



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類⁴ C09K 3/14	A1	(11) 国際公開番号 WO 88/ 05802 (43) 国際公開日 1988年8月11日 (11.08.88)		
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP88/00076 (22) 国際出願日 1988年1月29日 (29. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-18912 特願昭 62-18913 特願昭 62-59866 特願昭 62-92689 (32) 優先日 1987年1月29日 (29. 01. 87) 1987年1月29日 (29. 01. 87) 1987年3月14日 (14. 03. 87) 1987年4月15日 (15. 04. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) (JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目33番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山本陽造 (YAMAMOTO, Yohzoh) (JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市有秋台西二丁目4番地の1 Chiba, (JP) </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> 岩田忠雄 (IWATA, Tadao) (JP/JP) 〒280-02 千葉県千葉市椎名崎町912番地 Chiba, (JP) 藤本 淳 (FUJIMOTO, Jun) (JP/JP) 山内文雄 (YAMAUCHI, Fumio) (JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目33番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区東五反田一丁目25番4号 エーエムビル4階 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00076 (22) 国際出願日 1988年1月29日 (29. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-18912 特願昭 62-18913 特願昭 62-59866 特願昭 62-92689 (32) 優先日 1987年1月29日 (29. 01. 87) 1987年1月29日 (29. 01. 87) 1987年3月14日 (14. 03. 87) 1987年4月15日 (15. 04. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) (JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目33番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山本陽造 (YAMAMOTO, Yohzoh) (JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市有秋台西二丁目4番地の1 Chiba, (JP)	岩田忠雄 (IWATA, Tadao) (JP/JP) 〒280-02 千葉県千葉市椎名崎町912番地 Chiba, (JP) 藤本 淳 (FUJIMOTO, Jun) (JP/JP) 山内文雄 (YAMAUCHI, Fumio) (JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目33番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区東五反田一丁目25番4号 エーエムビル4階 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00076 (22) 国際出願日 1988年1月29日 (29. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-18912 特願昭 62-18913 特願昭 62-59866 特願昭 62-92689 (32) 優先日 1987年1月29日 (29. 01. 87) 1987年1月29日 (29. 01. 87) 1987年3月14日 (14. 03. 87) 1987年4月15日 (15. 04. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) (JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目33番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山本陽造 (YAMAMOTO, Yohzoh) (JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市有秋台西二丁目4番地の1 Chiba, (JP)	岩田忠雄 (IWATA, Tadao) (JP/JP) 〒280-02 千葉県千葉市椎名崎町912番地 Chiba, (JP) 藤本 淳 (FUJIMOTO, Jun) (JP/JP) 山内文雄 (YAMAUCHI, Fumio) (JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目33番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区東五反田一丁目25番4号 エーエムビル4階 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: DAMPING MATERIAL COMPOSITIONS AND DAMPING MATERIALS (54) 発明の名称 制振材用組成物および制振材 (57) Abstract A first damping material composition comprises (a-1) an epoxy resin, (b) a curing agent, and (c-1) a liquid polymer having in one molecule on the average 1.6 or more of at least one functional group selected from among carboxyl, acid anhydride, amino, amido, and mercapto groups capable of reacting with epoxy groups of the epoxy resin and having a glass transition point of up to 0°C. A second damping material composition comprises (a-2) an epoxy resin of polyglycidyl ether with polyol or its polymer, (b) a curing agent, and (c-2) an aromatic hydrocarbon, a phenol or polymer containing at least one of them as main component and having a softening point of up to 25°C. A third damping material composition comprises (I) an epoxy resin obtained by adding (c-3) a cyclic ester to (a-3) a bisphenol type epoxy resin in a weight ratio of (c-3) to (a-3) of 20/80 to 98/2, and (b) a curing agent. The equivalent ratio (b)/(I) of (I) said epoxy resin to (b) said curing agent is in the range of 0.6 to 1.4.				

(57) 要約

第1の制振材用組成物は、(a-1) エポキシ系樹脂と、(b)硬化剤と、(c-1) エポキシ系樹脂のエポキシ基と反応しうる、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、メルカプト基から選ばれる少なくとも1種以上の官能基を1分子中に平均1.6個以上有し、かつガラス転移温度が0℃以下の液状重合体とを含む。

第2の制振材用組成物は、(a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と(b)硬化剤と、(c-2) 芳香族炭化水素類、フェノール類またはこれらのうち少なくとも1種類を主成分とする重合体であってかつ軟化点が25℃以下の化合物とを含む。

本発明に係る第3の制振材用組成物は、(a-3) ビスフェノール型エポキシ樹脂に(c-3) 環状エステルを、(c-3)/(a-3) が20/80～98/2であるような重量比率で付加させて得られるエポキシ樹脂(I)と、(b)硬化剤とを含む。前記エポキシ樹脂(I)と(b)硬化剤との当量比率(b)/(I)は、0.6～1.4の範囲にある。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

制振材用組成物および制振材

技 術 分 野

本発明はエポキシ樹脂を基材とする制振材用組成物に関し、さら
5 に詳しくは制振性能に優れるとともに機械的強度、耐久性に優れ、
しかも高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少ないような制
振材用組成物に関する。

また本発明は、エポキシ樹脂を基材とする制振材に関し、さらに
詳しくは制振性能に優れるとともに機械的強度、耐久性に優れ、し
10 かも高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少ないような制振
材に関する。

背 景 技 術

振動源の振動が他の部分に伝わらないようにするためには、振動
源と他の部分との接触部に防振ゴムあるいは空気バネを介在させる
15 ことが従来から広く行なわれている。しかし、これらの方法では振
動の伝達は防止できても振動源の振動そのものを減衰させることは
期待できない。

このため、振動体に制振材を密着させて、振動体の振動そのもの
を減衰させる方法が採用されている。このような制振材では、振動
20 エネルギーを熱に変えることによって、振動の減衰を図っている。

ところで、制振材を用いた振動体の振動抑制は、減衰正弦波形に
おける隣接する振動の振幅をそれぞれ x_1 、 x_2 としたとき、次式

— 2 —

(1) で示される対数減衰率 Δ が大きいほど、優れた振動抑制効果が得られる。

$$\Delta = \ln (x_1 / x_2) \quad \dots (1)$$

そして対数減衰率 Δ は、損失係数 η を用いて、次式 (2) で表わ
5 される。

$$\Delta = \pi \eta \quad \dots (2)$$

したがって、制振材としては、損失係数 η の大きいものほど優れた特性を有しているといえることができる。

このような制振材を実際に使用するに際しては、制振材を振動源
10 に単純に貼り付けて用いる場合 (非拘束型) と、制振材を振動源と拘束板との間に挿入して用いる場合 (拘束型) とがある。

ところで制振材を振動体と拘束板との間に挿入して用いる拘束型制振材では、振動体の損失係数 η は次式 (3) にて近似的に表わされる。

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{E_3 h_3}{E_1 h_3} \left(\frac{h_{31}}{h_1} \right)^2 g \eta_2 \quad \dots (3)$$

$$1 + 2g + (1 + \eta_2^2) g^2$$

式中、

20 E_1 、 E_3 はそれぞれ振動体と拘束板のヤング率であり、 h_1 、 h_3 はそれぞれ振動体と拘束板の厚さであり、 $h_{31} = h_2 + (h_1 + h_3) / 2$ であり、 h_2 は制振材の厚さであり、 η_2 は制振材自体の損失係数であり、 g は下記式 (4)、(5) で示されるシェア

— 3 —

・パラメータである。

$$g = \frac{f_s}{f} \quad \dots (4)$$

$$f_s = \frac{G_2 h_1}{4 \pi E_3 h_3 h_2} \sqrt{\frac{E_1}{3 \rho_1}} \quad \dots (5)$$

ただし G_2 は制振材の剛性率であり、 ρ_1 は振動体の密度である。

上記の式から、制振材としては、損失係数 η_2 が大きく、かつ剛性率の小さいものが好ましいことがわかる。

また制振材としては、上記のような制振性能に優れているほか、成形性、機械的強度、耐水性、耐薬品性に優れ、しかも高温あるいは高真空下でも使用しうることが求められている。

このような制振材を形成するための制振材用組成物としては、従来、ポリアミド系樹脂またはポリ塩化ビニル系樹脂またはエポキシ系樹脂を主成分としたものが用いられてきた。

しかしながら、ポリアミド系樹脂を主成分とした制振材用組成物から成形した制振材は、耐水性、耐薬品性の点で劣り、しかも機械的強度も小さいので、使用条件が限定されるという問題点があった。

また、ポリ塩化ビニル系樹脂を主成分とした制振材用組成物は、複雑な形状の制振材に成形するのが困難であり、さらに少量多品種の制振材を製造するにはコスト高になるという問題点があった。さらにまたエポキシ系樹脂を主成分とした制振材用組成物から成形した

制振材は、機械的強度が大きくしかも耐久性、成形性に優れたものを得ようとするすると制振性能に劣り、一方制振性能に優れたものを得ようとするすると機械的強度が小さく耐久性、成形性も劣ってしまうという問題点があった。

- 5 ところで非晶質のエポキシ系樹脂からなる制振材では、制振材は一般に相転移点（ガラス転移点または融点）付近で損失係数 η が大きくなるため、使用温度付近にエポキシ系樹脂のガラス転移点がかかるように、ガラス転移温度の低い低分子量有機充填剤であるいわゆる可塑剤をエポキシ系樹脂中に配合することが行なわれている。しかしながら、従来用いられているような可塑剤を含む制振材では、
10 制振材を高温あるいは高真空などの環境下で用いると、硬化後の制振材であっても、可塑剤が揮発して制振特性が変化したり、あるいは揮発した可塑剤が別の機器の表面に凝縮して表面を汚染することがあるという問題点があった。このような問題点は、制振材を常温
15 常圧で長期間にわたって使用しても生じてくる懸念がある。

- 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少なく、したがって安定しかつ優れた制振性能を有し、しかも機械的強度、耐久性および成形性に優れているような制振材用組成物および
20 制振材を提供することを目的としている。

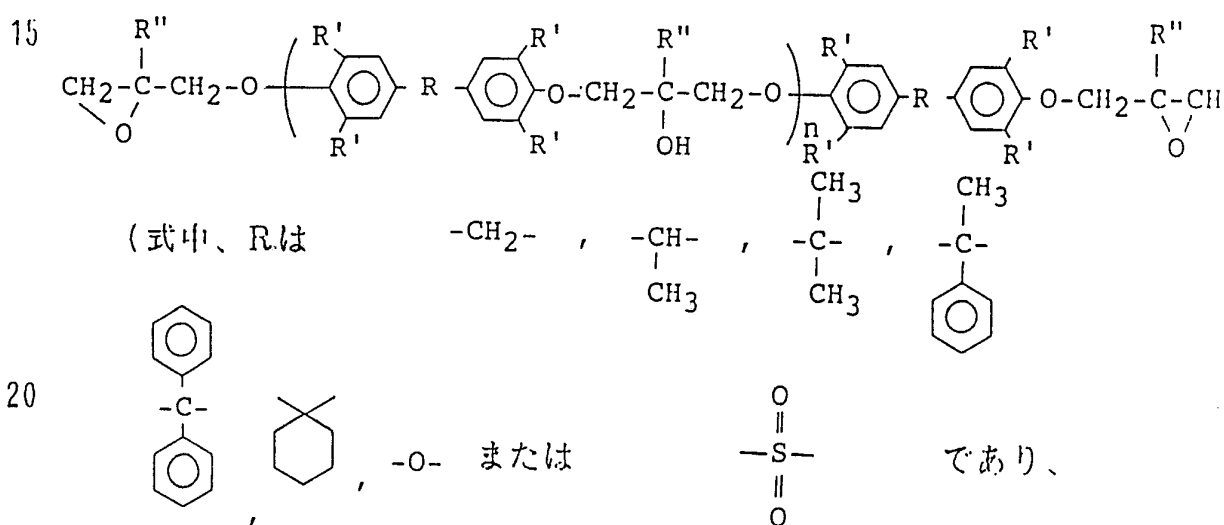
発明の開示

本発明に係る第1の制振材用組成物は、(a-1) エポキシ系樹脂と、(b) 硬化剤と、(c-1) エポキシ系樹脂のエポキシ基と反応しうる、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、メルカプト基

から選ばれる少なくとも1種以上の官能基を1分子中に平均1.6個以上有し、かつガラス転移温度が0℃以下の液状重合体とを含むことを特徴としている。

本発明に係る第2の制振材用組成物は、(a-2) ポリオールまたは
5 その重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と、(b) 硬化剤と、(c-2) 芳香族炭化水素類、フェノール類またはこれらの内の少なくとも1種類を主成分とする重合体であってかつ軟化点が25℃以下の化合物とからなることを特徴としている。

本発明に係る第3の制振材用組成物は、下記の一般式で示される
10 ビスフェノール型エポキシ樹脂に(c-3) 環状エステルを、(c-3)/(a-3) が20/80～98/2であるような重量比率で付加させて得られるエポキシ樹脂(I)と、(b) 硬化剤とから構成され、前記エポキシ樹脂(I)と(b) 硬化剤との当量比率(b)/(I)が、0.6～1.4の範囲にあることを特徴としている。



R' は水素原子またはハロゲン原子であり、R'' は水素原子またはメチル基であり、nは1以上の整数であり、ベンゼン核の1部ま

たは全部が水添されていてもよい。)

上記のような本発明に係る制振材用組成物を硬化して得られる制振材は、高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少なく、したがって安定かつ優れた制振性能を有し、しかも機械的強度、耐久性および成形性に優れている。

また本発明に係る第1の制振材は、(a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と(b) 硬化剤とを反応させて得られる制振材であって、損失係数 η の最大値が1.3以上であり、JIS K7113による引張破壊強度、伸び、引張弾性率がそれぞれ0.05~3.0 kgf/mm²、20~300%、0.1~5.0 kgf/mm²であり、JIS K6911による圧縮強さが0.5 kgf/mm²であり、JIS K6911によるアイゾット衝撃強さが5 kgf cm/cm以上または破壊せずであることを特徴としている。

本発明に係る制振材は、優れた制振性能を有し、しかも機械的強度、耐久性および成形性に優れ、その上高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少なく安定性に優れている。

図面の簡単な説明

第1図は、制振材の位相差 δ と、動的貯蔵弾性率 E' と、動的損失弾性率 E'' と、複素弾性率 E^* との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明に係る制振材用組成物および制振材について具体的に説明する。

本発明に係る第1の制振材用組成物は、(a-1) エポキシ系樹脂と

(b) 硬化剤と(c-1) 特定の液状重合体とを含んでなり、さらに必要により可塑剤または充填剤などを含んでいる。

エポキシ系樹脂(a-1) としては、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルエステル、環式脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルアミン類等が使用できる。具体的には、ポリグリシジルエーテルとしては、
5 ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD [1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-
10 ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、水添ビスフェノールA、多価フェノールのグリシジルエーテルおよびこれらの臭素価物、ポリグリシジルエステルとしてはフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、環式脂肪族エポキシ樹脂としてはアリサイクリックジエポキシアセタール、ア
15 リサイクリックジエポキシアジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、グリシジルアミン類としてはN,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等が用いられる。

硬化剤(b) としては、アミン類、酸無水物類、ポリアミド類、ジシアンジアミド、ルイス酸およびその錯体等が使用できる。具体的には、アミン類としては、N-アミノエチルピペラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が用いられ、酸
20 無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルテ

トラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、無水マレイン酸等が用いられる。またポリアミド類としては、ダイマー酸とポリアミンの縮合物、有機酸ジヒドラジッド等が用いられる。ルイス酸およびその錯体としては、三フッ化ホウ素、四塩化スズ、三塩化アルミニウムおよびこれらの第3級アミン錯体が用いられる。

本発明で用いられる液状重合体(c-1)は、エポキシ系樹脂(a-1)のエポキシ基と反応しうる、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、メルカプト基から選ばれる少なくとも1種以上の官能基を、1分子中に平均1.6個好ましくは1.8個以上有し、かつガラス転移温度が0℃以下である。

このような液状重合体(c-1)においては、上記のカルボキシル基、酸無水物、アミノ基、アミド基、メルカプト基は、分子の末端に位置してもよく、またはランダムに位置していてもよい。

上記の液状重合体としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i) 分子の末端にカルボキシル基またはアミノ基を有する、1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体

(ii) 分子内にランダムにカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体

(iii) α -オレフィンのオリゴマーあるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体に、無水マレイン酸、アクリル酸などをグラフト重

合させたもの。

(iv) 分子の末端にメルカプト基を有する、エチルエーテルポリサルファイドのオリゴマー、エチルホルマールポリサルファイドのオリゴマー、ヘキサメチレンポリサルファイドのオリゴマー。

- 5 なお、上記のような液状重合体(c-1)のガラス転移温度は、示差走査熱量計を用いてサンプル量10～20mgで昇温速度10℃/分の条件下で測定した値である。

また上記のような液状重合体(c-1)の粘度は、常温(27℃)で10～100万cps程度であることが好ましい。

- 10 本発明に係る第1の制振材用組成物では、硬化剤(b)および液状重合体(c-1)は、エポキシ樹脂(a-1)のエポキシ基1当量に対して、硬化剤(b)および液状重合体(c-1)に含まれるエポキシ基と反応しうる官能基の合計が0.6～1.4当量好ましくは0.8～1.2当量となるような量で用いられる。

- 15 また、硬化剤(b)および液状重合体(c-1)は、通常、制振材が低温で使用されればされるほど、液状重合体(c-1)の使用量を増やし、制振材用組成物から得られる制振材のガラス転移温度を下げるのが好ましい。

次に本発明に係る第2の制振材用組成物について説明する。

- 20 本発明に係る第2の制振材用組成物は、(a-2)ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と、(b)硬化剤と、(c-2)芳香族炭化水素類、フェノール類、またはこれらの内の少なくとも1種類を主成分とする重合体であってかつ軟化点が25℃以下の化合物とからなっている。

エポキシ樹脂(a-2)は、上記のようにポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるが、具体的には、下記のような化合物が用いられる。

(i) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、
5 グリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジ(1,4-ブチレングリコール)、ポリ(1,4-ブチレングリコール)、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサ
10 サンジオール、ジ(6-ヒドロキシヘキシル)エーテル、1,8-オクタジオール、ジ(8-ヒドロキシオクチル)エーテル、1,10-デカンジオールジ(10-ヒドロキシデシル)エーテル、フェニルエチレングリコール、ジ(フェニルエチレングリコール)などの炭素数2～15のポリオールのジグリシジルエーテルなど。

15 (ii) グリセロールトリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテルなど。

(iii) トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテル

20 ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなど。

硬化剤(b)としては、本発明に係る第1の制振材用組成物で用いられた硬化剤と同様なものが用いられる。

本発明で用いられる芳香族炭化水素類、フェノール類、またはこ

これらの内の少なくとも1種類を主成分とする重合体であって、かつ軟化点が25℃以下の化合物(c-2)としては以下のような化合物が用いられる。

(i) トルエン、キシレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビ
5 ニルベンゼン、エチルベンゼン等またはこれらの混合物であって、軟化点が25℃以下の芳香族炭化水素類。

(ii) クレゾール類、ビニルフェノール類、プロピルフェノール類、
ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ノニルフェノール類、
ジノニルフェノール類、ジメトキシ-4-メチルフェノール等または
10 これらの混合物であって、軟化点が25℃以下のフェノール類。

(iii) 上記の芳香族炭化水素類、フェノール類、またはこれらの少なくとも1種の化合物を主成分とする混合物と、ホルムアルデヒドとの縮合体であって、軟化点が25℃以下のもの。

(iv) 上記の芳香族炭化水素類、フェノール類またはこれらの少なくとも1種の化合物を主成分とする混合物の重合体であって、軟化
15 点が25℃以下のもの。

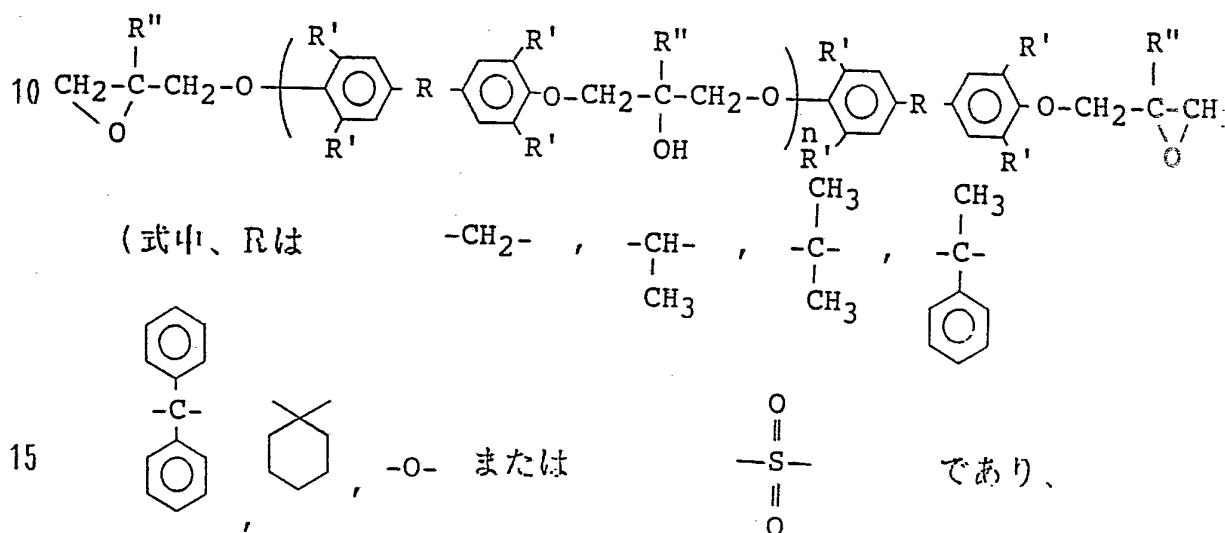
本発明に係る第2の制振材用組成物では、硬化剤(b)は、上記のようなエポキシ樹脂(a-2)に含まれるエポキシ基1当量に対して、
硬化剤中のエポキシ基と反応する官能基が0.6～1.4当量好ま
20 しくは0.8～1.2当量となるような量で用いられる。

また化合物(c-2)は、(a-2)エポキシ樹脂と(b)硬化剤の合計重量100重量部に対して、30～700重量部好ましくは50～500重量部で用いられる。

次に本発明に係る第3の制振材用組成物について説明する。

本発明に係る第3の制振材用組成物は、(a-3)ビスフェノール型エポキシ樹脂に(c-3)環状エステルを、(c-3)/(a-3)が20/80~98/2であるような重量比率で付加させて得られるエポキシ樹脂(I)と(b)硬化剤とから構成され、このエポキシ樹脂(I)と(b)硬化剤との当量比率(b)/(I)が0.6~1.4の範囲にあることを特徴としている。

(a-3) ビスフェノール型エポキシ樹脂は、下記式



R' は水素原子またはハロゲン原子であり、 R'' は水素原子またはメチル基であり、 n は 1 以上の整数であり、ベンゼン核の 1 部または全部が水添されていてもよい。) で表わされる。

20 このような(a-3) ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノール類または水添ビスフェノール類を、エピクロルヒドリンまたは β -メチルエピクロルヒドリンでグリシジル化して得られるエポキシ樹脂が用いられ、ビスフェノール類または水添ビスフェノール類としては、具体的にはビスフェノールA、ビスフェノールF、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルまたはこれらの2,6-ジハロゲン化物あるいはこれらの水添化合物が用いられる。

環状エステル(c-3)としては、炭素数3～20の環状エステル例えば β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが用いられる。

10 本発明で用いられるエポキシ樹脂(I)は、上記のような(a-3)ビスフェノール型エポキシ樹脂中の水酸基を開始点として、(c-3)環状エステルを開環重合させ、(a-3)ビスフェノール型エポキシ樹脂に(c-3)環状エステルのオリゴマーをグラフトすることにより得られる。

15 このようなエポキシ樹脂(I)を、上記(a-3)ビスフェノール型エポキシ樹脂および(c-3)環状エステルから合成する際の条件は以下のとおりである。

この反応は、触媒および溶媒の存在下または不存在下に、約100～250℃、好ましくは約120～200℃で行われる。

20 触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、ブトキシチタントリクロリド、四塩化チタンなどの有機または無機のチタン化合物、トリエチルアルミニウム、エチルアルミニウムクロリド、三塩化アルミニウムなどの有機または無機のアルミニウム化合物、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛などの有機または無機の亜鉛

化合物、ジブチル錫ラウレート、塩化第一錫などの有機または無機
の錫化合物、三フッ化ホウ素、p-トルエンスルホン酸、リン酸など
の酸類、リチウム、ナトリウム、ナトリウムナフタレン、カリウム
ベンゾフェノンなどのアルカリ金属またはその錯体、水酸化リチウ
5 ム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウ
ム、酢酸リチウムなどのアルカリ金属塩、リチウムヒドリド、ナト
リウムヒドリドなどのアルカリ金属水素化物、トリエチルアミン、
ピリジンなどの3級アミンなどが用いられる。塩基性触媒は重付加
反応によって(a-3) エポキシ樹脂を合成する触媒とそれに続くラク
10 トンの開環付加触媒とを兼ねることができる。

このような触媒は、(a-3) エポキシ樹脂に対して約0.01～
5000 ppm、好ましくは約0.1～1000 ppm 程度の量で用い
られる。

溶剤としてはトルエン、キシレン等が用いられる。溶媒としては、
15 上記のような(c-3) 環状エステルおよびエポキシ基が反応し得る活
性水素あるいはエステル交換反応を生ずる可能性のあるエステル基
を有する化合物は用いられない。

反応温度については、100℃未満であると反応速度が小さくな
り、また250℃を越える温度では、得られるエポキシ樹脂(I)
20 の劣化が生ずる可能性があるため好ましくない。

硬化剤(b)としては、本発明に係る第1の制振材用組成物で用
いられた硬化剤と同様なものが用いられる。

(a-3) ビスフェノール型エポキシ樹脂に(c-3) 環状エステルを付
加させる際の重量比率は(c-3)/(a-3) が20/80～98/2で

あることが好ましい。この(c-3) / (a-3) 比率を変化させることによって、得られる硬化物（制振材料）のガラス温度を調節することができる。

本発明に係る第3の制振材用組成物では、エポキシ樹脂（I）と
5 （b）硬化剤との当量比率は、（b） / （I）が0.6～1.4好ましくは、0.8～1.2であることが望ましい。

本発明に係る第3の制振材用組成物では、その特徴を損なわない範囲であれば、硬化前の樹脂組成物の粘度調節あるいは硬化後に得られる硬化物のガラス転移温度の調節を目的で、モノエポキシ樹脂
10 等の反応性希釈剤あるいは分子末端にカルボキシル基を有するブタジエン／アクリロニトリルオリゴマー、分子末端にメルカプタン基を有するポリスルフィドオリゴマー等の反応性可塑剤を、制振材用組成物に添加することもできる。

本発明に係る上記のようないずれの制振材用組成物にも、この組成物を硬化して得られる制振材の機械的強度を向上させるため、必要により無機質あるいは有機質充填剤を添加することができる。無機質充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、鱗片状酸化鉄、ア
15 スベスト等が使用され、有機質充填剤としては合成パルプ、ポリアミド繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維等が使用される。

20 本発明に係る制振材用組成物から制振材を製造するには、上記のようなエポキシ樹脂類および（b）硬化剤そして場合によって上記のような（c）化合物さらに必要により可塑剤または充填剤を常法に従って充分混合することにより制振材用組成物を調製し、この制振材用組成物を、脱泡後に200℃程度までの温度で硬化させて所

望形状とするという通常の成形方法が採用できる。

次に本発明に係る第1の制振材について説明する。

本発明に係る第1の制振材は、上記のような(a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と
5 (b) 硬化剤とを反応まさせて得られる制振材であって、損失係数
 η の最大値が1.3以上であり、JIS K7113による引張破壊強度、伸び、引張弾性率がそれぞれ0.05~3.0 kgf/mm²、
20~300%、0.1~5.0 kgf/mm²であり、JIS K6911
1による圧縮強さが0.5 kgf/mm²であり、JIS K6911によ
10 るアイゾット衝撃強さが5 kgf cm/cm以上または破壊せずであるこ
とを特徴としている。

(a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルで
あるエポキシ樹脂としては、上述したような本発明に係る第2の制
振材用組成物で用いられた、ポリオールまたはその重合体のポリグ
15 リシジルエーテルであるエポキシ樹脂と同様なものが用いられる。

また(b) 硬化剤としては、上述したような本発明に係る第1の
制振材用組成物で用いられた硬化剤と同様なものが用いられる。

このような硬化剤(b)は、上記のような(a-2) エポキシ樹脂に
含まれるエポキシ基1当量に対して、硬化剤中のエポキシ基と反応
20 する官能基が0.6~1.4当量好ましくは0.8~1.2当量と
なるような量で用いられる。

本発明に係る制振材には、制振材の機械的強度を向上させるため、
必要により無機質あるいは有機質充填剤が添加される。無機質充填
剤としては、マイカ、ガラスフレーク、鱗片状酸化鉄、アスベスト

等が使用され、有機質充填剤としては合成パルプ、ポリアミド繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維等が使用される。

本発明に係る制振材および本発明に係る制振材用組成物を硬化させて得られる制振材は、具体的には、船あるいは自動車等の制振部材、人工衛生あるいはロケット用部材、電子顕微鏡等の除振台、音響機器関係の部材、OA機器関係の部材などに用いられる。

発明の効果

本発明に係る上記のような第1～第3の制振材用組成物を硬化して得られる制振材は、制振性能に優れ、かつ高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少なく、したがって安定かつ優れた制振性能を有し、しかも機械的強度、耐久性および成形性に優れている。

本発明に係る第1の制振材は、優れた制振性能を有し、しかも機械的強度、耐久性および成形性に優れ、その上高温あるいは高真空下で使用しても揮発分がなく安定性に優れている。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

エポキシ当量188g/当量のビスフェノールA型エポキシ樹脂100g、分子末端にカルボン酸を有するブタジエン/アクリロニトリル共重合体（アクリロニトリル含量27重量%、ガラス転位温度 -52°C 、粘度63万cps/ 27°C 、1分子当りの平均カルボン酸含量1.85当量/分子）200g、ドデセニル無水コハク酸102g、および2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール1gを室温で充分混合し、脱泡した後、硬化条件 $120^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$

で硬化させて、1/2インチ×1/2インチ×5インチの角柱状制振材を作成した。

得られた制振材の一部を用いて、以下の条件で制振材の損失係数 η および揮発分を測定した。

5 (制振材の損失係数 η の測定条件)

装置：岩本製作所製、高周波粘弾性スペクトロメーター

測定温度：25℃；サンプル形状 巾2mm×厚1mm×長さ5mm

測定周波数：400Hz

測定法および原理：試料の一端を固定して他端に試料の長さ方向
10 の振動を与えようとする場合に、試料が縮む方向では、たるんで測定ができない。そこで最初に試料に一定の伸びを与えて、その伸びた点を中心にして振動歪を与えながら測定する。この最初に与えた伸びを初期歪(Ls)、初期歪を与えるときに生ずる張力を初期張力(Fs)とよぶ。

15 初期歪よりも振動歪(Dynamic displacement)の振巾(ΔL_{o-p})が大きくなると、試料がたるんで測定できなくなる。このことは測定のとくに注意しなければならない。

Dynamic displacement： ΔL_{o-p} (cm)、試料に振動歪を与えることにより生じる振動力(Dynamic force)： ΔF_{o-p} (dyne)、初期歪を与える前の試料の長さ(自然長L(cm))、試料の断面積： A (cm^2)、
20 namic displacementとDynamic forceとの位相差(Deg)及び振動周波数(Hz)を用いて、複素弾性率(ヤング率)： E^* (dyne/ cm^2)を下記式により計算する。

— 19 —

$$E^* = \frac{\text{振動応力}}{\text{振動歪率}} = \frac{(\Delta F_0 - p/A)e^{i(\omega t + \delta)}}{(\Delta l_0 - p/L)e^{i\omega t}}$$

$$= (\Delta F_0 - p/\Delta l_0 - p) \cdot (L/A) \cdot (\cos \delta + i \sin \delta)$$

$$|E^*| = (\Delta F_0 - p/\Delta l_0 - p) \cdot (L/A) \text{ とすれば}$$

$$\text{動的貯蔵弾性率 } E' = |E^*| \cos \delta \quad (\text{dyne/cm}^2)$$

$$\text{動的損失弾性率 } E'' = |E^*| \sin \delta \quad (\text{dyne/cm}^2)$$

$$\text{動的粘性率 } \eta' = E''/\omega \quad (\text{poise})$$

$$\text{損失正接 } \tan \delta = E''/E' = \eta$$

$$\omega = 2\pi f$$

$$f = \text{周波数 (Hz)}$$

以上のように初期歪および初期張力は計算には関係しない。 E' 、 E'' 、 E^* 、 δ の関係は、第1図に示すようになる。

(揮発分の測定条件)

ASTM E 595-77 に準じて、 $125^\circ\text{C} \times 10^{-6}\text{torr} \times 24$ 時間でのTML (Total Mass Loss) およびCVC (Collected Volatile Condensable Materials) を求めた。

また制振材の屈曲時における耐チップング性は、上記の角柱サンプルを両端の角が 90° になるまでまげ、割れの発生の有無により判定した。割れの生じないものを合格とした。

制振材を、振動体に拘束型制振材制振材を組立てたときの制振性を以下の方法で測定した。すなわち長さ300mm、巾30mm、厚さ5mmのアルミニウム製振動板に振動板と同一の面積で厚さ3mmの制振材及び振動板と同一の面積で厚さ2mmのアルミニウム製拘束板を

取り付けたサンドイッチ構造の拘束型制振材のサンプルを作成し、

温度25℃、振動数400Hzで損失係数 η を測定した。

結果を表1に示す。

実施例2～6

- 5 実施例1において、分子末端にカルボン酸を有するブタジエン／アクリロニトリル共重合体に代えて、表1に示すような液状重合体を用い、ドデセニル無水コハク酸の量を変えた以外は、実施例1と同様にした。

結果を表1に示す。

表 1

実施例	液 状		重 合 体		1 分子当りの官能基数	ドデセニル無水 コハク酸 (g)
	種 類	配合量 (g)	ガラス転位 温度 (°C)	粘 度	数平均分子量	
1	分子末端にカルボン酸を有するブタジエン/アクリロニトリル共重合体 (アクリロニトリル含量 27 重量%)	200	-52	63 万 cps/27°C	約 3500	102
2	分子末端に (1) なる基を有するブタジエン/アクリロニトリル共重合体 (アクリロニトリル含量 約 17 重量%)	200	-58	17 万 cps/27°C	約 3500	78
3	分子末端にカルボン酸を有する液状ポリブタジエン	100	-40	35000 cps/27°C	約 4000	167
4	分子末端にカルボン酸を有する液状ポリイソブチレン	100	-71	—	約 1800	103
5	無水マレイン酸をグラフトしたエチレン/プロピレン共重合体	100	-63	—	約 1600	112
6	(2) で表わされる重合体	100	-52	1200 cps/25°C	約 1000	77
6-2	分子末端にシリル基を有するブタジエン/アクリロニトリル共重合体 (アクリロニトリル含量 25 重量%)	200	-52	—	約 2500	93

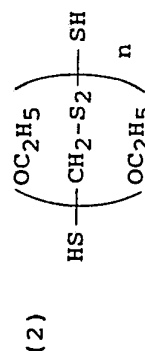
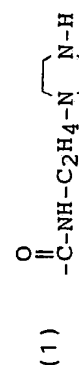


表 1 (続 き)

実施例	硬化により得られる制振材の物性				拘束型制振材 として用いた 場合の η_s
	η	耐チップング性	TML (重量%)	C V C M (重量%)	
45	1.1	合 格	3.2	0.6	0.4
46	1.2	合 格	3.5	0.7	0.5
47	1.1	合 格	3.1	0.5	0.4
48	1.3	合 格	3.1	0.5	0.5
49	1.2	合 格	3.4	0.7	0.5
50	1.3	合 格	3.0	0.5	0.5
50-2	1.1	合 格	3.1	0.5	0.4

実施例 7～8

実施例 6 において、硬化剤として用いたドデセニル無水コハク酸の代わりに、他の硬化剤を用いた以外は、実施例 6 と同様にした。

5 また実施例 8 では 2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールを用いなかった。

結果を表 2 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、液状重合体を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にした。

10 結果を表 3 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、液状重合体の代わりに非反応性可塑剤として芳香族重合油（ガラス転位温度 -20°C 、数平均分子量約 320）

100 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にした。

15 結果を表 3 に示す。

比較例 3

液状重合体として、ガラス転移温度が 0°C より高い重合体を用いた例を示す。

20 実施例 1 において、分子末端にカルボン酸を有するブタジエン／アクリロニトリル共重合体に代わりに、スチレン／無水マレイン酸共重合体（ガラス転位温度 80°C 、数平均分子量約 1000、酸価 480、酸価より求めた 1 分子当りの官能基数 6.9）50 g、ドデセニル無水コハク酸 25 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にした。

結果を表3に示す。

表 2

	硬 化 剤		硬 化 物 の 物 性				拘束型制振材 として用いた 場合の n_s
	種 類	配合量 (g)	n	耐チップング性	TML (重量%)	C V C M (重量%)	
実施例 7	4-メチル-1,2,3,6- テトラヒドロ 無水フタル酸	48	1.1	合 格	3.0	0.5	0.4
実施例 8	ポリアミドアミン (三井石油化学製 Q-654)	32	1.3	合 格	2.9	0.4	0.5

表 3

	硬 化 物 の 物 性				拘束型制振材 として用いた 場合の η_s
	η	耐チップング性	TML (重量%)	CVCN (重量%)	
比較例 5	0.02	不合格	3.0	0.4	0.01以下
比較例 6	1.3	不合格	18.2	3.5	0.5
比較例 7	0.03	不合格	3.1	0.5	0.01以下

実施例 9

- エポキシ当量 150 g / 当量の 1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル 100 g に、キシレンとホルムアルデヒドの縮合体（平均分子量 400，25℃で液体、粘度 750 cps/50℃）100 g、
- 5 および 4-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 100 重量部に対し、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール 1 重量部が添加された硬化剤 100 g を加え、室温で充分混合して、制振材を調製した。

- 得られた制振材を、硬化条件 120℃×3 hr で硬化させ、得られた
- 10 た制振材について、制振材の損失係数 η 、アイゾット衝撃強さ、屈曲時の耐チップング性を、実施例 1 と同様にして測定した。

結果を表 4 に示す。

実施例 10～15

- 実施例 9 において、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル
- 15 の代わりに、表 4 に示すようなエポキシ樹脂を用いた以外は、実施例 9 と同様にした。

結果を表 4 に示す。

表 4

実施例	エポキシ樹脂		硬化剤 使用量 (g)	$\eta_{\max}$	$(T_g)_{\max}$ (°C)	$(\eta_s)_{\max}$	アイゾット 衝撃 強度 (kgf/mm^2)	耐チップ 性
	種 類	エポキシ当量 (g/当量)						
9	1,6-ヘキサジオールジグリシエーテル	150	100	2.0	20	0.76	破壊せず	合格
10	ジエチレングリコールジグリシエーテル	195	78	2.1	25	0.79	"	"
11	ジプロピレングリコールジグリシエーテル	172	88	2.3	20	0.88	"	"
12	トリプロピレングリコールジグリシエーテル	180	84	2.2	10	0.83	"	"
13	グリセロールポリグリシジルエーテル	145	104	2.0	10	0.74	"	"
14	ジグリセロールポリグリシジルエーテル	155	98	2.1	5	0.79	"	"
15	ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル	557	27	2.2	-5	0.84	"	"

実施例 1 6

実施例 1 1 で用いた硬化剤の代わりに、ドデセニル無水コハク酸
1 0 0 重量部に対し、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェ
ノール 1 重量部が添加された硬化剤 1 4 0 g を用いた以外は、実施
5 例 9 と同様にした。

結果を表 5 に示す。

実施例 1 7

実施例 1 6 で用いたエポキシ樹脂の代わりに、ジプロピレングリ
コールジグリシジルエーテル 5 0 g とトリプロピレングリコールジ
10 グリシジルエーテル 5 0 g の混合物を用い、かつ硬化剤の量を
1 3 6 g に変えた以外は、実施例 1 6 と同様にした。

結果を表 5 に示す。

実施例 1 8

実施例 1 7 において硬化剤の使用量を 1 0 6 g に変えた以外は、
15 実施例 1 7 と同様にした。

結果を表 5 に示す。

実施例 1 9 ~ 2 0

酸無水物以外の硬化剤を用いた例を示す。実施例 1 2 において、
硬化剤の種類とその使用量を表 6 に示すように変えた以外は、実施
20 例 1 2 と同様にした。

結果を表 6 に示す。

表 5

実施例	$\eta_{\max}$	$(T_{\eta})_{\max}$ (°C)	$(\eta_s)_{\max}$	アイゾット 衝撃強度 (kgf/mm ²)	耐チッピング性
16	2.1	5	0.79	破壊せず	合格
17	2.1	0	0.80	〃	〃
18	2.3	-15	0.86	〃	〃

表 6

実施例	硬 化 剤		$\eta_{\max}$	$(T_{\eta})_{\max}$ (°C)	$(\eta_s)_{\max}$	アイゾット 衝撃強度 (kgf/mm ²)	耐チップング性
	種 類	使用量 (g)					
19	芳香族アミン 三井石油化学製 Q-643	26	2.1	-5	0.79	破壊せず	合 格
20	ポリアミドアミン 三井石油化学製 Q-654	56	2.0	-35	0.75	"	"

実施例 21～25

実施例 11 において、化合物 (C) として用いた、キシレンとホルムアルデヒドの縮合体に代え他の化合物を用いた以外は、実施例 11 と同様に行った。

5 結果を表 7 に示す。

表 7

実施例	化 合 物 (C)				$\eta_{\max}$	$(\eta)_{\max}$ (°C)	$(\eta_s)_{\max}$	アイゾット 衝撃強度 (kgf/mm ²)	耐チップング性
	種 類	数平均 分子量	軟 化 点 (°C)	粘 度					
21	イソプロポベニルトルエン重合体	300	25以下	—	1.9	35	0.71	破壊せず	合 格
22	ホワイトタークロン303 (吉田製油所製)	—	"	2000cps/25°C	2.2	25	0.83	"	"
23	フェノール変性芳香族重合油	—	"	500cps/25°C	2.4	20	0.90	"	"
24	トリシクロデセン/トルエン重合体	270	"	3000cps/25°C	2.0	30	0.75	"	"
25	ノニルフェノール	220	"	2100cps/20°C	2.3	20	—	"	"

比較例 4

ここでは化合物（C）を用いなかった場合の例を示す。実施例 11 においてキシレンとホルムアルデヒドの縮合体を用いなかった以外は、実施例 11 と同様の操作を行った。

5 結果を表 8 に示す。

比較例 5

ここでは化合物（C）として、本発明で特定する化合物以外のものを用いた場合制振性能が劣る例を示す。

10 実施例 19 において、キシレンとホルムアルデヒドの縮合体に代えてフタル酸ジオクチルを用いた以外は、実施例 19 と同様の操作を行った。

結果を表 8 に示す。

化合物（C）を用いない比較例 4 よりむしろ制振性能が劣っていることがわかる。

表 8

比較例	$\eta_{\max}$	$(T_{\eta})_{\max}$ (°C)	$(\eta_s)_{\max}$	アイゾット 衝撃強度 (kgf/mm ²)	耐チップング性
4	1.7	50	0.53	破壊せず	合格
5	1.2	20	0.45	〃	〃

実施例 26

〔エポキシ樹脂（I）の合成〕

攪拌装置、温度計、及び冷却管を備えた5ℓ セパラブルフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量188）
5 2000g、ビスフェノールA563g、キシレン300gを加え70℃まで昇温した後、0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液をナトリウム換算で原料中の濃度が20ppmとなるよう加え、さらに120℃まで昇温した。次に系内を減圧し減圧蒸留によりキシレンと水を留去した後系内を窒素雰囲気にして170℃で4時間反応を行
10 った。

続いてε-カプロラクトン1098gを加え、さらに170℃で7時間反応を継続した。

得られた変性エポキシ樹脂（I）のエポキシ当量690であった。また、ガスクロマトグラフィーにより測定した未反応のε-カプロ
15 ラクトン含量は0.27重量%であった。

〔制振材用硬化物の調製〕

上記で得られた変性エポキシ樹脂（I）100gに、4-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸100重量部に対し2,4,6-トリ
20 ス（ジメチルアミノメチル）フェノール1重量部を添加してなる硬化剤（b）を22gの割合で加え室温で充分混合し、脱泡した。これを120℃で3時間加熱することにより硬化させて、制振材用硬化物を得た。

硬化物は前記の実施例1と同様の方法により制振性能等を測定した。

結果を表9に示す。

実施例 27

- 実施例26において、 ϵ -カプロラク톤の使用量を2563g
に変えた以外は、実施例26と同様にしてエポキシ当量960の変
5 性エポキシ樹脂(I)を合成した。

この変性エポキシ樹脂(I)100gに実施例26で用いた硬化
剤(b)を16gの割合で混合し、実施例26と同様にして硬化物
を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

10 実施例 28

実施例26において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス
フェノールA、 ϵ -カプロラク톤の使用量をそれぞれ500g、
141g、2563gに変えた以外は、実施例26と同様にしてエ
ポキシ当量2480の変性エポキシ樹脂(I)を合成した。

- 15 この変性エポキシ樹脂(I)100gに実施例26で用いた硬化
剤(b)を6gの割合で混合し、実施例26と同様にして硬化物
を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

実施例 29

- 20 実施例26において、ビスフェノールA、 ϵ -カプロラク톤の
使用量をそれぞれ774g、2774gに変えた以外は、実施例
26と同様にしてエポキシ当量1660の変性エポキシ樹脂(I)
を合成した。

この変性エポキシ樹脂(I)100gに実施例26で用いた硬化

剤 (b) を 9 g の割合で混合し、実施例 26 と同様にして硬化物を
得た。

硬化物の測定結果は表 9 の通りであった。

実施例 30

5 実施例 26 において、硬化剤として用いた 4-メチル-1,2,3,6- テ
トラヒドロ無水フタル酸と 2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル)
フェノールとからなる系に代えて、ドデセニル無水コハク酸 100
重量部に対し、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール
1 重量部を添加してなる硬化剤 35 g を用いた以外は同様の操作を
10 行った。

硬化物の測定結果は表 9 の通りであった。

実施例 31

実施例 30 において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂およびビ
スフェノール A に代え、それぞれ 1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)
15 エタンをエピクロルヒドリンによりグリシジル化したエポキシ樹脂
(エポキシ当量 173 g/当量) 2000 g、1,1-ビス (4-ヒドロ
キシフェニル) エタン 591 g を用い、また ε- カプロラク톤の
使用量を 2591 g に変えた以外は、実施例 30 と同様の操作を行
い、エポキシ当量 880 g/当量の変性エポキシ樹脂 (I) を合成
20 した。

この変性エポキシ樹脂 (I) 100 g に実施例 30 で用いた硬化
剤 (b) を 27 g の割合で混合し実施例 30 と同様にして硬化物を
得た。

硬化物の測定結果は表 9 の通りであった。

実施例 3 2

実施例 3 0 において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂およびビスフェノール A に代え、それぞれ 1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンをエピクロルヒドリンによりグリシジル化したエポキシ樹脂 (エポキシ当量 205 g/当量) 2000 g、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン 699 g を用い、また ϵ -カプロラク톤の使用量を 2699 g に変えた以外は、実施例 3 0 と同様の操作を行い、エポキシ当量 1210 g/当量の変性エポキシ樹脂 (I) を合成した。

10 この変性エポキシ樹脂 (I) 100 g に実施例 3 0 で用いた硬化剤 (b) を 20 g の割合で混合し、実施例 3 0 と同様にして硬化物を得た。

硬化物の測定結果は表 9 の通りであった。

実施例 3 3

15 実施例 3 0 において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂およびビスフェノール A に代え、それぞれ 1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンをエピクロルヒドリンによりグリシジル化したエポキシ樹脂 (エポキシ当量 217 g/当量) 2000 g、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン 561 g を用い、
20 また ϵ -カプロラク톤の使用量を 2561 g に変えた以外は、実施例 3 0 と同様の操作を行い、エポキシ当量 1100 g/当量の変性エポキシ樹脂 (I) を合成した。

この変性エポキシ樹脂 (I) 100 g に実施例 3 0 で用いた硬化剤 (b) を 22 g の割合で混合し、実施例 3 0 と同様にして硬化物

を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

実施例34

実施例30において、ビスフェノールAに代え、それぞれビス
5 (4-ヒドロキシフェニル)スルホン617gを用い、またε-カプロラク
トンの使用量を2617gに変えた以外は、実施例30と同
様の操作を行い、エポキシ当量965g/当量の変性エポキシ樹脂
(I)を合成した。

次にこの変性エポキシ樹脂(I)を用い、硬化剤の使用量を25
10 gに変える以外は、実施例30と同様にして硬化物を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

実施例35

実施例30において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に代え、
水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量239g/当
15 量)2000g、ビスフェノールA366gを用い、またε-カプロ
ラクトンの使用量を2366gに変えた以外は、同様の操作を行
い、エポキシ当量970g/当量の変性エポキシ樹脂(I)を合成
した。

次にこの変性エポキシ樹脂(I)を用い、硬化剤(b)の使用量
20 を25gに変える以外には実施例30と同様にして硬化物を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

実施例36～37

実施例30において、ε-カプロラクトンに代え、表9に示すよ
うな環状エステルを用いる以外は同様の操作を行った。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

実施例38～39

実施例27において、用いた酸無水物系硬化剤に代え、表9に示
5 するような芳香族アミンまたはポリアミドアミン系硬化剤を用いた以
外は、実施例27と同様の操作を行った。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

実施例40

ここでは反応性可塑剤を配合した例について示す。

10 実施例27において、用いた硬化剤の量を7gに変え、さらに反
応性可塑剤として東レチオコール製チオコールLP-3 30gを
加える以外は、実施例27と同様の操作を行い硬化物を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

比較例6

15 この例はラクトン変性しないエポキシ樹脂を用いた硬化物が高い
温度に $(T_{\eta})_{\max}$ を示すほか、低い $\eta_{\max}$ 及び $(\eta_s)_{\max}$ を示
す結果、制振材として適しないことを示す。

実施例26において、 ϵ -カプロラクトンを加えない以外は、実
施例26と同様にしてエポキシ当量465のエポキシ樹脂を合成し
た。

20 得られたエポキシ樹脂100gに実施例26で用いた硬化剤を
32gの割合で混合し、実施例26と同様にして硬化物を得た。

硬化物の測定結果は表9の通りであった。

この比較例は、前記実施例26～40に比較して明らかなように
制振機能が劣っている。

比較例 7

この例は可塑剤を配合することによって硬化物の $(T_{\eta})_{\max}$ を一般に制振材の常用温度である常用付近へ低下させた場合には、TML及びCVCMが非常に大きくなる例を示す。

- 5 比較例 6 においてエポキシ樹脂に可塑剤として芳香族重合油〔粘度 500 cps (25℃)、加熱減量 0.1 重量%以下 (105℃×3 hr)、引火点 180℃以上〕150 g を配合する以外は同様の操作を行なった。

- 10 硬化物の $\eta_{\max}$ 、 $(T_{\eta})_{\max}$ 、 $(\eta_s)_{\max}$ 、TML 及び CVCM はそれぞれ 1.4、35℃、0.8、47.8 重量%及び 7.3 重量%であった。

第9表

実施例	エポキシ樹脂			脂(a)		環状エステル(c)	
	原料	種類	エポキシ当量 (g/モル)	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	種類
26	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		188	2000	ビスフェノールA	563	e-カプロラクトン
27	"		188	2000	"	563	"
28	"		188	500	"	141	"
29	"		188	2000	"	774	"
30	"		188	2000	"	563	"
31	1,1-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)エタンをエピクロルヒドリンでグリシジル化したもの		173	2000	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン	591	"
32	1,1-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)シクロヘキサンをエピクロルヒドリンでグリシジル化したもの		205	2000	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ	699	"
33	1,1-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)-1-フェニルエタンをエピクロルヒドリンでグリシジル化したもの		217	2000	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン	561	"
34	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		188	2000	ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン	617	"
35	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂		239	2000	ビスフェノール	366	"
36	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		188	2000	ビスフェノールA	563	β-プロピオラクトン
37	"		188	2000	"	563	δ-バレロラクトン
38	"		188	2000	"	563	ε-カプロラクトン
39	"		188	2000	"	563	"
40	"		188	2000	"	563	"
比較例6	"		188	2000	"	563	"
比較例7	"		188	2000	"	563	"

第9表 (続き)

実施例	エポキシ樹脂 (I)		硬化剤 (II)	使用量 (g)	制振材用組成物				
	エポキシ当量 (g/モル)	使用量 (g)			種 類 (成 分)	使用量 (g)	η_{max} (η , °C)	(η_s) max (重量%)	T M L (重量%)
26	690	100	4-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 100 重量部、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメ チル) フェノール1重量部	22	1.1	75	0.6	2.5	0.42
27	960	100	”	16	1.2	40	0.7	2.7	0.45
28	2480	100	”	6	1.5	-5	0.8	2.9	0.48
29	1660	100	”	9	1.3	20	0.7	2.6	0.43
30	690	100	ドデセニル無水コハク酸 100重量部、2,4,6-ト リス (ジメチルアミノメチル) フェノール 1 重量部	25	1.4	20	0.8	2.8	0.47
31	880	100	”	26	1.4	15	0.7	2.7	0.46
32	1210	100	”	21	1.4	30	0.8	2.6	0.45
33	1100	100	”	22	1.4	40	0.8	2.6	0.43
34	965	100	”	24	1.4	40	0.8	2.7	0.44
35	970	100	”	25	1.5	10	0.9	2.8	0.46
36	960	100	”	16	1.2	30	0.6	2.9	0.48
37	960	100	”	16	1.2	25	0.6	2.8	0.47
38	960	100	芳香族アミン系の硬化	6	1.3	15	0.7	2.8	0.48
39	960	100	ポリアミン系の硬化	11	1.1	-5	0.6	2.9	0.49
40	960	100	実施例 26 の硬化剤	7	1.5	-10	0.8	3.2	0.51
比較例6	465	100	実施例 26 の硬化剤	32	0.9	140	0.4	2.6	0.48
比較例7	465	100	本文中の記載参照		1.4	35	0.8	47.8	7.3

実施例 4 1

エポキシ当量 150 g / 当量の 1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル 100 g に、4-メチル-1,2,3,6テトラヒドロ無水フタル酸 100 重量部に対し、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール 1 重量部が添加された硬化剤 100 g で加え、室温で充分混合して、制振材用組成物を調製した。

得られた制振材用組成物を、硬化条件 120℃×3 hr で硬化させ、得られた制振材について、制振材の損失係数 η 、揮発分、引張破壊強さ、引張破壊伸び、引張り弾性率、圧縮強さ、アイゾット衝撃強さ、屈曲時の耐チップング性を実施例 1 と同様にして測定した。

結果を表 10 に示す。

実施例 4 2～4 7

実施例 4 1 において、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルの代わりに、表 10 に示すようなエポキシ樹脂を用いた以外は、実施例 4 1 と同様にした。

結果を表 10 に示す。

表 10

実施例	エポキシ樹脂		硬化剤 使用量 (g)	引張破 壊強さ (kgf/ mm ²)	引張破 壊伸び (%)	引張 弾性率 (kgf/ mm ²)	圧縮 強さ (kgf/ mm ²)	アイゾッ ト衝撃 (kgf/ mm ²)	耐チップ 性	TML (重量%)	CVC M (重量%)	$\eta_{\max}$	$(T_{\eta})_{\max}$	$(\eta_s)_{\max}$
	種	エポキシ当量 (g/当量)												
41	1,6-ヘキサジ オールジグリ シジルエー テル	150	100	1.23	110	2.01	35以上	破壊せず	合格	3.2	0.65	1.4	55	0.51
42	ジエチレン グリコール ジグリシジル エーテル	195	78	1.15	140	1.84	"	10.4	"	3.1	0.52	1.4	45	0.51
43	ジプロピレン グリコール ジグリシジル エーテル	172	88	0.314	100	0.319	17.1	破壊せず	"	3.3	0.58	1.7	50	0.53
44	トリプロピレン グリコール ジグリシジル エーテル	180	84	0.340	120	0.357	14.3	"	"	2.9	0.49	1.6	40	0.52
45	グリセロール ポリグリシジル エーテル	145	104	0.576	130	0.782	18.3	25.3	"	3.1	0.55	1.4	40	0.52
46	ジグリセロール ポリグリシジル エーテル	155	98	0.452	130	0.643	27.8	18.4	"	3.0	0.51	1.5	35	0.53
47	ポリテトラメチ レングリコール ジグリシジル エーテル	557	27	0.323	150	0.358	35以上	破壊せず	"	2.7	0.45	1.6	25	0.53

実施例 4 8

実施例 4 3 で用いた硬化剤の代わりに、ドデセニル無水コハク酸
1 0 0 重量部に対し、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェ
ノール 1 重量部が添加された硬化剤 1 4 0 g を用いた以外は、実施
5 例 4 1 と同様にした。

結果を表 1 1 に示す。

実施例 4 9

実施例 4 8 で用いたエポキシ樹脂の代わりに、ジプロピレングリ
コールジグリシジルエーテル 5 0 g とトリプロピレングリコールジ
10 グリシジルエーテル 5 0 g の混合物を用い、かつ硬化剤の量を
1 3 6 g に変えた以外は、実施例 4 8 と同様にした。

結果を表 1 1 に示す。

表 11

実施例	引張破壊強さ (kgf/mm ²)	引張破壊伸び (%)	引張弾性率 (kgf/mm ²)	圧縮強さ (kgf/mm ²)	アイゾット衝撃強さ (kgf/mm ²)	耐チップ ング性	TML (重量%)	CVC (重量%)	$\eta_{\max}$	$(T_{\eta})_{\max}$	$(\eta_s)_{\max}$
48	0.149	49	0.258	0.92	破壊せず	合格	3.1	0.52	1.5	35	0.52
49	0.126	56	0.234	0.85	"	"	3.0	0.51	1.5	30	0.52
50	0.073	71	0.105	0.72	"	"	3.7	0.73	1.7	15	0.54

実施例 50

実施例 49 において硬化剤の使用量を 106 g に変えた以外は、
実施例 49 と同様にした。

結果を表 11 に示す。

5 実施例 51～52

酸無水物以外の硬化剤を用いた例を示す。実施例 44 において、
硬化剤の種類とその使用量を表 12 に示すように変えた以外は、実
施例 44 と同様にした。

結果を表 12 に示す。

表 12

実施例	硬化剤		引張破壊 強度さ (kgf/mm ²)	引張破 壊伸び (%)	引張 弾性率 (kgf/mm ²)	圧縮 強度さ (kgf/mm ²)	アイゾッ ト衝撃 強度さ (kgf/mm ²)	耐チップ ング性	TML (重量%)	CVC M (重量%)	$\eta_{\max}$	$(T_{\eta})_{\max}$	$(\eta_s)_{\max}$
	種 類	使用量 (g)											
51	芳香族アミン (三井石油化学製) Q-643	26	0.304	140	0.381	12.7	破壊せず	合格	3.0	0.52	1.5	25	0.53
52	ポリアミドアミン (三井石油化学製) Q-654	56	0.254	170	0.298	9.4	"	合格	3.1	0.54	1.4	-5	0.52

請求の範囲

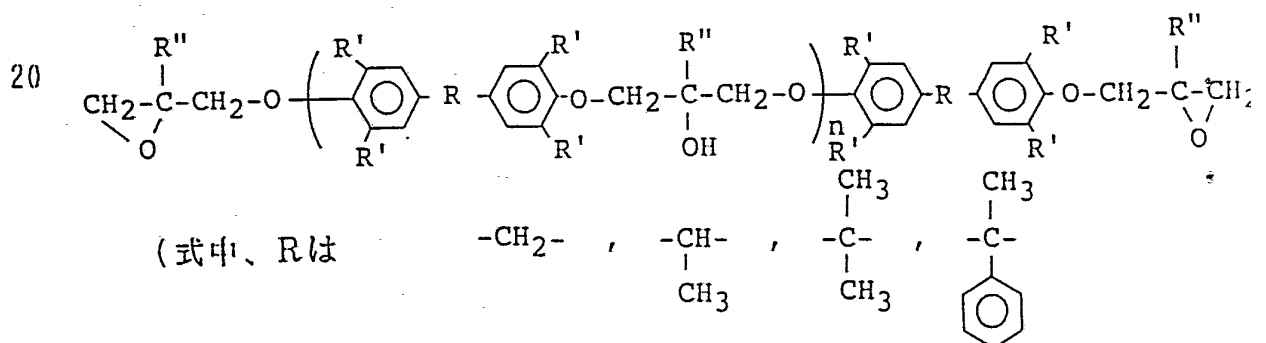
- 1) (a-1) エポキシ系樹脂と、(b) 硬化剤と、(c-1) エポキシ系樹脂のエポキシ基と反応しうる、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、メルカプト基から選ばれる少なくとも1種以上の官能基を1分子中に平均1.6個以上有し、かつガラス転移温度が0℃以下の液状重合体とを含むことを特徴とする制振材用組成物。
- 2) エポキシ系樹脂(a-1)が、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテルまたはビスフェノールADのグリシジルエーテルである請求の範囲第1項に記載の制振材用組成物。
- 3) 硬化剤(b)が、アミン類、酸無水物類、ポリアミド類またはジシアンジアミドである請求の範囲第1項に記載の制振材用組成物。
- 4) 液状重合体が、分子末端にカルボキシル基またはアミノ基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体である請求の範囲第1項に記載の制振材用組成物。
- 5) 液状重合体が、無水マレイン酸がグラフト重合されたエチレン・ α -オレフィン共重合体である請求の範囲第1項に記載の制振材用組成物。
- 6) (a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と、(b) 硬化剤と、(c-2) 芳香族炭化水素類、フェノール類またはこれらの内の少なくとも1種類を主成分とする重合体であってかつ軟化点が25℃以下の化合物とからなることを特徴とする制振材用組成物。
- 7) エポキシ樹脂(a-2)が、エチレングリコールジグリシジルエー

テル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレン
 グリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシ
 ジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセ
 ロールポリグリシジルエーテルまたはポリテトラメチレングリコー
 ルジグリシジルエーテルである請求の範囲第6項に記載の制振材用
 組成物。

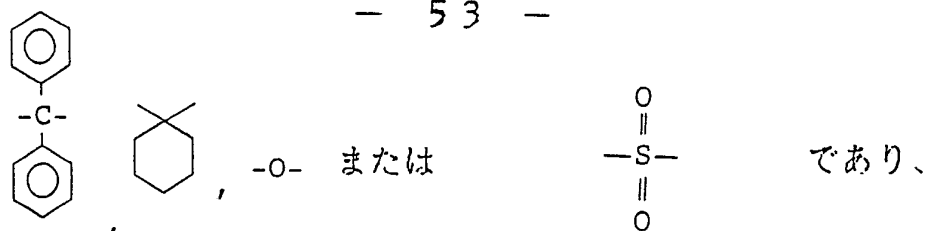
8) 硬化剤 (b) が、アミン類、酸無水物類、ポリアミド類または
 ジシアンジアミドである請求の範囲第6項に記載の制振材用組成物。

9) 化合物(c-2) が、軟化点が25℃以下の、キシレンとホルムア
 ルデヒドとの縮合体、イソプロペニルトルエン重合体、フェノール
 変性芳香族重合油、トリシクロデセン/トルエン重合体またはノニ
 ルフェノールである請求の範囲第6項に記載の制振材用組成物。

10) 下記の一般式で示される(a-3) ビスフェノール型エポキシ樹脂
 に(c-3) 環状エステルを、(c-3) / (a-3)が20/80~98/2
 であるような重量比率で付加させて得られるエポキシ樹脂 (I) と、
 (b) 硬化剤とから構成され、前記エポキシ樹脂 (I) と (b) 硬
 化剤との当量比率 (b) / (I) が、0.6~1.4の範囲にある
 ことを特徴とする制振材用組成物：



- 53 -



であり、

5 R' は水素原子またはハロゲン原子であり、 R'' は水素原子またはメチル基であり、 n は1以上の整数であり、ベンゼン核の1部または全部が水添されていてもよい。）

11) ビスフェノール型エポキシ樹脂(a-3) が、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのグリシジルエーテル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのグリシジル
10 エーテル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンのグリシジルエーテルまたは(4-ヒドロキシフェニル)スルホンのグリシジルエーテルである請求の範囲第10項に記載の制振材用組成物。

12) 環状エステル(c-3) が、 β -プロピオラクトン、 δ -バレロラク
15 トンまたは ϵ -カプロラクトンである請求の範囲第10項に記載の制振材用組成物。

13) 硬化剤(b) が、アミン類、酸無水物類、ポリアミド類またはジシアンジアミドである請求の範囲第10項に記載の制振材用組成物。

20 14) (a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と(b) 硬化剤とを反応硬化させて得られる制振材であって、損失係数 η の最大値が1.3以上であり、JIS K 7113による引張破壊強度、伸び、引張弾性率がそれぞれ0.05~3.0 kgf/mm²、20~300%、0.1~5.0 kgf/

mm^2 であり、JIS K6911による圧縮強さが 0.5 kgf/mm^2 以上であり、JIS K6911によるアイゾット衝撃強さが 5 kgf cm/cm 以上であることを特徴とする制振材。

- 5 15) エポキシ樹脂(a-2) が、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテルまたはポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテルである請求の範囲第14項に記載の制振材。
- 10 16) 硬化剤(b) が、アミン類、酸無水物類、ポリアミド類またはジシアングリアミドである請求の範囲第14項に記載の制振材。

要 約 書

本発明に係る第1の制振材用組成物は、(a-1) エポキシ系樹脂と、
(b) 硬化剤と、(c-1) エポキシ系樹脂のエポキシ基と反応しうる、
カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、メルカプト基
5 から選ばれる少なくとも1種以上の官能基を1分子中に平均1.6
個以上有し、かつガラス転移温度が0℃以下の液状重合体とを含む
ことを特徴としているため、この制振材用組成物を硬化して得られ
る制振材は、高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少なく、
したがって安定かつ優れた制振性能を有し、しかも機械的強度、耐
10 久性および成形性に優れている。

本発明に係る第2の制振材用組成物は、(a-2) ポリオールまたは
その重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と(b)
硬化剤と、(c-2) 芳香族炭化水素類、フェノール類またはこれらの
うち少なくとも1種類を主成分とする重合体であってかつ軟化点が
15 25℃以下の化合物とからなっているため、優れた制振性能を有し、
機械的強度、耐久性および成形性に優れている。

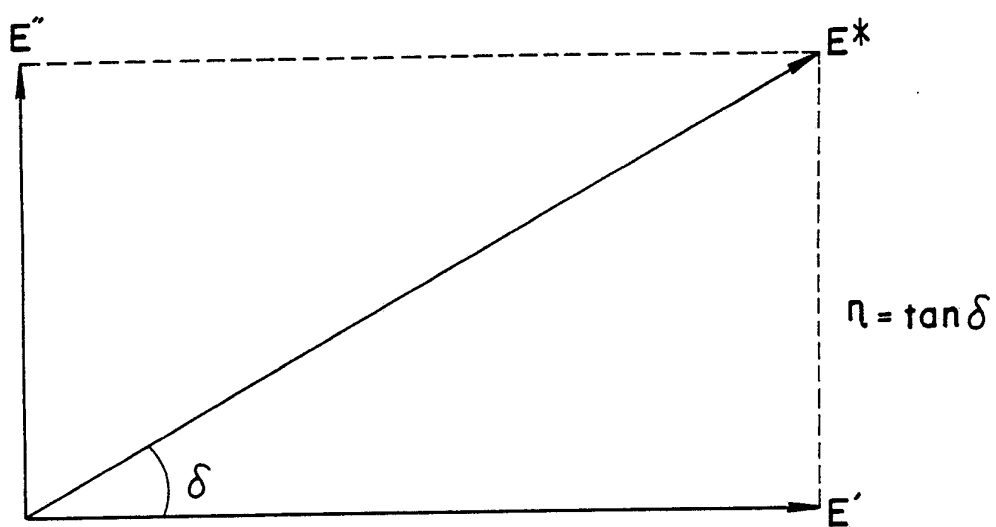
本発明に係る第3の制振材用組成物は、(a-3) ビスフェノール型
エポキシ樹脂に(c-3) 環状エステルを、(c-3)/(a-3) が20/
80~98/2であるような重量比率で付加させて得られるエポキ
シ樹脂(I)と、(b) 硬化剤とから構成され、前記エポキシ樹脂
20 (I)と(b) 硬化剤との当量比率(b)/(I)が、0.6~
1.4の範囲にあることを特徴としており、このエポキシ樹脂(I)
では(c-3) 環状エステルの付加量を変化させることによって、得ら
れる硬化物である制振材のガラス転移温度をきめ細かく変化させる

ことができるため、高温あるいは高真空下で使用しても揮発分が少なく、しかも制振性能に優れ、その上機械的強度、耐久性および成形性に優れている。

- 5 本発明に係る第1の制振材は、(a-2) ポリオールまたはその重合体のポリグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂と(b) 硬化剤とを反応硬化させて得られ、特定の特性を有しているため、優れた制振性能を有し、機械的強度、耐久性および成形性に優れ、しかも高温あるいは高真空下で使用しても揮発分がなく安定性に優れている。

$1/1$

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP88/00076

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl⁴ C09K3/14														
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; text-align: left; padding: 2px;">Classification System</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C09K3/14</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	IPC	C09K3/14								
Classification System	Classification Symbols													
IPC	C09K3/14													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%; text-align: left; padding: 2px;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 54-86562 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.) 10 July 1979 (10. 07. 79) Claim, page 4, upper left column, line 1 to page 5, lower left column, last line (Family: none)</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-5, 6-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 57-92040 (Hoechst A.G.) 8 June 1982 (08. 06. 82) Claim, page 3, lower right column, last line to page 4, lower right column, last line & EP, A, 49859 & DE, A, 3038471 & BR, A, 8106552 & US, A, 4385139 & EP, B, 49859 & DE, G, 3170943</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 59-176358 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 5 October 1984 (05. 10. 84) Claim, page 2, upper left column, line 11 to page 2, lower right column, line 3, page 3, lower right column, line 5 to page 4, lower column, last line</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-5</td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	X	JP, A, 54-86562 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.) 10 July 1979 (10. 07. 79) Claim, page 4, upper left column, line 1 to page 5, lower left column, last line (Family: none)	1-5, 6-9	X	JP, A, 57-92040 (Hoechst A.G.) 8 June 1982 (08. 06. 82) Claim, page 3, lower right column, last line to page 4, lower right column, last line & EP, A, 49859 & DE, A, 3038471 & BR, A, 8106552 & US, A, 4385139 & EP, B, 49859 & DE, G, 3170943	1-5	X	JP, A, 59-176358 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 5 October 1984 (05. 10. 84) Claim, page 2, upper left column, line 11 to page 2, lower right column, line 3, page 3, lower right column, line 5 to page 4, lower column, last line	1-5
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸												
X	JP, A, 54-86562 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.) 10 July 1979 (10. 07. 79) Claim, page 4, upper left column, line 1 to page 5, lower left column, last line (Family: none)	1-5, 6-9												
X	JP, A, 57-92040 (Hoechst A.G.) 8 June 1982 (08. 06. 82) Claim, page 3, lower right column, last line to page 4, lower right column, last line & EP, A, 49859 & DE, A, 3038471 & BR, A, 8106552 & US, A, 4385139 & EP, B, 49859 & DE, G, 3170943	1-5												
X	JP, A, 59-176358 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 5 October 1984 (05. 10. 84) Claim, page 2, upper left column, line 11 to page 2, lower right column, line 3, page 3, lower right column, line 5 to page 4, lower column, last line	1-5												
¹⁵ 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 document 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 "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														
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² March 30, 1988 (30. 03. 88) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² April 11, 1988 (11. 04. 88) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ² March 30, 1988 (30. 03. 88)	Date of Mailing of this International Search Report ² April 11, 1988 (11. 04. 88)	International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰								
Date of the Actual Completion of the International Search ² March 30, 1988 (30. 03. 88)	Date of Mailing of this International Search Report ² April 11, 1988 (11. 04. 88)													
International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰													

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	(Family: none)	
X	JP, A, 61-34086 (Toray Industries, Inc.) 18 February 1986 (18. 02. 86) Claim, page 2, upper right column, line 7 to page 3, lower right column, last line, page 5, upper column, line 1 to page 9, upper column, last line (Family: none)	1-5
X	JP, A, 61-103977 (Toray Industries, Inc.) 22 May 1986 (22. 05. 86) Claim, page 2, upper right column, line 9 to page 3, lower left column, line 10,	1-5

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	page 5, upper column, line 1 to page 8, lower column, last line (Family: none)	
X	JP, A, 62-64854 (Ube Industries, Ltd.) 23 March 1987 (23. 03. 87) Claim, page 2, upper left column, line 17 to page 3, upper right column, line 14, page 4, lower right column, line 1 to page 4, lower right column, last line (Family: none)	1-5
Y	JP, A, 60-190351 (Toray Industries, Inc.) 27 September 1985 (27. 09. 85)	1-5

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers..... because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	Claim (Family: none)	
Y	JP, A, 60-215013 (NEC Corporation) 28 October 1985 (28. 10. 85) Claim, page 2, lower right column, line 18 to page 4, upper right column, last line (Family: none)	1-5
Y	JP, A, 60-245550 (Bridgestone Corporation) 5 December 1985 (05. 12. 85) Claim, page 2, lower left column, line 5 to page 3, upper right column, last line (Family: none)	1-5

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers....., because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 54-141101 (Boeicho Gijutsu Kenkyu Honbu-cho) 2 November 1979 (02. 11. 79) Claim, page 4, upper left column, line 2 to page 4, upper right column, line 2 (Family: none)	14-16
Y	JP, A, 59-191713 (NEC Corporation) 30 October 1984 (30. 10. 84) Claim, page 2, lower right column, line 1 to page 2, lower right column, line 14 & NO, A, 8401097	14-16

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers..... because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 61-40150 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.) 26 February 1986 (26. 02. 86) Claim, page 3, upper right column, line 11 to page 4, lower left column, line 18 (Family: none)	14-16
---	--	-------

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 88/ 00076

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C09K3/14			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C09K3/14		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
III. 関連する技術に関する文献			
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		請求の範囲の番号
X	JP. A, 54-86562 (横浜ゴム株式会社) 10. 7月. 1979 (10. 07. 79) 特許請求の範囲, 第 4 頁左上欄第 1 行 - 第 5 頁左下欄 末行 (ファミリーなし)		1-5, 6-9
X	JP. A, 57-92040 (ヘキスト・アクチェンゲゼル シャフト) 8. 6月. 1982 (08. 06. 82) 特許請求の範囲, 第 3 頁右下欄末行 - 第 4 頁右下欄末行 & EP. A, 49859 & DE. A, 3038471 & BR. A, 8106552 & US. A, 4385139 & EP. B, 49859 & DE. G, 3170943		1-5
X	JP. A, 59-176358 (日東電気工業株式会社) 5. 10月. 1984 (05. 10. 84) 特許請求の範囲, 第 2 頁左上欄第 11 行 - 第 2 頁右下欄 第 3 行, 第 3 頁右下欄第 5 行 - 第 4 頁下欄末行		1-5
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
30.03.88		11.04.88	
国際調査機関		権限のある職員	
日本国特許庁 (ISA/JP)		特許庁審査官	
		古 思 力	

第2ページから続く情報

(I 欄の続き) (ファミリーなし) X X	JP, A. 61-34086 (東レ株式会社) 18. 2月, 1986 (18. 02. 86) 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第7行-第3頁右下欄末行, 第5頁上欄第1行-第9頁上欄末行 (ファミリーなし) JP, A. 61-103977 (東レ株式会社) 22. 5月, 1986 (22. 05. 86) 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第9行-第3頁左下欄	1-5 1-5
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
	第10行, 第5頁上欄第1行-第8頁下欄末行 (ファミリーなし)	
X	JP, A, 62-64854 (宇部興産株式会社) 23. 3月, 1987 (23. 03. 87) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第17行-第3頁右上欄 第14行, 第4頁右下欄第1行-第4頁右下欄末行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, A, 60-190351 (東レ株式会社) 27. 9月, 1985 (27. 09. 85) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, A, 60-215013 (日本電気株式会社) 28. 10月, 1985 (28. 10. 85) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第18行-第4頁右上欄 末行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, A, 60-245550 (株式会社 ブリヂストン) 5. 12月, 1985 (05. 12. 85) 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第5行-第3頁右上欄 末行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, A, 54-141101 (防衛庁技術研究本部長) 2. 11月, 1979 (02. 11. 79) 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第2行-第4頁右上欄 第2行 (ファミリーなし)	14-16
Y	JP, A, 59-191713 (日本電気株式会社) 30. 10月, 1984 (30. 10. 84) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第1行-第2頁右下欄 第14行 & NO. A. 8401097	14-16
Y	JP, A, 61-40150 (住友金属工業株式会社) 26. 2月, 1986 (26. 02. 86) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第11行-第4頁左下欄 第18行 (ファミリーなし)	14-16