

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128340 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/06 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057444
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (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 2011-066005 2011 年 3 月 24 日(24.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 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): 太野 大介 (TANO Daisuke) [JP/JP]; 〒2430419 神奈川県海老名市大谷北 1-10-8-301 Kanagawa (JP). 齊藤 慎太郎 (SAITO Shintaro) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYSULFONE COMPOSITION AND MOLDING

(54) 発明の名称: ポリスルホン組成物および成形体

(57) Abstract: The present invention relates to a polysulfone composition comprising a polysulfone and magnesium hydroxide having a number average particle diameter of 1 μm or smaller, wherein the content of the magnesium hydroxide is 0.5 to 10 parts by mass inclusive relative to 100 parts by mass of the polysulfone. The present invention can provide: a polysulfone composition which can be molded into a molding having excellent flame retardancy and good mechanical properties; and a molding which is produced using the polysulfone composition.

(57) 要約: 本発明は、ポリスルホンと、数平均粒子径 1 μm 以下の水酸化マグネシウムとを含有し、前記水酸化マグネシウムの含有量が、前記ポリスルホン 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 10 質量部以下であるポリスルホン組成物に関する。本発明によれば、成形体に加工作した際に優れた難燃性と良好な機械特性を有するポリスルホン組成物および該ポリスルホン組成物を用いて得られた成形体を提供することができる。



WO 2012/128340 A1

明 細 書

発明の名称：ポリスルホン組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリスルホン組成物および成形体に関する。本願は、2011年3月24日に、日本に出願された特願2011-066005に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ポリスルホンは、高いガラス転移温度(T_g)を示すことから高い耐熱性を示すと共に、低温から高温までの幅広い温度領域において、寸法安定性および機械強度に優れた材料であり、さらに耐薬品性にも優れている。そのため、リレー部品、コイルボビン、スイッチ、IC(Integrated Circuit)ソケット、コネクタ、ヒューズケース等の電気・電子部品、各種OA(Office Automation)機器部品、各種自動車部品から、耐熱水性利用分野、医療分野、耐熱塗料、機能性分離膜、航空機用途まで幅広く使用されている。これらの用途の部品(成形体)には、引火した場合に備えて、難燃性が求められる。

ポリスルホンは他の樹脂と比べても難燃性に優れた材料であるが、近年、航空機用部品、鉄道車両部品、電気・電子部品に対してより高い難燃性が要求されるようになっており、ポリスルホンにも更に高い難燃性が必要となっている。

[0003] ポリスルホンを難燃化する方法としては、ポリスルホンと難燃剤の併用が挙げられる。

難燃剤としては、従来から、ハロゲン含有化合物が使用されてきたが、(1) 燃焼あるいは造粒、成形時の熱履歴を受ける工程においてハロゲン系ガスを発生すること、(2) 難燃剤が臭素を含有する場合に廃材の処理が困難であること、(3) 近年の環境保全の観点、などの理由により、ハロゲン含有化合物の使用が難しくなっている。そこで、ポリスルホン等の熱可塑性樹

脂にリン含有化合物や窒素含有化合物などを難燃剤として添加することが検討されている（例えば、特許文献 1、2 参照。）。

しかし、リン化合物には赤燐やトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等の毒性が強いものが多く、ハロゲン含有化合物同様に廃材の処理が困難な場合がある。また、燃焼時にホスフィンガスの発生も懸念されており、安全性が十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 9－1 2 4 8 4 0 号公報

特許文献2：特開平 9－2 3 5 4 0 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 無毒で環境汚染の少ない難燃剤として、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物の使用も検討されている。金属水酸化物は、樹脂中の可燃物の希釈、脱水時の吸熱作用、水蒸気による可燃性ガスの希釈、脱水生成物による断熱層の形成などの効果により難燃性を付与することができる。

通常、ポリスルホンは 3 0 0℃以上で成形加工する場合が多い。しかし、水酸化アルミニウムの熱分解温度は 2 0 0℃であるため、ポリスルホンに難燃剤として水酸化アルミニウムを添加すると、成形前に水酸化アルミニウムが分解してガスが発生してしまうため、使用が難しい。そこで、ポリスルホンに添加する難燃剤として、熱分解温度が 3 5 0℃～4 0 0℃であり、熱安定性の高い水酸化マグネシウムが検討されている。しかし、水酸化マグネシウムは難燃性付与効果が従来の難燃剤と比較して小さいため、ポリスルホンに水酸化マグネシウムを多量に配合する必要がある。水酸化マグネシウムを多量に配合したポリスルホンは成形加工性や成形体の機械特性が低下するという問題があった。

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、成形体に加工した際に優れた難燃性と良好な機械特性を有するポリスルホン組成物および該ポリスルホン組成物を用いて得られた成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明は以下の態様を有する。

[0008] 本発明の第1の態様は、ポリスルホンと、数平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムとを含有し、前記水酸化マグネシウムの含有量が、前記ポリスルホン100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下である、ポリスルホン組成物である。

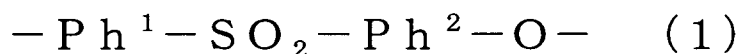
[0009] 本発明の第2の態様は、前記第1の態様において、前記水酸化マグネシウムの数平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 未満である、ポリスルホン組成物である。

[0010] 本発明の第3の態様は、前記第1又は第2の態様において、前記水酸化マグネシウムの含有量が、前記ポリスルホン100質量部に対して、1質量部以上10質量部以下である、ポリスルホン組成物である。

[0011] 本発明の第4の態様は、前記第1～3のいずれか1つの態様において、前記水酸化マグネシウムの比表面積が、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である、ポリスルホン組成物である。

[0012] 本発明の第5の態様は、前記第1～4のいずれか1つの態様において、前記ポリスルホンが、下記一般式(1)で表される繰返し単位を有するポリスルホン組成物である。

[0013] [化1]



[0014] (式中、 Ph^1 及び Ph^2 は、それぞれ独立に、フェニレン基を表し、前記フェニレン基中の水素原子は、それぞれ独立に、アルキル基、アリアル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[0015] 本発明の第6の態様は、前記ポリスルホンが、これを構成する全繰返し単位の合計量に対して、前記一般式(1)で表される繰返し単位を50モル%

以上有する、前記第 5 の態様に記載のポリスルホン組成物である。

[0016] 本発明の第 7 の態様は、前記第 1 ～ 6 のいずれか 1 つの態様に記載のポリスルホン組成物を用いて得られた成形体である。

[0017] 本発明の別の態様は、前記ポリスルホンの還元粘度が、 0.3 dL/g 以上である、前記第 1 ～ 6 のいずれか 1 つの態様に記載のポリスルホン組成物である。

[0018] 本発明の別の態様は、前記水酸化マグネシウムの熱分解温度が 350°C 以上である、前記第 1 ～ 6 のいずれか 1 つの態様に記載のポリスルホン組成物である。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、成形体に加工した際に優れた難燃性と良好な機械特性を有するポリスルホン組成物および該ポリスルホン組成物を用いて得られた成形体を提供できる。

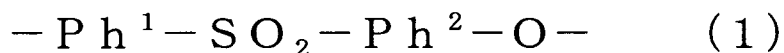
発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリスルホン組成物は、ポリスルホンと、数平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムとを含有し、前記水酸化マグネシウムの含有量が、前記ポリスルホン 100 質量部に対して、 0.5 質量部以上 10 質量部以下であることを特徴とする。

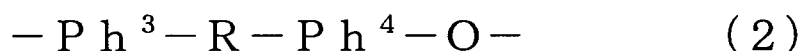
[0021] 本発明のポリスルホン組成物に用いるポリスルホンは、典型的には、2 価の芳香族基（芳香族化合物から、その芳香環に結合した水素原子を 2 個除いてなる残基）とスルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）と酸素原子とを含む繰返し単位を有する樹脂である。ポリスルホンは、耐熱性や耐薬品性の点から、下記一般式（1）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（1）」ということがある。）を有することが好ましく、さらに、下記一般式（2）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（2）」ということがある。）や、下記一般式（3）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（3）」ということがある。）等の他の繰返し単位を 1 種以上有していてもよい。

[0022] [化2]



[0023] (式中、 Ph^1 及び Ph^2 は、それぞれ独立に、フェニレン基を表し；前記フェニレン基中の水素原子は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[0024] [化3]



[0025] (式中、 Ph^3 及び Ph^4 は、それぞれ独立に、フェニレン基を表し；Rは、アルキリデン基、酸素原子又は硫黄原子を表し；前記フェニレン基中の水素原子は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[0026] [化4]



[0027] (式中、 Ph^5 は、フェニレン基を表し；nは、1～3の整数を表し；前記フェニレン基にある水素原子は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子で置換されていてもよく；nが2以上である場合、複数存在する Ph^5 は、互いに同一であっても異なってもよい。)

[0028] $Ph^1 \sim Ph^5$ のいずれかで表されるフェニレン基は、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基のいずれであってもよいが、p-フェニレン基であることが好ましい。

前記フェニレン基中の水素原子が置換されていてもよいアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基及びn-デシル基が挙げられ、その炭素数は、1～10であることが好ましい。

前記フェニレン基中の水素原子が置換されていてもよいアリール基の例としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、1-ナフチル基及び2-ナフチル基が挙げられ、その炭素数は、6～20であることが好ましい。

前記フェニレン基中の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

前記フェニレン基中の水素原子がこれらの基で置換されている場合、その数は、前記フェニレン基毎に、それぞれ独立に、2個以下であることが好ましく、1個であることがより好ましい。

[0029] Rであるアルキリデン基の例としては、メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基及び1-ブチリデン基が挙げられ、その炭素数は、1～5であることが好ましい。

[0030] ポリスルホンは、これを構成する全繰返し単位の合計量に対して、繰返し単位(1)を50モル%以上有することが好ましく、80モル%以上有することがより好ましく、繰返し単位として実質的に繰返し単位(1)のみを有することがさらに好ましい。なお、ポリスルホンは、繰返し単位(1)～(3)を、それぞれ独立に、2種以上有してもよい。

[0031] ポリスルホンは、これを構成する繰返し単位に対応するジハロゲノスルホン化合物とジヒドロキシ化合物とを重縮合させることにより、製造することができる。

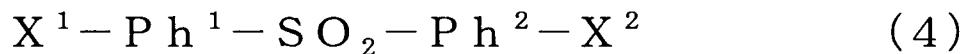
例えば、繰返し単位(1)を有するポリスルホンは、ジハロゲノスルホン化合物として下記一般式(4)で表される化合物(以下、「化合物(4)」ということがある。)を用い、ジヒドロキシ化合物として下記一般式(5)で表される化合物(以下、「化合物(5)」ということがある。)を用いることにより、製造することができる。

また、繰返し単位(1)と繰返し単位(2)とを有するポリスルホンは、ジハロゲノスルホン化合物として化合物(4)を用い、ジヒドロキシ化合物として下記一般式(6)で表される化合物(以下、「化合物(6)」という

ことがある。)を用いることにより、製造することができる。

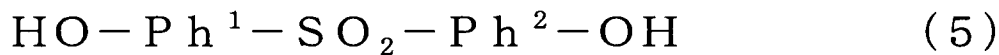
また、繰返し単位(1)と繰返し単位(3)とを有するポリスルホン、ジハロゲノスルホン化合物として化合物(4)を用い、ジヒドロキシ化合物として下記一般式(7)で表される化合物(以下、「化合物(7)」ということがある。)を用いることにより、製造することができる。

[0032] [化5]



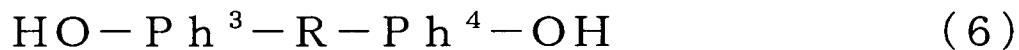
[0033] (式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表し； Ph^1 及び Ph^2 は、前記と同義である。)

[0034] [化6]



[0035] (式中、 Ph^1 及び Ph^2 は、前記と同義である。)

[0036] [化7]



[0037] (式中、 Ph^3 、 Ph^4 及びRは、前記と同義である。)

[0038] [化8]



[0039] (式中、 Ph^5 及びnは、前記と同義である。)

[0040] X^1 及び X^2 で表されるハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0041] ポリスルホンを製造する重縮合は、炭酸のアルカリ金属塩を用いて、溶媒中で行うことが好ましい。炭酸のアルカリ金属塩は、正塩である炭酸アルカリであってもよいし、酸性塩である重炭酸アルカリ(炭酸水素アルカリ)であってもよいし、両者の混合物であってもよい。炭酸アルカリとしては、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムが好ましく用いられ、重炭酸アルカリとしては、重炭酸ナトリウムや重炭酸カリウムが好ましく用いられる。

ポリスルホンを製造する重縮合の溶媒としては、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリドン、スルホラン（1, 1-ジオキソチラン）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジフェニルスルホン等の有機極性溶媒が好ましく用いられる。

[0042] ポリスルホンは、その還元粘度が、好ましくは0.3 dL/g以上、より好ましくは0.4 dL/g以上0.6 dL/g以下、さらに好ましくは0.45 dL/g以上0.55 dL/g以下である。ポリスルホンの還元粘度が高いほど、耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり高いと、熔融温度や熔融粘度が高くなり易く、その成形に必要な温度が高くなり易い。

[0043] ポリスルホンを製造する重縮合において、仮に副反応が生じなければ、（1）ジハロゲノスルホン化合物とジヒドロキシ化合物とのモル比が1：1に近い、（2）炭酸のアルカリ金属塩の使用量が多い、（3）重縮合温度が高い、（4）重縮合時間が長い、という反応条件であるほど、得られるポリスルホンの重合度が高くなり易く、還元粘度が高くなり易い。しかし、実際は、副生する水酸化アルカリ（アルカリ金属の水酸化物）等により、ハロゲノ基のヒドロキシル基への置換反応や解重合等の副反応が生じ、この副反応により、得られるポリスルホンの重合度が低下し易く、還元粘度が低下し易い。そのため、ポリスルホンを製造する重縮合においては、この副反応の度合いも考慮して、所望の還元粘度を有するポリスルホンが得られるように、ジハロゲノスルホン化合物とジヒドロキシ化合物とのモル比、炭酸のアルカリ金属塩の使用量、重縮合温度及び重縮合時間を調整することが好ましい。

[0044] 本発明のポリスルホン組成物に含有される水酸化マグネシウムは、その熱分解温度が350℃以上であることが好ましく、天然品および／または合成品を使用することができる。なお、本発明において、天然品および／または合成品の水酸化マグネシウムを使用する場合、水酸化マグネシウムの含有量とは、水酸化マグネシウムの純度100%換算での含有量を示す。

[0045] また、水酸化マグネシウムは表面処理されていてもよい。水酸化マグネシ

ウムを表面処理した場合、ポリスルホンとの相溶性が向上し、難燃性の効果が発現しやすくなるため好ましい。

水酸化マグネシウムの表面処理としては、亜鉛化合物および／またはホウ素化合物からなる被覆層で被覆する方法や、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤または脂肪酸等により表面処理する方法が挙げられる。

水酸化マグネシウムの表面を亜鉛化合物および／またはホウ素化合物からなる被覆層で被覆する方法としては、例えば、水に水酸化マグネシウムを分散させておき、これに亜鉛化合物および／またはホウ素化合物を加えて攪拌し、濾過後乾燥する湿式法等が挙げられる。

水酸化マグネシウムの表面を、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤または脂肪酸等により処理する方法としては、例えば、シラン溶液を水酸化マグネシウムに噴霧および／または滴下して攪拌し、これを乾燥する乾式法等が挙げられる。

なお、本発明において、水酸化マグネシウムが表面処理されている場合、水酸化マグネシウムの含有量とは、表面処理層を含んだ水酸化マグネシウムの含有量を示す。

[0046] 水酸化マグネシウムの数平均粒子径は、難燃性および機械強度の観点から $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $1\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

水酸化マグネシウムの数平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、ポリスルホン中での分散性が悪く、また、表面積が小さくなるので、難燃性の効果が少なくなる。なお、水酸化マグネシウムの数平均粒子径の下限は特に限定されないが、分散のしやすさの理由により、数平均粒子径を $10\ \text{nm}$ 以上とすることが好ましい。

ここで、「数平均粒子径」とは、水酸化マグネシウムの走査型電子顕微鏡による外観観察において、測定個数 100 個以上で水酸化マグネシウム粒子の直径（長径と短径の平均値）を測定し、その算術平均で得られた値を示す

ものである。また、水酸化マグネシウムの粒子は、一次粒子であっても二次粒子であっても、これらの混合であってもよい。なお、本発明において、粒子径とは、一次粒子の粒子径を示す。

[0047] 水酸化マグネシウムの比表面積は、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。

水酸化マグネシウムの比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、難燃性の効果が向上する。なお、水酸化マグネシウムの比表面積の上限は特に限定されないが、分散のしやすさの理由により、比表面積数を $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましい。

ここで、「比表面積」とは、株式会社島津製作所製メリテックス・ジェミニ2360を用いてBET法（粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素温度（77 K）で吸着させ、その吸着量から測定試料の比表面積を求める方法）により測定した値を示す。

[0048] 水酸化マグネシウムの数平均粒子径や比表面積は、市販品で各社のカタログ値が本発明の範囲内であれば好ましく使用することができる。使用可能な水酸化マグネシウムとしては、例えば、堺化学工業株式会社製の「MGZ-1」、「MGZ-3」、タテホ化学工業株式会社製の「エコーマグZ-10」などが挙げられる。

[0049] 水酸化マグネシウムの含有量は、ポリスルホン100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下であり、好ましくは1質量部以上10質量部以下、より好ましくは1質量部以上5質量部以下である。水酸化マグネシウムの含有量があまり少ないと、ポリスルホン組成物の難燃性が不十分になり、あまり多いと、ポリスルホン組成物の機械物性が不十分になる。

[0050] 本発明のポリスルホン組成物は、前記のようなポリスルホンと、数平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムとを所定範囲で含有する構成であるため、該ポリスルホン組成物を成形して得られる成形体は難燃性に優れ、良好な機械特性を有する。

[0051] 本発明のポリスルホン組成物は、ポリスルホン及び水酸化マグネシウムの他に、充填材、水酸化マグネシウム以外の配合剤、およびポリスルホン以外の樹脂等の他の成分を1種以上含有していてもよい。

[0052] ポリスルホン組成物が含有していてもよい充填材は、繊維状充填材あるいは板状充填材であってもよく、繊維状及び板状以外で、球状その他の粒状充填材であってもよい。また、充填材は、無機充填材であってもよいし、有機充填材であってもよい。

繊維状無機充填材の例としては、ガラス繊維；パン系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維；シリカ繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維等のセラミック繊維；及びステンレス繊維等の金属繊維が挙げられる。また、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ウォラストナイトウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、炭化ケイ素ウイスキー等のウイスキーも挙げられる。

繊維状有機充填材の例としては、ポリエステル繊維及びアラミド繊維が挙げられる。

板状無機充填材の例としては、タルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、ガラスフレーク、硫酸バリウム及び炭酸カルシウムが挙げられる。マイカは、白雲母、金雲母、フッ素金雲母、四ケイ素雲母のいずれであってもよい。

粒状無機充填材の例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ガラスビーズ、ガラスバルーン、窒化ホウ素、炭化ケイ素及び炭酸カルシウムが挙げられる。

ポリスルホン組成物における充填材の含有量は、ポリスルホン100質量部に対して、好ましくは0質量部以上100質量部以下である。

[0053] ポリスルホン組成物が含有していてもよい水酸化マグネシウム以外の配合剤の例としては、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤、及びカーボンブラック等の着色剤が挙げられる。

ポリスルホン組成物における水酸化マグネシウム以外の配合剤の含有量は

、ポリスルホン100質量部に対して、好ましくは0質量部以上5質量部以下である。

[0054] ポリスルホン組成物が含有していてもよいポリスルホン以外の樹脂の例としては、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド等のポリスルホン以外の熱可塑性樹脂；及びフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

ポリスルホン組成物におけるポリスルホン以外の樹脂の含有量は、ポリスルホン100質量部に対して、好ましくは0質量部以上35質量部以下、より好ましくは0質量部以上20質量部以下である。

[0055] 本発明のポリスルホン組成物は、ポリスルホン、水酸化マグネシウム及び必要に応じて用いられる他の成分を、押出機を用いて溶融混練し、ペレット状に押し出すことにより調製することが好ましい。押出機としては、シリンダーと、シリンダー内に配置された1本以上のスクリーと、シリンダーに設けられた1箇所以上の供給口とを有するものが、好ましく用いられ、さらにシリンダーに1箇所以上のベント部が設けられたものが、より好ましく用いられる。

[0056] こうして得られる本発明のポリスルホン組成物を成形することにより、難燃性に優れ、良好な機械特性を有する本発明の成形体を得ることができる。

本発明のポリスルホン組成物を用いて成形体とする際の成形法としては、溶融成形法が好ましく、その例としては、射出成形法、Tダイ法やインフレーション法等の押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、真空成形法及びプレス成形が挙げられる。中でも射出成形法が好ましい。

[0057] 本発明のポリスルホン組成物を用いて得られる成形体の例としては、光ピックアップボビン、トランスボビン等のボビン；リレーケース、リレーベース、リレースプルー、リレーアーマチャー等のリレー部品；RIMM(Ram bus Inline Memory Module)、DDR(Double

Date Rate)、CPU(Central Processing Unit)ソケット、SO-DIMM(Small Outline Dual In line memory module)、Board to Boardコネクター、FPC(Flexible printed circuit)コネクター、カードコネクター等のコネクター；ランプリフレクター、LED(Light Emitting Diode)リフレクター等のリフレクター；ランプホルダー、ヒーターホルダー等のホルダー；スピーカー振動板等の振動板；コピー機用分離爪、プリンター用分離爪等の分離爪；カメラモジュール部品；スイッチ部品；モーター部品；センサー部品；ハードディスクドライブ部品；オープンウェア等の食器；車両部品；航空機部品；鉄道車両部品；及び半導体素子用封止部材、コイル用封止部材等の封止部材が挙げられる。

実施例

[0058] 以下、具体的実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

[0059] (実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3)

[ポリスルホン]

ポリスルホンとして、住友化学株式会社製の「スミカエクスル PES 4100G」（還元粘度 0.48 dL/g）を用いた。ポリスルホンの還元粘度は、次の方法により測定した。

[0060] [ポリスルホンの還元粘度の測定]

ポリスルホン約 1 g を N, N-ジメチルホルムアミドに溶解させて、その容量を 1 dL とし、この溶液の粘度 (η) を、オストワルド型粘度管を用いて、25℃で測定した。また、溶媒である N, N-ジメチルホルムアミドの粘度 (η_0) を、オストワルド型粘度管を用いて、25℃で測定した。

溶液の粘度 (η) と前記溶媒の粘度 (η_0) から、比粘性率 ($(\eta - \eta_0) / \eta_0$) を求め、この比粘性率を、前記溶液の濃度 (約 1 g/dL) で割ることにより、ポリスルホンの還元粘度 (dL/g) を求めた。

[0061] [水酸化マグネシウム]

水酸化マグネシウムとして、次のものを用いた。

(1) サンプル1：堺化学工業株式会社製の「MGZ-1」（数平均粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $8\ \text{m}^2/\text{g}$ ）。

(2) サンプル2：堺化学工業株式会社製の「MGZ-3」（数平均粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $21\ \text{m}^2/\text{g}$ ）。

(3) サンプル3：タテホ化学工業株式会社製の「エコーマグZ-10」（数平均粒子径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

水酸化マグネシウムの数平均粒子径および比表面積は、次の方法により測定した。

[0062] 〔数平均粒子径の測定〕

水酸化マグネシウムの走査型電子顕微鏡による外観観察において、測定個数100個以上で水酸化マグネシウム粒子の直径（長径と短径の平均値）を測定し、その算術平均で得られた値を数平均粒子径とした。

[0063] 〔比表面積の測定〕

株式会社島津製作所製メリテックス・ジェミニ2360を用いてBET法（粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素温度（77K）で吸着させ、その吸着量から測定試料の比表面積を求める方法）により比表面積を測定した。

[0064] 〔ポリスルホン組成物の調製〕

ポリスルホン100質量部に対して、表1に示す種類及び量の水酸化マグネシウムを配合し、ヘンシェルミキサーでドライブレンドした。この混合物を二軸押出機（池貝鉄工株式会社製、PCM-30型）を用いて、シリンダー温度340℃で造粒し、ペレット状のポリスルホン組成物を得た。

[0065] 〔評価〕

実施例1～5および比較例1～3の各ポリスルホン組成物を成形して得られる成形体（試験片）について、以下の方法により難燃性、曲げ弾性率、耐衝撃性の評価を行った。

[0066] 〔難燃性の評価〕

ポリスルホン組成物を、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製、P S - 2 O E 5 A S E）を用いて、シリンダー温度 3 7 0 °C、金型温度 1 5 0 °Cで、1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 1 m m の試験片に成形した。この試験片に、コーンカロリメーター（株式会社東洋精機製作所製 C O N E I I I）を用いて、I S O 5 6 6 0 に準拠した発熱量試験を行い、発熱速度（H e a t R e l e a s e R a t e）を輻射熱条件 5 0 k W / m² で測定した。総発熱量（M J / m²）、最高発熱速度（k W / m²）を表 1 に示す。総発熱量（M J / m²）および最高発熱速度（k W / m²）が小さいほど、難燃性が高いことを示す。

[0067] 〔曲げ弾性率の評価〕

ポリスルホン組成物を、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製、E S - 4 0 0 型）を用いて、シリンダー温度 3 7 0 °C、金型温度 1 5 0 °Cで、1 2 7 m m × 1 2 . 7 m m × 6 . 4 m m の試験片に成形した。得られた試験片を A S T M D 7 9 0 に準拠して、曲げ弾性率（G P a）を測定した。結果を表 1 に示す。

[0068] 〔耐衝撃性の評価〕

ポリスルホン組成物を、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製、E S - 4 0 0 型）を用いて、シリンダー温度 3 7 0 °C、金型温度 1 5 0 °Cで、1 2 7 m m × 1 2 . 7 m m × 6 . 4 m m の試験片に成形した。この試験片を 2 等分し、A S T M D - 2 5 6 に従ってアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0069]

[表1]

	ポリスルホン組成物の配合比			評価結果			
	ポリスルホン PES4100G	水酸化マグネシウム		総発熱量 (MJ/m ²)	最高発熱 速度 (kW/m ²)	曲げ弾性 率(GPa)	アイゾット 衝撃強度 (J/m)
	含有量	種類	含有量				
実施例1	100 質量部	サンプル1	5.0 質量部	24	160	2.9	>1825
実施例2		サンプル2	0.5 質量部	24	180	2.7	>1825
実施例3		サンプル2	5.0 質量部	22	140	3.2	>1825
実施例4		サンプル2	10.0 質量部	21	120	3.4	>1825
実施例5		サンプル3	5.0 質量部	24	170	2.7	>1825
比較例1		—	—	24	190	2.5	>1825
比較例2		サンプル1	0.1 質量部	24	190	2.5	>1825
比較例3		サンプル1	15 質量部	20	110	2.2	1350

[0070] ポリスルホン組成物における水酸化マグネシウムの含有量が、ポリスルホン 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 10 質量部以下である実施例 1～5 のポリスルホン組成物より得られた成形体（試験片）は、水酸化マグネシウムを配合しない比較例 1 と比べて最高発熱速度が抑えられ、加熱初期の発炎燃焼を低減させる効果があり、難燃性が向上していた。

また、水酸化マグネシウムの数平均粒径が 1 μm 以下である実施例 1～5 のポリスルホン組成物より得られた成形体（試験片）は曲げ弾性率が向上していた。

中でも、数平均粒径が 0.2 μm 以下の水酸化マグネシウムを 5.0 質量部以上 10 質量部以下含有する実施例 3 および実施例 4 のポリスルホン組成物より得られた成形体（試験片）は、最高発熱速度を抑制する効果が大きく優れた難燃性を有し、曲げ弾性率（機械特性）も高く、特に良好な特性を示した。

これに対し、水酸化マグネシウムの配合量が少ない比較例 2 では、最高発熱速度を抑制する効果が得られず、難燃性が低くなっていた。また、水酸化マグネシウムの配合量が過多である比較例 3 では、最高発熱速度を抑制する効果は得られるが、曲げ弾性率およびアイゾット衝撃強度が低下しており、機械特性が低くなっていた。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明は、電気・電子部品、光学部品、半導体製造プロセス関連部品、家庭電気製品部品、照明器具部品、音響製品部品、通信機器部品、印刷機関連部品、自動車部品、調理用器具、土木建築用材料、宇宙航空機器用部品、医療用機器部品、スポーツ用品、レジャー用品などの各種成形体に利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリスルホンと、数平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムとを含有し、前記水酸化マグネシウムの含有量が、前記ポリスルホン 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 10 質量部以下であるポリスルホン組成物。
- [請求項2] 前記水酸化マグネシウムの数平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 未満である請求項 1 に記載のポリスルホン組成物。
- [請求項3] 前記水酸化マグネシウムの含有量が、前記ポリスルホン 100 質量部に対して、1 質量部以上 10 質量部以下である請求項 1 に記載のポリスルホン組成物。
- [請求項4] 前記水酸化マグネシウムの比表面積が、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1 に記載のポリスルホン組成物。
- [請求項5] 前記ポリスルホンが、下記一般式 (1) で表される繰返し単位を有する請求項 1 に記載のポリスルホン組成物。
- [化1]
- $$-\text{Ph}^1-\text{SO}_2-\text{Ph}^2-\text{O}- \quad (1)$$
- (式中、 Ph^1 及び Ph^2 は、それぞれ独立に、フェニレン基を表し、前記フェニレン基中の水素原子は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。)
- [請求項6] 前記ポリスルホンが、これを構成する全繰返し単位の合計量に対して、前記一般式 (1) で表される繰返し単位を 50 モル% 以上有する請求項 5 に記載のポリスルホン組成物。
- [請求項7] 請求項 1 に記載のポリスルホン組成物を用いて得られた成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L81/06(2006.01) i, C08K3/22(2006.01) i

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)

C08L81/00-81/10, C08K3/00-3/40

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/110480 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 11 September 2009 (11.09.2009), claims; paragraphs [0009], [0108], [0157] to [0165] & EP 2256167 A1	1-7 1-7
X Y	JP 6-329907 A (Sanko Research & Development Laboratories Co., Ltd., Sekisui Chemical Co., Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), claims; paragraphs [0006], [0013] to [0016], [0044]; examples (Family: none)	1-5, 7 1-7

☒ 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
21 May, 2012 (21.05.12)Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-157662 A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 20 June 1995 (20.06.1995), claims; paragraphs [0009] to [0025], [0041] to [0043] (Family: none)	1, 3-7 1-7
Y	WO 2009/153936 A1 (Maruo Calcium Co., Ltd.), 23 December 2009 (23.12.2009), claims; paragraphs [0014], [0068] to [0069]; examples & CN 102123947 A	1-7
Y	JP 2000-169728 A (Toagosei Co., Ltd.), 20 June 2000 (20.06.2000), claims; paragraphs [0006], [0023] to [0026] (Family: none)	1-7
A	JP 2009-527616 A (Akzo Nobel N.V.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims; paragraphs [0019] to [0022], [0024] & EP 1987090 A1 & WO 2007/096408 A1	1-7
A	JP 2000-160164 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; paragraphs [0033] to [0036], [0046] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L81/06 (2006.01)i, C08K3/22 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08L81/00-81/10, C08K3/00-3/40

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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 Y	WO 2009/110480 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009.09.11, 請求の範囲, [0009], [0108], [0157]-[0165] & EP 2256167 A1	1-7 1-7
X Y	JP 6-329907 A (株式会社三光開発科学研究所、積水化学工業株式会社) 1994.11.29, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0013】-【0016】, 【0044】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7 1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 のぞみ

4 J

4 5 1 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 Y	JP 7-157662 A (理研ビニル工業株式会社) 1995. 06. 20, 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0025】, 【0041】 - 【0043】 (ファミリーなし)	1, 3-7 1-7
Y	WO 2009/153936 A1 (丸尾カルシウム株式会社) 2009. 12. 23, 請求の範囲, [0014], [0068]-[0069], 実施例 & CN 102123947 A	1-7
Y	JP 2000-169728 A (東亜合成株式会社) 2000. 06. 20, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0023】 - 【0026】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-527616 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノート シャップ) 2009. 07. 30, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0022】, 【0024】 & EP 1987090 A1 & WO 2007/096408 A1	1-7
A	JP 2000-160164 A (大塚化学株式会社) 2000. 06. 13, 特許請求の範囲, 【0033】 - 【0036】, 【0046】 (ファミリーなし)	1-7