

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年2月10日(10.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/030212 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01) *F16F 15/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026619
- (22) 国際出願日: 2021年7月15日(15.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-133844 2020年8月6日(06.08.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村野 大輔 (MURANO Daisuke); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 目代 晴紀 (MOKUDAI Haruki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 義紀 (SUZUKI Yoshinori); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2022/030212 A1

(54) **Title:** POLY(PHENYLENE SULFIDE) RESIN COMPOSITION AND VIBRATION DAMPER INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物およびこれを含む制振材

(57) **Abstract:** Provided is a poly(phenylene sulfide) resin composition having a high loss factor at temperatures of 50-100 °C. The poly(phenylene sulfide) resin composition comprises poly(p-phenylene sulfide) and poly(m-phenylene sulfide).

(57) 要約: 50 °C 以上 100 °C 以下における損失係数が高い、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を提供する。ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、ポリパラフェニレンスルフィドと、ポリメタフェニレンスルフィドと、を含む。

明 細 書

発明の名称：

ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物およびこれを含む制振材

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物およびこれを含む制振材に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車が多く開発されている。電気自動車では、従来の自動車と比較して、駆動時における、より高い車内空間の静粛性が求められる。そこで、車内空間の静粛性の向上を目的に、車内の各部材の制振化が検討されている。

[0003] ここで、ポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS」とも称する）は、耐熱性や耐薬品性に優れることから、自動車用部材の材料として多く利用されている。そこで、PPSを上記制振材として使用することが考えられる。しかしながら、PPSは、比較的高い温度（例えば100℃超）で高い損失係数を示すものの、100℃以下では低い損失係数を示す。そのため、100℃以下の環境において、PPSを制振材とすることは難しい、という課題があった。

[0004] 一方、PPSの加工性や耐熱性、寸法安定性をさらに高めることを目的として、PPSに、熱可塑性樹脂やエラストマー樹脂を添加する方法が各種提案されている（例えば特許文献1および特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-147960号公報

特許文献2：特開2018-35230号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1や特許文献2のように、PPSと、熱可塑性樹脂やエラストマー樹脂と、を混合したとしても、樹脂組成物の100℃以下における損失係数を高めることは難しい。このため、依然として、100℃以下において高い制振性を示す樹脂組成物の提供が求められている。

[0007] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、50℃以上100℃以下において高い損失係数を示すポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、およびこれを含む制振材の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を提供する。

ポリパラフェニレンスルフィドと、ポリメタフェニレンスルフィドと、を含む、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

[0009] 本発明は、以下の制振材も提供する。

上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を含む、制振材。

[0010] 本発明は、以下の成形品も提供する。

上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、または上記制振材からなる、成形品。

発明の効果

[0011] 本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、50℃以上100℃以下において、高い損失係数を示す。したがって、当該温度範囲の環境下で、制振材として使用可能である。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において、「～」で示す数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を含む数値範囲を意味する。

[0013] 本発明は、制振材等として使用可能なポリフェニレンスルフィド樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」とも称する）に関する。ただし、当該樹脂組成物の用途は、当該用途に限定されない。

[0014] 本明細書における損失係数は、樹脂や樹脂組成物の貯蔵弾性率（ E' ）に対する損失弾性率（ E'' ）である。具体的には、損失係数は、損失弾性率（

E”) / 貯蔵弾性率 (E’) で表される値である。損失係数は、樹脂や樹脂組成物の変形する際の樹脂のエネルギー吸収量を表す値である。つまり、損失係数が高いほど、制振性が高いといえる。

[0015] 本発明者らの鋭意検討により、樹脂組成物が、ポリパラフェニレンスルフィド（以下、「p-PPS」とも称する）と、ポリメタフェニレンスルフィド（以下、「m-PPS」とも称する）とを組み合わせると、樹脂組成物が、50℃以上100℃以下において高い損失係数を示すことが明らかとなった。その理由は、以下のように考えられる。

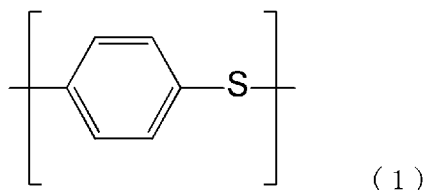
[0016] p-PPSは、比較的結晶性の高い構造を有する。そのため、p-PPSは、耐熱性や成形性に優れるが、柔軟性は低い。一方、m-PPSは、比較的柔軟であるが、成形性等が低い。このようなp-PPSとm-PPSとが共存すると、互いに構造が近いことから、p-PPSの結晶間にm-PPSが容易に入りこむ。その結果、樹脂組成物の損失弾性率が、100℃以下（例えば50℃以上100℃以下）でも高い。また、p-PPSと、m-PPSとの構造が近いため、p-PPS由来の耐熱性や成形性を大きく損なうことなく、樹脂組成物が上記温度において高い損失係数を示す。

[0017] 以下、p-PPSおよびm-PPSについて、詳しく説明する。

[0018] (1) ポリパラフェニレンスルフィド (p-PPS)

p-PPSは、下記式(1)で表される構造単位を含む樹脂である。

[化1]



[0019] p-PPSは、所望する効果を損なわない範囲において、上記式(1)で表される構造単位以外の構造単位を、一部に含んでもよい。p-PPSは、一般的に、p-PPS一分子の質量に対して、上記式(1)で表される

構造単位を99質量%以上含む。

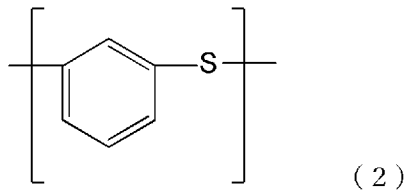
- [0020] p-PPSの重量平均分子量は、1000以上100000以下が好ましい。p-PPSの重量平均分子量が1000以上であると、樹脂組成物から得られる成形体（例えば制振材）の強度が高い。p-PPSの重量平均分子量が100000以下であると、樹脂組成物の成形性が特に良好である。p-PPSの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算値として測定される値である。重量平均分子量は、具体的には、以下の方法で測定される。p-PPS 10mgを、1-クロロナフタレン10gに230℃で溶解させる。得られた溶液を、メンブランフィルターで熱時ろ過し、室温まで冷却する。得られた溶液から分取された2μLの試料を用い、高温GPCにより、カラム温度：250℃、溶媒：1-クロロナフタレン、流速：0.7mL/minの条件で重量平均分子量を測定する。
- [0021] p-PPSのガラス転移温度は、80℃以上100℃以下が好ましい。p-PPSのガラス転移温度が上記範囲内であると、加工性や耐熱性が良好である樹脂組成物を得やすい。
- [0022] p-PPSの融点は、270℃以上300℃以下が好ましい。p-PPSの融点が270℃以上であると、耐熱性が良好な樹脂組成物を得やすい。一方、p-PPSの融点が300℃以下であると、過度に温度を高めることなく、後述のm-PPSと溶融混練できる。p-PPSのガラス転移温度および融点は、示差走査熱量測定（DSC）によって測定できる。具体的には、まず、p-PPSを320℃でプレスして成形した後、得られた成形品を室温まで急冷する。冷却された成形品から、p-PPSを5mg分取する。5mgのp-PPSをアルミパンに封入して測定試料を得る。測定試料を、室温から340℃まで加熱し、その間のDSC曲線を得る。50℃から340℃までの昇温速度は、10℃/分である。得られたDSC曲線から、ガラス転移温度、および融点を求める。
- [0023] 上記p-PPSの調製方法は特に制限されない。例えば、パラ位にハロゲ

ンを2つ有するp-ジクロロベンゼンと、アルカリ金属を含有する硫黄源とを、有機アミド溶媒中で重合させる公知の方法によりp-PPSが得られる。p-PPSの調製方法は、当該方法に限定されない。

[0024] (2) ポリメタフェニレンスルフィド (m-PPS)

m-PPSは、下記式(2)で表される構造単位を含む樹脂である。

[化2]



[0025] m-PPSは、所望する効果を損なわない範囲において、上記式(2)で表される構造単位以外の構造単位を、一部に含んでもよい。m-PPSは、一般的に、m-PPS一分子の質量に対して、上記式(2)で表される構造単位を99質量%以上含む。

[0026] m-PPSの重量平均分子量は、3000以上9000以下が好ましい。m-PPSの重量平均分子量が3000以上であると、樹脂組成物から得られる成形体(例えば制振材)の強度が高い。m-PPSの重量平均分子量が9000以下であると、m-PPSがp-PPSの結晶の間に入り込みやすい。その結果、100℃以下での損失係数の所望する向上効果を得やすい。上記m-PPSの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算値として測定される値である。具体的な測定方法は、上述のp-PPSの重量平均分子量の測定方法と同様である。

[0027] m-PPSのガラス転移温度は、室温以下が好ましい。具体的には、m-PPSのガラス転移温度は、25℃以下であってよく、20℃以下であってよく、15℃以下であってよい。m-PPSのガラス転移温度がこのような温度の範囲内であると、加工性や耐熱性が良好な樹脂組成物を得やすい。

[0028] m-PPSの融点は、通常観察されない。m-PPSのガラス転移温度および融点は、示差走査熱量測定（DSC）によって測定できる。測定方法は、上述のp-PPSのガラス転移温度や融点の測定方法と同様である。

[0029] 上記m-PPSの調製方法は特に制限されない。例えば、メタ位にハロゲンを2つ有するm-ジクロロベンゼンと、アルカリ金属を含有する硫黄源とを、有機アミド溶媒中で重合させる公知の方法によりm-PPSが得られる。ただし、m-PPSの調製方法は、当該方法に限定されない。

[0030] （3）樹脂組成物の物性

上記の樹脂組成物は、所望する効果が損なわれない範囲で、上述のp-PPSおよびm-PPSとともに、他の成分を含んでもよい。ただし、p-PPSおよびm-PPSの合計量は、樹脂組成物の全質量に対して20質量%以上が好ましく、40質量%以上がさらに好ましい。

[0031] 他の成分としては、典型的にはp-PPSおよびm-PPS以外の熱可塑性樹脂が挙げられる。

他の樹脂が熱可塑性樹脂である場合の好適な例としては、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂（ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート樹脂、液晶ポリエステル樹脂等）、FR-AS樹脂、FR-ABS樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、p-PPSおよびm-PPS以外のポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミドビスマレイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリベンゾチアゾール樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、BT樹脂、ポリメチルペンテン、超高分子量ポリエチレン、FR-ポリプロピレン、およびポリスチレン等が挙げられる。

[0032] 上記の他の樹脂の中では、p-PPSおよびm-PPSとの混合の容易性と樹脂組成物の制振性の点で、p-PPSおよびm-PPS以外のポリアリ

ーレンスルフィド樹脂が好ましい。p-PPSおよびm-PPS以外のポリアリーレンスルフィド樹脂の中では、樹脂組成物の精神性の点で、ハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましい。ハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂は、ハロゲン化ベンゼンと、アルカリ金属硫化物との重縮合体である。ハロゲン化ベンゼンは、ジハロベンゼンおよび／またはトリハロベンゼンである。ハロゲン化ベンゼンの質量に対するトリハロベンゼンの質量の比率が50質量%以上である。

ハロゲン化ベンゼンは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子からなる群より選択される1種～3種のハロゲン原子を有する。

ハロゲン化ベンゼンにおけるハロゲン原子としては、ハロゲン化ハロベンゼンの重縮合の反応性や、ハロゲン化ハロベンゼンの入手の容易性の点から塩素原子が好ましい。つまり、ハロゲン化ベンゼンとしては、ジクロロベンゼン、およびトリクロロベンゼンが好ましい。

[0033] ハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂について、ハロフェニレン基またはフェニレン基と硫黄原子とが交互に連なって結合した直鎖型のポリマーには限定されない。典型的には、ハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂は、トリハロベンゼンが有する3つのハロゲン原子の全てがアルカリ金属硫化物と反応した分岐構造を分子鎖中に含む。

[0034] トリハロベンゼンの好適な具体例としては、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、および1, 3, 5-トリクロロベンゼンが挙げられる。これらの中では、重縮合の反応性の点で1, 2, 4-トリクロロベンゼンが好ましい。このため、トリハロベンゼンが、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを含むのが好ましく、トリハロベンゼンの全量が1, 2, 4-トリクロロベンゼンであるのがより好ましい。

トリハロベンゼンが1, 2, 4-トリクロロベンゼンを含む場合の、トリハロベンゼンの質量に対する1, 2, 4-トリクロロベンゼンの質量の比率は70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上がさらにより好ましく、100質量

%が最も好ましい。

[0035] ジハロベンゼンの好適な具体例としては、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、およびo-ジクロロベンゼンが挙げられる。これらの中では、入手が容易で安価であることや、得られるハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂の、成形加工性や機械的特定が良好であること等から、p-ジクロロベンゼンが好ましい。

なお、製造方法によっては、トリハロベンゼンが、不純物としてジハロベンゼンを含む場合がある。このような、ジハロベンゼンを不純物として含むトリハロベンゼンを、ハロゲン化ポリフェニレンスルフィドの原料として好ましく用いることができる。

この場合、ジハロベンゼンを不純物として含むトリハロベンゼンにおける、トリハロベンゼンの純度が90質量%以上99.9質量%以下であり、ジハロベンゼンの含有量が0.1質量%以上10%以下であるのが好ましく、トリハロベンゼンの純度が95質量%以上99.9質量%以下であり、ジハロベンゼンの含有量が0.1質量%以上95%以下であるのがより好ましい。

[0036] 制振性能が良好である点で、ハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂の製造に使用される、トリクロロベンゼンの質量とジクロロベンゼンの質量との合計に対する、トリクロロベンゼンの質量の比率は、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%がさらに好ましい。

[0037] アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、および硫化セシウムが挙げられる。これらの中では、硫化ナトリウム、および硫化カリウムが好ましく、硫化ナトリウムがより好ましい。硫黄源としてのアルカリ金属硫化物は、例えば、水性スラリーおよび水溶液のいずれかの状態で扱うこともできる。

[0038] ハロゲン化ベンゼンと、アルカリ金属硫化物との重縮合反応の方法は特に限定されず、従来知られるポリアリーレンスルフィドの製造方法と同様の方法を適宜採用できる。

好ましい方法としては、ハロゲン化ベンゼンとアルカリ金属硫化物とを、溶媒の存在下に加熱して重合させる方法が挙げられる。

- [0039] 樹脂組成物中における、*p*-PPSおよび*m*-PPSの含有比率（質量比）は、所望の物性に依じて適宜選択される。*m*-PPSの含有割合が増加すると、樹脂組成物の50℃における損失係数や、50～100℃における損失係数が増加する傾向がある。一方で、*p*-PPSの含有割合が増加すると、樹脂組成物の成形性が良好になる傾向がある。
- [0040] 例えば、樹脂組成物に高い成形性が要求される場合、*p*-PPSおよび*m*-PPSの合計量に対して、*m*-PPSの量を1質量%以上50質量%以下とすることが好ましい。*m*-PPSの量は、3質量%以上40質量%以下がより好ましく、5質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。
- [0041] 樹脂組成物に、高い制振性が要求される場合には、*p*-PPSおよび*m*-PPSの合計量に対して、*m*-PPSの量を50質量%超90質量%以下とすることが好ましい。*m*-PPSの量は、55質量%以上85質量%以下がより好ましく、60質量%以上80質量%以下がさらに好ましい。
- [0042] *p*-PPSおよび*m*-PPSの含有比率（質量比）は、仕込み量から特定してもよい。なお、樹脂組成物が*p*-PPSおよび*m*-PPSを含むか否かは、樹脂組成物のガラス転移温度を、*p*-PPS単体のガラス転移温度、または*m*-PPS単体のガラス転移温度と比較すること等によって判断できる。
- [0043] 樹脂組成物の50℃における損失係数は、0.03以上が好ましい。50℃における損失係数が0.03以上であると、樹脂組成物が50℃程度においても十分な制振性を有する。したがって、50℃における0.03以上損失係数を示す樹脂組成物は、50℃程度の環境下で使用される制振材にも適用可能である。
- [0044] また、50℃から100℃までの損失係数の平均値は、0.06以上が好ましい。50℃から100℃までの損失係数の平均値が0.06以上であると、当該範囲において、十分に高い制振性を示す。なお、50℃から100

℃までの損失係数の平均値は、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、および100℃での6つの損失係数の値の平均値である。

[0045] 損失係数は以下のように算出できる。まず、樹脂組成物を圧縮成形し、厚さ1mmのプレスシートを得る。具体的には、320℃、1分間、5MPaの条件での圧縮に次いで、150℃、3分間、10MPaの条件での圧縮を行い、プレスシートが得られる。圧縮成形によって得られたプレスシートから、10mm×5mm×1mmの短冊状の試料を切り出す。そして、短冊状の試料を150℃で1時間アニール処理する。当該シートについて、動的粘弾性測定装置により、引張モードで、20℃から240℃まで昇温速度2℃/分で温度変化させながら、周波数10Hzで10℃毎の貯蔵弾性率（E'）および損失弾性率（E''）を測定する。そして、50℃における貯蔵弾性率（E'）および損失弾性率（E''）に基づき、50℃における損失係数を求める。また、50℃、60℃、70℃、80℃、90、および100℃の計6点での損失係数の平均値を算出する。

[0046] （4）樹脂組成物の調製方法

樹脂組成物の調製方法は、p-PPSおよびm-PPSを所望の比率で含む樹脂組成物を調製できる方法であれば特に限定されない。樹脂組成物の調製方法としては、p-PPSおよびm-PPSと、必要に応じてその他の材料とを、熔融混練等によって十分に混合する方法が挙げられる。

[0047] 熔融混練による混合方法は特に制限されない。まず、p-PPSおよびm-PPSと、必要に応じて他の材料とをヘンシェルミキサーやタンブラー等の混合機により予備混合する。予備混合された混合物を、1軸または2軸の押出機を使用して混練し、押し出して所望の形状に成形する。樹脂組成物の形状は、例えばペレット状やシート状等である。に成形してもよい。また、p-PPSまたはm-PPSの一部をマスターバッチとしてから残りの成分と混合し、混練してもよい。さらに、p-PPSおよびm-PPSの分散性を高めるため、p-PPSおよびm-PPSを調製後、これらを粉砕して所望の粒径としてから、混合したり熔融混練したりしてもよい。

[0048] 溶融混練時の温度は、280℃以上320℃以下が好ましく、300℃以上320℃以下がより好ましい。溶融混練時の温度が280℃以上であると、p-PPSおよびm-PPSが、それぞれ十分に溶融し、両者が容易に均一に混合される。溶融混練時の温度が320℃以下であると、p-PPSおよびm-PPSの分解を抑制しながら、両者を混練できる。

[0049] (5) 樹脂組成物の用途

上述のように、上記の樹脂組成物は、制振材として好適に用いることができる。制振材は、上記樹脂組成物を含んでいればよい。ただし、制振材の強度を高めたり、成形性を高めたりするために、制振材としての樹脂組成物にフィラーを混合してもよい。また、制振材は、必要に応じて各種添加剤等を含んでいてもよい。

[0050] フィラーの例としては、ガラス繊維、炭素繊維、炭化ケイ素繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、およびアラミド繊維等の繊維状充填材、チタン酸カリウムウイスカ、ケイ酸カルシウムウイスカ（ウオラストナイト）、硫酸カルシウムウイスカ、カーボンウイスカ、およびボロンウイスカ等のウイスカ、タルク、マイカ、カオリン、クレイ、ガラス、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄（含フェライト）、酸化銅、ジルコニア、酸化亜鉛、炭化ケイ素、炭素、黒鉛、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、およびケイ素等の粉末無機充填剤等が挙げられる。制振材は、フィラーを1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0051] フィラーの形状は特に制限されず、球状であってもよく、板状であってもよく、繊維状等であってもよい。粒径、繊維径、繊維長等のフィラーの寸法は、制振材の用途や、必要とされる強度等に応じて適宜選択される。

[0052] フィラーの量は、上記樹脂組成物の量100質量部に対して0.1質量部以上400質量部以下が好ましく、1質量部以上300質量部以下がより好ましい。フィラーの量が0.1質量部以上であると、制振材の強度や成形性

を高めることができる。一方で、フィラーの量が400質量部以下であると、上記樹脂組成物由来の性能（例えば制振性等）が失われ難い。

[0053] フィラーと樹脂組成物とを混合する制振材は、例えば上記樹脂組成物と、フィラーとを熔融混練等によって混練して調製できる。

[0054] (6) 成形品

以上説明した樹脂組成物、または制振材は、適切な方法により種々の形状の成形品とされ好適に使用される。

[0055] 樹脂組成物、または制振材は、典型的には、プレス成形、押出成形、射出成形のような常法により成形品に成形される。

[0056] 成形品の用途は特に限定されない。成形品の用途の具体例としては、自動車および二輪車等の車両、船舶、鉄道、航空機のような輸送機における振動が発生する装置の部品、または当該装置の周辺部品；前述の輸送機における、座席または座席の周辺部品や、操縦装置等の振動の低減が望まれる装置の部品；各種家電機器部品；OA機器部品；建築材料；工作機械部品；産業機械部品が挙げられる。

以上説明した用途の中でも、成形品の用途としては、自動車等の内燃機関を備える輸送機におけるクーラント循環装置の部品が挙げられる。かかるクーラント循環装置の部品としては、ポンプ筐体やクーラント循環用のパイプ等が挙げられる。

成形品を上記の用途に用いることにより、各種製品の制振化を図ることができる。

実施例

[0057] 以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0058] [調製例1]

攪拌機付の容量1Lオートクレーブに、硫化ナトリウム78.0g、水酸化ナトリウム2.5g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)374.8g、イオン交換水27.0g、および1,2,4-トリクロロベンゼン19

5. 4 g (純度99.8質量%)を仕込んだ。次いで、オートクレーブ内を窒素ガス雰囲気置換した後、オートクレーブを密封した。その後、オートクレーブ内の反応液を攪拌しながら、反応液を240℃まで約30分かけて徐々に加熱した。240℃を2時間保持して重縮合反応を行った後、反応液を室温近くまで冷却した。

オートクレーブの内容物を取り出した後、オートクレーブの内容物に3質量%の純水を含むアセトン1Lを加えて、室温にて30分間攪拌して洗浄した。洗浄された固形分(粗製品)をろ過により回収した後、前述のアセトンによる洗浄操作を2回繰り返した。

アセトンで洗浄された固形分を、室温にて純水1L中で30分間攪拌して洗浄した後、ろ過により回収した。回収された固形分に対して、前述の純水による洗浄操作を3回繰り返した後、ろ過により回収された固形分を120℃で4時間乾燥させて、精製されたハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂として、トリクロロベンゼンと硫化ナトリウムとの重縮合物を得た。調製例1で得た、ハロゲン化ポリフェニレンスルフィド樹脂について、C1-PPSとも記す。

得られたC1-PPSの重量平均分子量(Mw)は、3500であった。

上記重量平均分子量(Mw)は、前述の方法に従って測定した。

[0059] [実施例1~6]

(1) m-PPSの調製

攪拌機付の1Lオートクレーブに、硫化ナトリウム78.0g、水酸化ナトリウム2.5g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)374.8g、イオン交換水27.0g、および1,3-ジクロロベンゼン149.9gを仕込んだ。当該オートクレーブを窒素ガス下で密封し、攪拌しながら240℃まで約30分かけて徐々に加熱し、2時間保持した。その後、室温近くまで冷却した内容物を取り出した。そして、当該内容物に3質量%純水含有のアセトン1Lを加え、室温で30分攪拌した。続いて、固形物をろ別する操作を3回行った後、さらに純水を1L加え、室温で30分攪拌後にろ別する

操作を1回行った。さらに0.18質量%酢酸水溶液を1L加え、室温で30分攪拌後にろ別する操作を1回行った。続いて純水を1L加え、室温で20分間攪拌後に濾別する操作を4回行った。得られた固形物を120℃で4時間熱風乾燥し、m-PPSを得た。得られたm-PPSの重量平均分子量(Mw)は、5000であった。

上記重量平均分子量(Mw)は、前述の方法に従って測定した。

[0060] (2) 溶融混練

実施例1～5では、p-PPS(クレハ社製、W-214A、重量平均分子量:48500)と、上述のm-PPSとを、表1に示す割合でドライブレンドした。なお、p-PPSの重量平均分子量は、m-PPSと同様に測定した。

実施例6では、p-PPS(クレハ社製、W-214A、重量平均分子量:48500)と、上述のm-PPSと、調製例1で得たCl-PPSとを、表1に示す割合でドライブレンドした。

その後、R60(容量60ml)のバレル、およびフルライトのスクリーを備えたラボプラストミル(東洋精機製作所)を使用して溶融混練した。ラボプラストミルによる溶融混練は、温度320℃、時間5分、回転数100rpmの条件で行った。得られた樹脂組成物を、320℃で1分間、5MPaで圧縮し、さらに150℃で3分間、10MPaで圧縮して55mm×55mm×1mmのプレスシートを作製した。

[0061] [比較例1]

p-PPSと溶融混練することなく、上記m-PPSのみをシート状に成形しようとしたが、自立性を有するプレスシートが得られなかった。

[0062] [比較例2]

p-PPSのみを用いて、実施例1等と同様にプレスシートを作製した。

[0063] [比較例3]

m-PPSの代わりに、ポリカーボネート(ユーピロンHL-3003、三菱エンジニアリングプラスチックス社製)を使用した以外は、実施例1と

同様にプレスシートを作製した。

[0064] [評価]

得られた樹脂組成物について、損失係数および成形性を、以下の方法で評価した。

[0065] (1) 損失係数

プレスシートから、カッターナイフで10mm×5mm×1mmの短冊状の試料を切り出した。得られた試料を150℃で1時間アニール処理した。当該試料について、引張モードで、20℃から240℃まで昇温速度2℃/分で昇温しながら、周波数10Hzで10℃毎に貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')を測定した。そして、50℃における貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')から、50℃での損失係数を求めた。さらに、50℃、60℃、70℃、80、90℃、および100℃の6点における損失係数の平均値を求めた。結果を表1に示す。

[0066] (2) 成形性

プレスシートの成形性の評価を行った。評価基準は、以下の通りである。

◎：良好

○：プレスシートを成形可能だが、得られるプレスシートが、曲げにより容易にクラックが発生する程度に脆い

×：成形不可

[0067]

[表1]

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| p-PPS (M _w =48500) | 90 | 80 | 50 | 20 | 95 | 80 | 0 | 100 | 90 |
| m-PPS (M _w =5000) | 10 | 20 | 50 | 80 | 5 | 10 | 100 | 0 | 0 |
| Cl-PPS (M _w =3500) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| ポリカーボネート | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 損失係数 (50°C) | 0.037 | 0.058 | 0.112 | 0.241 | 0.028 | 0.025 | 測定 不可 | 0.009 | 0.007 |
| 50~100°C における 損失係数 平均値 | 0.073 | 0.081 | 0.115 | 0.160 | 0.065 | 0.072 | 測定 不可 | 0.018 | 0.008 |
| 成形性 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | × | ◎ | ◎ |

[0068] 上記表1に示されるように、p-PPSと、m-PPSとを含む実施例1～6の樹脂組成物の50°Cにおける損失係数は、比較例2のp-PPS単体の損失係数と比較して、同等以上であった。また、50～100°Cにおける損失係数の平均値について、実施例1～6の樹脂組成物の値が、比較例2のp-PPS単体の値よりも大きかった。一方、比較例1のm-PPS単体を用いると、プレスシートを成形できず、また損失係数を測定できなかった。また、ポリm-フェニレンスルフィドの量が多くなると、損失係数は大きくなりやすかったが、成形性が低下する傾向がみられた。また、m-PPSの代わりにポリカーボネートを用いた比較例3の樹脂組成物について、50°Cにおける損失係数が低く、さらに50～100°Cにおける損失係数平均値も低かった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリパラフェニレンスルフィドと、
 ポリメタフェニレンスルフィドと、
 を含む、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項2] 50℃における損失係数が0.03以上であり、かつ
 50℃以上100℃以下における損失係数の平均値が0.06以上
 である、
 請求項1に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリパラフェニレンスルフィドの質量と、前記ポリメタフェニ
 レンスルフィドの質量との合計に対する、前記ポリメタフェニレンス
 ルフィドの質量の比率が、1質量%以上50質量%以下である、請求
 項1または2に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリパラフェニレンスルフィドの質量と、前記ポリメタフェニ
 レンスルフィドの質量との合計に対する、前記ポリメタフェニレンス
 ルフィドの質量の比率が、50質量%より大きく90質量%以下であ
 る、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のポリフェニレンスルフィド樹
 脂組成物を含む、
 制振材。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載のポリフェニレンスルフィド樹
 脂組成物、または請求項5に記載の制振材からなる、
 成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L81/02 (2006.01) i, F16F15/00 (2006.01) i
 FI: C08L81/02, F16F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, F16F15/00-15/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | JP 61-176658 A (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 08 August 1986 (1986-08-08), claims, page 5, upper left column, lines 12-20, examples | 1-4, 6 5 |
| X A | JP 63-030561 A (TOOPUREN KK) 09 February 1988 (1988-02-09), claims, page 4, upper left column, lines 15-20, examples | 1-3, 6 4-5 |
| X A | JP 63-033427 A (DIAFOIL CO., LTD.) 13 February 1988 (1988-02-13), claims, examples | 1-3, 6 4-5 |
| X A | WO 2017/069109 A1 (DIC CORP.) 27 April 2017 (2017-04-27), claims, examples | 1-4, 6 5 |
| A | JP 2011-173353 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 September 2011 (2011-09-08), entire text | 1-6 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* 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 application or patent 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 when the document is taken alone
 “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

Date of the actual completion of the international search
 06 September 2021

Date of mailing of the international search report
 14 September 2021

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2012/127997 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 September 2012 (2012-09-27), entire text | 1-6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026619

| | | |
|-------------------|-------------------|---|
| JP 61-176658 A | 08 August 1986 | US 4659789 A claims, column 8, lines 1-11, examples EP 189895 A1 |
| JP 63-030561 A | 09 February 1988 | EP 257228 A1 claims, page 5, lines 31-35, examples |
| JP 63-033427 A | 13 February 1988 | GB 2192831 A claims, examples GB 2205572 A GB 8711557 A0 |
| WO 2017/069109 A1 | 27 April 2017 | (Family: none) |
| JP 2011-173353 A | 08 September 2011 | (Family: none) |
| WO 2012/127997 A1 | 27 September 2012 | US 2014/0017966 A1 entire text EP 2690208 A1 CN 103328704 A AU 2012232449 A KR 10-2014-0039158 A |

| | | |
|---|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 81/02(2006.01)i; F16F 15/00(2006.01)i FI: C08L81/02; F16F15/00 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; F16F15/00-15/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 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 | 関連する 請求項の番号 |
| X A | JP 61-176658 A (呉羽化学工業株式会社) 08.08.1986 (1986 - 08 - 08) 特許請求の範囲、第5頁左上欄第12行-第20行、実施例 | 1-4, 6 5 |
| X A | JP 63-030561 A (株式会社トーブレン) 09.02.1988 (1988 - 02 - 09) 特許請求の範囲、第4頁左上欄第15行-第20行、実施例 | 1-3, 6 4-5 |
| X A | JP 63-033427 A (ダイアホイル株式会社) 13.02.1988 (1988 - 02 - 13) 特許請求の範囲、実施例 | 1-3, 6 4-5 |
| X A | WO 2017/069109 A1 (DIC株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 請求の範囲、実施例 | 1-4, 6 5 |
| A | JP 2011-173353 A (東レ株式会社) 08.09.2011 (2011 - 09 - 08) 全文 | 1-6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、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後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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文献 | |
| 国際調査を完了した日 06.09.2021 | 国際調査報告の発送日 14.09.2021 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 早希 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026619

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-------------------|------------|--|-----|
| JP 61-176658 A | 08.08.1986 | US 4659789 A 特許請求の範囲、第8欄第 1行-第11行、実施例 EP 189895 A1 | |
| JP 63-030561 A | 09.02.1988 | EP 257228 A1 特許請求の範囲、第5頁第 31行-第35行、実施例 | |
| JP 63-033427 A | 13.02.1988 | GB 2192831 A 特許請求の範囲、実施例 GB 2205572 A GB 8711557 A0 | |
| WO 2017/069109 A1 | 27.04.2017 | (ファミリーなし) | |
| JP 2011-173353 A | 08.09.2011 | (ファミリーなし) | |
| WO 2012/127997 A1 | 27.09.2012 | US 2014/0017966 A1 全文 EP 2690208 A1 CN 103328704 A AU 2012232449 A KR 10-2014-0039158 A | |