



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115380069 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202180022082.8

(22) 申请日 2021.03.09

(30) 优先权数据

2020-046358 2020.03.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/009138 2021.03.09

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/187218 JA 2021.09.23

(71) 申请人 宝理塑料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 寺冈尚信

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

F16F 15/02 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

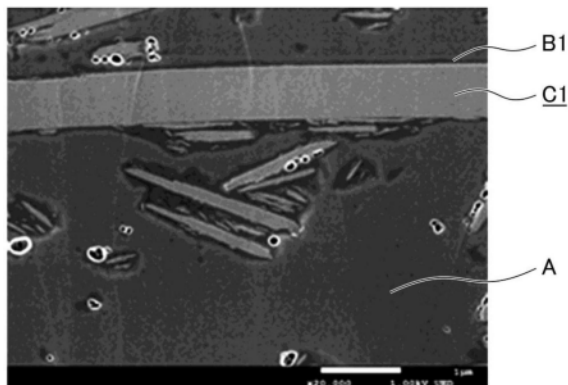
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

减振用成形品和减振用成形品用的树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供发挥出目前为止程度以上的减振效果的成形品。本发明的目的通过减振用成形品来实现,所述减振用成形品由至少包含热塑性树脂A、具有反应性官能团的烯烃系弹性体B和无机填料C的树脂组合物形成,该无机填料C被该烯烃系弹性体B覆盖。



1. 一种减振用成形品,其由至少包含热塑性树脂A、具有反应性官能团的烯烃系弹性体B和无机填料C的树脂组合物形成,该无机填料C被该烯烃系弹性体B覆盖。

2. 根据权利要求1所述的减振用成形品,其中,所述烯烃系弹性体B为含有环氧基的烯烃系共聚物,且至少具有源自 α -烯烃的结构单元和源自 α, β -不饱和酸缩水甘油酯的结构单元。

3. 根据权利要求1或2所述的减振用成形品,其中,所述无机填料C为云母或钛酸钾晶须。

4. 一种减振用成形品用的树脂组合物的制造方法,其中,将烯烃系弹性体B与无机填料C进行熔融混炼后,添加热塑性树脂A,并进行熔融混炼。

减振用成形品和减振用成形品用的树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在家电、汽车等中使用的具有减振性的成形品，涉及具有比现有材料更优异的减振性的成形品。

背景技术

[0002] 近年来，由交通工具的发达导致的噪音、振动或职场中的作业环境成为社会问题。对于家庭而言，出于舒适性的追求而广泛寻求噪音/振动等得以减少的家电制品等，对于汽车而言，为了改善车内环境而广泛寻求隔音、防振材料。

[0003] 为了减轻声音、振动，树脂制的减振材料是有效的，进行了将减振特性优异的原料等混炼至树脂等的操作。例如，文献1中示出：含有高分子材料和无机填料的树脂组合物的刚性和减振性优异，所述高分子材料由热塑性树脂成分和弹性体成分形成。

[0004] 另外，文献2中示出：在聚酯和聚烯烃中包含乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯共聚物的树脂是冲击性和反复弯曲性优异的减振材料。并且，文献3中提出了一种通过使用树脂组合物来加以改善的方法，所述树脂组合物至少含有乙烯基聚合物、聚酯树脂、橡胶状弹性体树脂和无机层状化合物这四种成分，所述乙烯基聚合物为 α -烯烃、 α, β -不饱和羧酸酯和 α, β -不饱和羧酸的缩水甘油酯的三元共聚物等。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2015-203062号公报

[0008] 专利文献2：日本特开2011-148960号公报

[0009] 专利文献3：日本特许第4460426号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 虽然观察到由上述减振材料带来的减振效果，但减振性的要求近年来正在提高，寻求进一步的改善。

[0012] 本发明的目的在于，提供发挥出目前为止程度以上的减振效果的成形品。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明的目的通过下述方案来达成。

[0015] 1. 一种减振用成形品，其由至少包含热塑性树脂A、具有反应性官能团的烯烃系弹性体B和无机填料C的树脂组合物形成，该无机填料C被该烯烃系弹性体B覆盖。

[0016] 2. 根据前述1所述的减振用成形品，其中，前述烯烃系弹性体B为含有环氧基的烯烃系共聚物，至少具有源自 α -烯烃的结构单元和源自 α, β -不饱和酸缩水甘油酯的结构单元。

[0017] 3. 根据前述1或2所述的减振用成形品，其中，前述无机填料C为云母或钛酸钾晶须。

[0018] 4.一种减振用成形品用的树脂组合物的制造方法,其中,将烯烃系弹性体B与无机填料C进行熔融混炼后,添加热塑性树脂A,并进行熔融混炼。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,可提供减振性优异至目前为止程度以上的减振用成形品。

附图说明

[0021] 图1是本发明的实施例2的成形品截面的电子显微镜($\times 20000$ 倍)照片。

[0022] 图2是比较例2的成形品截面的电子显微镜($\times 20000$ 倍)照片。

具体实施方式

[0023] 本发明的减振用成形品的特征在于,其由至少包含热塑性树脂A、具有反应性官能团的烯烃系弹性体B和无机填料C的树脂组合物形成,该无机填料C被该烯烃系弹性体B覆盖。

[0024] <热塑性树脂A>

[0025] 作为本发明的热塑性树脂A,适合使用结晶性热塑性树脂、非晶性热塑性树脂。作为结晶性热塑性树脂,可列举出聚缩醛树脂(POM)、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(PET)、聚苯硫醚树脂(PPS)、聚酰胺树脂(PA)等。只要具有熔融成形加工性即可。

[0026] 作为非晶性热塑性树脂,适合使用聚碳酸酯树脂(PC)、丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、环状烯烃(共)聚合物(COP、COC)等,从耐热性方面出发,特别适合使用聚碳酸酯树脂、环状烯烃(共)聚合物。本发明的热塑性树脂A可利用惯用的方法来制造。

[0027] <具有反应性官能团的烯烃系弹性体B>

[0028] 本发明的具有反应性官能团的烯烃系弹性体B(以下也简称为烯烃系弹性体B)优选为含有环氧基的烯烃系共聚物,其特征在于,至少具有源自 α -烯烃的结构单元和源自 α , β -不饱和酸缩水甘油酯的结构单元。

[0029] 作为 α -烯烃,可以使用乙烯、丙烯等C₂~4的烯烃,优选为乙烯、丙烯。作为 α , β -不饱和酸缩水甘油酯,优选使用丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。另外,也可以共聚有C₁~12的(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等第三成分。

[0030] 烯烃和缩水甘油酯在共聚物中分别为30~90摩尔%。可以在70~10摩尔%的范围内进行调整,第三成分可以含有0~30摩尔%的范围。

[0031] 本发明中,特别优选为乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(以下也称为EGMA)。甲基丙烯酸缩水甘油酯相对于乙烯的比例没有特别限定,优选的是:将共聚物的改性部位换算成各单体质量,以相对于共聚物100质量份的比例计为1~30质量份、优选为3~20质量份、进一步优选为8~15质量份的范围。

[0032] <无机填料C>

[0033] 作为本发明的成形品中含有的无机填料C,可列举出例如玻璃纤维、玻璃片、玻璃珠、二氧化硅、滑石、云母、钛酸钾晶须、钛酸钙等,特别优选为云母、钛酸钾晶须。无机填料的纤维长度(通过熔融混炼等而制备成组合物之前的状态)优选为0.01~10mm,直径优选为5~20 μm 。

[0034] 本发明的无机填料的特征在于,其表面被烯烃系弹性体B覆盖。是否被覆盖可通过利用SEM来观察成形品的截面或利用以下的方法(以下也称为覆盖确认法)来获知。

[0035] 被烯烃系弹性体B覆盖的无机填料可利用对烯烃系弹性体B和无机填料C进行熔融混炼的覆盖处理工序来制造。将表面覆盖处理有该烯烃系弹性体B的无机填料熔融混炼至热塑性树脂A中。利用能够溶解热塑性树脂A和烯烃系弹性体B这两者的溶剂来去除不参与覆盖的热塑性树脂A和过量的烯烃系弹性体B。其后,利用FT-IR来测定经覆盖处理的无机填料。

[0036] 与未经覆盖处理的无机填料相比,观测到源自FT-IR的烯烃系弹性体B的吸收时,可知无机填料被烯烃系弹性体B覆盖(以下也称为覆盖确认法)。

[0037] 成形品用的树脂组合物可以在历经向无机填料的表面覆盖烯烃系弹性体B的制造工序之后,通过添加热塑性树脂A,进而进行熔融混炼来制造。能够得到被烯烃系弹性体B覆盖的无机填料分散在热塑性树脂A中这一状态的成形品。

[0038] 在所覆盖的烯烃系弹性体B的基础上,可以在与热塑性树脂A进行熔融混炼时添加烯烃系弹性体B。

[0039] 本发明中,无机填料C相对于热塑性树脂A100质量份优选包含20~200质量份,更优选包含30~160质量份。

[0040] <其它成分>

[0041] 本发明中,在不损害本发明效果的范围内,除了配混上述各成分之外,还可以配混通常向热塑性树脂和热固性树脂中添加的公知添加剂,即毛边抑制剂、脱模剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、染料、颜料等着色剂、结晶促进剂、结晶成核剂、各种抗氧化剂、热稳定剂、耐候性稳定剂、防腐剂等。

[0042] <成形品>

[0043] 本发明的成形品是将以上说明的成形品用的树脂组合物进行成形而成的。作为制作本发明的成形品的方法,没有特别限定,可以采用公知的方法。例如,可通过将上述那样的树脂组合物挤入至挤出机中,进行熔融混炼而制成粒料,将该粒料投入至装配有规定模具的注射成形机中,进行注射成形来制造。

[0044] 实施例

[0045] 以下,通过实施例,更详细地说明本发明,但本发明不限于它们。

[0046] <材料>

[0047] 使用以下的材料来制作评价用试样。用量示于表1和表2。

[0048] A1聚苯硫醚树脂(PPS):POLYPLASTICS公司制

[0049] A2聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(PBT):POLYPLASTICS公司制

[0050] B1乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物:住友化学公司制的BONDFAST L

[0051] B2聚(乙烯-辛烯):道化学日本公司制的Engage8440

[0052] C1云母:山口云母工业所制的MICALET 21PU

[0053] C2玻璃纤维:日东纺绩公司制的PF70E-001

[0054] C3钛酸钾:大塚化学公司制的TISMO N102

[0055] C4玻璃纤维:日本电气硝子公司制的ECS03T-747

[0056] C5玻璃纤维:日本电气硝子公司制的ECS03T-187

- [0057] 以 C_{1MB11} B1:C1=21:9进行共混后,进行熔融混炼而制成母料
- [0058] 以 C_{1MB12} B1:C1=12:18进行共混后,进行熔融混炼而制成母料
- [0059] 以 C_{1MB13} B1:C1=1:1进行共混后,进行熔融混炼而制成母料
- [0060] 以 C_{1MB2} B2:C1=21:9进行共混后,进行熔融混炼而制成母料
- [0061] 以 C_{2MB1} B1:C2=12:18进行共混后,进行熔融混炼而制成母料
- [0062] 以 C_{3MB1} B1:C3=21:9进行共混后,进行熔融混炼而制成母料
- [0063] D抗氧化剂: BASF JAPAN公司制的Irganox 1010
- [0064] E润滑剂: 三洋化成工业公司制的SUNWAX 161-P
- [0065] <树脂组合物的制造>
- [0066] 母料通过将B与C以表1和表2中记载的量且以190℃的料筒温度进行混炼后,进行造粒来制作。
- [0067] 实施例1~5和比较例1~9通过将热塑性树脂A1与经造粒得到的母料以320℃的料筒温度进行混炼后,进行注射成形,制作作为试验片(200mm×10mm×1.6mm)的成形品。
- [0068] 实施例6和比较例10通过将热塑性树脂A2与经造粒得到的母料以260℃的料筒温度进行混炼后,进行注射成形,制作作为试验片(200mm×10mm×1.6mm)的成形品。
- [0069] 利用上述覆盖确认法,确认无机填料C被烯烃系弹性体B覆盖。
- [0070] <评价>
- [0071] 损耗系数由基于中央施振法的机械阻抗的反共振点的半值宽度来求出。装置使用小野测器公司制的损耗系数测定装置。将结果示于表1和表2。需要说明的是,只要没有特别记载,则测定在23℃、50%RH的气氛下进行。
- [0072] <评价结果>
- [0073] [表1]

[0074]

材料	实施例					
	1	2	3	4	5	6
A ₁	100	100	100	100	100	
A ₂						100
C _{1MB11}	43.8					
C _{1MB12}		43.8			77.9	
C _{1MB13}						40.6
C _{2MB1}			43.8			
C _{3MB1}				43.8		
C ₄					77.9	
C ₅						61.0
D	0.7	0.7	0.7	0.7	1.3	0.6
E	1.5	1.5	1.5	1.5	2.6	1.0
母料的各成分的质量份						
B ₁ 换算量	30.7	17.5	17.5	30.7	31.2	20.3
C ₁ 换算量	13.1	26.3			46.8	20.3
C ₂ 换算量			26.3			
C ₃ 换算量				13.1		
损耗系数						
0.1-0.4KHz	0.013	0.018	0.009	0.015	0.014	0.012
0.6-1.4KHz	0.014	0.021	0.010	0.018	0.015	0.014
3.1-4.5KHz	0.024	0.031	0.013	0.021	0.022	0.018

[0075] [表2]

材料	比较例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A ₁	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
A ₂										100
B ₁	30.7	17.5	17.5	31.2	30.7	27.1				20.3
B ₂									30.7	
C ₁	13.1	26.3		46.8			22.4		13.1	20.3
C _{1MB2}								43.8		
C ₂			26.3							
C ₃					13.1					
C ₄				77.9						
C ₅										61.0
D	0.7	0.7	0.7	1.3	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6
E	1.5	1.5	1.5	2.6	1.5	1.3	1.2	1.5	1.5	1.0
母料的各成分的质量份										
B ₂ 换算量								30.7		
C ₁ 换算量								13.1		
损耗系数										
0.1-0.4KHz	0.009	0.007	0.006	0.010	0.012	0.006	0.003	0.009	0.009	0.007
0.6-1.4KHz	0.009	0.008	0.006	0.010	0.014	0.006	0.003	0.009	0.010	0.009
3.1-4.5KHz	0.013	0.012	0.008	0.015	0.019	0.009	0.005	0.011	0.011	0.011

[0077] 如表1和表2所示那样,可知本发明是减振性优异的成形品。

[0078] 产业上的可利用性

[0079] A 热塑性树脂

[0080] B1 烯烃系弹性体 (EGMA)

[0081] C1 无机填料 (云母)

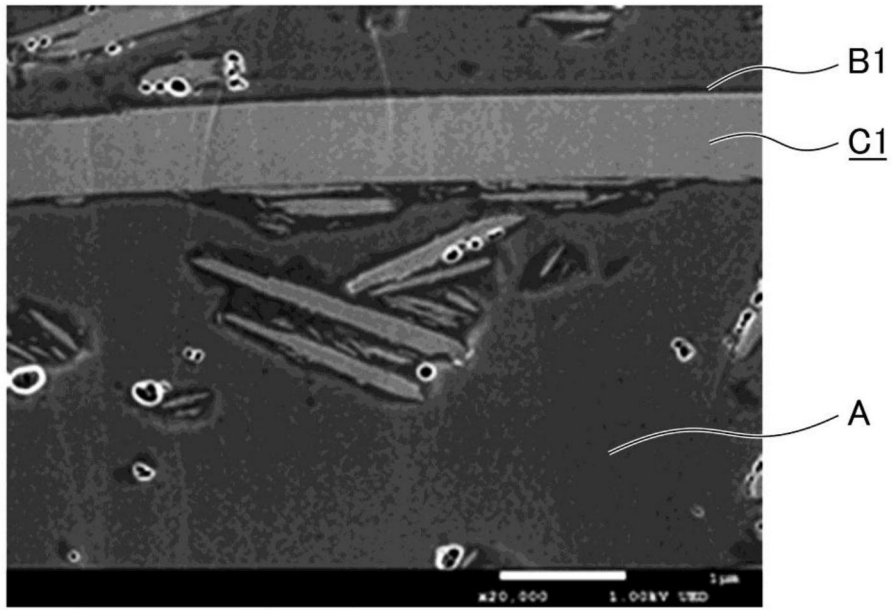


图1

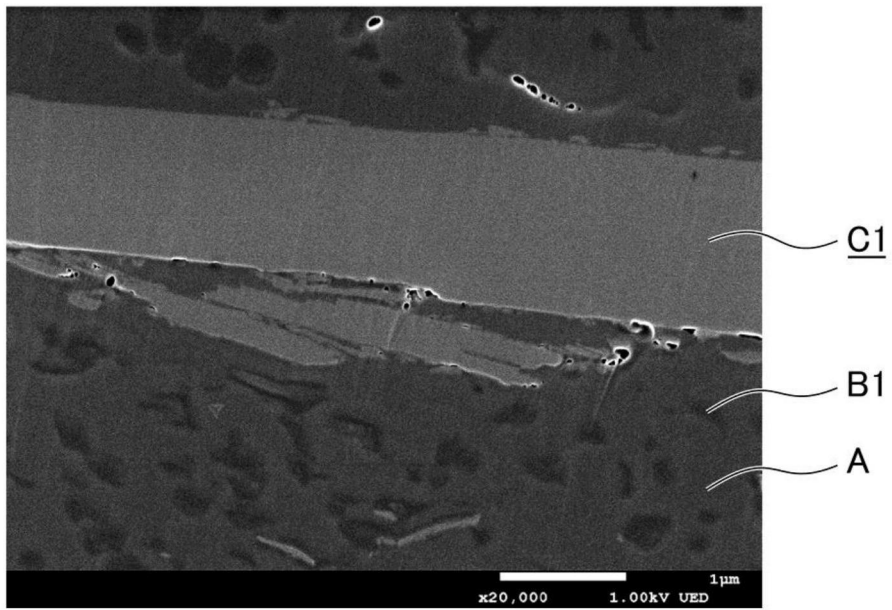


图2