

(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2009-270064
(P2009-270064A)

(43) 公開日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	3J048
CO9K 3/00 (2006.01)	CO9K 3/00	4J002
F16F 15/02 (2006.01)	F16F 15/02	Q

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2008-123805 (P2008-123805)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年5月9日(2008.5.9)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100112025 弁理士 玉井 敬憲
		(72) 発明者	三輪 貴宏 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		Fターム(参考)	3J048 AA10 BD04 EA36 4J002 BG04W BG10W BN11X GR00 HA07

(54) 【発明の名称】 制振材用エマルション組成物

(57) 【要約】

【課題】低いガラス転移温度で共重合体間の相互作用を大きくすることができ、制振材に要求される基本性能を発揮するとともに、制振性に特に優れ、各種構造体の制振材に有用な制振材用エマルション組成物を提供する。

【解決手段】単量体成分を乳化重合してなるエマルションを含有する制振材用エマルション組成物であって、上記制振材用エマルション組成物は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して25~50質量%である、重量平均分子量5000~2万の共重合体(A)と、該共重合体(A)よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体(B)とを必須成分とする制振材用エマルション組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

単量体成分を乳化重合してなるエマルジョンを含有する制振材用エマルジョン組成物であって、

該制振材用エマルジョン組成物は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分 100 質量%に対して 25 ~ 50 質量%である、重量平均分子量 5000 ~ 2 万の共重合体 (A) と、

該共重合体 (A) よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体 (B) とを必須成分とすることを特徴とする制振材用エマルジョン組成物。

【請求項 2】

前記共重合体 (B) は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分 100 質量%に対して 3 ~ 20 質量%である、重量平均分子量 2 万 ~ 20 万の共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の制振材用エマルジョン組成物。

【請求項 3】

前記極性基は、水酸基、ニトリル基、カルボキシル基、アミド基及びピロリドン基からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の制振材用エマルジョン組成物。

【請求項 4】

前記制振材用エマルジョン組成物は、共重合体 (A) と共重合体 (B) との質量比が 5 / 95 ~ 40 / 60 であ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材用エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、制振材用エマルジョン組成物に関する。より詳しくは、各種構造体における振動や騒音を防止して静寂性を保つために使用される制振材の材料として有用な制振材用エマルジョン組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

制振材は、各種構造体における振動や騒音を防止して静寂性を保つためのものであり、例えば、自動車の室内床下等に用いられている他、鉄道車両、船舶、航空機や電気機器、建築構造物、建設機器等にも広く利用されている。このような制振材に用いられる材料としては、従来、振動吸収性能及び吸音性能を有する材料を素材とする板状成形体やシート状成形体等の成形加工品が使用されているが、振動や音響の発生箇所の形状が複雑な場合には、これらの成形加工品を振動発生箇所に適用することが困難であることから、作業性を改善して制振性を十分に発揮させるための手法が種々検討されている。すなわち、例えば、自動車の室内床下等には無機粉体を含んだアスファルトシートが用いられてきたが、熱融着させる必要性があることから、作業性等の改善が望まれており、制振材を形成する種々の制振材用組成物や重合体の検討がなされている。

【0003】

そこで、このような成形加工品の代替材料として、塗布型制振材 (塗料) が開発されており、例えば、該当箇所にスプレーにより吹き付けるか又は任意の方法により塗布することにより形成される塗膜により、振動吸収効果及び吸音効果を得ることが可能な制振塗料が種々提案されるに至っている。具体的には、例えば、アスファルト、ゴム、合成樹脂等の展色剤に合成樹脂粉末を配合して得られる塗膜硬度を改良した水系制振塗料の他、自動車の室内用に適するものとして、樹脂エマルジョンに充填剤として活性炭を分散させた制振塗料等が開発されている。しかしながら、これらの従来品をもってしても未だ、制振性能が十分に満足できるレベルにあるとはいえず、更に十分に制振性能を発揮できるようにする技術が求められている。

【0004】

10

20

30

40

50

従来の塗布型制振材に関し、ガラス転移温度の異なる2種類以上のポリマーの水性分散物の混合物に対して特定割合の相溶性調整成分を添加してなる水系制振材組成物が開示されている(例えば、特許文献1参照)。この組成物においては、互いに相溶しないポリマーの水性分散物の混合物を使用し、また、非相溶性を補うために相溶性調整成分を添加することにより、制振性の温度ピークのブロード化を実現させている。

【特許文献1】特開2001-152028号公報(第2、5頁等)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述した水系制振材組成物においては、制振材塗膜中に相溶性調整成分が残存し得ること等から、制振材に要求される制振性能等をより十分に発揮させることが望まれるところであった。

また、上述した水系制振材組成物はガラス転移温度が高いポリマーの水性分散物を用いるものであるため、ガラス転移温度を低く維持してポリマーの運動性を十分なものとし、ポリマーの振動を熱エネルギーに変換されやすくして制振性能を格段に向上させるための工夫の余地があった。

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、低いガラス転移温度で共重合体間の相互作用を大きくすることができ、制振材に要求される基本性能を発揮するとともに、制振性に特に優れ、各種構造体の制振材に有用な制振材用エマルション組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、制振材用エマルション組成物について種々検討したところ、ポリマー間の摩擦により振動が熱エネルギーに変換されて制振材の制振性能が発揮されることから、ガラス転移温度を高いものとすることなく、ポリマー間の相互作用を大きくすることが重要であることに着目した。そして、制振材用エマルション組成物を単量体成分に対して極性基含有単量体の共重合割合及び重量平均分子量が特定された共重合体(A)と、該共重合体(A)よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体(B)とを必須成分とすると、制振材に要求される基本性能を発揮するとともに、このような制振材用エマルション組成物を用いた制振材が格段に優れた制振性を発現できることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。また、上記共重合体(B)が、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して3~20質量%である、重量平均分子量2万~20万の共重合体としたり、上記極性基が、水酸基、ニトリル基、カルボキシル基、アミド基及びピロリドン基からなる群より選択される少なくとも1種であるものとする、制振性が更に向上されることを見だし、本発明に到達したものである。

【0007】

すなわち本発明は、単量体成分を乳化重合してなるエマルションを含有する制振材用エマルション組成物であって、上記制振材用エマルション組成物は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して25~50質量%である、重量平均分子量5000~2万の共重合体(A)と、該共重合体(A)よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体(B)とを必須成分とする制振材用エマルション組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明の制振材用エマルション組成物は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して25~50質量%である、重量平均分子量5000~2万の共重合体(A)と、該共重合体(A)よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体(B)とを必須成分とする。

このように本発明の制振材用エマルション組成物を極性基含有単量体の共重合割合及び重

10

20

30

40

50

量平均分子量が特定された共重合体(A)と該共重合体(A)よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体(B)とを必須成分とする形態とすることにより、本発明の制振材用エマルジョン組成物から形成される制振材の制振性を優れたものとすることができる。

制振性が発現する理由としては、以下が考えられる。振動が制振材における共重合体(本明細書中、樹脂又はポリマーともいう)に伝播すると、共重合体間の摩擦により熱エネルギーに変換され、制振性が発現することになる。よって、原則的には、共重合体間の相互作用が大きい方が、摩擦も大きくなり、振動がより熱エネルギーに変換されやすくなるため、より制振性が向上することになる。ここで、共重合体間の相互作用を大きくし、摩擦を大きくするためには、例えば共重合体が極性基を有するものとする、嵩高い基を有するものとする、また共重合体密度を高くすること等が挙げられる。例えば共重合体が極性基を有するものとして共重合体間の相互作用を大きくすることにより、制振性に効果がある。

【0009】

しかしながら、共重合体中に極性基を増加させると、ガラス転移温度が増大することにもなる。例えば、共重合体中の単量体単位に塩素を導入すると、ガラス転移温度が60~70増大する場合がある。このように共重合体の運動性が抑制されることにより、制振性が十分に向上されなかったり、逆に制振性が低下する場合がある。

ここで、極性基含有共重合体(極性基含有ポリマー)単独を用いるよりも、より重量平均分子量が低く特定された極性基含有共重合体(本明細書中、オリゴマーともいう。)を添加・混合等する方が、制振性がより十分に発揮されて効果的となる。これは、重量平均分子量が低く特定された極性基含有共重合体が可塑剤的效果を発揮して、共重合体の運動性を十分なものとするためであると考えられる。例えば、図1に示すように、極性基含有共重合体とより重量平均分子量が低く特定された極性基含有共重合体とが相互作用した場合は、重量平均分子量が低く特定された極性基含有共重合体が可塑剤的に作用するため、ガラス転移温度を十分に低いものとしながら共重合体間の相互作用を増大させることができる。すなわち、分子量が高い共重合体とともに分子量が低く特定された共重合体を用いたために、相互作用が増大しても共重合体がリジッド(剛直)にはならず運動性が十分なものとなり、制振材とした場合に制振性を優れたものとするできると考えられる。

【0010】

本発明における共重合体(A)が、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して25質量%未満であると、制振材における共重合体間の相互作用が充分でなくなるために、制振性が充分に発揮されなくなる。50質量%を超えると、共重合体の運動性が抑制され、制振性が低下する。上記下限としては、30質量%が好ましい。上記上限としては、40質量%が好ましい。なお、上記極性基含有単量体の共重合割合は、極性基含有単量体に由来する構造を有する単量体単位の割合を意味する。当該単量体単位は、極性基含有単量体を共重合して形成されるものに限定されず、当該構造を有するものであればよい。

上記共重合体(A)は、重量平均分子量が5000未満であると、制振材における共重合体間の相互作用が充分でなくなり、制振性が充分でなくなる。2万を超えると、共重合体の運動性が抑制され、制振性が充分でなくなる。上記下限としては、5700が好ましい。上記上限としては、19200が好ましい。

なお、重量平均分子量は、例えば、以下の測定条件下で、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定により求めることができる。

測定機器：HLC-8120GPC(商品名、東ソー社製)

分子量カラム：TSK-GEL GMHXL-Lと、TSK-GEL G5000HXL(いずれも東ソー社製)とを直列に接続して使用

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

検量線用標準物質：ポリスチレン(東ソー社製)

測定方法：測定対象物を固形分が約0.2質量%となるようにTHFに溶解し、フィルタ

10

20

30

40

50

ーにてろ過した物を測定サンプルとして分子量を測定する。

【0011】

本発明の制振材用エマルション組成物に含有される共重合体は、2種以上を使用するものである。このような共重合体としては、通常、媒体中に分散された形態で存在する。すなわち、上記制振材用エマルション組成物は、媒体と、媒体中に分散された共重合体とを有するものであることが適当である。媒体としては、水性媒体であることが好ましく、例えば、水や、水と混じりあう溶媒と水との混合溶媒等が挙げられる。中でも、本発明の制振材用エマルション組成物を含む塗料を塗布する際の安全性や環境への影響を考慮すると、水が好適である。

【0012】

本発明における共重合体(B)は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して3~20質量%であることが好ましい。

上記共重合割合が3質量%未満であると、制振材における共重合体間の相互作用が十分に増大せず、制振性が低下するおそれがある。20質量%を超えると、共重合体の運動性が抑制され、制振性が低下するおそれがある。上記下限は、より好ましくは、6.5質量%である。また、上記上限は、より好ましくは、19.5質量%である。

また、上記共重合体(B)は、重量平均分子量が2万~20万であることが好ましい。

上記共重合体(B)の重量平均分子量が2万未満であると、共重合体間の相互作用が十分に増大せず、制振性が低下するおそれがある。20万を超えると、共重合体の運動性が抑制され、制振性が低下するおそれがある。上記下限は、より好ましくは、2万8000である。

なお、重量平均分子量は、上述した方法により測定することができる。

例えば、上記共重合体(B)は、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して3~20質量%である、重量平均分子量2万~20万の共重合体であることが本発明の制振材用エマルション組成物における好ましい形態である。

【0013】

本発明の共重合体における上記極性基は、有機化合物において一般に極性基とされるものであればよいが、上記極性基が、水酸基、ニトリル基、カルボキシル基、アミド基及びピロリドン基からなる群より選択される少なくとも1種であることが本発明の好ましい実施形態である。

これにより、制振材における共重合体間の相互作用がより充分なものとなり、制振性をより優れたものとすることができる。

中でも、上記極性基がニトリル基及び/又はカルボキシル基であることが好ましい。

【0014】

本発明の制振材用エマルション組成物は、共重合体が混合された混合物である場合に限られず、コア・シェル構造を有する場合も含まれるものであり、本発明の制振材用エマルション組成物が含むエマルションの粒子は、コア部とシェル部とを有するエマルション粒子であることが好ましい。エマルションがこのようなものである場合、コア部とシェル部とが完全に相溶し、これらを区別できない均質構造のものであってもよく、これらが完全には相溶せず不均質に形成されるコア・シェル複合構造やマイクロドメイン構造であってもよい。

これらの構造の中でも、エマルションの特性を十分に引き出し、安定なエマルションを製作するためには、コア・シェル複合構造であることが好ましい。

コア部とシェル部とを有するエマルションは、実用温度範囲内の幅広い範囲における制振性に優れる。特に高温域においても、他の形態の制振材配合物と比較して優れた制振性を発揮し、その結果、実用温度範囲内において、常温から高温域まで幅広い範囲に渡って制振性能を発揮することができる。

なお、上記コア・シェル複合構造においては、コア部の表面がシェル部によって被覆された形態であることが好ましい。この場合、コア部の表面は、シェル部によって完全に被覆されていることが好適であるが、完全に被覆されていなくてもよく、例えば、網目状に被

10

20

30

40

50

覆されている形態や、所々においてコア部が露出している形態であってもよい。

【0015】

本発明の制振材用エマルション組成物は、上記共重合体(A)及び上記共重合体(B)が、このようなコア部とシェル部とを有するエマルションの共重合体成分を構成する形態であってもよい。

例えば、本発明の制振材用エマルション組成物において、上記共重合体(A)及び上記共重合体(B)の一方がエマルション粒子のコア部を構成し、もう一方がシェル部を構成する形態が好ましい。これにより、本発明の効果をより十分に発揮することができる。エマルションがこのような形態のものであると、本発明の制振材用エマルション組成物がより優れた効果を発揮するものとなる。

中でも、上記共重合体(A)がコア部を構成し、上記共重合体(B)がシェル部を構成する形態が特に好ましい。

【0016】

上記コア部とシェル部とを有するエマルション粒子において、コア部を形成する共重合体と、シェル部を形成する共重合体とは、例えば、重量平均分子量やガラス転移温度、SP値(溶解度係数)、使用される単量体の種類、単量体の使用割合等の各種物性のうちいずれかにおいて異なるものであればよい。中でも、重量平均分子量、ガラス転移温度の少なくとも1つで差を有するものであることが好適である。

【0017】

上記エマルションの粒子がコア部とシェル部とを有するエマルション粒子である場合、コア部を形成する単量体成分とシェル部を形成する単量体成分とのガラス転移温度(Tg)の差が10~60であることが好ましい。Tgの差が10未満である場合や、60より大きい場合には、幅広い温度領域(20~60)にわたっての制振性が得られないおそれがある。より好ましくはTgの差が15~55であることであり、更に好ましくは、20~50である。また、コア部を形成する単量体成分のTgは、シェル部を形成する単量体成分のTgよりも高いほうが好ましい。すなわち、コア部とシェル部とを有するエマルションを製造する場合、コア部のエマルションを形成した後、シェル部のエマルションを形成する多段重合により製造されることになるが、前段工程で使用される単量体成分のTgは、後段工程で使用される単量体成分のTgよりも高いほうが好ましい。エマルションが3段階以上の工程で製造される場合も同様に、後の工程で使用される単量体成分のTgは、その直前の工程で使用される単量体成分のTgよりも低いものであることが好ましい。

上記コア部とシェル部とを有するエマルション粒子は、後述する乳化重合法(多段重合)を用いて得ることができる。

【0018】

本発明の制振材用エマルション組成物は、共重合体(A)と共重合体(B)との質量比が5/95~40/60であることが好ましい。

共重合体(A)と共重合体(B)との質量比が5/95未満であると、共重合体間の相互作用が十分なものでなくなり、制振性が十分に向上しないおそれがある。40/60を超えると、制振材における共重合体の運動性が抑制され、制振性が低下してしまうおそれがある。上記上限は、より好ましくは35/65であり、更に好ましくは30/70である。また、上記下限は、より好ましくは10/90である。

【0019】

本発明の制振材用エマルション組成物が必須成分とするエマルションは、エマルション粒子の平均粒子径が100~450nmであるものであることが好ましい。

平均粒子径がこの範囲にあるエマルション粒子を用いることにより、制振材に要求される基本性能を十分なものとしたうえで、制振性をより優れたものとすることができる。

上記上限は、400nmであることが好ましい。より好ましくは、350nmである。エマルション粒子の平均粒子径がこのような範囲であると、本発明の制振材用エマルション組成物の作用効果がより効果的に発揮されることになる。

10

20

30

40

50

平均粒子径（体積平均粒子径）は、例えば、エマルションを蒸留水で希釈し十分に攪拌混合した後、ガラスセルに約10ml採取し、これを動的光散法による粒度分布測定器（Particle Sizing Systems社製「NICOMP Model 380」）で測定することにより求めることができる。

【0020】

本発明の制振材用エマルション組成物において、上記平均粒子径を有するエマルション粒子は、標準偏差をその体積平均粒子径で割った値（標準偏差/体積平均粒子径×100）で定義される粒度分布が40%以下であることが好ましい。より好ましくは、30%以下である。粒度分布が40%を超えると、エマルション粒子の粒子径分布の幅が非常に広いものとなり、一部に粗大粒子を含むものとなるために、そのような粗大粒子の影響で制振材用エマルション組成物が十分な加熱乾燥性を発揮することができないおそれがある。

10

【0021】

本発明の制振材用エマルション組成物のpHとしては特に限定されないが、例えば、2～10であることが好ましく、より好ましくは、3～9である。更に好ましくは、7～8である。エマルションのpHは、エマルションに、アンモニア水、水溶性アミン類、水酸化アルカリ水溶液等を添加することによって調整することができる。

本明細書中、pHは、pHメーターにより測定することができる。例えば、pHメーター（堀場製作所社製「F-23」）を用いて25℃での値を測定することが好ましい。

【0022】

本発明の制振材用エマルション組成物の粘度としては特に限定されないが、例えば、1～10000mPa・sであることが好ましく、より好ましくは、5～300mPa・sである。

20

なお、粘度は、B型回転粘度計を用いて、25℃、20rpmの条件下で測定することができる。

【0023】

本発明における制振材用エマルション組成物を構成するエマルションの原料となる単量体成分としては、本発明の作用効果を発揮することができればよいが、不飽和カルボン酸単量体を含んでなるものであることが好ましい。より好ましくは、不飽和カルボン酸単量体及び不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な他の単量体とを含んでなるものである。不飽和カルボン酸単量体としては、分子中に不飽和結合とカルボキシル基とを有する化合物であれば特に限定されるものではないが、エチレン系不飽和カルボン酸単量体を含むことが好ましい。すなわちエチレン系不飽和カルボン酸単量体を必須とする単量体成分を重合してなるエマルションを含んでなる制振材用エマルション組成物は、本発明の好ましい形態の1つである。

30

なお、本発明のエマルションの粒子が、コア部とシェル部とを有するエマルション粒子である場合、不飽和カルボン酸単量体及び不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な他の単量体は、エマルションのコア部を形成する単量体成分、シェル部を形成する単量体成分のいずれに含まれていてもよく、これらの両方に用いられるものであってもよい。

【0024】

上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノメチルマイエート、モノエチルマイエート等の不飽和カルボン酸類又はその誘導体等の1種又は2種以上が挙げられる。

40

これらの中でも、（メタ）アクリル系単量体が好ましい。

（メタ）アクリル系単量体とは、（メタ）アクリル酸、及び、（メタ）アクリル酸の塩や（メタ）アクリル酸エステル等の（メタ）アクリル酸誘導体を意味する。

すなわち、本発明の制振材用エマルション組成物を構成するエマルションは、アクリル共重合であることが好ましい。

【0025】

本発明において、「アクリル共重合体」とは、少なくとも2種以上の単量体成分を用いて

50

得られる共重合体であって、該単量体成分の少なくとも1種が、(メタ)アクリル系単量体である共重合体を意味する。これらの中でも、(メタ)アクリル酸系単量体を含む単量体成分を用いて得られるものであることが好ましい。(メタ)アクリル酸系単量体とは、(メタ)アクリル酸及びその塩を意味する。すなわち、本発明のアクリル共重合体は、単量体成分の少なくとも1種が、 $C(R^1_2) = CH - COOR^2$ 、又は、 $C(R^3_2) = C(CH_3) - COOR^4$ (R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アミン基を表す。) で表される単量体である単量体成分を用いて得られるものであることが好ましい。

【0026】

上記アクリル共重合体の原料となる単量体成分は、全単量体成分100質量%に対して(メタ)アクリル酸系単量体を0.1~20質量%、その他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体を99.9~80質量%含んでなることが好ましい。(メタ)アクリル酸系単量体を含むことにより、本発明の制振材用エマルジョン組成物を必須とする制振材配合物において、無機粉体等の充填剤の分散性が向上し、制振性がより向上することになる。また、その他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体を含むことにより、エマルジョンの酸価、Tgや物性等を調整しやすくなる。上記単量体成分において、(メタ)アクリル酸系単量体が0.1質量%未満であっても、20質量%を超えても、いずれも、エマルジョンが安定に共重合できないおそれがある。本発明におけるエマルジョンでは、これらの単量体から形成される単量体単位の相乗効果により、水系制振材において優れた加熱乾燥性と制振性とをより十分に発揮することが可能となる。

より好ましくは、全単量体成分100質量%に対して(メタ)アクリル酸系単量体を0.5~3質量%、その他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体を99.5~97質量%含んでなることである。

その他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体には、後述する(メタ)アクリル酸系単量体以外の(メタ)アクリル系単量体、窒素原子を有する不飽和単量体、芳香環を有する不飽和化合物、(メタ)アクリル酸系単量体と共重合可能なその他の単量体が含まれる。

【0027】

上記アクリル共重合体の原料となる単量体成分において、(メタ)アクリル酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の1種又は2種以上を使用することが好適である。

また、(メタ)アクリル酸系単量体以外の(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、ノニルアクリレート、ノニルメタクリレート、イソノニルアクリレート、イソノニルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルアクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、ヘキサデシルアクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオール

ルジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート等の他、これらの塩やエステル化物等の1種又は2種以上を使用することが好適である。

【0028】

上記塩としては、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等であることが好ましい。金属塩を形成する金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の1価の金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の2価の金属原子；アルミニウム、鉄等の3価の金属原子が好適であり、また、有機アミン塩としては、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩や、トリエチルアミン塩が好適である。

10

【0029】

上記単量体成分としてはまた、上記(メタ)アクリル酸(塩)系単量体と共重合可能なその他の単量体を含んでいてもよい。その他の単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等の芳香環を有する不飽和化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-i-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の窒素原子を有する不飽和化合物等が挙げられる。

20

【0030】

上記アクリル共重合体の原料となる単量体成分としては、(メタ)アクリル系単量体を全単量体成分100質量%に対して、20質量%以上含有するものであることが好ましい。より好ましくは、30質量%以上である。

また、上記他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体のうち、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の窒素原子を有する不飽和化合物の単量体成分中における含有割合は、全単量体成分100質量%に対して、40質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、20質量%以下である。

30

下限としては、1質量%が好ましい。より好ましくは、3質量%である。

【0031】

本発明の制振材用エマルション組成物において、アクリル共重合体を形成する単量体成分は、ホモポリマーのガラス転移温度が0以下である重合性単量体を1種以上含むものであることが好ましい。より好ましくは2種以上含むことであり、最も好ましくは、多段重合の各工程において使用される単量体成分が、それぞれホモポリマーのガラス転移温度が0以下である重合性単量体を1種含むことである。ホモポリマーのガラス転移温度が0以下である重合性単量体としては、ブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。

40

すなわち、本発明の制振材用エマルション組成物が含むエマルションの粒子を形成する単量体成分は、ブチルアクリレート及び/又は2-エチルヘキシルアクリレートを含んでなるものであることが好ましい。単量体成分がブチルアクリレート及び/又は2-エチルヘキシルアクリレートを含んでなるものであると、幅広い温度領域での制振性が向上する。より好ましくは、単量体成分がブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートを含むことである。

【0032】

50

上記アクリル共重合体を形成する単量体成分がブチルアクリレートを含むものである場合、ブチルアクリレートの含有量は、アクリル共重合体を形成する単量体成分100質量%に対して、10～60質量%であることが好ましい。より好ましくは、20～50質量%である。

上記単量体成分が2-エチルヘキシルアクリレートを含むものである場合、2-エチルヘキシルアクリレートの含有量は、アクリル共重合体を形成する単量体成分100質量%に対して、5～55質量%であることが好ましい。より好ましくは、10～50質量%である。

また、ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートの両方を含むものである場合、ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート合計の含有量は、アクリル共重合体を形成する単量体成分100質量%に対して、20～70質量%であることが好ましい。より好ましくは、30～60質量%である。

【0033】

上記アクリル共重合体を形成する単量体成分は、更に、全単量体成分に対して官能基を有する不飽和単量体を10質量%未満含有するものであることが好ましい。官能基を有する不飽和単量体における官能基は、エマルジョンを重合により得る際に架橋することができる官能基であればよい。このような官能基の作用により、エマルジョンの成膜性や加熱乾燥性を向上することができることになる。より好ましくは、0.1～3.0質量%である。

なお上記質量割合は、全単量体成分100質量%に対する質量割合である。

【0034】

上記官能基を有する不飽和単量体が有する官能基としては、例えば、エポキシ基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、アジリジニル基、イソシアネート基、メチロール基、ビニルエーテル基、シクロカーボネート基、アルコキシシラン基等が挙げられる。これらの官能基は、不飽和単量体の1分子中に1種あってもよく、2種以上あってもよい。

【0035】

上記官能基を有する不飽和単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-i-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能性不飽和単量体類；グリシジル(メタ)アクリレート、アクリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和単量体類等が挙げられる。これらの中でも、官能基を2個以上有する不飽和単量体(多官能性不飽和単量体)を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

本発明の制振材用エマルジョン組成物が含むエマルジョンのガラス転移温度は、-40～-30であることが好適である。これにより、幅広い温度領域下でより高い制振性を発現させることが可能となる。より好ましくは、-30～-20である。

なお、エマルジョンのT_gとしては、既に得られている知見に基づいて決定されてもよいし、単量体成分の種類や使用割合によって制御されてもよいが、理論上は、以下の計算式より算出され得る。

【0037】

10

20

30

40

【数 1】

$$\frac{1}{T_g'} = \left[\frac{W_1'}{T_1} + \frac{W_2'}{T_2} + \dots + \frac{W_n'}{T_n} \right]$$

【0038】

式中、 T_g は、エマルシヨンの T_g （絶対温度）である。 W_1 、 W_2 、 \dots 、 W_n は、全単量体成分に対する各単量体の質量分率である。 T_1 、 T_2 、 \dots 、 T_n は、各単量体成分からなるホモポリマー（単独重合体）のガラス転移温度（絶対温度）である。

【0039】

上記アクリル共重合体として2種以上のアクリル共重合体を用いる場合には、 T_g が異なるものを用いることが好適である。このようにガラス転移温度（ T_g ）に差を設けることにより、幅広い温度領域下でより高い制振性を発現させることが可能となり、特に実用的範囲である20～60℃域での制振性が格段に向上されることとなる。なお、3種以上のアクリル共重合体を用いる場合には、このうちの少なくとも2種のアクリル共重合体が T_g の異なるものであればよく、残りの1種以上については、当該2種のアクリル共重合体のいずれかと T_g が同じものであってもよい。

【0040】

上記 T_g の異なるアクリル共重合体として、 T_g の高いものを「アクリル共重合体（1）」、低いものを「アクリル共重合体（2）」とすると、これらの T_g 差は10～60℃であることが好ましい。

差が10℃未満であったり、温度差が大き過ぎると、実用的範囲での制振性がより充分なものとはならないおそれがある。

また、より好ましくは15～55℃であり、更に好ましくは20～50℃である。

【0041】

上記アクリル共重合体（1）のガラス転移温度（ T_{g1} ）としては、 T_{g1} が -10℃以上、また、30℃以下のものが好適である。より好ましくは、 T_{g1} が -5℃以上、また、20℃以下である。更に好ましくは、 T_{g1} が0℃以上、また、15℃以下である。これにより、本発明の制振材用エマルシオン組成物を含む塗料を用いて形成された制振材塗膜の乾燥性が良好となり、塗膜表面の膨張やクラックが十分に抑制されることになる。すなわち、格段に優れた制振性を有する制振材が形成されることとなる。より好ましくは10℃以下である。

また、上記アクリル共重合体（2）のガラス転移温度（ T_{g2} ）としては、-50℃以上、10℃以下が好ましい。より好ましくは、-30℃以上、-10℃以下である。

【0042】

本発明の制振材用エマルシオン組成物が上述したアクリル共重合体のエマルシオンを含むものである場合、アクリル共重合体のエマルシオンのみを含むものであってもよく、その他のエマルシオン樹脂と混合したものであってもよい。

その他のエマルシオン樹脂としては、ウレタン樹脂、SBR樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-エチレン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン系樹脂等のエマルシオン樹脂が挙げられ、これらの1種又は2種以上を含むものであってもよい。

この場合、アクリル共重合体のエマルシオンと他のエマルシオン樹脂との質量比（アクリル共重合体のエマルシオン/他のエマルシオン樹脂）が、100～50/0～50となるように設定することが好ましい。

【0043】

本発明の制振材用エマルシオン組成物を構成するエマルシオンの製造方法としては、乳化剤の存在下で乳化重合法により単量体成分を重合することになるが、乳化重合を行う形態としては特に限定されず、例えば、水性媒体中に単量体成分、重合開始剤及び乳化剤を適宜加えて重合することにより行うことができる。また、分子量調節のために重合連鎖移動

10

20

30

40

50

剤等を用いることが好ましい。

乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性の各種界面活性剤、及び、高分子界面活性剤の1種又は2種以上を用いることができる。

【0044】

本発明の制振材用エマルション組成物を構成するエマルションがコア部とシェル部とを有するエマルションである場合、通常のエマルシオン法を用いて得ることが好ましい。具体的には、乳化剤及び/又は保護コロイドの存在下、水性媒体中で単量体成分を乳化重合させてコア部を形成した後、該コア部を含むエマルションに更に単量体成分を乳化重合させてシェル部を形成する多段重合により得ることが好ましい。このように、本発明の制振材用エマルション組成物を構成するエマルションがコア部とシェル部とを有するエマルションであって、該エマルションがコア部を形成した後、シェル部を形成する多段重合により得られるものである形態もまた、本発明の好適な形態の1つである。

10

【0045】

上記水性媒体としては特に限定されず、例えば、水、水と混じり合うことができる溶媒の1種又は2種以上の混合溶媒、このような溶媒に水が主成分となるように混合した混合溶媒等が挙げられる。これらの中でも、水を用いることが好ましい。

【0046】

上記乳化剤の使用量としては、全重合性不飽和結合基を含有する化合物の使用量に対して、下限値が0.1~10質量%である。0.1質量%未満であると、機械安定性を十分に向上できないうえに、重合安定性が十分に維持できないおそれがある。より好ましくは、0.5~5質量%であり、最も好ましくは、1~3質量%である。

20

【0047】

上記アニオン系界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシアルキレン(モノ、ジ、トリ)スチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレン(モノ、ジ、トリ)ベンジルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルケニルコハク酸ジ塩；及び、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート、アンモニウムアルキルサルフェート等のアルキルサルフェート塩；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノエート；スルホン化パラフィン塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレエート、トリエタノールアミンアピエート等の脂肪酸塩；ポリオキシアルキルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンカルボン酸エステル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸エステル塩；コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等の1種又は2種以上を用いることができる。

30

【0048】

上記アニオン性乳化剤として特に好適な化合物としては、例えば、ラテムルWX、ラテムル118B、ペレックスSS-H、エマルゲン1118S、エマルゲンA-60、B-66(花王社製)、ニューコール707SF、ニューコール707SN、ニューコール714SF、ニューコール714SN、AB-26S、ABEX-2010、2020、2030、DSB(ローディア日華社製)等を挙げることができる。

40

また、これらのノニオンタイプに相当する界面活性剤も使用することができる。

【0049】

上記アニオン性乳化剤としてはまた、反応性乳化剤として、反応性アニオン系界面活性剤、スルホコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤、アルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤等の1種又は2種以上を用いることができる。

スルホコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤の市販品としては、ラテムルS-120

50

、S - 120A、S - 180及びS - 180A（いずれも商品名、花王社製）、エレミノールJS - 2（商品名、三洋化成社製）、アデカリアソープSR - 10、SR - 20、SR - 30（ADEKA社製）等が挙げられる。

アルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤の市販品としては、ラテムルASK（商品名、花王社製）等が挙げられる。

更に、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルフォネート塩（例えば、三洋化成工業社製「エレミノールRS - 30」、日本乳化剤社製「アントックスMS - 60」等）、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンのスルフォネート塩（例えば、第一工業製薬社製「アクアロンKH - 10」等）等のアリル基を有する硫酸エステル（塩）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム（例えば、花王社製「ラテムルPD - 104」等）等も用いることができる。

10

【0050】

また、上記アニオン性乳化剤としては更に、反応性乳化剤として、下記の界面活性剤等も用いることができる。

炭素数3～5の脂肪族不飽和カルボン酸のスルホアルキル（炭素数1～4）エステル塩型界面活性剤、例えば、2 - スルホエチル（メタ）アクリレートナトリウム塩、3 - スルホプロピル（メタ）アクリレートアンモニウム塩等の（メタ）アクリル酸スルホアルキルエステル塩型界面活性剤；スルホプロピルマレイン酸アルキルエステルナトリウム塩、スルホプロピルマレイン酸ポリオキシエチレンアルキルエステルアンモニウム塩、スルホエチルフマル酸ポリオキシエチレンアルキルエステルアンモニウム塩等の脂肪族不飽和ジカルボン酸アルキルスルホアルキルジエステル塩型界面活性剤。

20

【0051】

上記ノニオン系界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル；ソルビタン脂肪族エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル；グリセロールのモノラウレート等の脂肪族モノグリセライド；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドと脂肪族アミン、アミド又は酸との縮合生成物等が挙げられる。また、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、ADEKA社製「アデカリアソープER - 20」等）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（例えば、花王社製「ラテムルPD - 420」、「ラテムルPD - 430」等）等の反応性を有するノニオン系界面活性剤も用いることができる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

30

【0052】

上記カチオン系界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、エステル型ジアルキルアンモニウム塩、アミド型ジアルキルアンモニウム塩、ジアルキルイミダゾリニウム塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0053】

上記両性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチルアミノオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0054】

上記高分子界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール及びその変性物；（メタ）アクリル系水溶性高分子；ヒドロキシエチル（メタ）アクリル系水溶性高分子；ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル系水溶性高分子；ポリビニルピロリドン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0055】

上記界面活性剤の中でも、環境面からは、非ノニルフェニル型の界面活性剤を用いることが好適である。

50

上記界面活性剤の使用量としては、用いる界面活性剤の種類や単量体成分の種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、エマルションを形成するのに用いられる単量体成分の総量100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、より好ましくは、0.5～5重量部である。更に好ましくは、1～3重量部である。

【0056】

上記保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導體；グアーガム等の天然多糖類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。なお、保護コロイドは単独で使用されてもよいし、界面活性剤と併用されてもよい。

10

上記保護コロイドの使用量としては、使用条件等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、アクリル共重合体を形成するのに用いられる単量体成分の総量100重量部に対して、5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは3重量部以下である。

【0057】

上記重合開始剤としては、熱によって分解し、ラジカル分子を発生させる物質であれば特に限定されないが、水溶性開始剤が好適に使用される。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、4,4-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等の水溶性アゾ化合物；過酸化水素等の熱分解系開始剤；過酸化水素とアスコルビン酸、t-ブチルヒドロパーオキシドとロンガリット、過硫酸カリウムと金属塩、過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

20

上記重合開始剤の使用量としては特に限定されず、重合開始剤の種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、アクリル共重合体を形成するのに用いられる単量体成分の総量100重量部に対して、0.1～2重量部であることが好ましく、より好ましくは、0.2～1重量部である。

【0058】

上記重合開始剤にはまた、乳化重合を促進させるため、必要に応じて還元剤を併用することができる。還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等の還元性有機化合物；例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

30

上記還元剤の使用量としては特に限定されず、例えば、アクリル共重合体を形成するのに用いられる単量体成分の総量100重量部に対して、0.05～1重量部であることが好ましい。

【0059】

上記重合連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素；メルカプト酢酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトピロピオン酸トリデシルエステル等のメルカプトカルボン酸アルキルエステル；メルカプト酢酸メトキシブチルエステル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチルエステル等のメルカプトカルボン酸アルコキシアリルエステル；オクタン酸2-メルカプトエチルエステル等のカルボン酸メルカプトアルキルエステルや、-メチルスチレンダイマー、ターピノレン、-テルピネン、-テルピネン、ジペンテン、アニソール、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン等

40

50

のアルキルメルカプタン類を用いることが好ましい。重合連鎖移動剤の使用量としては、例えば、全単量体成分100重量部に対して、通常2.0重量部以下、好ましくは1.0重量部以下である。

【0060】

上記乳化重合においては、必要に応じて、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の分散剤や無機塩等の存在下で行ってもよい。また、単量体成分や重合開始剤等の添加方法としては、例えば、一括添加法、連続添加法、多段添加法等の方法を適用することができる。また、これらの添加方法を適宜組み合わせてもよい。

【0061】

上記製造方法における乳化重合条件に関し、重合温度としては特に限定されず、例えば、0~100であることが好ましく、より好ましくは、40~95である。また、重合時間も特に限定されず、例えば、1~15時間とすることが好適で、より好ましくは、5~10時間である。

また単量体成分や重合開始剤等の添加方法としては特に限定されず、例えば、一括添加法、連続添加法、多段添加法等の方法を適用することができる。また、これらの添加方法を適宜組み合わせてもよい。

【0062】

本発明の制振材用エマルション組成物を構成するエマルションの製造方法においては、乳化重合によりエマルションを製造した後、中和剤によりエマルションを中和することが好ましい。これにより、エマルションが安定化されることになる。中和剤としては特に限定されず、例えば、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等の三級アミン；アンモニア水；水酸化ナトリウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、制振材用エマルション組成物を必須とする制振材配合物から形成される塗膜の耐水性等が向上することから、塗膜の加熱時に揮散する揮発性塩基を用いることが好ましい。より好ましくは、加熱乾燥性が良好となり、制振性が向上することから、沸点が80~360のアミンを用いることが好ましい。このような中和剤としては、例えば、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等の三級アミンが好適である。より好ましくは、沸点が130~280のアミンを用いることである。

なお、上記沸点は、常圧での沸点である。

【0063】

本発明の制振材用エマルション組成物の製造に中和剤を用いる場合、中和剤の添加量としては、全単量体のモル数に対し、中和カルボキシル基含有単量体が1.0~2.0モル%となる量であることが好ましい。全単量体のモル数に対する中和カルボキシル基の割合がこのような範囲であると、粒子表面の保水性が不足することがなく、また、保水性が高くなることもないため、塗膜が優れた加熱乾燥性能を発揮するものとなる。中和剤の添加量として、より好ましくは、全単量体のモル数に対し、中和カルボキシル基含有単量体が1.5~2.0モル%となる量である。

【0064】

上述のように、本発明の制振材用エマルション組成物を構成するエマルションにおいて、エマルションを形成する単量体成分における中和カルボキシル基含有単量体の割合を特定の範囲にすることによって、塗膜の加熱乾燥性により優れたエマルションとすることができる。

なお、この制振材用エマルション組成物は、エマルションを合成した後、上述した中和剤の添加によって、全単量体のモル数に対し、中和カルボキシル基含有単量体が上記範囲内となるように中和されて製造されるものであってもよく、中和カルボキシル基含有単量体の割合が上記範囲となるように予め計算された単量体成分を用いてエマルションを合成することによって製造されるものであってもよい。

10

20

30

40

50

【0065】

本発明の制振材用エマルション組成物は、数平均分子量が小さいと、エマルションを必須とする本発明の制振材用エマルション組成物を含んでなる制振材配合物において、無機粉体等の充填剤とエマルションとの親和性が向上して分散性が向上することになる。

【0066】

本発明の制振材用エマルション組成物は、必要に応じて他成分とともに、制振材配合物を構成することができるものである。このような本発明の制振材用エマルション組成物を必須とする制振材配合物は、優れた加熱乾燥性と制振性とを発揮し得る水系制振材を形成することができるものである。

上記制振材配合物としては、例えば、制振材配合物の総量100質量%に対し、固形分を40～90質量%含有してなることが好適であり、より好ましくは、50～83質量%であり、更に好ましくは、60～80質量%である。また、制振材配合物のpHは、7～11とすることが好ましく、より好ましくは、7～9である。

上記制振材配合物における制振材用エマルション組成物の配合量としては、例えば、制振材配合物の固形分100質量%に対し、制振材用エマルション組成物の固形分が10～60質量%となるように設定することが好ましく、より好ましくは、15～55質量%である。

【0067】

上記他成分としては、例えば、例えば、溶媒；可塑剤；安定剤；増粘剤；湿潤剤；防腐剤；発泡剤；発泡防止剤；充填剤；着色剤；分散剤；防錆顔料；消泡剤；老化防止剤；防黴剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤等の1種又は2種以上を使用することができる。

なお、上記他の成分は、例えば、パタフライミキサー、プラネタリーミキサー、スパイラルミキサー、ニーダー、ディゾルバー等を用いて、上記制振材用エマルション組成物等と混合され得る。

【0068】

上記発泡剤としては、例えば、低沸点炭化水素内包の加熱膨張カプセル、有機発泡剤、無機発泡剤等が好適であり、これらの1種又は2種以上を使用することができる。加熱膨張カプセルとしては、例えば、マツモトマイクロスフィアF-30、F-50（松本油脂社製）；エクспанセルWU642、WU551、WU461、DU551、DU401（日本エクспанセル社製）等が挙げられ、有機発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、N,N-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、p-オキシビス（ベンゼンスルホヒドラジド）等が挙げられ、無機発泡剤としては、例えば、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、シリコンハイドライド等が挙げられる。

上記発泡剤の配合量としては、制振材用エマルション組成物100重量部に対し、0.5～5.0重量部とすることが好ましい。より好ましくは、1.0～3.0重量部である。

【0069】

上記増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、ポリカルボン酸系樹脂等が挙げられる。増粘剤の配合量としては、制振材用エマルション組成物の固形分100重量部に対し、固形分で0.01～2重量部とすることが好ましい。より好ましくは、0.05～1.5重量部であり、更に好ましくは、0.1～1重量部である。

上記顔料としては、例えば、後述する着色剤や防錆顔料等の1種又は2種以上を使用することができる。上記顔料の配合量としては、制振材用エマルション組成物100重量部に対し、50～700重量部とすることが好ましい。より好ましくは、100～550重量部である。

【0070】

上記溶媒としては、例えば、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等が挙げられる。溶剤の配合量としては、制振材配合物中の制振材用エマルション組成物の固形分濃度が上述した範囲となるように適宜設定すればよい。

10

20

30

40

50

【0071】

上記水系架橋剤としては、例えば、エポクロスWS-500、WS-700、K-2010、2020、2030（いずれも商品名、日本触媒社製）等のオキサゾリン化合物；アデカレジンEMN-26-60、EM-101-50（いずれも商品名、ADEKA社製）等のエポキシ化合物；サイメルC-325（商品名、三井サイテック（株）製）等のメラミン化合物；ブロックイソシアネート化合物；AZO-50（商品名、50質量%酸化亜鉛水分散体、日本触媒社製）等の酸化亜鉛化合物等が好適である。水系架橋剤の配合量としては、例えば、制振材用エマルジョン組成物の固形分100重量部に対し、固形分で0.01~20重量部とすることが好ましく、より好ましくは、0.15~15重量部、更に好ましくは、0.5~15重量部であり、制振材用エマルジョン組成物に添加してよいし、制振材配合物として他の成分を配合するときに同時に添加してもよい。

10

上記制振材用エマルジョン組成物又は配合物に架橋剤を混合することにより、樹脂の強靱性が向上し、その結果、高温領域で十分な高制振性が発現する。中でもオキサゾリン化合物を用いることが好ましい。

【0072】

上記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、シリカ、タルク、硫酸バリウム、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、ガラストーク、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、タルク、珪藻土、クレー等の無機質の充填剤；ガラスフレーク、マイカ等の鱗片状無機質充填剤；金属氧化物ウイスキー、ガラス繊維等の繊維状無機質充填剤等が挙げられる。無機質充填剤の配合量としては、制振材用エマルジョン組成物の固形分100重量部に対し、50~700重量部とすることが好ましい。より好ましくは、100~550重量部である。

20

【0073】

上記着色剤としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、弁柄、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド等の有機又は無機の着色剤が挙げられる。

上記分散剤としては、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等の無機質分散剤及びポリカルボン酸系分散剤等の有機質分散剤が挙げられる。

上記防錆顔料としては、例えば、リン酸金属塩、モリブデン酸金属塩、硼酸金属塩等が挙げられる。

30

上記消泡剤としては、例えば、シリコン系消泡剤等が挙げられる。

【0074】

上記他成分としては更に、多価金属化合物を用いてもよい。この場合、多価金属化合物により、制振材配合物の安定性、分散性、加熱乾燥性や、制振材配合物から形成される制振材の制振性が向上することとなる。多価金属化合物としては特に限定されず、例えば、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

上記多価金属化合物の形態としては、例えば、粉体、水分散体や乳化分散体等であってよい。中でも、制振材配合物中への分散性が向上することから、水分散体又は乳化分散体の形態で使用することが好ましく、より好ましくは乳化分散体の形態で使用することである。また、多価金属化合物の使用量は、制振材配合物中の固形分100重量部に対して、0.05~5.0重量部とすることが好ましい。より好ましくは0.05~3.5重量部である。

40

【0075】

上記制振材配合物は、例えば、基材に塗布して乾燥することにより制振材となる塗膜を形成することになる。基材としては特に限定されるものではない。また、制振材配合物を基材に塗布する方法としては、例えば、刷毛、へら、エアスプレー、エアレススプレー、モルタルガン、リシガン等を用いて塗布することができる。

上記制振材配合物の塗布量は、用途や所望する性能等により適宜設定すればよいが、乾燥時の塗膜の膜厚が、0.5~8.0mmとなるようにすることが好ましい。より好ましく

50

は、3.0～6.0 mmである。

また、乾燥時（後）の塗膜の面密度が1.0～7.0 kg/m²となるように塗布することも好ましい。より好ましくは、2.0～6.0 kg/m²である。なお、本発明の制振材配合物を使用することにより、乾燥時に膨張やクラックが生じにくく、しかも傾斜面の塗料のずり落ちも発生しにくい塗膜を得ることが可能となる。

このように、乾燥時の塗膜の膜厚が、0.5～8.0 mmとなるように塗工し、乾燥する制振材配合物の塗工方法や、乾燥後の塗膜の面密度が2.0～6.0 kg/m²となるように塗工し、乾燥する制振材配合物の塗工方法もまた、本発明の好ましい実施形態のひとつである。また、上記制振材配合物の塗工方法によって得られた制振材もまた、本発明の好ましい実施形態のひとつである。

【0076】

上記制振材配合物を塗布した後、乾燥して塗膜を形成させる条件としては、加熱乾燥してもよく、常温乾燥してもよいが、本発明における制振材配合物は、加熱乾燥性に優れることから、効率性の点で加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥の温度としては、80～210 とすることが好ましい。より好ましくは、110～180、更に好ましくは、120～170 である。

【発明の効果】

【0077】

本発明の制振材用エマルション組成物は、上述の構成よりなり、制振材に要求される基本性能を発揮するとともに、制振性に格段に優れる制振材を形成することができるものであり、自動車の室内床下の他、鉄道車両、船舶、航空機、電気機器、建築構造物、建設機器等の工業的な用途に好適に適用することができるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0078】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0079】

なお、以下の実施例において、各種物性等は以下のように評価した。

<ガラス転移温度(Tg)>

各段で用いた単量体組成から、上述したFoxの式を用いて算出した。なお、全ての段で用いた単量体組成から算出したTgを「トータルTg」として記載した。

Foxの式により重合性単量体成分のガラス転移温度(Tg)を算出するのに使用したそれぞれのホモポリマーのTg値を下記に示した。

メチルメタクリレート(MMA)：105

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)：-70

アクリル酸(AA)：95

ブチルアクリレート(BA)：-56

アクリロニトリル(AN)：96

【0080】

<不揮発分(N.V.)>

得られた水性樹脂分散体約1gを秤量、熱風乾燥機で110 × 1時間後、乾燥残量を不揮発分として、乾燥前質量に対する比率を質量%で表示した。

<pH>

pHメーター(堀場製作所社製「F-23」)により25 での値を測定した。

<粘度>

B型回転粘度計を用いて、25、20rpmの条件下で測定した。

【0081】

<平均粒子径、粒度分布>

動的光散乱法による粒度分布測定器(Particle Sizing Systems

10

20

30

40

50

社製「NICOMP Model 380」)を用い、体積平均粒子径を測定した。
また、標準偏差をその体積平均粒子径で割った値(標準偏差/体積平均粒子径×100)を粒度分布として算出した。

<重量平均分子量>

以下の測定条件下で、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。

測定機器：HLC-8120GPC(商品名、東ソー社製)

分子量カラム：TSK-GEL GMHXL-Lと、TSK-GEL G5000HXL(いずれも東ソー社製)とを直列に接続して使用

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

検量線用標準物質：ポリスチレン(東ソー社製)

測定方法：測定対象物を固形分が約0.2質量%となるようにTHFに溶解し、フィルターにてろ過した物を測定サンプルとして分子量を測定した。

【0082】

<制振性試験>

上記制振材配合物を冷間圧延鋼板(SPCC・幅15mm×長さ250mm×厚み1.5mm)上に3mmの厚みで塗布して150℃で30分間乾燥し、冷間圧延鋼板上に面密度4.0Kg/m²の制振材被膜を形成した。制振性の測定は、片持ち梁法(株式会社小野測機製損失係数測定システム)をもちいて、それぞれの温度(20℃、40℃、60℃)における損失係数を共振法(3dB法)により測定した。また、制振性の評価は、総損失係数(20℃、40℃、60℃での損失係数の和)により行い、総損失係数の値が大きいほど制振性に優れるものとした。

【0083】

製造例1：共重合体(A)

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを取り付けた重合器に脱イオン水330部と26%水溶液のラテムルWX(商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製)22部を仕込んだ。その後、窒素ガス気流下で攪拌しながら内温を75℃まで昇温した。一方、上記滴下ロートに、ブチルアクリレート190部、アクリロニトリル80部、チオグリコール酸オクチル18部、26%水溶液のラテムルWX(商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製)22部及び脱イオン水250部からなる単量体乳化物を仕込んだ。次に、重合器の内温を80℃に維持しながら、上記単量体乳化物のうちの28部、1.2%過硫酸カリウム水溶液2.5部及び0.5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液2.5部を添加し、初期重合を開始した。20分後、反応系内を80℃に維持したまま、残りの単量体乳化物を120分にわたって均一に滴下した。同時に1.2%過硫酸カリウム水溶液50部及び0.5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液50部を120分かけて均一に滴下し、滴下終了後60分同温度を維持し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却後、2-ジメチルエタノールアミン0.2部を添加し、不揮発分30%、pH7.2、粘度6mPa·s、粒子径106nm、粒度分布20%、重量平均分子量9800、Tg-26℃、極性基含有単量体量30%の共重合体(A)-1を得た。

表1に示した組成を変えた以外は共重合体(A)-1を得ると同様の操作で共重合体(A)(A)-2~(A)-8を得た。

【0084】

製造例2：共重合体(B)

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを取り付けた重合器に脱イオン水330部を仕込んだ。その後、窒素ガス気流下で攪拌しながら内温を75℃まで昇温した。一方、上記滴下ロートに、メチルメタクリレート230部、2-エチルヘキシルアクリレート144部、アクリロニトリル20部、アクリル酸6部、t-ドデシルメルカプタン1.6部、26%水溶液のラテムルWX(商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製)39部及び脱イオン水84部からなる単量体乳化物を仕

込んだ。次に、重合器の内温を 80 に維持しながら、上記単量体乳化物のうちの 3 部、4 % 過硫酸カリウム水溶液 10 部及び 4 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10 部を添加し、初期重合を開始した。20 分後、反応系内を 80 に維持したまま、残りの単量体乳化物を 70 分にわたって均一に滴下した。同時に 5 % 過硫酸カリウム水溶液 50 部及び 2 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 20 部を 70 分かけて均一に滴下し、滴下終了後 40 分同温度を維持した。次に、滴下ロートに、メチルメタクリレート 230 部、ブチルアクリレート 330 部、アクリロニトリル 30 部、アクリル酸 9 部、t - ドデシルメルカプタン 2 . 4 部、26 % 水溶液のラテムル W X (商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製) 58 部及び脱イオン水 125 部からなる単量体乳化物を仕込み、110 分にわたって均一に滴下した。同時に 4 % 過硫酸カリウム水溶液 60 部及び 4 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 30 部を 110 分かけて均一に滴下し、滴下終了後 60 分同温度を維持し、重合を終了した。

10

得られた反応液を室温まで冷却後、2 - ジメチルエタノールアミン 10 部を添加し、不揮発分 54 %、pH 7 . 5、粘度 140 mPa · s、粒子径 320 nm、粒度分布 25 %、重量平均分子量 81000、1 段目の Tg 15、2 段目の Tg - 5、トータル Tg 3、極性基含有単量体量 6 . 5 % の共重合体 (B) - 1 を得た。

表 2 に示した組成を変えた以外は共重合体 (B) - 1 を得ると同様の操作で共重合体 (B) ((B) - 2 ~ (B) - 6) を得た。

【0085】

製造例 3：共重合体 (A) と (B) の多段重合品 ((A) / (B) と記載)

20

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを取り付けた重合器に脱イオン水 330 部と 26 % 水溶液のラテムル W X (商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製) 11 部を仕込んだ。その後、窒素ガス気流下で攪拌しながら内温を 75 まで昇温した。一方、上記滴下ロートに、ブチルアクリレート 95 部、アクリロニトリル 40 部、チオグリコール酸オクチル 9 部、26 % 水溶液のラテムル W X (商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製) 11 部及び脱イオン水 125 部からなる単量体乳化物を仕込んだ。次に、重合器の内温を 80 に維持しながら、上記単量体乳化物のうちの 3 部、1 . 2 % 過硫酸カリウム水溶液 1 . 2 部及び 0 . 5 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 1 . 2 部を添加し、初期重合を開始した。20 分後、反応系内を 80 に維持したまま、残りの単量体乳化物を 60 分にわたって均一に滴下した。同時に 1 . 2 % 過硫酸カリウム水溶液 25 部及び 0 . 5 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 25 部を 60 分かけて均一に滴下し、滴下終了後 30 分同温度を維持した。次に、滴下ロートに、メチルメタクリレート 230 部、2 - エチルヘキシルアクリレート 144 部、アクリロニトリル 20 部、アクリル酸 6 部、t - ドデシルメルカプタン 1 . 6 部、26 % 水溶液のラテムル W X (商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製) 39 部及び脱イオン水 84 部からなる単量体乳化物を仕込んだ。反応系内を 80 に維持したまま、単量体乳化物を 70 分にわたって均一に滴下した。同時に 4 % 過硫酸カリウム水溶液 50 部及び 4 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 20 部を 70 分かけて均一に滴下し、滴下終了後 40 分同温度を維持した。次に、滴下ロートに、メチルメタクリレート 230 部、ブチルアクリレート 330 部、アクリロニトリル 30 部、アクリル酸 9 部、t - ドデシルメルカプタン 2 . 4 部、26 % 水溶液のラテムル W X (商品名、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩：花王社製) 58 部及び脱イオン水 125 部からなる単量体乳化物を仕込み、110 分にわたって均一に滴下した。同時に 4 % 過硫酸カリウム水溶液 60 部及び 4 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 30 部を 110 分かけて均一に滴下し、滴下終了後 60 分同温度を維持し、重合を終了した。

30

40

得られた反応液を室温まで冷却後、2 - ジメチルエタノールアミン 10 部を添加し、不揮発分 55 %、pH 7 . 3、粘度 140 mPa · s、粒子径 280 nm、粒度分布 23 %、1 段目の重量平均分子量 8500、最終重量平均分子量 88000 の共重合体 (A) / (B) を得た。

【0086】

50

制振材配合物の調製

表 3 に示した制振材用エマルション組成物 1 ~ 18 を下記の通り配合し、制振材配合物として制振性を評価した。結果を表 3 に示す。

アクリル共重合エマルション組成物 359 部
 炭酸カルシウム NN # 200 * 1 620 部
 分散剤 アクアリック DL - 40S * 2 6 部
 増粘剤 アクリセット WR - 650 * 3 4 部
 消泡剤 ノプロコ 8034L * 4 1 部
 発泡剤 F - 30 * 5 6 部

* 1 : 日東粉化工業株式会社製 充填剤

* 2 : 株式会社日本触媒製 ポリカルボン酸型分散剤 (有効成分 44%)

* 3 : 株式会社日本触媒製 アルカリ可溶性のアクリル系増粘剤 (有効成分 30%)

* 4 : サンプロコ株式会社製 消泡剤 (主成分: 疎水性シリコーン + 鉱物油)

* 5 : 松本油脂社製 発泡剤

下記表 1、2 中、「極性基含有量 (質量%)」は、単量体成分 100 質量% に対する極性基含有単量体の共重合割合を意味する。

【 0087 】

【表 1】

		(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-6	(A)-7	(A)-8
単量体組成 (重量部)	ブチルアクリレート	190	50	—	190	190	190	190	—
	アクリロニトリル	80	100	135	80	80	80	27	165
	メチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	53	—
	2-エチルヘキシルアクリレート	—	120	135	—	—	—	—	105
チオグリコール酸オクチル		18	18	18	12	6	27	18	18
極性基含有量(質量%)		30	37	50	30	30	30	10	61
N.V.(%)		30	30	30	30	30	30	30	30
pH		7.2	7.1	7.3	7.5	7.2	7.4	7.2	7.3
粘度(mPa·s)		6	5	5	6	6	8	6	5
粒子径(nm)		106	112	110	115	106	121	113	110
粒子径分布(%)		20	19	20	21	20	22	21	19
重量平均分子量		9800	9200	9600	19200	32000	5700	10500	8900
Tg(°C)		-26	-26	-11	-26	-26	-26	-25	10

【表 2】

		(B)-1	(B)-2	(B)-3	(B)-4	(B)-5	(B)-6	
単量体組成 (重量部)	1段目	単量体成分	230	178	210	210	150	246
		メチルメタクリレート	144	144	144	144	144	144
	2段目	2-エチルヘキシルアクリレート	20	72	40	40	100	6
		アクリロニトリル	6	6	6	6	6	4
		アクリル酸	1.6	1.6	0.6	3.2	1.6	1.6
		t-ドデシルメルカプタン	230	152	200	200	110	252
		単量体成分	330	330	330	330	330	330
		メチルメタクリレート	30	108	60	60	150	10
		ブチルアクリレート	9	9	9	9	9	7
		アクリロニトリル	2.4	2.4	0.9	4.8	2.4	2.4
アクリル酸	6.5	19.5	11.5	11.5	26.5	2.7		
重合体 スペック	極性基含有量(質量%)	54	54	54	54	54	54	
	N.V.(%)	7.5	7.6	7.4	7.2	7.5	7.5	
	pH	140	125	130	210	130	160	
	粘度(mPa·s)	320	324	310	308	315	310	
	粒子径(nm)	25	26	24	23	24	25	
	粒子径分布(%)	81000	78000	186000	28000	82000	82000	
	重量平均分子量	15/-5(3)	14/-6(2)	15/-5(3)	15/-5(3)	14/-6(2)	15/-5(3)	
	Tg:1段目/2段目(トータル)(°C)							

【 0 0 8 9 】

【表 3】

	実施例														比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4
エマルション組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
(A)-1	10	-	-	-	-	10	10	10	10	10	30	-	3	40	-	-	-	-
(A)-2	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)-3	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)-4	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
(A)-6	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
(A)-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
(B)-1	90	90	90	90	90	-	-	-	-	-	70	-	97	60	100	90	90	90
(B)-2	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)-3	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)-4	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)-5	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(A)/(B)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
損失係数	20°C	0.113	0.106	0.103	0.096	0.112	0.108	0.097	0.113	0.082	0.087	0.092	0.096	0.064	0.089	0.088	0.085	0.076
	40°C	0.182	0.186	0.184	0.178	0.186	0.182	0.179	0.175	0.159	0.158	0.162	0.159	0.142	0.161	0.152	0.158	0.142
	60°C	0.098	0.097	0.100	0.099	0.101	0.097	0.105	0.089	0.100	0.088	0.102	0.089	0.066	0.091	0.084	0.093	0.112
	総損失係数	0.393	0.389	0.387	0.373	0.399	0.387	0.381	0.377	0.341	0.333	0.356	0.414	0.344	0.341	0.324	0.336	0.330

上述した実施例及び比較例から、本発明の数値範囲の臨界的意義については、次のようにいえることがわかった。すなわち、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して25～50質量%である、重量平均分子量5000～2万の共重合体(A)と、該共重合体(A)よりも極性基含有単量体の共重合割合が少なく、重量平均分子量が高い共重合体(B)とを必須成分とすることにより、制振材に要求される基本性能及び制振性において有利な効果を発揮し、特に制振性においてそれが顕著であることがわかった。

【0091】

共重合体(A)における極性基含有単量体の共重合割合の数値範囲の下限の技術的意義については、共重合体(A)-1が30質量%で下限値を上回る値であり、下限値を下回る共重合体(A)-7(10質量%)と比較すると明らかである。共重合体(A)-1を用いた実施例1では、総損失係数が0.393であるが、それに対して、共重合体(A)-7を用いた比較例3では、総損失係数が0.336である。実施例1では、本発明の技術分野において制振性が格段に優れると評価でき、各種用途に好適に適用できる制振材を製造することができるレベルであるが、比較例3では、各種用途に好適に適用できる制振材を製造することができない。このような効果、つまり各種用途に好適に適用することができる制振材を工業的に製造可能であるという効果は、際立ったものであるということはいうまでもない。

10

【0092】

上記極性基含有単量体の共重合割合の数値範囲の上限の技術的意義については、共重合体(A)-3が50質量%で上限値であり、その上限値を上回る共重合体(A)-8(61質量%)と比較すると明らかである。共重合体(A)-3を用いる実施例3では、総損失係数が0.387であるが、それに対して、共重合体(A)-8を用いる比較例4では、総損失係数が0.330である。実施例3では、本発明の技術分野において制振性が格段に優れると評価でき、各種用途に好適に適用できる制振材を製造することができるレベルであるが、比較例4では、このような制振材を製造することができない。このような効果、つまり各種用途に好適に適用することができる制振材を工業的に製造可能であるという効果は、際立ったものであるということはいうまでもない。

20

【0093】

また、共重合体(A)における重量平均分子量の数値範囲の上限の技術的意義については、共重合体(A)-4が19200で上限値を下回る値であり、上限値を上回る共重合体(A)-5(32000)と比較すると明らかである。共重合体(A)-4を用いる実施例4では、総損失係数が0.373であるが、それに対して、共重合体(A)-5を用いる比較例2では、総損失係数が0.324である。実施例4では、本発明の技術分野において制振性が格段に優れると評価でき、各種用途に好適に適用できる制振材を製造することができるレベルであるが、比較例2では、このような制振材を製造することができない。このような効果が際立ったものであるということはいうまでもない。

30

更に、共重合体(A)における重量平均分子量の数値範囲の下限の技術的意義については、共重合体(A)-6が5700で下限値を僅かに上回る値であり、共重合体(A)-6を用いる実施例5が、総損失係数が0.399であり、本発明の技術分野において制振性が格段に優れると評価でき、各種用途に好適に適用できる制振材を製造することができるレベルであることから明らかである。

40

【0094】

なお、上述した実施例及び比較例では、極性基含有単量体としてアクリロニトリル、アクリル酸のみを用いているが、極性基含有単量体である限り、共重合体間の相互作用を大きくすることができるようなものであれば、共重合体の運動性が抑制される機構は同様である。したがって、共重合体(B)に加えて、極性基含有単量体の共重合割合が単量体成分100質量%に対して25～50質量%である、重量平均分子量5000～2万の共重合体(A)を必須成分とすれば、本発明の有利な効果を発現することは確実であるといえ、上述した実施例及び比較例で十分に本発明の有利な効果が立証され、本発明の技術的意義

50

が裏付けられている。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】本発明の制振材用エマルション組成物から形成される制振材における共重合体間の相互作用を示す概念図である。

【符号の説明】

【0096】

1：共重合体（A）

2：共重合体（B）

3：極性基

4：共重合体間の相互作用

10

【図1】

