

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-63122

(P2009-63122A)

(43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
F 1 6 F 15/02 (2006.01)	F 1 6 F 15/02 Q	3 J 0 4 8
B 3 2 B 7/02 (2006.01)	B 3 2 B 7/02 1 0 1	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/10 (2006.01)	B 3 2 B 25/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-233035 (P2007-233035)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成19年9月7日 (2007.9.7)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
		(72) 発明者	満岡 由明 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	藤井 隆裕 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
		F ターム (参考)	3J048 AC03 BD04 BD08 EA36 4F100 AA01A AB10B AB33B AG00A AG00B AK25A AR00B BA02 DE01A DG01B EJ192 JB14A JH02 JK07A

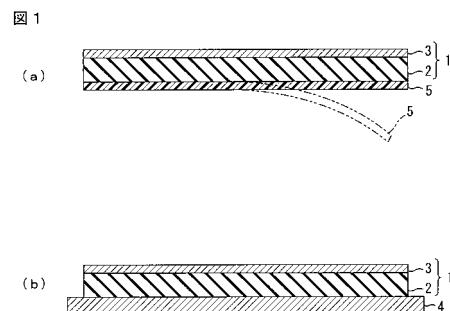
(54) 【発明の名称】 制振シート

(57) 【要約】

【課題】 制振性の向上と軽量化との両立を図ることができ、さらには、優れた接着性を有し、簡単な貼着を実現することのできる制振シートを提供すること。

【解決手段】 中空ガラスバルーンを含有し、さらに、気泡セルを含有する粘弾性層 2 に、ガラスクロスおよび/またはアルミ箔を含有する拘束層 3 を積層して制振シート 1 を作製する。この制振シート 1 は、制振性の向上と軽量化との両立が図られているので、重量の軽減が必要とされる自動車の鋼板 4 に貼着して、振動音や騒音の発生を有効に防止することができる。さらに、制振シート 1 は、優れた接着性を有するので、確実に鋼板 4 に貼着して、長期間にわたって上記した効果を維持することができる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中空無機微粒子を含有する粘弾性層と、
前記粘弾性層に積層される拘束層とを備えることを特徴とする、制振シート。

【請求項 2】

前記中空無機微粒子が中空ガラスバルーンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の制振シート。

【請求項 3】

前記中空無機微粒子の含有割合が、前記粘弾性層において、5 ~ 50 体積%であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の制振シート。

10

【請求項 4】

前記粘弾性層が、さらに、気泡セルを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の制振シート。

【請求項 5】

前記気泡セルの含有割合が、5 ~ 50 体積%であることを特徴とする、請求項 4 に記載の制振シート。

【請求項 6】

前記粘弾性層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分として含むモノマー成分の重合により得られるベースポリマーを含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の制振シート。

20

【請求項 7】

前記粘弾性層が、紫外線硬化により得られていることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の制振シート。

【請求項 8】

前記拘束層が、ガラスクロスおよび/またはアルミ箔を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の制振シート。

【請求項 9】

下記保持力の試験において、80 で、2 時間放置させたときに、制振シートがステンレス板に保持されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の制振シート。

30

制振シートの保持力の試験：制振シートを 100 mm x 25 mm に加工してサンプルを得て、サンプルの上端部 25 mm x 25 mm の部分を、ステンレス板の下端部に載置して、23 で、5 kg のローラーを 1 往復させて、これらを圧着した。その後、180 で、30 分間加熱した後、ステンレス板の上端部を固定して、サンプルの下端部に 1 kg のおもりを 80 の条件で垂下した。そして、80 で、2 時間放置させたときの、サンプルの脱落の有無を調べた。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、制振シート、詳しくは、各種産業の被着体に貼着して用いられる制振シートに関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来より、自動車産業において、自動車の走行時に振動音が生じたり、ドアの開閉時に騒音を生じることから、これら振動音や騒音の発生を防止すべく、自動車鋼板に制振シートを貼着することが知られている。

このような制振シートとして、ゴム系制振層を備える制振シートが知られている。また、振動の緩和を図るべく、ゴム系制振層に無機粉体を含有させる制振シートも知られている。

【0003】

50

さらに、制振シートとして、アルミニウムシートやポリエステルシートに、発泡粘着剤層を積層した制振材が提案されている（例えば、特許文献1および2参照。）。

【特許文献1】特開2007-21813号公報

【特許文献2】特開2007-16170号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、ゴム系制振層に無機粉体を含有させると、制振シートの重量が増大したり、制振シートが貼着される被着体の軽量化を図れないという不具合がある。

また、特許文献1および2で提案される制振材では、軽量化を図れるものの、被着体に対する接着性が不十分である。

さらに、従来のゴム系制振層では、ゴム系制振層のはみ出しによる、貼着部分以外への汚染や、貼着する作業者の手への付着による汚染（2次汚染）があり、制振シートの取扱いにおいて相当の注意が必要とされる。

【0005】

本発明の目的は、制振性の向上と軽量化との両立を図ることができ、さらには、優れた接着性を有し、簡単な貼着を実現することのできる制振シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明の制振シートは、中空無機微粒子を含有する粘弾性層と、前記粘弾性層に積層される拘束層とを備えることを特徴としている。

また、本発明の制振シートでは、前記中空無機微粒子が中空ガラスバルーンであることが好適である。

また、本発明の制振シートでは、前記中空無機微粒子の含有割合が、前記粘弾性層において、5～50体積%であることが好適である。

【0007】

また、本発明の制振シートでは、前記粘弾性層が、さらに、気泡セルを含有することが好適である。

また、本発明の制振シートでは、前記気泡セルの含有割合が、5～50体積%であることが好適である。

また、本発明の制振シートでは、前記粘弾性層は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分として含むモノマー成分の重合により得られるベースポリマーを含有していることが好適である。

【0008】

また、本発明の制振シートでは、前記粘弾性層が、紫外線硬化により得られていることが好適である。

また、本発明の制振シートでは、前記拘束層が、ガラスクロスおよび/またはアルミ箔を含有することが好適である。

また、本発明の制振シートでは、下記保持力の試験において、80 で、2時間放置させたときに、制振シートがステンレス板に保持されていることが好適である。

【0009】

制振シートの保持力の試験：制振シートを100mm×25mmに加工してサンプルを得て、サンプルの上端部25mm×25mmの部分を、ステンレス板の下端部に載置して、23 で、5kgのローラーを1往復させて、これらを圧着した。その後、180 で、30分間加熱した後、ステンレス板の上端部を固定して、サンプルの下端部に1kgのおもりを80 の条件で垂下した。そして、80 で、2時間放置させたときの、サンプルの脱落の有無を調べた。

【発明の効果】

【0010】

本発明の制振シートは、制振性の向上と軽量化との両立が図られているので、重量の軽

10

20

30

40

50

減が必要とされる被着体、より具体的には、自動車などの車体の鋼板に貼着して、振動音や騒音の発生を有効に防止することができる。

また、本発明の制振シートは、優れた接着性を有するので、確実に被着体に貼着して、長期間にわたって上記した効果を維持することができる。

【0011】

さらに、本発明の制振シートは、粘弾性層が中空無機微粒子を含有するので、制振シートの簡単な取扱いを実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の制振シートは、粘弾性層と、粘弾性層に積層される拘束層とを備えている。

粘弾性層は、中空無機微粒子が分散されているベースポリマーから形成されている。

中空無機微粒子は、内部形状が中空であれば、外形形状は特に限定されない。中空無機微粒子の外形形状としては、例えば、球状、多面体（例えば、正四面体、正六面体（立方体）、正八面体、正十二面体など）状が挙げられる。中空無機微粒子の形状として、好ましくは、中空の球状、つまり、中空のバルーンが挙げられる。

【0013】

中空無機微粒子の無機材料としては、例えば、ガラス、シラス、シリカ、アルミナ、セラミックなどが挙げられる。好ましくは、ガラスが挙げられる。

より具体的には、中空無機微粒子としては、好ましくは、中空ガラスバルーンが挙げられる。

中空無機微粒子としては、一般に市販されているものを用いることができ、例えば、セルスターシリーズ（CEL-STARシリーズ、中空ガラスバルーン、東海工業社製）が挙げられる。

【0014】

このような中空無機微粒子の平均最大長さ（球状である場合には、平均粒子径）は、例えば、1～500 μm 、好ましくは、5～200 μm 、さらに好ましくは、10～100 μm である。

また、中空無機微粒子の密度（真密度）は、例えば、0.1～0.8 g/cm^3 、好ましくは、0.12～0.5 g/cm^3 である。中空無機微粒子の密度が上記範囲に満たないと、中空無機微粒子の配合において、中空無機微粒子の浮き上がりが大きくなり、中空無機微粒子を均一に分散させることが困難となる場合がある。一方、中空無機微粒子の密度が上記範囲を超えると、製造コストが増大する場合がある。

【0015】

これら中空無機微粒子は、単独使用または2種以上併用することができる。

中空無機微粒子の含有割合は、粘弾性層の体積に対して、例えば、5～50体積%、好ましくは、10～50体積%、さらに好ましくは、15～40体積%である。

中空無機微粒子の配合割合が上記範囲に満たないと、中空無機微粒子を添加した効果が低下する場合がある。一方、中空無機微粒子の配合割合が上記範囲を超えると、粘弾性層による接着力が低下する場合がある。

【0016】

このような中空無機微粒子を粘弾性層に含有させるので、制振性の向上を図ることができ、かつ、軽量化を図ることができる。

ベースポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分として含むモノマー成分の重合により得られている。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ

10

20

30

40

50

) アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシルなどの、アルキル部分が直鎖アルキルまたは分岐アルキルである、(メタ)アクリル酸アルキル(アルキル部分が炭素数1~20)エステルが挙げられる。

【0017】

また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニルなどのアルキル部分が脂環式アルキルである(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

10

これら(メタ)アクリル酸エステルは、単独使用または2種以上併用することができる。

【0018】

これら(メタ)アクリル酸エステルのうち、好ましくは、アルキル部分が炭素数2~14の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、さらに好ましくは、アルキル部分が炭素数2~10(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

また、モノマー成分には、上記した(メタ)アクリル酸アルキルエステルを必須成分として、極性基含有ビニルモノマーや多官能性ビニルモノマーなどを任意成分として含めることができる。

20

【0019】

極性基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有ビニルモノマーまたはその無水物(無水マレイン酸など)、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどの水酸基含有ビニルモノマー、例えば、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有ビニルモノマー、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチルアミノエチルなどのアミノ基含有ビニルモノマー、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有ビニルモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニルモノマー、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンの他、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾールなどの複素環含有ビニルモノマーなどが挙げられる。

30

【0020】

極性基含有ビニルモノマーとして、好ましくは、カルボキシル基含有ビニルモノマーまたはその無水物が挙げられる。これら極性基含有ビニルモノマーは、単独使用または2種以上併用することができる。

40

多官能性ビニルモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(モノまたはポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレートや、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(モノまたはポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(モノまたはポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレートその他、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート

50

、 1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどの多価アルコールの (メタ) アクリル酸エステルモノマー、例えば、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。また、多官能性モノマーとして、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなども挙げられる。

【 0 0 2 1 】

多官能性ビニルモノマーとして、好ましくは、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレートが挙げられる。これら多官能性ビニルモノマーは、単独使用または2種以上併用することができる。

モノマー成分の配合割合は、例えば、モノマー成分において、極性基含有ビニルモノマーが、例えば、30重量%以下、好ましくは、3 ~ 20重量%であり、多官能性ビニルモノマーが、例えば、2重量%以下、好ましくは、0.02 ~ 1重量%であり、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが、これらの残部である。

【 0 0 2 2 】

極性基含有ビニルモノマーまたは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記した範囲を超えると、粘弾性層の凝集力が過度に増大し、接着性が低下する場合がある。一方、極性基含有ビニルモノマーまたは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記した範囲に満たないと、粘弾性層の凝集力が過度に低下し、高い剪断力を得られない場合がある。

また、モノマー成分には、任意成分として、さらに、界面活性剤を含有させることもできる。

【 0 0 2 3 】

界面活性剤としては、好ましくは、フッ素系界面活性剤が挙げられ、そのようなフッ素系界面活性剤は、例えば、分子中にオキシC2 - 3アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有している。

オキシC2 - 3アルキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基などが挙げられる。フッ素化炭化水素基としては、例えば、パーフルオロ基などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

そのようなフッ素系界面活性剤は、例えば、オキシC2 - 3アルキレン基を有するモノマーとフッ素化炭化水素基を有するモノマーとの共重合により、共重合体として得ることができる。共重合体としては、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体が挙げられ、共重合体としては、好ましくは、側鎖にオキシC2 - 3アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有する共重合体が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

オキシC2 - 3アルキレン基を有するモノマーとしては、例えば、ポリオキシエチレン (メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン (メタ) アクリレートなどのポリオキシアルキレン (メタ) アクリレートなどが挙げられる。フッ素化炭化水素基を有するモノマーとしては、例えば、パーフルオロブチル (メタ) アクリレート、パーフルオロイソブチル (メタ) アクリレート、パーフルオロペンチル (メタ) アクリレートなどのパーフルオロアルキル (メタ) アクリレートなど、フッ素化炭化水素を含有する (メタ) アクリル酸エステルが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

また、フッ素系界面活性剤の重量平均分子量は、例えば、500以上、20000未満である。

フッ素系界面活性剤としては、一般に市販されているものを用いることができ、例えば、サーフロンシリーズ (例えば、サーフロンS - 381、サーフロンS - 393、サーフロンKH - 20、サーフロンKH - 40。以上、セイミケミカル社製) などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

40

50

界面活性剤の配合割合は、モノマー成分100重量部に対して、例えば、0.01~5重量部、好ましくは、0.02~3重量部、さらに好ましくは0.03重量部~1重量部である。

このような界面活性剤をモノマー成分に含有させれば、気泡を安定化することができる。

【0028】

そして、粘弾性層を形成するには、まず、上記したモノマー成分と、中空無機微粒子とを配合する。次いで、中空無機微粒子を含むモノマー成分（以下、粘弾性層前駆体という場合がある。）を重合させることにより、中空無機微粒子が分散されたベースポリマーを得る。

粘弾性層前駆体の重合方法としては、例えば、光重合、熱重合などが挙げられ、好ましくは、重合時間を短くすることができる利点などから、光重合が挙げられる。

【0029】

また、粘弾性層前駆体の重合では、モノマー成分を一度に重合（一括重合）する。また、後述するように、まず、1段目として、モノマー成分の一部を重合（部分重合）して、次いで、2段目として、残部を重合（2段重合）することができる。さらに、モノマー成分を3段以上の多段で重合することもできる。

モノマー成分の重合では、重合開始剤が用いられ、光重合の場合には、光重合開始剤が用いられる。

【0030】

このような光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤などが挙げられる。

【0031】

具体的には、ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-(*t*-ブチル)ジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。 α -ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。芳香族スルホニルクロライド系光重合開始剤としては、例えば、2-ナフタレンスルホニルクロライドなどが挙げられる。光活性オキシム系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。

【0032】

また、ベンゾイン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインなどが挙げられ、ベンジル系光重合開始剤としては、例えば、ベンジルなどが挙げられ、ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが挙げられ、チオキサントン系光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどが挙げられる。

【0033】

これら重合開始剤は、単独使用または2種以上併用することができる。

10

20

30

40

50

重合開始剤の配合割合は、モノマー成分100重量部に対して、例えば、0.01~5重量部、好ましくは、0.05~3重量部である。

また、光重合において、照射光としては、例えば、可視光、紫外線、電子線（例えば、X線、線、線、線など）などが挙げられる。好ましくは、紫外線が挙げられる。

【0034】

そして、上記した重合開始剤による重合（好ましくは、光重合開始剤による紫外線重合）により、モノマー成分が重合されて硬化（好ましくは、紫外線硬化）され、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするベースポリマー中に中空無機微粒子が分散する粘弾性層を得ることができる。

また、粘着剤層の形成では、モノマー成分を、例えば、片面が剥離処理された基材（例えば、ポリエチレンテレフタレート基材など）の上に塗布して、その基材の上において重合（紫外線硬化）する。また、モノマー成分を、拘束層の上に塗布し、その拘束層の上で重合（紫外線硬化）して、粘弾性層を拘束層の上に直接形成することもできる。

【0035】

また、粘弾性層には、好ましくは、気泡セルを含有させる。

粘弾性層に気泡セルを含有させるには、例えば、粘弾性層前駆体に気泡を混合して、その後、その粘弾性層前駆体を重合および硬化させる。

気泡を形成させるための気体（気泡形成ガス）としては、例えば、窒素などの不活性気体、空気などが挙げられる。

【0036】

粘弾性層前駆体に気泡を混合するには、例えば、中央部に貫通孔が形成された円盤と、その円盤の上に配置され、細かい歯が多数形成されたステータと、円盤の上にステータと対向配置され、ステータと同様の細かい歯が形成されたロータとを備えた装置が用いられる。そして、この装置において、ステータ上の歯とロータ上の歯との間に粘弾性前駆体を導入し、ロータを高速回転させながら、気泡形成ガスを、貫通孔を通して粘弾性前駆体中に導入させる。これにより、気泡が細かく均一に分散された粘弾性層前駆体を得ることができる。

【0037】

なお、気泡の合一を抑制または防止するためには、好ましくは、気泡の混合から粘弾性層の形成までの工程を一連の工程として連続的に実施する。すなわち、気泡を混合させた後直ちに、粘弾性層を形成する。

また、粘弾性層前駆体中に混合された気泡を安定的に存在させるために、好ましくは、気泡は粘弾性層前駆体中に最後の成分として配合する。さらに好ましくは、気泡を混合する前のモノマー成分が混合された混合物（以下、モノマー混合物という場合がある。）の粘度を高くする。モノマー混合物の粘度は、例えば、粘度計としてBH粘度計を用いて、ロータ：No.5ロータ、回転数： 10 s^{-1} 、測定温度：30 の条件で測定することができる。モノマー混合物の粘度は、例えば、5~50 Pa·s、好ましくは、10~40 Pa·sである。モノマー混合物の粘度が、上記範囲に満たないと、混合した気泡がすぐに合一したり、モノマー混合物から抜けてしまう場合がある。一方、モノマー混合物の粘度が上記範囲を超えると、モノマー混合物に気泡を均一に分散させることが困難となる。

【0038】

モノマー混合物の粘度を調整するには、例えば、モノマー混合物（例えば、（メタ）アクリル酸エステルや極性基含有ビニルモノマーなど）を部分的に重合させたり、例えば、アクリルゴムなどの増粘成分を配合する。好ましくは、モノマー成分を部分的に重合させる。

モノマー成分を部分的に重合させるには、具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび極性基含有ビニルモノマーと、重合開始剤とを混合してモノマー混合物を調製し、このモノマー混合物を部分的に重合させて、モノマー混合物の一部のみが重合したシロップを調製する。その後、シロップに、多官能性ビニルモノマーと中空無機微粒子と界面活性剤とを配合して、上記した粘度を有する粘弾性層前駆体を調製する。その後、粘

10

20

30

40

50

弾性層前駆体における未重合のモノマー成分を重合させて、粘弾性層前駆体を硬化させる。なお、シロップの調製に際しては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの配合とともに、中空微小球状体や添加剤を配合することもできる。

【0039】

これにより、粘弾性層前駆体において均一に分散された気泡が、ベースポリマーにおいてセルを画成する。これにより、ベースポリマーにおいて、均一に分散された気泡セルが形成される。

粘弾性層に気泡セルを含有させれば、制振性の向上と軽量化とをより一層図ることができる。

【0040】

このようにして得られる粘弾性層における気泡セルの含有割合は、例えば、5～50体積%、好ましくは、8～30体積%、さらに好ましくは、10～20体積%である。気泡セルの含有割合が上記範囲を超えると、制振性が低下する場合がある。一方、気泡セルの含有割合が上記範囲に満たないと、重量低減効果が得られにくい場合がある。

また、粘弾性層の厚さは、例えば、0.3～3.0mmである。

【0041】

拘束層は、被着体(つまり、制振対象である振動体)に貼着でき、かつ、粘弾性層と密着できるものであれば特に限定されない。この拘束層は、シート状をなし、軽量および薄膜で、粘弾性層と密着一体化できる材料から形成されている。そのような材料として、例えば、ガラスクロス、金属箔などが挙げられる。

ガラスクロスは、ガラス繊維を布にしたものであって、公知のガラスクロスが挙げられる。また、ガラスクロスには、樹脂被覆ガラスクロスが含まれる。

【0042】

金属箔としては、例えば、アルミニウム箔(アルミ箔)やスチール箔などの公知の金属箔が挙げられる。

拘束層の材料として、好ましくは、樹脂被覆ガラスクロス、アルミ箔が挙げられる。

樹脂被覆ガラスクロスは、公知のガラスクロスに、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂などの合成樹脂が被覆処理されているものである。合成樹脂としては、好ましくは、熱硬化性樹脂、さらに好ましくは、エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。なお、エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の他に、硬化剤(例えば、ジシアンジアミド)、アクリル酸系重合体(例えば、ポリアクリル酸エステル)および硬化促進剤(例えば、イミダゾール化合物)などを含むこともできる。

【0043】

樹脂被覆ガラスクロスを得るには、例えば、ガラスクロスに、例えば、上記したエポキシ樹脂が水に分散された水分散液(含浸液)を含浸し、次いで、これを乾燥する。なお、含浸後に、例えば、マングルなどを用いて、余剰量の水分散液を絞液することができる。

樹脂被覆ガラスクロスにおいて、乾燥後のエポキシ樹脂のガラスクロスに対する含浸量は、ガラスクロス100重量部に対して、例えば、2～15重量部である。

【0044】

また、拘束層の厚さは、例えば、0.05～2mm、好ましくは、0.1～1.9mmである。なお、拘束層がアルミ箔から形成される場合には、その厚さは、例えば、0.005～1.0mmである。アルミ箔の厚さが上記範囲内であれば、粘弾性層と確実に密着でき、任意の形状に加工できる。

そして、本発明の制振シートは、必要により、粘弾性層の表面(拘束層が貼着されている裏面に対して反対側の表面)に、実際に使用するまでの間、剥離紙を貼着しておくことができる。

【0045】

このようにして形成される制振シートの厚さ(粘弾性層と拘束層との厚さの合計)は、例えば、0.305～4.0mmである。

10

20

30

40

50

制振シートの重さ(坪量)は、例えば、 2 kg/m^2 未満であり、好ましくは、 1.8 kg/m^2 未満であり、通常、 0.1 kg/m^2 以上である。制振シートの坪量が上記範囲を超えると、軽量化を図ることが困難となる場合がある。

【0046】

また、後の実施例において説明する制振シートの損失係数は、制振性(後述する損失係数)測定時時の温度が0、20、40および60のいずれにおいても、例えば、0.05以上である。

また、この制振シートは、好ましくは、下記保持力の試験において、80で、2時間放置されたときに、ステンレス板に保持されている。

【0047】

制振シートの保持力の試験：制振シートを $100\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ に加工してサンプルを得て、サンプルの上端部 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ の部分を、ステンレス板の下端部に載置して、23で、5kgのローラーを1往復させて、これらを圧着した。その後、180で、30分間加熱した後、ステンレス板の上端部を固定して、サンプルの下端部に1kgのおもりを80の条件で垂下した。そして、80で、2時間放置させたときの、サンプルの脱落の有無を調べた。

【0048】

そして、このようにして得られた本発明の制振シートは、例えば、各種産業に用いられる。具体的には、自動車の鋼板に貼着して、その鋼板を制振するために用いられる。

図1は、本発明の一実施形態としての制振シートを、鋼板に配置して、これを制振するための説明図であって、(a)は、制振シートを用意して、剥離紙を剥がす工程、(b)は、制振シートを鋼板に配置する工程を示す。

【0049】

制振シート1は、図1(a)に示すように、拘束層3に粘弾性層2が積層され、その粘弾性層2の表面に必要により剥離紙5が貼着されている。そして、使用時には、仮想線で示すように、粘弾性層2の表面から剥離紙5を剥がして、図1(b)に示すように、その粘弾性層2の表面を、鋼板4(焼き付け塗装前の鋼板4)に貼着する。なお、必要により、その後、鋼板4の焼き付け塗装時の熱を利用して、制振シート1を所定温度(例えば、 $160 \sim 210$)で加熱して、粘弾性層2の重合度を高めることもできる。

【0050】

そして、本発明の制振シートは、制振性の向上と軽量化との両立が図られているので、重量の軽減が必要とされる、自動車などの車体の鋼板に貼着して、振動音や騒音の発生を有効に防止することができる。

また、本発明の制振シートは、優れた接着性を有するので、確実に鋼板に貼着して、長期間にわたって上記した効果を維持することができる。

【0051】

さらに、本発明の制振シートは、粘弾性層が中空無機微粒子を含有するので、制振シートの簡単な取扱い、具体的には、粘弾性層と拘束層との貼り合わせにおいて、粘弾性層のはみ出しの防止などを実現することができる。

【実施例】

【0052】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。

実施例1

(粘弾性層の形成)

アクリル酸2-エチルヘキシル90重量部およびアクリル酸10重量部が混合されたモノマー成分に、イルガキュア-651(商品名、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、チバ・スペシャリティー・ケミカル社製)0.05重量部およびイルガキュア-184(商品名、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、チバ・スペシャリティー・ケミカル社製)0.05重量部を配合して、モノマー混合物を調製

10

20

30

40

50

した。その後、モノマー混合物の粘度（BH粘度計、No. 5ロータ、 10 s^{-1} 、測定温度 30°C ）が約 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ になるまで、モノマー混合物に照度約 5 mW の紫外線（波長 $300\sim 400\text{ nm}$ ）を照射して、モノマー混合物の一部が重合したシロップを調製した。

【0053】

次いで、このシロップに、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.1重量部を添加し、続いて、中空ガラスバルーン（商品名「セルスターZ-27」、東海工業社製）をシロップ（1,6-ヘキサジオールジアクリレートを含まない）に対して30体積%の割合で添加した。さらに、フッ素系界面活性剤（商品名「サーフロンS-393」、セイミケミカル社製；側鎖にポリオキシエチレン基およびフッ素化炭化水素基を有するアクリル系共重合体、重量平均分子量 $M_w = 8300$ ）1重量部を添加して、粘弾性層前駆体を調製した。なお、粘弾性層前駆体における中空ガラスバルーンは、粘弾性層前駆体に対して約23体積%であった。

10

【0054】

その後、調製した粘弾性層前駆体に、上記した装置を用いて窒素を導入して、窒素の気泡を均一に混合して分散させることにより、気泡セルが分散された粘弾性層前駆体を得た。なお、気泡の混合では、気泡セルの含有割合が、15体積%となるように、調整した。

次いで、上記した粘弾性層前駆体をチューブ（内径 19 mm 、長さ約 1.5 m ）によりウェットラミロールコーターに導入しながら、間隔を隔てて対向配置されている2枚のポリエチレンテレフタレート基材（対向面が剥離処理されている）の間に、乾燥および硬化後の厚さが 0.8 mm の層状となるように充填した。つまり、層状の粘弾性層前駆体を2枚のポリエチレンテレフタレート基材で挟み込んだ。

20

【0055】

次いで、照度約 5 mW の紫外線（波長 $300\sim 400\text{ nm}$ ）を粘弾性層前駆体の両面から3分間照射し、粘弾性層前駆体を硬化させることにより、粘弾性層を形成した。この粘弾性層では、気泡セルの含有割合は、23体積%であった。

（拘束層の形成）

フィラメント径 $9\text{ }\mu\text{m}$ 、束数400本の番手67.5texのガラス繊維束を、経糸密度44本/ 25 mm 、緯糸密度32本/ 25 mm で平織りに製織し、その後、加熱脱油し、サイズ剤を除去し、IPC規格7628タイプのガラスクロスを作製した。このガラスクロスは、質量が $210\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚さが $200\text{ }\mu\text{m}$ 、通気度が $3\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ であった。

30

【0056】

また、水40重量部に、N-エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（SILQUEST A1120、ユニオンカーバイド社製）0.7重量部を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の水分散液（エポルジョンHC130、固形分45重量%、日本エヌエスシー社製）40重量部、アクリル酸エステル共重合体樹脂水性エマルジョン（ドゾールKA10、固形分27重量%、日本エヌエスシー社製）1.5重量部、ジシアンジアミド2重量部および2-メチルイミダゾール0.2重量部を温水10重量部に溶解した硬化剤液、さらに、アンモニア水（30重量%水溶液）0.36重量部を添加し、さらに、水を加えて全量を100重量部に調製して、エポキシ樹脂組成物の水分散液からなる含浸液を調製した。

40

【0057】

次いで、ガラスクロスに含浸液を含浸させ、マングルで絞液し、 150°C に加熱した乾燥機を通過させることにより、ガラスクロス100重量部に対してエポキシ樹脂組成物が4重量部の割合で含浸された樹脂被覆ガラスクロスを得た。

なお、樹脂被覆ガラスクロスからなる拘束層の厚みは 0.19 mm であり、通気度（JIS R3420 7.14準拠）が $0.01\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ であった。

【0058】

また、拘束層を、 10 mm 幅 $\times 100\text{ mm}$ 長さに裁断し、これを万能試験機によって、

50

50 mmチャック間で5 mm / 分の速度において、引張強度を測定することにより、ヤング率を算出した。ヤング率は、14.5 GPaであった。

(制振シートの作製)

粘弾性層に、樹脂被覆ガラスクロスを貼り合わせロール(ラミネーター)で貼り合わせ、次いで、粘弾性層における拘束層が張り合わされた反対側の表面に、剥離紙を貼着することにより、制振シートを作製した(図1(a)参照)。

【0059】

実施例2

粘弾性層の厚さを0.8 mmから1.2 mmに変更した以外は、実施例1と同様に粘弾性層を形成して、制振シートを作製した。

10

実施例3

粘弾性層の厚さを0.8 mmから2.0 mmに変更し、粘弾性層における気泡セルの含有割合が15体積%から8体積%となるように、調整した以外は、実施例1と同様に粘弾性層を形成して、制振シートを作製した。

【0060】

実施例4

拘束層として、厚さ0.12 mmのアルミ箔(JIS H4160 A-3003 H-0規格品)を用いた以外は、実施例1と同様に処理して、制振シートを作製した。

実施例5

拘束層として、厚さ0.12 mmのアルミ箔(JIS H4160 A-3003 H-0規格品)を用いた以外は、実施例2と同様に処理して、制振シートを作製した。

20

【0061】

実施例6

拘束層として、厚さ0.12 mmのアルミ箔(JIS H4160 A-3003 H-0規格品)を用いた以外は、実施例3と同様に処理して、制振シートを作製した。

比較例1

拘束層を設けなかった以外は、実施例1と同様に処理して、制振シートを作製した。

【0062】

比較例2

拘束層を設けなかった以外は、実施例2と同様に処理して、制振シートを作製した。

30

比較例3

拘束層を設けなかった以外は、実施例3と同様に処理して、制振シートを作製した。

比較例4

粘弾性層として、両面粘着テープ(No. 5971、厚さ0.125 mm、アクリル系粘着剤、中空無機微粒子を含まず。日東電工社製)を用い、拘束層を設けなかった以外は、実施例1と同様に処理して、制振シートを作製した。

【0063】

比較例5

粘弾性層として、両面粘着テープ(No. 5971、厚さ0.125 mm、アクリル系粘着剤、中空無機微粒子を含まず。日東電工社製)を用いた以外は、実施例1と同様に処理して、制振シートを作製した。

40

比較例6

ゴム系粘弾性層と、ゴム系粘弾性層に積層されたアルミ箔とを備える市販の制振材(レジェトレックス D300N、総厚1.5 mm、日東電工社製)を制振シートとして供した。

【0064】

比較例7

ゴム系粘弾性層と、ゴム系粘弾性層に積層された樹脂被覆ガラスクロスとを備える市販の制振材(レジェトレックス D350、総厚2.2 mm、日東電工社製)を制振シートとして供した。

50

(評価)

1) 損失係数

図2が参照されるように、実施例1～6および比較例1～5で得られた制振シート1を、250×30mmの大きさに切り出し、剥離紙5(図1(a)参照)を剥がした。次いで、これを、添え板7の上に配置された、220×10×0.8mmの大きさの鋼板(油面冷間圧延鋼板)4の油面に、鋼板4の長手方向一端部20mmが露出するように載置した。次いで、制振シート1を、温度0、20、40および60でそれぞれ加熱して、粘弾性層2を鋼板4に融着させた後、図2の太線で示すように、制振シート1を、制振シート1と鋼板4とが平面視において同一寸法(露出部分を除く)となるように切断することにより、サンプル6を作製した。

10

【0065】

次いで、このサンプル6の鋼板4の露出部分を固定して、損失係数測定装置(商品名、MS18143、B&K社製)にて測定した。そして、図3が参照されるように、得られる共振曲線から2次共振周波数 f_0 を算出し、さらに、 f_0 から得られた半値幅(f_1 、 f_2)を算出することにより、下記式(1)により損失係数(システム損失係数)dをそれぞれ算出した。

【0066】

$$\text{損失係数 } d = (f_2 - f_1) / f_0 \quad \dots \dots (1)$$

その結果を、図4のグラフに示す。

なお、図3にて示す共振曲線は、2次共振周波数 f_0 および半値幅(f_1 、 f_2)を算出するための一般的な説明図を示し、実施例1～6および比較例1～5のいずれかの共振曲線を示すものではない。

20

2) 保持力

図5が参照されるように、実施例1～6および比較例1～7にて作製した制振シート1を100mm×25mmの大きさに切り出して、剥離紙5を剥がし、サンプル6を作製した。その後、サンプル6の上端部25mm×25mmの部分を、ステンレス板8の下端部に載置して、23で、5kgのローラーを1往復させて、サンプル6とステンレス板8の下端部とを圧着した。

【0067】

その後、180で、30分間加熱した後、ステンレス板8の上端部を固定して、サンプル6の下端部に1kgのおもりを、80の条件で垂下した。そして、80で、2時間放置させたときの、サンプル6の脱落の有無を調べた。

30

その結果を表1に示す。

【0068】

【表 1】

表1

	制振シート			保持力
	拘束層	厚み (mm)	坪量 (kg/m ²)	ステンレス板の 脱落の有無
実施例 1	ガラスクロス※1	1	0.732	なし
実施例 2	ガラスクロス※1	1.4	1.01	なし
実施例 3	ガラスクロス※1	2.2	1.771	なし
実施例 4	アルミ箔	0.9	0.808	なし
実施例 5	アルミ箔	1.3	1.085	なし
実施例 6	アルミ箔	2.1	1.846	なし
比較例 1	—	0.8	0.51	なし
比較例 2	—	1.2	0.788	なし
比較例 3	—	2	1.55	なし
比較例 4	—	0.125	0.125	あり
比較例 5	ガラスクロス※1	0.3	0.347	あり
比較例 6	アルミ箔	1.5	2.1	あり
比較例 7	ガラスクロス※1	2.2	2.9	あり

※1：樹脂被覆ガラスクロス

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】本発明の一実施形態としての制振シートを、鋼板に配置して、これを制振するための説明図であって、(a)は、制振シートを用意して、剥離紙を剥がす工程、(b)は、制振シートを鋼板に配置する工程を示す。

【図 2】損失係数の評価における制振シートと鋼板との配置を説明するための図である。

【図 3】損失係数の評価において、2次共振周波数 f_0 および半値幅 (f_1 、 f_2) を算出するための一般的な説明図を示す。

【図 4】実施例 1～6 および比較例 1～5 の制振シートの損失係数の評価結果のグラフを示す。

【図 5】保持力の試験における制振シートとステンレス板との貼着状態を説明するための断面図を示す。

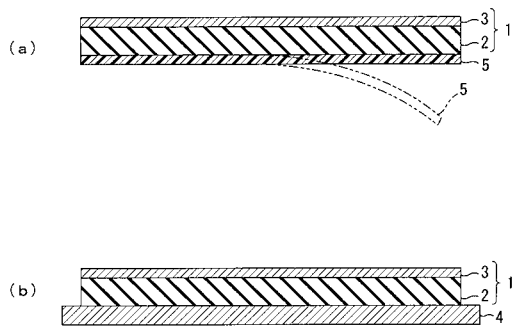
【符号の説明】

【0070】

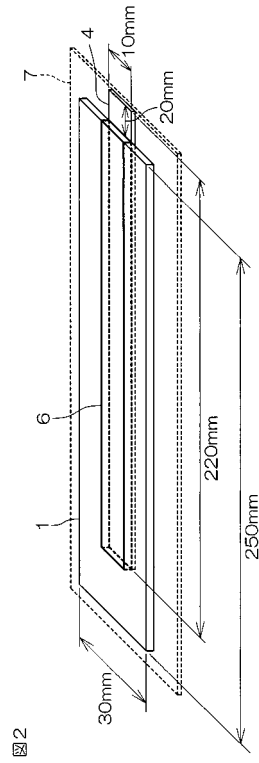
- 1 制振シート
- 2 粘弾性層
- 3 拘束層
- 6 サンプル
- 8 ステンレス板

【 図 1 】

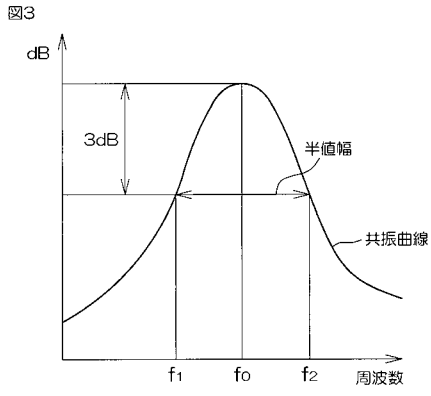
図 1



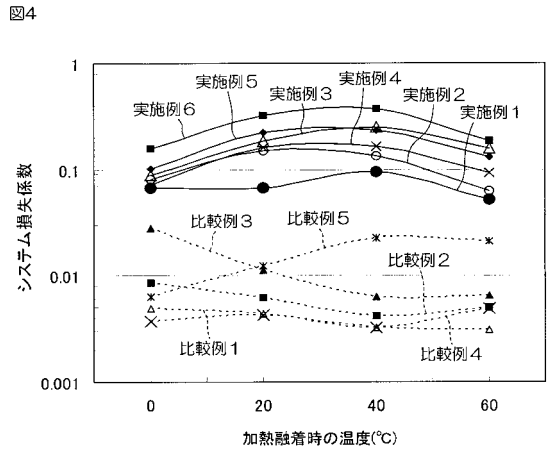
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

