

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-544799
(P2009-544799A)

(43) 公表日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.

C08L 77/00 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/3412 (2006.01)
C08K 5/435 (2006.01)

F 1

C08L 77/00
B32B 15/08
C08K 5/10
C08K 5/3412
C08K 5/435

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
R 4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-521748 (P2009-521748)
(86) (22) 出願日 平成19年6月27日 (2007.6.27)
(85) 翻訳文提出日 平成21年1月26日 (2009.1.26)
(86) 国際出願番号 PCT/US2007/014971
(87) 国際公開番号 WO2008/013640
(87) 国際公開日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
(31) 優先権主張番号 60/833,055
(32) 優先日 平成18年7月25日 (2006.7.25)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
100088915
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫
(72) 発明者 佐賀 裕司
栃木県宇都宮市清原工業団地 19-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】振動減衰材料、構造積層体、およびその作製方法

(57) 【要約】

脂肪族ポリアミド、ポリアミド6T6I、および選択された可塑剤をすべて有利な重量百分率で含む粘弹性樹脂組成物が提供される。このような組成物を含む構造積層体も開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 20 ~ 95 重量% の脂肪族ポリアミド、
 (ii) 1 ~ 40 重量% のポリアミド P A 6 T 6 I 、および
 (iii) 0.5 ~ 20 重量% の可塑剤
 を含み、

重量百分率は全調合物の重量により、前記脂肪族ポリアミドはポリアミド P A 6 T 6 I と混和性であり、前記可塑剤はカプロラクタム、オリゴアミド、スルホンアミド、およびベンゾエートからなる群から選択されることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

各側面に金属被膜層を接着させているポリマー材料のコアを含む金属 - ポリマー - 金属構造積層体であって、

- (a) 前記金属被膜層は厚さが約 0.1 mm ~ 約 10 mm であり、
 - (b) 前記積層体はコア厚さと被膜厚さの比が約 1 : 3 ~ 約 20 : 1 であり、
 - (c) 前記積層体の全厚は約 0.3 mm ~ 約 10 mm であり、
 - (d) 前記ポリマー材料は、
- (i) 20 ~ 95 重量% の脂肪族ポリアミド、
 (ii) 1 ~ 40 重量% のポリアミド P A 6 T 6 I 、および
 (iii) 0.5 ~ 20 重量% の可塑剤

を含み、

重量百分率は全調合物の重量により、前記脂肪族ポリアミドはポリアミド P A 6 T 6 I と混和性であり、前記可塑剤はカプロラクタム、オリゴアミド、スルホンアミド、およびベンゾエートからなる群から選択されることを特徴とする構造積層体。

【請求項 3】

前記コアの各側面の金属被膜層は異なる厚さであることを特徴とする請求項 2 に記載の構造積層体。

【請求項 4】

前記コアの各側面の金属被膜層が異なる金属を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の構造積層体。

【請求項 5】

コア厚さと被膜厚さの比が 1 : 2 ~ 3 : 1 であることを特徴とする請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 6】

積層体全厚は 0.6 mm ~ 1.5 mm であることを特徴とする請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記コアが固体充填剤を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 8】

前記金属被膜が鋼であることを特徴とする請求項 2 に記載の構造積層体。

【請求項 9】

前記金属被膜がアルミニウムであることを特徴とする請求項 2 に記載の構造積層体。

【請求項 10】

[音] 減衰成形体を製造する方法であって、
 (a) (1) 脂肪族ポリアミド、(2) 非晶質ポリアミド、および(3) 可塑剤を混合するステップと、
 (b) ステップ(a)で得られた組成物を使用して成形体を成形するステップと、
 を含むことを特徴とする方法。

【請求項 11】

減衰成形体を製造する方法であって、

- (A) (2) 非晶質ポリアミドを(1) 脂肪族ポリアミドに添加して、脂肪族ポリアミド

10

20

30

40

50

の $\tan \delta$ ピーク温度より高い $\tan \delta$ ピーク温度を有する混合物を得るステップと、(B) (3) 可塑剤をステップ(A)で得られた混合物に添加して、ステップA)で得られた混合物の $\tan \delta$ ピーク温度より低い $\tan \delta$ ピーク温度を有する混合物を得るステップと、

(C) ステップ(B)で得られた混合物を使用して、高い動的粘弾性($\tan \delta$)を有する成形体を形成するステップと、

を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、振動減衰材料として使用するための粘弾性樹脂組成物およびそれを使用した振動減衰構造に関する。

【背景技術】

【0002】

騒音および振動の問題は、輸送手段の発展および工場などの近くに位置する住宅地域の増加につれて、環境汚染として社会問題になってきた。さらに、仕事場では、作業環境を改善するよう騒音および振動を制限する必要がある。これらの必要性に対処するには、振動エネルギーを吸収するために騒音および振動の出所である金属性材料および構造物をポリマーに結合させることができる。

【0003】

粘弾性を有する中間層が金属層によって挟まれている複合積層構造が提案されている。このタイプの複合振動減衰材料は研究され、自動車の油受け、エンジンカバー、ホッパーのシート、運搬装置のストッパー、家庭用電気機器、他の金属加工機の振動低減部材、振動の予防が望ましい精密機械の構造部材などとして使用されている。

【0004】

一般に、このような複合振動減衰材料の振動減衰特性は、その中間層を構成する粘弾性層の特性に依存する。振動減衰特性を損失係数(外部振動エネルギーが内部摩擦により熱エネルギーに変換される尺度であり、振動による力学的ヒステリシス損失に関する値に対応する)として表すと、この特性はある温度においてピークを示す。このピーク特性を示す温度付近で振動減衰材料を使用することが最も有効であることが知られている。

【0005】

したがって、複合振動減衰材料は、上記損失係数の値が高く、かつ粘弾性中間層と金属層の接着強度が高くあるべきである。既知の粘弾性組成物で作製された複合振動減衰材料は、理想的な材料の要件のすべてを満たす上で問題があり、様々な点で不十分である。上記の不可欠な特性に加えて、複合振動減衰材料がプレス、屈曲などのような加工に耐えられることが必要である。従来の粘弾性組成物で作製された複合振動減衰材料は、しわ、亀裂などを生じがちであり、やはり不十分である。

【0006】

今までに、サンドイッチ型振動減衰材料の樹脂層は次の例が知られている：単一ポリエスチル樹脂(特許文献1)；可塑剤をポリエスチルに添加することによって得られた樹脂組成物(特許文献2)；有機過酸化物とポリエスチルを混合することによって得られた樹脂組成物(特許文献3および特許文献4)；複数のポリエスチルの組合せである樹脂組成物(特許文献5および特許文献6)；単一ポリウレタンフォーム(特許文献7)、単一ポリアミド樹脂(特許文献8)；単一エチレン-ポリビニルアセテートコポリマー(特許文献9)；可塑剤および粘着付与剤をポリビニルブチラールまたはポリビニルブチラールとポリビニルアセテートの組合せに添加することによって得られた樹脂組成物(特許文献10)；イソシアネートプレポリマーとビニルモノマーのコポリマー(特許文献11)；(特許文献12)、(特許文献13)および(特許文献14)、ならびに米国特許公報(特許文献15)に開示されているコポリマーなど。

【0007】

10

20

30

40

50

ポリアミド樹脂材料は、金属より軽量であり、優れた減衰性、剛性、耐熱性、耐油性などを有する。これは、重量および騒音を低減するために、例えば自動車部品用の様々なタイプの成形材料として使用される。

【0008】

例えば、(特許文献16)は、必須成分として規定量のナイロン6樹脂、ナイロン66樹脂、および芳香族非晶質ナイロンを含有し、特に100～120で、改善された減衰諸特性および機械的諸特性を有する機械的部品のために使用される成形体を製造するために使用することができるポリアミド組成物を開示する。

【0009】

また、(特許文献17)は、結晶質ナイロン樹脂および非晶質ナイロン樹脂からなるナイロン混合物で作製され、エンジンまたは他の周辺装置に機械的に設置された減衰樹脂成形体を開示する。

10

【0010】

(特許文献18)(特許引用文献3)は、ナイロン6やナイロン66のようなポリアミド樹脂、可塑剤、および強化用纖維から構成された音を遮断する樹脂組成物を開示する。

【0011】

(特許文献19)(特許引用文献4)は、(A)脂肪族ポリアミド、(B)芳香族カルボン酸由来の部分および脂肪族ジアミン由来の部分からなる繰返し単位を有する半芳香族ポリアミドを含有するエンジン部品の固定具に代替可能な樹脂材料を開示する。上記の樹脂材料は、高温において良好な剛性を有し、その振動特性が温度変化により大幅に低下しないことを特徴とする。

20

【0012】

金属積層体を形成する際に使用するための粘弹性挙動を示す振動減衰樹脂が知られている。例えば、米国特許公報(特許文献20)は、金属-樹脂-金属複合体を形成するのに有用なポリウレタン類を記載し、その教示は参照により本明細書に援用される。2つの金属層を接着させる粘弹性樹脂層は、外部振動エネルギーを熱エネルギーに変換することによって振動を減衰する。振動減衰は、騒音の低減および金属疲労の予防に有用である。振動減衰金属は、振動騒音が重大事である広範囲の種々の用途、具体的には自動車産業で使用されている。振動減衰複合体が、油受け、エンジンカバー、ロッカーパネル、エアフィルター、および他の自動車部品のために使用されていることが知られている。

30

【0013】

粘弹性樹脂は、広い温度範囲にわたって化学的および物理的に安定でなければならないことが理解できる。広い温度範囲にわたって金属層同士を接着させ、かつ振動を効果的に減衰することもできなければならない。積層体形成プロセス、構成要素形成プロセス、および焼成プロセスの加工温度範囲全体にわたって、樹脂は金属層間から滲み出でてはならない。樹脂は、コイル被覆/積層プロセス、または複合体を形成するために選択された他の条件を経て耐えられるように、複合体が形成されたときに十分な剥離強さをもたらすべきである。構成要素の形成中に行われる延伸および/またはスタンピング工程に耐えるために、高い重ねせん断強さが必要である。

30

【0014】

本発明による樹脂の特定の目的の1つは、広い操作温度範囲にわたって、少なくとも約0.05、好ましくは少なくとも約0.1の複合損失係数またはtan()を得ることである。損失係数は、外部振動エネルギーが樹脂層における内部摩擦により熱エネルギーに変換される尺度である。損失係数が高いほど、熱に変換される振動エネルギー量が大きい。この値は、ASTM手順E756-83によりオーベルストビーム(Oberst-Beam)で測定することができる。広い温度範囲にわたって高い損失係数を得る目的は、望ましくは、作製過程で機械的ストレスに影響を及ぼす過激な加工条件、および誰にも全く未知の反応速度を生じる可能性がある時間/温度パラメータを有するコイルラインで使用される樹脂の能力と結び付いている。室温(例えば、25)において約1000psiの最小せん断強さが求められている。さらに、重ねせん断の低減は、高温において最

40

50

小限でなければならない。重ねせん断は、 250°F (126°C) で約 750 psi であるべきである。室温値に対して、少なくとも約 8、および好ましくは少なくとも約 12 ポンド/インチの最小剥離強さが求められている。さらに、 400°F (206°C) で 1 時間焼成した後の減衰または機械的特性は室温で試験したとき、損失があつてはならない。

【0015】

振動吸収用の樹脂の例を記載する他の文献では、米国特許公報（特許文献 20）は、分子量 $400 \sim 6,000$ のポリエステルジオール（ただし、ポリエステルジオールの少なくとも 60 mol\% が芳香族ジカルボン酸であるジカルボン酸成分であり、ポリエステルジオールの少なくとも 30 mol\% がネオペンチルグリコールまたはその誘導体であるグリコール成分である）と、分子量 $600 \sim 6,000$ の脂肪族ポリエステルジオールと、ジイソシアネート化合物と、連鎖延長剤との反応生成物を含む粘弹性樹脂を記載する。10

【0016】

金属 - プラスチック - 金属積層体が、様々な米国特許および外国特許に記載されている。例示的な特許としては、米国特許公報（特許文献 21）、米国特許公報（特許文献 22）、米国特許公報（特許文献 23）、米国特許公報（特許文献 24）、米国特許公報（特許文献 25）、および（特許文献 26）が挙げられる。これらの積層体は、自動車およびトラックにおけるシート鋼の軽量代替物として有用である。比較的に薄い積層体は、可撓性パッケージング最終使用用途で有用であり、比較的に厚い積層体は、建築用積層体として有用である。

【0017】

このような積層体を調製する方法も知られている。一方法は、少なくとも 1 つのプラスチック層および少なくとも 1 つの金属層を密接に接触させ、それらに、例えばプラテンプレスを使用して適切な熱および圧力を加えることを含む。より効率的で連続的な方法は、周知の押出方法である押出コーティングまたは押出積層を含む。これらの方法と共に、金属基材とプラスチックの適切な接着を確実にするために、フィルムまたはコーティングの形の接着剤またはプライマーの中間層が使用されることが多い。20

【0018】

かつて、シート鋼を金属 - ポリマー積層体で代替することを考慮する 1 つの主な動機は、等価な剛性をもちながら達成することができる軽量化であった。薄い鋼被膜を積層体の外側に配置することによって、高降伏、高弾性率の鋼が最適に使用され、複合体の（曲げる際に）構造上有効でない中間部分が軽量プラスチックになることが可能であり、鋼 - プラスチック積層体の主な利点、すなわち等価剛性シート鋼に対して重量が低減しているが、アルミニウムシートのような他の重量低減材料に比べてコストの点で実質的に不利でないということが得られる。他の場合、音または振動減衰を積層体から得ることが望まれている。以前は、このような振動減衰を得るために、製造業者は、比較的に薄い被膜 ($400 \sim 500 \mu\text{m}$) および比較的に薄く低弾性率の粘弹性ポリマーコア ($200 \sim 300 \mu\text{m}$) を有する積層体を提供していた。しかし、それが代替した鋼に等価な剛性を得るために、音減衰積層体における鋼の全厚を増加させる必要があった。これによって、それが代替した等価剛性鋼よりはるかに重い積層体を生じた。軽量でかつ音減衰性を提供する積層体が求められている。30

【0019】

振動吸収性積層体の他の例では、米国特許公報（特許文献 27）は、各側面に金属被膜層を接着させているポリマー樹脂材料のコアを含む金属 - ポリマー - 金属構造積層体を記載する。

【0020】

米国特許公報（特許文献 28）は、末端にエポキシ基を有するビスフェノール由来エポキシ樹脂間の反応生成物から本質的になり、少なくとも約 55.5°C の温度範囲にわたつて少なくとも約 0.05 の複合損失係数をもたらす粘弹性振動減衰樹脂を記載する。米国特許公報（特許文献 28）は、本質的に上記の振動減衰樹脂からなる粘弹性振動減衰樹脂によって一緒に接着された一対の金属シートを含む振動減衰複合体も記載する。4050

【0021】

米国特許公報（特許文献29）は、振動減衰材料のための粘弾性樹脂組成物を記載する。この樹脂は、低T_gポリエスチル樹脂、ならびに非晶質ポリエスチル樹脂類、フェノキシ樹脂類、およびエポキシ樹脂類からなる群から選択された少なくとも1つである高T_g樹脂を含む。

【0022】

米国特許公報（特許文献30）は、エポキシ樹脂、混合メチル・フェニル官能性シリコーンポリマー、組成物の全重量の約1～7%の範囲の触媒、組成物の全重量の約1～3%の範囲のシラン、組成物の全重量の約5～15%の範囲の防食顔料、組成物の全重量の約6～10%の範囲の不活性フィルム補強顔料、組成物の全重量の約4～8%の範囲の複数のケイ酸カルシウム纖維、組成物の全重量の約10～20%の範囲の、合成シリコーンゴムとシリカと充填剤との混合物、ならびに組成物の全重量の約5～50%の範囲の有機溶媒を含む硬化された断熱性、耐食性および騒音低減性のコーティング組成物を記載する。

10

【0023】

米国特許公報（特許文献31）は、アスファルト質材料を含むシート基材、および前記シート基材の表面上の結晶質ポリオレフィン粒子を含む振動減衰シートを記載する。

【0024】

本発明の一目的は、振動減衰材料または複合振動減衰材料の中間層として有用な粘弾性組成物を提供することである。すなわち、本発明は、改善された振動減衰特性、および鋼板で挟まれたとき改善された接着、および複合振動減衰鋼板の中間層として使用されたとき改善されたプレス成形性を示す振動減衰材料に有用な粘弾性樹脂を提供する。

20

【0025】

本発明の別の目的は、本発明の粘弾性樹脂を使用することによって得られる複合振動減衰鋼板を提供することである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0026】

【特許文献1】特開昭50-143880号公報

30

【特許文献2】特開昭51-93770号公報

【特許文献3】特開昭51-41080号公報

【特許文献4】特開昭51-83640号公報

【特許文献5】特開昭62-295949号公報

【特許文献6】特開昭63-202446号公報

【特許文献7】特開昭51-91981号公報

【特許文献8】特開昭56-159160号公報

【特許文献9】特開昭57-34949号公報

【特許文献10】特開昭55-27975号公報

【特許文献11】特開昭52-26554号公報

【特許文献12】特開昭60-258262号公報

40

【特許文献13】特公昭39-12451号公報

【特許文献14】特公昭45-34703号公報

【特許文献15】米国特許第4,447,493号明細書

【特許文献16】特開平2-120360号公報

【特許文献17】特開平3-143956号公報

【特許文献18】特開平4-89863号公報

【特許文献19】特開平11-49950号公報

【特許文献20】米国特許第4,859,523号明細書

【特許文献21】米国特許第3,582,427号明細書

【特許文献22】米国特許第4,229,504号明細書

【特許文献23】米国特許第4,204,022号明細書

50

【特許文献 24】米国特許第 4 , 313 , 996 号明細書
 【特許文献 25】米国特許第 4 , 369 , 222 号明細書
 【特許文献 26】欧州特許出願公開第 19 , 835A 号明細書
 【特許文献 27】米国特許第 4 , 599 , 261 号明細書
 【特許文献 28】米国特許第 5 , 356 , 715 号明細書
 【特許文献 29】米国特許第 5 , 411 , 810 号明細書
 【特許文献 30】米国特許第 6 , 726 , 957 号明細書
 【特許文献 31】米国特許第 5 , 227 , 234 号明細書
 【非特許文献】

【0027】

10

【非特許文献 1】ラオ(R a o) , M . D . 、 「 Recent Application s o f Viscoelastic Damping for Noise Control i n Automobiles and Commercial Airpla nes 」、 Journal of Sound and Vibration 、 第 262 卷、 (3) 、 2003 年、 457 ~ 474 頁

【非特許文献 2】ロス(R o s s) , D . 、 ウンガール(U ng a r) , E . E . およびカーウィン(K erwin) , E . M . 、 Structural Dampening 、 J . E . ルージチカ(R u z i c k a) 編、 ASME 、 ニューヨーク(N ew Y ork) 、 1959 年、 Sec 3

【非特許文献 3】カーウィン(K erwin) , E . M . 、 ウンガール(U ng a r) , J . R . およびライス(R i c e) , E . 、 Sound and vibration damping with polymers ; Proceedings of the Symposium 、 197th National Meeting of the American Chemical Society 、 テキサス州ダラス(D a l l a s , T X) 、 1989 年、 Proceedings 1990 、 317 ~ 345 頁

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0028】

本開示では用語 P A 6 T 6 I は、ヘキサメチレンジアミンをテレフタル酸および / またはその誘導体およびイソフタル酸および / またはその誘導体と重合することによって作製されたポリアミド類を意味する。

30

【0029】

一実施形態では、本発明は、全調合物の 20 ~ 95 重量 % 、および好ましくは 30 ~ 90 重量 % の量 (重量 %) の脂肪族ポリアミドを含む組成物である。組成物は、 1 ~ 40 重量 % 、好ましくは 2 ~ 20 重量 % のポリアミド P A 6 T 6 I 、および 0 . 5 ~ 20 重量 % 、好ましくは 1 ~ 10 重量 % の可塑剤も含む。

【0030】

本発明が含む脂肪族ポリアミドは、 P A 6 T 6 I と混和性であり、可塑剤は、カプロラクタム、オリゴアミド、スルホンアミド、およびベンゾエートからなる群から選択される。

40

【0031】

本発明は、各側面に金属被膜層を接着させているポリマー材料のコアを含む金属 - ポリマー - 金属構造積層体であって、

- (a) 前記金属被膜層は厚さが約 0 . 1 mm ~ 約 10 mm であり、
- (b) 前記積層体はコア厚さと被膜厚さの比が約 1 : 3 ~ 約 20 : 1 であり、
- (c) 前記積層体の全厚は約 0 . 3 mm ~ 約 10 mm であり、
- (d) 前記ポリマー材料は、全調合物の 20 ~ 95 重量 % の量 (重量 %) の脂肪族ポリアミドを含む、構造積層体にも関する。本組成物は、 1 ~ 40 重量 % のポリアミド P A 6 T 6 I 、および 0 . 5 ~ 20 重量 % の可塑剤もさらに含む。

【0032】

50

本発明が含む脂肪族ポリアミドは、P A 6 T 6 Iと混和性であり、可塑剤は、カブロラクタム、オリゴアミド、スルホンアミド、およびベンゾエートからなる群から選択される。

【0033】

本発明の構造積層体は、コアの各側面に異なる厚さの金属被膜層も含むことができる。

【0034】

本発明の構造積層体は、コアの各側面に異なる金属を含む金属被膜層も含むことができる。

【0035】

本発明の構造積層体のコア厚さと被膜厚さの比は1：2～3：1とすることもできる。

10

【0036】

本発明の構造積層体の積層体全厚は0.6mm～1.5mmとすることもできる。

【0037】

本発明の別の実施形態では、コアは固体充填剤を含み、本発明のさらに別の実施形態では、金属被膜は鋼である。本発明のさらに別の実施形態では、金属被膜はアルミニウムである。

【0038】

本発明は、音または振動減衰成形体を製造する方法であって、

(i) (1) 脂肪族ポリアミド、(2) 非晶質ポリアミド、および(3) 可塑剤を混合するステップと、

20

(ii) ステップ(i)(1)で得られた組成物を使用して成形体を成形するステップと、
、
を含むことを特徴とする方法にも関する。

【0039】

本発明の別の実施形態では、前記減衰成形体を成形する方法は、

(A) (2) 非晶質ポリアミドを(1)脂肪族ポリアミドに添加して、脂肪族ポリアミドのtan δ ピーク温度より高いtan δ ピーク温度を有する混合物を得るステップと、

(B) (3) 可塑剤をステップ(A)で得られた混合物に添加して、ステップ(A)で得られた混合物のtan δ ピーク温度より低いtan δ ピーク温度を有する混合物を得るステップと、

30

(C) ステップ(B)で得られた混合物を使用して、高い動的粘弹性(tan δ)を有する成形体を形成するステップと、

を含むことを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明の組成物は、(1)20～95重量%の脂肪族ポリアミド、(2)1～40重量%の非晶質ポリアミド、および(3)0.5～20重量%の可塑剤を含有する。ただし、全組成物は100重量%である。

【0041】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、広い温度範囲にわたって高い動的粘弹性(tan δ)を実現することができ、優れた減衰性を有する成形体をもたらすことができる。最大減衰性能は、ほぼtan δ ピーク温度で示されることが知られている(例えば、(非特許文献1)、また(非特許文献2)、および(非特許文献3)を参照のこと)。

40

【0042】

本発明の組成物は、減衰性の尺度として使用されるtan δ の増大を示す。特に、本発明の組成物は、tan δ ピーク温度が比較的に低く(約30～100)、tan δ を従来の技術におけるtan δ より高いレベルに増大させることができる。本発明の組成物は、例えば、自動車エンジンルームのための、比較的に低い温度範囲(例えば、50～80)においてさえ平均して高い減衰性を有する成形体をもたらすことができる。また、本発明の組成物は、剛性および他の機械的諸特性を維持または改善することもできる。

50

【0043】

したがって、本発明のポリアミド樹脂組成物は、tan ピーク温度が30～100の範囲、好ましくは50～90の範囲である。

【0044】

下記では、本発明の組成物の各成分を説明する。

【0045】

脂肪族ポリアミド

脂肪族ポリアミドには特に制限はなく、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド12、PA66とポリアミド6のコポリマー、PA66とポリアミド610のコポリマー、PA66とポリアミド612のコポリマーなどとすることができます。これらのポリアミド類は、単独でまたは数種類の混合物として使用することができる。本発明ではPA6を使用することが好ましい。10

【0046】

非晶質ポリアミド

本発明の非晶質ポリアミドでは、示差走査熱量計(DSC)によって測定された結晶融解熱量は1cal/g未満である。非晶質ポリアミドの一例は、芳香族カルボン酸に由来する部分および脂肪族ジアミンに由来する部分からなる繰返し単位を有する。

【0047】

上記の芳香族カルボン酸には特に制限はないが、テレフタル酸およびその誘導体ならびにイソフタル酸およびその誘導体が好ましい。本発明の目的が悪影響を受けない限り、上記の芳香族カルボン酸に加えて、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、または他の脂肪族カルボン酸類を使用することも可能である。20

【0048】

上記の脂肪族ジアミンの例としては、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

【0049】

本発明では、上述したように、脂肪族ジアミン、テレフタル酸およびその誘導体またはイソフタル酸およびその誘導体、あるいは他のモノマーに由来する芳香族ポリアミドを使用することができる。一例は6T/6Iである。この場合、「T」はテレフタル酸およびその誘導体に由来するポリマーを表し、「I」はイソフタル酸およびその誘導体に由来するポリマーを表す。30

【0050】

例えば、上記の非晶質ポリアミドは、以下の通り製造することができる。すなわち、非晶質ポリアミドは、上記の芳香族カルボン酸の塩と脂肪族ジアミンから重縮合反応で製造することができる。重合は、従来の溶融重合方法、固相重合方法、溶液重合方法、界面重合方法などを使用して実施する。

【0051】

上記の非晶質ポリアミドを上記のように製造することができるが、市販の製品、具体的にはアモードル(A model)A-1000(アモコ・ポリマー・コーポレーション(Amoco Polymer Corporation)の製品)およびザイテル(Zytele)(登録商標)HTN(本願特許出願人)を使用することも可能である。40

【0052】

本発明のポリアミド樹脂組成物の脂肪族ポリアミド成分(1)の含有量は、組成物の全重量に対して20～95重量%の範囲、好ましくは30～90重量%の範囲である。非晶質ポリアミド成分(2)の含有量は、組成物の重量に対して1～40重量%の範囲、好ましくは2～20重量%の範囲である。

【0053】

可塑剤

本発明で使用される可塑剤は、脂肪族ポリアミド成分(1)および/または非晶質ポリ

アミド成分(2)と相溶性がある限り特に制限はない。例としては、限定されないが、水、アルコール、カプロラクタム、オリゴマーアミド類、スルホンアミド型化合物、ベンゾエート型化合物、および金属ハロゲン化物が挙げられる。可塑剤は、上記のポリアミド(脂肪族ポリアミドなど)の1つまたは両方にプレブレンドまたは混合することができ、あるいは本発明の組成物に別的方式で添加することができる。本発明では、非晶質ポリアミドを脂肪族ポリアミドと混合した場合、混合物の t_{an} ピーク温度は、脂肪族ポリアミドの t_{an} ピーク温度より高くなる。しかし、可塑剤を添加した場合低い値に戻る。本発明では、可塑剤を上述したように添加した場合、組成物全体(混合物)の t_{an} ピーク温度を低減することができ、本発明の組成物から形成された成形体の動的粘弾性(t_{an})を増大することができる。本発明の組成物を使用して形成された成形体の剛性および他の機械的諸特性も改善することができる。

10

【0054】

本発明では、可塑剤の含有量は全調合物に対して0.5~20重量%の範囲である。

【0055】

無機充填剤

本発明のポリアミド樹脂組成物は、充填剤を含有してもよい。充填剤の例としては、ガラス纖維、炭素纖維、雲母、タルク、カオリン、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、およびチタン酸カリウムが挙げられる。これらの充填剤は、単独でまたは数種類の混合物として使用することができる。好ましい一実施形態では、ガラス纖維は樹脂組成物の剛性を改善することができるので使用される。また、雲母またはタルクも好ましい充填剤である。

20

【0056】

本発明では、無機充填剤の含有量は0~60重量%の範囲である。

【0057】

必要に応じて、上記の無機充填剤に加えて、他の添加剤を本発明のポリアミド樹脂組成物に添加することもできる。上記の添加剤の例としては、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、潤滑剤、核剤、帯電防止剤、離型剤、染料型着色剤、顔料型着色剤、難燃剤、可塑剤、および他の樹脂が挙げられる。

30

【0058】

これらの添加剤の含有量は、添加剤の目的に応じて変更可能である。例えば、組成物の全重量に対して0~10重量%の範囲であることが好ましい。

【0059】

本発明の組成物は、重合していない成分のすべてが混合物全体に統合されるように、ポリマーマトリックスに均質に分散された混合物の形である。混合物は、任意の溶融混合方法を使用して、様々な成分を混合することによって得ることができる。溶融混合方法の例としては、単軸または二軸スクリュー押出機、ブレンダ、混練機、バンバリー・ミキサー、または他の溶融ミキサーを使用して、様々な成分を均質に混合する方法(本発明の組成物の様々な成分を同時に溶融し、混合する方法)、あるいは上記の材料のいくつかを、連続してまたは溶融ミキサーで特別に組み合わせて添加し、続いて材料の残部を添加し、均質な混合物が得られるまで溶融混合する方法(多段階を用いる方法)が挙げられる。本発明では、後述する成形体製造方法と同様にして特別な手順で混合することが好ましい。混合操作は、連続的にまたはバッチ方法で実施することができる。また、組成物を多段階で調製する場合、混合した成分を段階間で一時的に冷却し、固体化することも可能である。

40

【0060】

本発明は、上記のポリアミド樹脂組成物を使用して成形体を製造する方法にも関する

【0061】

本発明では開示する製造方法の第1の実施形態は、(a)(1)脂肪族ポリアミド、(2)非晶質ポリアミド、および(3)可塑剤を混合および溶融ブレンドするステップと、(b)ステップ(1)で得られた組成物を使用して成形体を成形するステップとを含む。

【0062】

50

本発明の製造方法では、まず、組成物製造方法について上記で説明した手順のいずれかに従うことによって、本発明の組成物を混合する。次いで、得られた組成物を、射出成形法、ブロー成形法、シート成形方法、真空成形法、または他の成形方法で成形する。成形条件は、それぞれの手段に対応するように適切に選択することができる。従来の条件を使用することができる。

【0063】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、 $\tan \delta$ ピーク温度が比較的に低い（例えば、約30～100）。本発明の製造方法で得られた成形体は、 $\tan \delta$ が従来の技術における $\tan \delta$ より高い。

【0064】

本発明で開示する製造方法の第2の実施形態は、(A)(2)非晶質ポリアミドを(1)脂肪族ポリアミドに添加して、脂肪族ポリアミドの $\tan \delta$ ピーク温度より高い $\tan \delta$ ピーク温度を有する混合物を得るステップと、(B)(3)可塑剤をステップ(A)で得られた混合物に添加して、ステップ(A)で得られた混合物の $\tan \delta$ ピーク温度より低い $\tan \delta$ ピーク温度を有する混合物を得るステップと、(C)ステップ(B)で得られた混合物を使用して、高い動的粘弾性($\tan \delta$)を有する成形体を形成するステップとを含む。

【0065】

製造方法の第2の実施形態では、ステップ(A)において、混合物の $\tan \delta$ ピーク温度は、非晶質ポリアミドを脂肪族ポリアミドに添加することによって、脂肪族ポリアミドの $\tan \delta$ ピーク温度より高くすることができる。高くなった $\tan \delta$ ピーク温度は、ステップ(B)において可塑剤を添加することによって、再び低い値に戻すことができる。可塑剤を添加した場合、組成物(混合物)から得られた成形体の動的粘弾性($\tan \delta$)も増大させることができる。本発明の組成物(混合物)から得られた成形体の剛性および他の機械的諸特性も改善することができる。

【0066】

動的粘弾性($\tan \delta$)は次式で表される。

$$\tan \delta = E'' / E'$$

式中、 E'' は損失粘弾性を表し、 E' は貯蔵粘弾性を表す。

【0067】

本発明の製造方法の第2の実施形態では、まず非晶質ポリアミド(2)を脂肪族ポリアミド(1)と混合する。次いで、可塑剤を得られた混合物に添加し、混合する。この方式で、本発明の組成物を得る。得られた組成物を射出成形法、ブロー成形法、シート成形方法、真空成形法、または他の成形方法で成形して、成形体を得る。成形条件は、それぞれの手段に対応するように適切に選択することができる。従来の条件を使用することができる。

【0068】

本発明の方法を使用して得られた成形体は、様々なタイプの構造材料、様々なタイプのハウジング材料、自動車部品、家庭用電気製品、電子機械部品、建設材料などに使用することができる。

【実施例】

【0069】

下記では、実施例および比較例を参照して、本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明は実施例に限定されない。

【0070】

組成物の調製

二軸混練機によって、様々な成分を表1に示す組成物中で混合した。得られた混合物をペレット化した。脂肪族ポリアミド、非晶質ポリアミド、および可塑剤の順に同様によく混合することができるが、様々な成分を同時に混合した。

【0071】

10

20

30

40

50

試験サンプルの生成

上述したように得られたペレットに、射出成形機を使用して行われる射出成形を施して、試験サンプルを得た。

【0072】

tan の測定

デュポン・インスツルメンツ・コーポレーション (DuPont Instruments Corporation) 製の 983 動的機械分析器 (Dynamic Mechanical Analyzer) を使用して、測定温度：0～150、および周波数：2 Hz の条件下で、上述したように得られた試験サンプル（サンプルサイズ：55×10×4 mm）を測定した。 10

【0073】

曲げ弾性率の測定

上記の方法を使用して得られた試験サンプルを ISO 178 に従って測定した。

【0074】

実施例および比較例の組成物の成分として、次の材料を使用した。

【0075】

結晶質ポリアミド：本願特許出願人製のザイテル (Zytel) (登録商標) FE7330J、本願特許出願人製のザイテル (Zytel) (登録商標) 21A NC010 (7% カプロラクタム (可塑剤) 含有)。 20

【0076】

非晶質ポリアミド（芳香族非晶質ポリアミド）：本願特許出願人製のザイテル (Zytel) (登録商標) HTN503。

【0077】

可塑剤：カプロラクタム（脂肪族ポリアミド中に7%の量で含まれる（ザイテル (Zytel) 21A NC010；本願特許出願人製））。

【0078】

無機充填剤：ガラス纖維 (CS FT756D；旭硝子 (Asahi Glass Co., Ltd.) の製品)。

【0079】

【表1】

30

表1

組成物	比較例1 (重量%)	比較例2 (重量%)	比較例3 (重量%)	実施例1 (重量%)
脂肪族ポリアミド (ザイテル FE7330)	70.0	56.2	-	-
可塑剤含有脂肪族ポリアミド (ザイテル 21A NC010a)	-	-	70.0	56.2
非晶質ポリアミド (ザイテル HTN503)	-	13.8	-	13.8
無機充填剤 (CS FT756D)	30.0	30.0	30.0	30.0

40

【0080】

結果

本発明の組成物の特性を表2に示す。

【0081】

【表2】

表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1
曲げ弾性率	MPa	8670	8790	7850	9090
Tanδピーク値		0.069	0.125	0.077	0.141
Tanδピーク温度	°C	79	91	63	83
50°Cにおける Tanδ(1)		0.026	0.019	0.064	0.030
60°Cにおける Tanδ(2)		0.041	0.035	0.076	0.057
70°Cにおける Tanδ(3)		0.062	0.061	0.074	0.106
80°Cにおける Tanδ(4)		0.069	0.100	0.063	0.140
(1) + (2) + (3) + (4)		0.198	0.215	0.277	0.333

10

20

【0082】

表2に示す結果からわかるように、本発明のポリアミド樹脂組成物は、従来の例より高いtan δピークを有するだけでなく、50～80の広い温度範囲において平均して高いtan δを有し、優れた減衰性を有することを意味する。

【0083】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、比較例1、2、3と比べて優れた剛性も有する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/014971																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L77/00 B32B15/08 ADD. C08L77/06																				
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) C08L B32B																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Category*</th> <th style="padding-right: 10px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: right; padding-right: 10px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO 00/01524 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 13 January 2000 (2000-01-13) claims 1,4,5</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 02 120360 A (TOYODA GOSEI KK) 8 May 1990 (1990-05-08) cited in the application abstract</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>JP 04 089863 A (BRIDGESTONE CORP) 24 March 1992 (1992-03-24) cited in the application abstract</td> <td style="text-align: center;">10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>EP 1 595 907 A (ARKEMA [FR]) 16 November 2005 (2005-11-16) paragraph [0025]; claims 4,5</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> <td style="text-align: center;">10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 00/01524 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 13 January 2000 (2000-01-13) claims 1,4,5	2	A	JP 02 120360 A (TOYODA GOSEI KK) 8 May 1990 (1990-05-08) cited in the application abstract	1-11	X	JP 04 089863 A (BRIDGESTONE CORP) 24 March 1992 (1992-03-24) cited in the application abstract	10	A	EP 1 595 907 A (ARKEMA [FR]) 16 November 2005 (2005-11-16) paragraph [0025]; claims 4,5	1-11	X		10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	WO 00/01524 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 13 January 2000 (2000-01-13) claims 1,4,5	2																		
A	JP 02 120360 A (TOYODA GOSEI KK) 8 May 1990 (1990-05-08) cited in the application abstract	1-11																		
X	JP 04 089863 A (BRIDGESTONE CORP) 24 March 1992 (1992-03-24) cited in the application abstract	10																		
A	EP 1 595 907 A (ARKEMA [FR]) 16 November 2005 (2005-11-16) paragraph [0025]; claims 4,5	1-11																		
X		10																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																		
<small>* Special categories of cited documents :</small> <small>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small> <small>*E* earlier document but published on or after the international filing date</small> <small>*L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small> <small>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small> <small>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</small>																				
<small>*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</small> <small>*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</small> <small>*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</small> <small>*&* document member of the same patent family</small>																				
Date of the actual completion of the International search 22 November 2007	Date of mailing of the international search report 03/12/2007																			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Glanddier, Anne																			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/US2007/014971

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 0001524	A 13-01-2000	AU 4414199 A	24-01-2000		
		EP 1094936 A1	02-05-2001		
		JP 2002519607 T	02-07-2002		
		US 6177173 B1	23-01-2001		
JP 2120360	A 08-05-1990	JP 2622869 B2	25-06-1997		
JP 4089863	A 24-03-1992	JP 2996412 B2	27-12-1999		
EP 1595907	A 16-11-2005	CA 2507451 A1	14-11-2005		
		CN 1696177 A	16-11-2005		
		JP 2005325362 A	24-11-2005		
		KR 20060047790 A	18-05-2006		

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,JP,KE,KG,KM,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4F100 AB01B AB01C AB03B AB03C AB10B AB10C AK46A AL05A BA03 BA06

GB90 YY00A YY00B YY00C

4J002 CL011 CL031 CL032 CL051 EH146 EU016 EV286 FD026 GF00