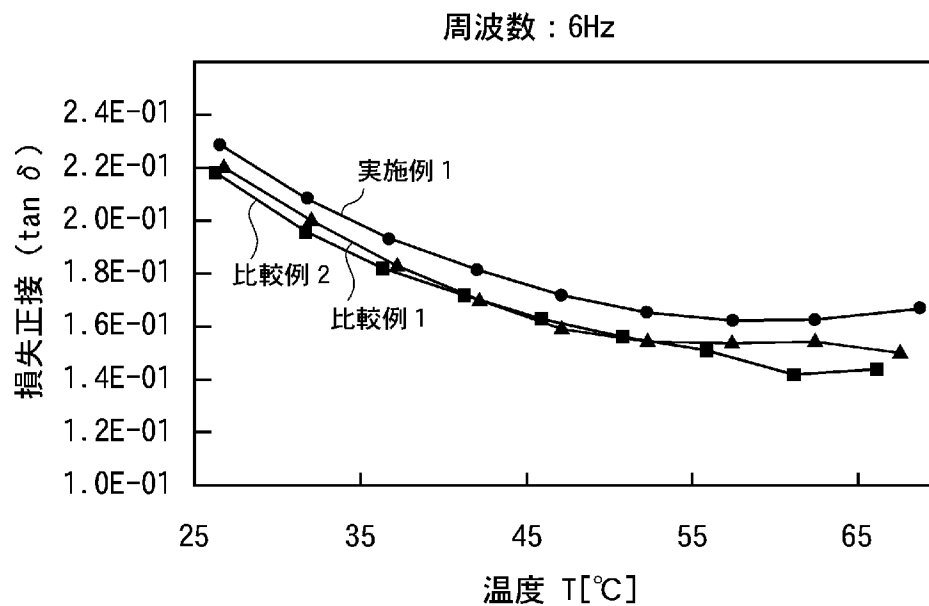
[図6]



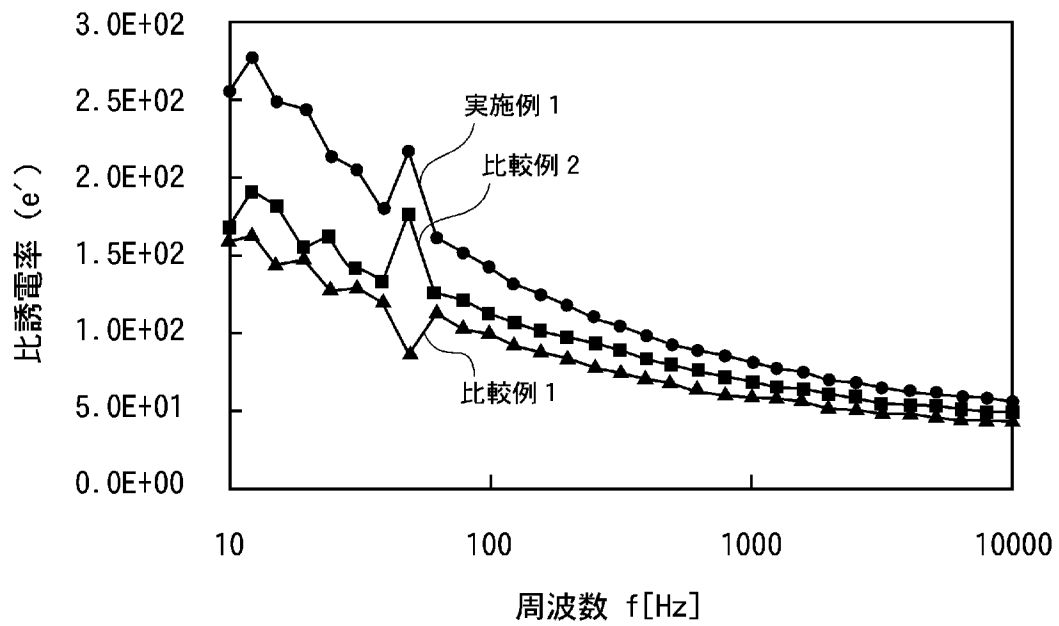
[図7]



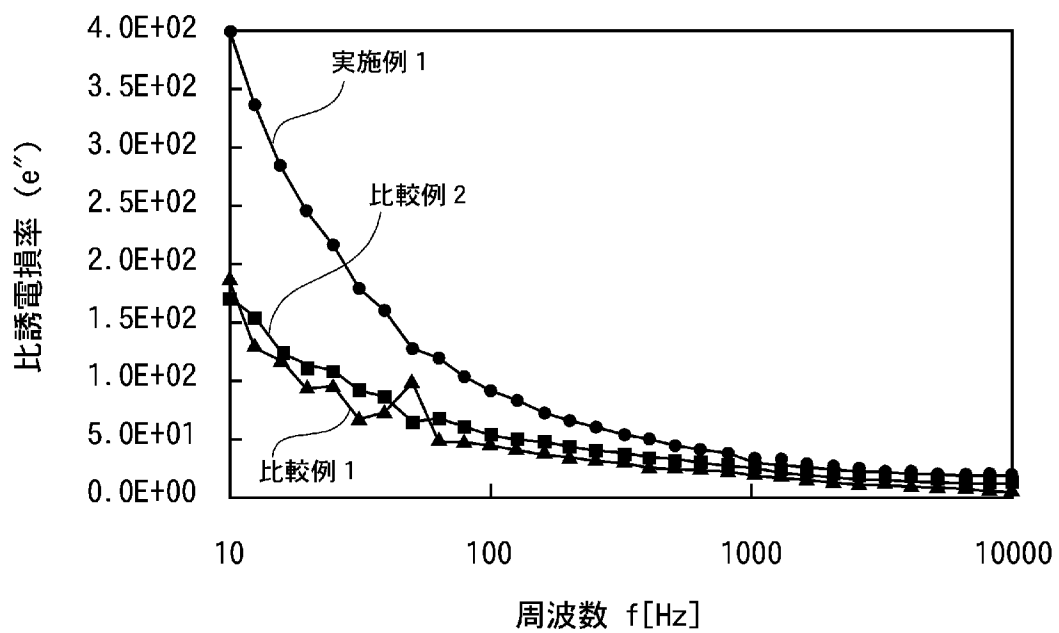
[図8]



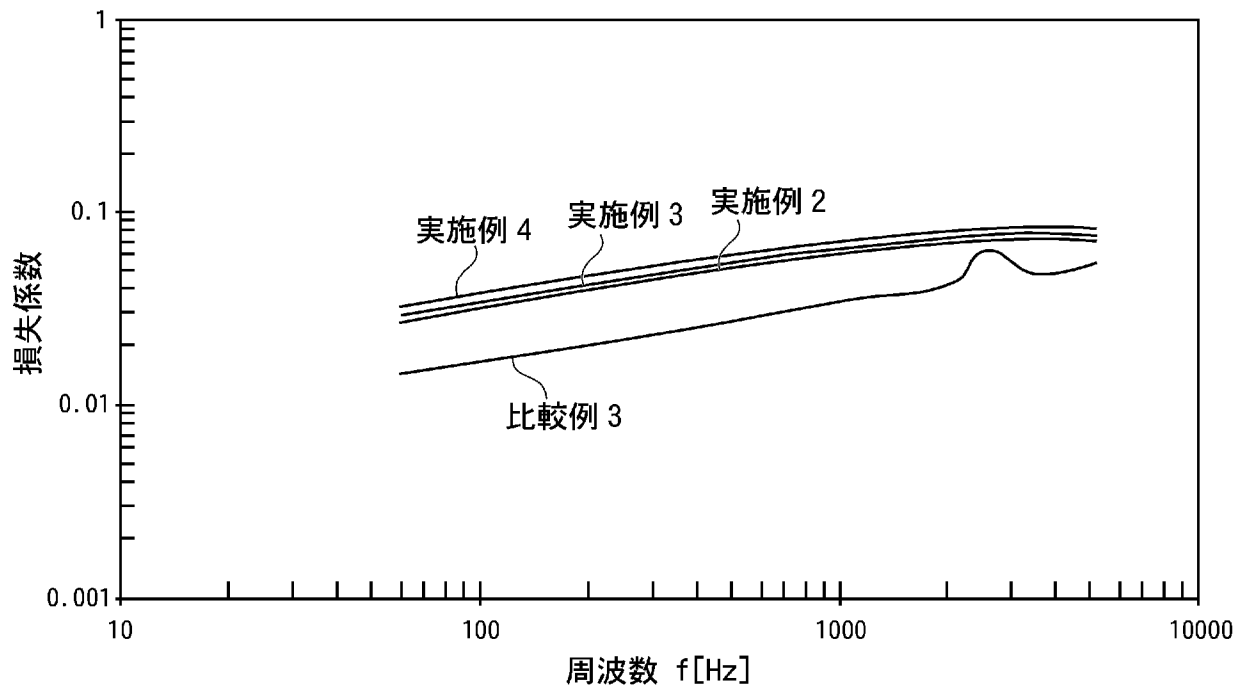
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16F15/02(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/193(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)

F16F15/02, H01L41/113, H01L41/193

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-068190 A (Masao SUMIDA), 09 March 1999 (09.03.1999), paragraph [0013]; fig. 10 & US 6002196 A	1, 5 2-4
Y	JP 2010-254777 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraphs [0013], [0014]; fig. 1 (Family: none)	2-4
Y	JP 2011-99497 A (Kabushiki Kaisha Taitekkusu Japan), 19 May 2011 (19.05.2011), entire text; all drawings (Family: none)	3, 4

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
05 November, 2013 (05.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. F16F15/02(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/193(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. F16F15/02, H01L41/113, H01L41/193

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 11-068190 A (住田 雅夫) 1999.03.09, 【0013】, 第10図 & US 6002196 A	1, 5 2-4
Y	JP 2010-254777 A (大日本印刷株式会社) 2010.11.11, 【0013】, 【0014】, 第1図 (ファミリーなし)	2-4
Y	JP 2011-99497 A (株式会社タイテックスジャパン) 2011.05.19, 全 文, 全図 (ファミリーなし)	3, 4

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 05.11.2013	国際調査報告の発送日 19.11.2013
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) 岩田 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3368