

(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2007-106949

(P2007-106949A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 81/02 (2006.01)	CO8L 81/02	4J002
CO8K 3/08 (2006.01)	CO8K 3/08	
CO8K 3/26 (2006.01)	CO8K 3/26	
CO8K 3/38 (2006.01)	CO8K 3/38	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-301340 (P2005-301340)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成17年10月17日 (2005.10.17)	(72) 発明者	田中 保巳 三重県四日市市大谷台1丁目32番地
		(72) 発明者	宗藤 俊彦 三重県四日市市別名3丁目6番17号
		Fターム(参考)	4J002 AE032 CN011 DA018 DA028 DA068 DA078 DC006 DE237 DK008 FA048 FD206 FD207 FD208 GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特に電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気部品用途に有用な熱伝導性、寸法安定性、耐熱性、金型離型性、低ガス性および熔融流動性に優れ、かつ熱伝導性の異方性の小さいポリアリーレンスルフィド組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィド(a)、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下である低融点合金(b)、炭酸マグネシウムを主成分とするマグネサイトであって、炭酸マグネシウム含有率が98~99.999重量%である高純度マグネサイト粉末(c)、融点400以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)、並びにカルナバックス(e)からなるポリアリーレンスルフィド組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアリーレンスルフィド(a)、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下である低融点合金(b)、炭酸マグネシウムを主成分とするマグネサイトであって、炭酸マグネシウム含有率が98~99.999重量%である高純度マグネサイト粉末(c)、融点400以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)、並びにカルナバワックス(e)からなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド組成物。

【請求項2】

ポリアリーレンスルフィド(a)15~50重量%、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下である低融点合金(b)5~40重量%、炭酸マグネシウムを主成分とするマグネサイトであって、炭酸マグネシウム含有率が98~99.999重量%である高純度マグネサイト粉末(c)15~60重量%、融点400以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)5~50重量%、並びにカルナバワックス(e)0.05~5重量%からなることを特徴とする請求項1に記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性、寸法安定性、耐熱性、金型離型性、および熔融流動性に優れ、熔融時のガス発生量が少なく(以下、低ガス性という。)、かつ熱伝導性の異方性と熱膨張性の小さいポリアリーレンスルフィド組成物に関するものである。さらに詳しくは、電気・電子部品或いは自動車電装部品などの電気部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリアリーレンスルフィドは、耐熱性、耐薬品性、成形性等に優れた特性を示す樹脂であり、その優れた特性を生かし、電気・電子機器部材、自動車機器部材およびOA機器部材等に幅広く使用されている。

【0003】

しかしながら、ポリアリーレンスルフィドは熱伝導性が低いことから、例えば発熱を伴うような電子部品を封止すると、発生する熱を効率よく拡散することができず、熱膨張による寸法変化、熱による変形、或いはガス発生など、不具合を生じることがあった。

【0004】

ポリアリーレンスルフィドの熱伝導性を改良する試みについては、これまでもいくつかの検討がなされ、例えば(a)ポリフェニレンスルフィド、(b)平均粒径が5 μ m以下のアルミナ粉末、及び(c)繊維状強化材を配合する樹脂組成物が提案されている(例えば特許文献1参照。)。また、(a)ポリアリーレンスルフィド、(b)特定の引張弾性率を有する炭素繊維、及び(c)黒鉛、金属粉、アルミナ、マグネシア、チタニア、ドロマイト、窒化ホウ素、窒化アルミニウムから選択される1種以上のフィラーを配合する樹脂組成物が提案されている(例えば特許文献2参照。)。また、(a)マトリックス樹脂、(b)マトリックス樹脂に分散された熱伝導性フィラー、及び(c)融点500以下の低融点合金からなる樹脂組成物が提案されている(例えば特許文献3参照。)。また、(a)ポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンエーテルとからなる樹脂、(b)特定の熱伝導率を有する炭素繊維、及び(c)黒鉛を配合する樹脂組成物が提案されている(例えば特許文献4参照。)。

【0005】

【特許文献1】特開昭04-033958号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2002-129015号公報

【特許文献3】W02003-029352号公報

【特許文献4】特開2004-137401号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1～4に提案された方法においては、組成物の熱伝導性が低く、また、熱伝導性に異方性を有しており、更には、組成物の熱膨張が大きく、十分な寸法安定性が得られなかった。またこれらの提案方法において十分に高い熱伝導性を得るためには、高いフィラー含有量が必須となり、このため組成物の機械的強度の低下が著しく、金型離型性や成型品外観の悪化をきたすものであった。即ちこれらの提案方法はおしなべて、高い熱伝導性と高い機械的強度、良好な金型離型性、成型品外観とを同時に得ることは難しかった。

10

【0007】

そこで、本発明は、熱伝導性、寸法安定性、耐熱性、金型離型性、低ガス性および溶融流動性に優れ、かつ熱伝導性の異方性と熱膨張性の小さいポリアリーレンスルフィド組成物を提供することを目的とし、さらに詳しくは、電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアリーレンスルフィドに、特定の液相線温度と固相線温度を併せ持つ低融点合金、特定の高純度マグネサイト粉末、特定の種類の熱伝導性フィラーを1種類以上、及びカルナバワックスよりなるポリアリーレンスルフィド組成物とすることで、異方性が小さくしかも高い熱伝導性を有すると共に、熱膨張性が小さく、また金型離型性に優れる組成物となりうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【0009】

即ち、本発明は、ポリアリーレンスルフィド(a)、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下である低融点合金(b)、炭酸マグネシウムを主成分とするマグネサイトであって、炭酸マグネシウム含有率が98～99.999重量%である高純度マグネサイト粉末(c)、融点400以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)、並びにカルナバワックス(e)からなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド組成物に関するものである。

30

【0010】

以下、本発明に関し詳細に説明する。

【0011】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、ポリアリーレンスルフィド(a)、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下である低融点合金(b)、炭酸マグネシウムを主成分とするマグネサイトであって、炭酸マグネシウム含有率が98～99.999重量%である高純度マグネサイト粉末(c)、融点400以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)、並びにカルナバワックス(e)からなるものである。

40

【0012】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成するポリアリーレンスルフィド(a)としては、ポリアリーレンスルフィドと称される範疇に属するものであれば如何なるものを用いてもよく、その中でも、得られるポリアリーレンスルフィド組成物が機械的強度、成型加工性に優れたものとなることから、測定温度315、荷重10kgの条件下、直径1mm、長さ2mmのダイスを用いて、高化式フローテスターで測定した溶融粘度が5

50

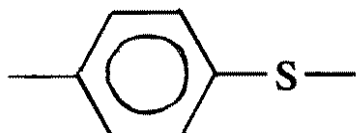
0 ~ 3000 ポイズのポリアリーレンスルフィドが好ましく、特に60 ~ 1500 ポイズであるものが好ましい。

【0013】

また、該ポリアリーレンスルフィド(a)としては、その構成単位として下記の一般式(1)で示されるp-フェニレンスルフィド単位を70モル%以上、特に90モル%以上含有しているものが好ましい。

【0014】

【化1】



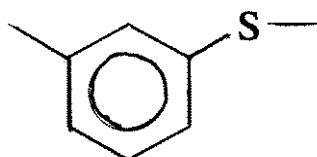
(1)

10

そして、他の構成成分としては、例えば、下式の一般式(2)に示されるm-フェニレンスルフィド単位、

【0015】

【化2】



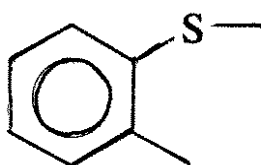
(2)

20

一般式(3)に示されるo-フェニレンスルフィド単位、

【0016】

【化3】



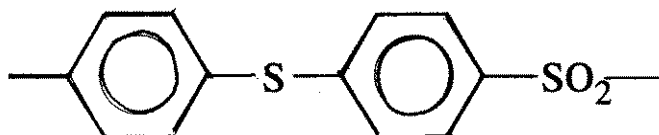
(3)

30

一般式(4)に示されるフェニレンスルフィドスルホン単位、

【0017】

【化4】



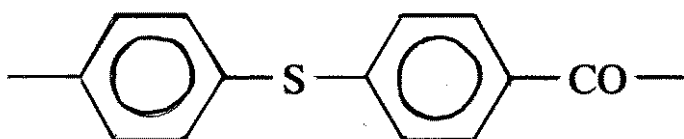
(4)

40

一般式(5)に示されるフェニレンスルフィドケトン単位、

【0018】

【化5】



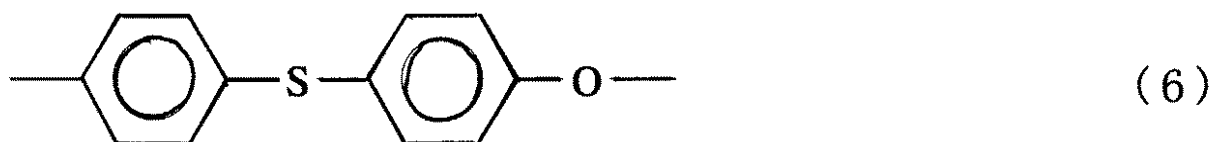
(5)

一般式(6)に示されるフェニレンスルフィドエーテル単位、

50

【0019】

【化6】



一般式(7)に示されるジフェニレンスルフィド単位、

【0020】

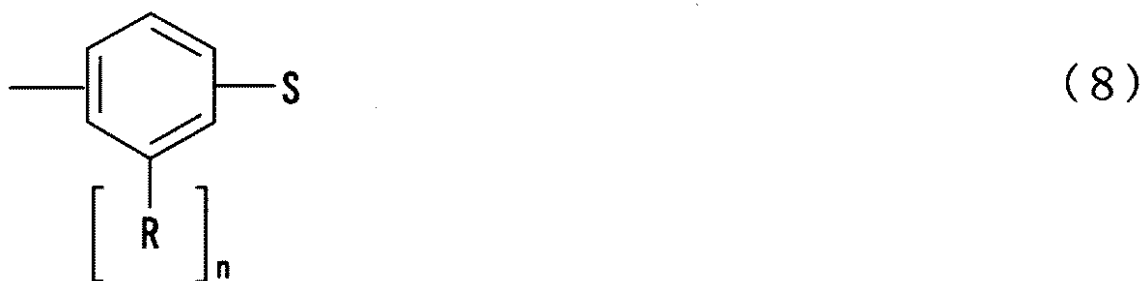
【化7】



一般式(8)に示される置換基含有フェニレンスルフィド単位、

【0021】

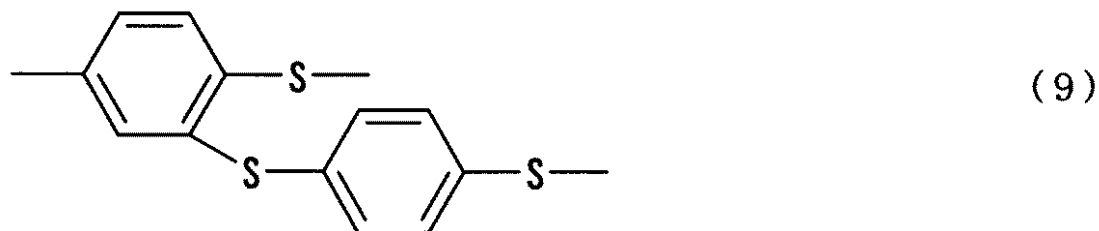
【化8】

(ここで、RはOH、NH₂、COOH、CH₃を示し、nは1又は2を示す。)

一般式(9)に示される分岐構造含有フェニレンスルフィド単位、

【0022】

【化9】



等を含有していてもよく、中でもポリ(p-フェニレンスルフィド)が好ましい。

【0023】

該ポリアリーレンスルフィド(a)の製造方法としては、特に限定はなく、例えば一般的に知られている重合溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応する方法により製造することが可能であり、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、硫化セシウム及びそれらの混合物が挙げられ、これらは水和物の形で使用しても差し支えない。これらアルカリ金属硫化物は、水硫化アルカリ金属とアルカリ金属塩基とを反応させることによって得られるが、ジハロ芳香族化合物の重合系内への添加に先立ってその場で調整されても、また系外で調整されたものを用いても差し支えない。また、ジハロ芳香族化合物としては、p-ジクロロ

10

20

30

40

50

ベンゼン、p - ジブロモベンゼン、p - ジヨードベンゼン、m - ジクロロベンゼン、m - ジブロモベンゼン、m - ジヨードベンゼン、1 - クロロ - 4 - ブロモベンゼン、4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン、4, 4' - ジクロロジフェニルエーテル、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロジフェニル等が挙げられる。また、アルカリ金属硫化物及びジハロ芳香族化合物の仕込み比は、アルカリ金属硫化物 / ジハロ芳香族化合物 (モル比) = 1.00 / 0.90 ~ 1.10 の範囲とすることが好ましい。

【0024】

重合溶媒としては、極性溶媒が好ましく、特に非プロトン性で高温でのアルカリに対して安定な有機アミドが好ましい溶媒である。該有機アミドとしては、例えばN, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、N - メチル - - カプロラクタム、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素及びその混合物、等が挙げられる。また、該重合溶媒は、重合によって生成するポリマーに対し150 ~ 3500重量%で用いることが好ましく、特に250 ~ 1500重量%となる範囲で使用することが好ましい。重合は200 ~ 300、特に220 ~ 280にて0.5 ~ 30時間、特に1 ~ 15時間攪拌下にて行うことが好ましい。

10

【0025】

さらに、該ポリアリーレンスルフィド(a)は、直鎖状のものであっても、酸素存在下高温で処理し、架橋したものであっても、トリハロ以上のポリハロ化合物を少量添加して若干の架橋または分岐構造を導入したものであっても、窒素等の非酸化性の不活性ガス中で加熱処理を施したものであってもかまわないし、さらにこれらの構造の混合物であってもかまわない。

20

【0026】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成するポリアリーレンスルフィド(a)の配合量は、特に機械的強度、成形性、熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから15 ~ 50重量%であることが好ましい。

【0027】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する低融点合金は、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下という2つの条件を同時に満足する低融点合金(b)(以下、低融点合金(b)と記す。)であり、該条件を満足する限りにおいて特に制限されるものでない。該低融点合金(b)としては、例えば液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Cu合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Al合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Zn合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Ag合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Mg合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Sb合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のLi - Al合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のLi - Zn合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Cu - Ni合金、液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上250以下のSn - Cu - Ag合金等が挙げられる。

30

40

【0028】

ここで、一般的な合金において、液相線温度とは該温度を超える温度では、合金が全部液相で存在する温度であり、固相線温度とは該温度より低い温度では、合金が全部固相で存在する温度を示す。そして、固相線温度以上液相線温度以下の温度条件下における合金は、液相と固相とが共存する状態で存在する。本発明のポリアリーレンスルフィド組成物においては、本発明の目的の1つである高い熱伝導性を達成するために該低融点合金(b)が、この液相と固相とが共存する状態となる温度領域で組成物化されることが必要となり、該条件を達成するための要件が液相線温度300以上、かつ固相線温度150以上

50

250 以下の要件である。ここで、液相線温度が300 未満である場合、又は、固相線温度が250 を越える場合、一般的なポリアリーレンスルフィド組成物の溶融混練又は成形加工条件において液相と固相とが共存する状態として存在することが困難となり、高い熱伝導性を達成することができない。一方、固相線温度が150 未満である場合、一般的なポリアリーレンスルフィド組成物を成形加工する際の条件である保形温度において完全に固相化することが困難となり、成形加工性に問題が発生する可能性がある。

【0029】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する低融点合金(b)の配合量は、特に機械的強度、成形性、熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから5~40重量%であることが好ましい。

10

【0030】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成するマグネサイトは、炭酸マグネシウムを主成分とするマグネサイトであって、炭酸マグネシウム含有率が98~99.999重量%である高純度マグネサイト粉末(c)(以下、高純度マグネサイト粉末(c)と記す。)であり、該条件を満たすものであれば如何なる制限を受けることなく用いることが可能である。該条件を満足する高純度マグネサイト粉末(c)としては、合成品と天産品とがあり、これらの何れを用いても良く、(商品名)合成マグネサイトMSHP(神島化学工業(株)製)等を好ましい例として挙げるができる。ここで、炭酸マグネシウム含有率が98~99.999重量%の範囲を外れるマグネサイト粉末を用いポリアリーレンスルフィド組成物とした場合、たとえ低融点合金(b)、並びに融点400 以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)と組み合わせることも、高い熱伝導性を有するポリアリーレンスルフィド組成物を得ることはできない。また高純度マグネサイト粉末(c)としては、特に熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径(D₅₀)が、1µm以上であるものが好ましく、特に10µm以上であるものが好ましい。

20

【0031】

該高純度マグネサイト粉末(c)は、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤でさらに表面処理されたものであってもよく、シラン系カップリング剤としては、例えばビニルトリエトキシシラン、メタクロロキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、チタネート系カップリング剤としては、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート等が挙げられ、アルミネート系カップリング剤としては、例えばアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

30

【0032】

また、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する高純度マグネサイト粉末(c)の配合量は、特に機械的強度、成形性、熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから15~60重量%であることが好ましい。

【0033】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する熱伝導性フィラーは、融点400 以上の金属粉末、六方晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素粉末、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも1種以上の熱伝導性フィラー(d)(以下、熱導電性フィラー(d)と記す。)である。

40

該熱伝導性フィラー(d)として選択される金属粉末は、融点が400 以上である金属粉末であれば如何なる金属粉末を用いることも可能であり、複数種の金属粉末の混合物でも、複数種の金属の合金の粉末でも差し支えない。その中でも低融点合金(b)とのなじみが良好となり特に熱伝導性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物となることから、金属粉末としては、低融点合金(b)を構成する金属成分の中で最も融点の低い成分の金属を除く他の成分の金属の粉末、該金属の粉末とそれを除く金属の1種以上の金属の粉末

50

との混合物粉末、又は該金属とそれを除く金属の1種以上の金属との合金の粉末を用いるのが好ましく、その中でも特に低融点合金(b)としてSn-Cu合金又はSn-Cu-Ni合金を用いた場合、金属粉末としてはCu粉末、Cu粉末とそれを除く金属の1種以上の金属の粉末との混合物粉末、Cuとそれを除く金属の1種以上の金属との合金の粉末を用いることが好ましく、低融点合金(b)としてSn-Zn合金を用いた場合、金属粉末としてはZn粉末、Zn粉末とそれを除く金属の1種以上の金属の粉末との混合物粉末、Znとそれを除く金属の1種以上の金属との合金の粉末を用いることが好ましい。

【0034】

ここで、融点が400未満の金属粉末である場合、ポリアリーレンスルフィド組成物を製造する際に、該金属粉末が溶融し易く、金属粉末の溶融により熱伝導成分が連続相を形成し難くなり熱伝導性に劣る組成物となる。

10

【0035】

該金属粉末は、特に機械的特性、熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径(D_{50})が、0.05~100 μm であるものが好ましく、特に0.1~50 μm であるものが好ましい。

【0036】

また、該金属粉末の形状に特に限定はなく、例えば樹枝状粉、片状粉、角状粉、球状粉、粒状粉、針状粉、不規則状粉、海綿状粉等が挙げられる。また、これら形状の混合物であっても良い。該金属粉末の製造方法として、例えば電解法、機械的粉砕法、アトマイズ法、熱処理法、化学的製法等が挙げられ、これらの製法に限定されるものではない。

20

【0037】

該熱伝導性フィラー(d)として選択される鱗片状窒化ホウ素粉末は、六方晶構造を有するものであり、該条件を満たすものであれば如何なるものを用いることも可能であり、該鱗片状窒化ホウ素粉末としては、例えば粗製窒化ホウ素粉末をアルカリ金属又はアルカリ土類金属のホウ酸塩の存在下、窒素雰囲気中、2000 \times 3~7時間加熱処理して、窒化ホウ素結晶を十分に発達させ、粉砕後、必要に応じて硝酸等の強酸によって精製することにより製造することができ、この様にして得られた窒化ホウ素粉末は、通常、鱗片状を有するものである。そして、該鱗片状窒化ホウ素粉末としては、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物中における分散性に優れ、機械的特性の優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径(D_{50})が

30

【0038】

該熱伝導性フィラー(d)として選択される炭素繊維は、特に制限を受けるものではない。炭素繊維には大別して、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系、ポリビニルアルコール系等があり、これら何れを用いても良く、好ましくはピッチ系炭素繊維である。該炭素繊維の熱伝導率について、何ら制限を受けるものではなく、特に熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、熱伝導率が100W/m \cdot k以上である炭素繊維が好ましい。また、該炭素繊維の形状として、例えば繊維径5~20 μm 、繊維長2~8mmのチョップドファイバー、繊維径5~20 μm 、繊維長30~150 μm のミルドファイバー等が例示でき、その中でも特に機械的強度に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることからチョップドファイバーが好ましい。

40

【0039】

該熱伝導性フィラー(d)として選択される黒鉛は、特に制限を受けるものではない。黒鉛には大別して、天然黒鉛と人造黒鉛があり、天然黒鉛には土状黒鉛、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛等があり、これら何れのものを用いても良い。該黒鉛の固定炭素含有量について、

50

何ら制限を受けるものではなく、特に熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、固定炭素含有量が95%以上である黒鉛が好ましい。また、該黒鉛の粒子径は、何ら制限を受けるものではなく、特に熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、一次粒子での平均粒子径が0.5~400 μm である黒鉛が好ましい。

【0040】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する熱伝導性フィラー(d)の配合量は、特に機械的強度、成形性、熱伝導性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから5~50重量%であることが好ましい。

【0041】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成するカルナバワックス(e)は、該ポリアリーレンスルフィド組成物を成形品として成形加工する際の金型離型性や製品外観を改良するために配合されるものであり、該カルナバワックス(e)としては、一般的な市販品を用いることができる。該カルナバワックス(e)の配合量は、成形加工時に金型汚染等の問題を引き起す可能性が低く、金型離型性、成形品外観に優れるポリアリーレンスルフィド組成物となることから0.05~5重量%であることが好ましい。

【0042】

さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、各種熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、例えばエポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、シリコーン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等の1種以上を混合して使用することができる。

【0043】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物の製造方法としては、従来使用されている加熱溶融混練方法を用いることができる。例えば単軸または二軸押出機、ニーダー、ミル、ブラベンダー等による加熱溶融混練方法が挙げられ、特に混練能力に優れた二軸押出機による溶融混練方法が好ましい。また、この際の混練温度は特に限定されるものではなく、通常280~400の中から任意に選ぶことができる。また、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、射出成形機、押出成形機、トランスファー成形機、圧縮成形機等を用いて任意の形状に成形することができる。

【0044】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、繊維状、非繊維状の補強材を使用できる。繊維状補強材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、チタン酸カリウムウイスキー、硼酸アルミニウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー等が挙げられる。また非繊維状の補強材としては、炭酸カルシウム、マイカ、シリカ、タルク、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、ワラストナイト、ゼオライト、ガラスビーズ、ガラスパウダー等が挙げられる。これらの補強材は2種以上を併用することができ、必要によりシラン系、チタン系カップリング剤で表面処理をして使用することができる。特に好ましい補強材は繊維状補強材ではガラス繊維であり、非繊維状補強材では炭酸カルシウム、タルクである。

【0045】

さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、従来公知の離型剤、滑剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、発泡剤、金型腐食防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料、顔料等の着色剤、帯電防止剤等の添加剤を1種以上併用しても良い。

【0046】

本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、発熱性の高い半導体素子、抵抗などの封止用樹脂、あるいは高い摩擦熱が発生する部品に特に好適である他、発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバーター、継電器、電力用接点、開閉器、遮断

10

20

30

40

50

機、ナイフスイッチ、他極ロッド、電気部品キャビネット、ソケット、抵抗器、リレーケースなどの電気機器部品用途に特に適している他、センサー、LEDランプ、コネクタ、小型スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、ハードディスクドライブ部品（ハードディスクドライブハブ、アクチュエーター、ハードディスク基板など）、DVD部品（光ピックアップなど）、モーターブラッシュホルダー、パラポラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの自動車・車両関連部品などの各種用途にも適用できる。

10

20

30

【発明の効果】

【0047】

本発明は、熱伝導性、寸法安定性、耐熱性、金型離型性、低ガス性及び熔融流動性に優れ、かつ熱伝導性の異方性と熱膨張性の小さいポリアリーレンスルフィド組成物を提供するものであり、該ポリアリーレンスルフィド組成物は、特に電気・電子部品又は自動車電装部品等の電気部品用途に有用なものである。

【実施例】

【0048】

次に、本発明を実施例及び比較例によって説明するが、本発明はこれらの例になんら制限されるものではない。

40

【0049】

実施例及び比較例において、ポリフェニレンスルフィド（a）、低融点合金（b）、マグネサイト粉末（c）、熱伝導性フィラー（d）、及びカルナバワックス（e）として以下のものを用いた。

【0050】

<ポリフェニレンスルフィド（a）>

（a-1）ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、単にPPS（a-1）と記す。）

：熔融粘度110ポイズ

（a-2）ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、単にPPS（a-2）と記す。）

：熔融粘度300ポイズ

50

(a - 3) ポリ (p - フェニレンスルフィド) (以下、単に P P S (a - 3) と記す。)
: 溶融粘度ポイズ 3 5 0 ポイズ

< 低融点合金 (b) >

(b - 1) 低融点合金 (以下、単に低融点合金 (b - 1) と記す。) ; 石川金属 (株) 製、 (商品名) エバソル R 2 5 ; C u 5 重量 % の S n - C u 合金、液相線温度 3 5 8 、固相線温度 2 2 7 。

(b - 2) 低融点合金 (以下、単に低融点合金 (b - 2) と記す。) ; 福田金属箔工業 (株) 製、 (商品名) S n - C u - N i - A t - 1 5 0 ; C u 4 重量 % 、 N i 2 重量 % の S n - C u - N i 合金、液相線温度 4 6 0 、固相線温度 2 2 0 。

(b - 3) 低融点合金 (以下、単に低融点合金 (b - 3) と記す。) ; 石川金属 (株) 製、 (商品名) エバソル F 2 ; A g 1 . 5 重量 % 、 C u 0 . 8 5 重量 % 、 B i 2 重量 % の S n A g - C u - B i 合金、液相線温度 2 2 3 、固相線温度 2 1 0 。

【 0 0 5 1 】

< マグネサイト粉末 (c) >

(c - 1) 高純度マグネサイト粉末 (以下、単に高純度マグネサイト粉末 (c - 1) と記す。) ; 神島化学工業 (株) 製、 (商品名) 合成マグネサイト M S H P ; 炭酸マグネシウム含有率 9 9 . 9 9 重量 % 、平均粒子径 1 2 μ m 。

(c - 2) 高純度マグネサイト粉末 (以下、単に高純度マグネサイト粉末 (c - 2) と記す。) ; 神島化学工業 (株) 製、 (商品名) 合成マグネサイト M S L ; 炭酸マグネシウム含有率 9 9 . 7 重量 % 、平均粒子径 8 μ m 。

(c - 3) マグネサイト粉末 (以下、単にマグネサイト粉末 (c - 3) と記す。) ; 神島化学工業 (株) 製、 (商品名) 重質炭酸マグネシウム ; 炭酸マグネシウム含有率 8 6 . 8 重量 % 、平均粒子径 1 1 μ m 。

【 0 0 5 2 】

< 熱伝導性フィラー (d) >

(d - 1) 金属粉末 (以下、単に金属粉末 (d - 1) と記す。) ; 福田金属箔工業 (株) 製、 (商品名) F C C - 1 1 5 ; C u 粉末、平均粒子径 2 0 μ m 、融点 1 0 8 3 。

(d - 2) 鱗片状窒化ホウ素粉末 (以下、単に窒化ホウ素粉末 (d - 2) と記す。) ; 電気化学工業 (株) 製、 (商品名) デンカポロンナイトライド S G P ; 平均粒子径 1 8 . 0 μ m 、比表面積 2 m² / g 、 G . I 値 0 . 9

(d - 3) 炭素繊維 (以下、単に炭素繊維 (d - 3) と記す。) ; 三菱化学 (株) 製、 (商品名) ダイアリード K 6 3 7 1 T ; 熱伝導率 1 4 0 W / m · k 、チョップドファイバー、繊維径 1 0 μ m 、繊維長 6 m m 。

(d - 4) 黒鉛 (以下、単に黒鉛 (d - 4) と記す。) ; 昭和電工 (株) 製、 (商品名) U F G - 3 0 ; 人造黒鉛、固定炭素含有量 9 9 . 4 % 。

【 0 0 5 3 】

< カルナバワックス (e) >

(e - 1) カルナバワックス (以下、単にカルナバワックス (e - 1) と記す。) ; 日興ファインプロダクツ製、 (商品名) 精製カルナバ 1 号粉末

実施例及び比較例で用いた評価・測定方法を以下に示す。

【 0 0 5 4 】

~ 曲げ強度の測定 ~

射出成形により長さ 1 2 7 m m 、幅 1 2 . 7 m m 、厚み 3 . 2 m m の試験片を作製し、該試験片を用いて、 A S T M D - 7 9 0 M e t h o d - 1 (三点曲げ法) に準じ、曲げ強度を測定した。測定装置 (島津製作所製、 (商品名) A G - 5 0 0 0 B) を用い、支点間距離 5 0 m m 、測定速度 1 . 5 m m / 分の試験条件で行った。

【 0 0 5 5 】

~ 熱伝導率の測定 ~

熱伝導率測定装置 (アルバック社製、 (商品名) T C 7 0 0 0 ; ルビーレーザー) を用い、 2 3 の条件下で、レーザーフラッシュ法にて測定した。厚み方向の熱伝導率は、一

10

20

30

40

50

次元法により、熱容量 C_p と厚み方向の熱拡散率 を求め、また平面方向の熱伝導率は、二次元法により、平面方向の熱拡散率 ' を求めて、次式より熱拡散率を算出した。

厚み方向の熱伝導率 = $\lambda \times C_p \times$

平面方向の熱伝導率 = $\lambda' \times C_p \times$

ここで、密度 は、ASTM D - 792 A法（水中置換法）に準じ測定した。また、測定に供する試験片は、下記の線膨張係数に用いる平板から切削加工した。さらに、熱伝導率の異方性を評価するために、熱伝導率の（厚み方向）/（平面方向）比率を算出した。該値が100%に近いほど異方性は小さく、逆に0%に近い、又は100%を大きく越える場合は、異方性が大きい、と判断した。

【0056】

～線膨張係数の測定～

射出成形により長さ70mm、幅70mm、厚み2mmの平板を作製し、該平板より、樹脂の流動方向（MD）及び樹脂の流動方向に直角な方向（TD）に、それぞれ幅5mm、長さ15mmの短冊状板を切り出し、これを線膨張係数測定のための試験片とした。次に該試験片を測定装置（アルバック社製、（商品名）DL7000）に装着し、30～200の範囲で、2 /分の昇温条件のもと、線膨張係数を測定した。さらに、線膨張係数の異方性を評価するために、線膨張係数の（MD）/（TD）比率を算出し、該値が100%に近いほど異方性は小さく、逆に0%に近い、又は100%を大きく越える場合は、異方性が大きい、と判断した。

【0057】

～メルトフローレート（MFR）の測定～

高化式フローテスターを用い、温度315、荷重5kg、ダイ内径2.0mmの条件下、10分間で流出する組成物の重さ（g単位）を測定し、メルトフローレート（以下、MFRと記す。）とした。

【0058】

<合成例1（PPS（a-1）、PPS（a-2）の合成）>

攪拌機を装備する15リットルオートクレーブに、 $Na_2S \cdot 2.8H_2O$ 1866g及びN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと記す。）5リットルを仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205まで昇温して、407gの水を溜出させた。この系を140まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン2280gとNMP1500gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を225に昇温し、225にて2時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、ポリマーを遠心分離器により単離した。温水でポリマーを繰り返し洗浄し、100で一昼夜乾燥し、ポリ（p-フェニレンスルフィド）を得た。

【0059】

得られたポリ（p-フェニレンスルフィド）（PPS（a-1））の熔融粘度は110ポイズであった。

【0060】

更にPPS（a-1）を、空気雰囲気下235で加熱硬化処理を行った。

【0061】

得られたポリ（p-フェニレンスルフィド）（PPS（a-2））の熔融粘度は300ポイズであった。

【0062】

<合成例2（PPS（a-3）の合成）>

攪拌機を装備する15リットルチタン製オートクレーブにNMP3232g、47%硫化水素ナトリウム水溶液1682g及び48%水酸化ナトリウム水溶液1142gを仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に200まで昇温して、1360gの水を溜出させた。この系を170まで冷却し、p-ジクロロベンゼン2118gとNMP1783gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を225に昇温し、225にて1時間重合し、続けて250まで昇温し、250にて2時間重合した。更に、250で水4

10

20

30

40

50

51gを圧入し、再度255℃まで昇温し、225℃にて2時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、重合スラリーを固液分離した。ポリマーをNMP、アセトン及び水で順次洗浄し、100℃で一昼夜乾燥し、ポリ(p-フェニレンスルフィド)を得た。

【0063】

得られたポリ(p-フェニレンスルフィド)(PPS(a-3))は直鎖状のものであり、その熔融粘度は350ポイズであった。

【0064】

実施例1

PPS(a-2)19重量%、低融点合金(b-1)10重量%、高純度マグネサイト粉末(c-1)40重量%、金属粉末(d-1)30重量%及びカルナバワックス(e-1)1重量%の割合で配合して、310℃に加熱した二軸押出機(東芝機械製、(商品名)TEM-35-102B)のホッパーに投入し、スクリュウ回転数200rpmにて熔融混練し、ダイより流出する熔融組成物を冷却後裁断し、ペレット状のポリアリーレンスルフィド組成物を作製した。

10

【0065】

該ポリアリーレンスルフィド組成物を、310℃に加熱した射出成形機(住友重機械工業製、(商品名)SE75S)のホッパーに投入し、曲げ強度を測定するための試験片、及び、熱伝導率、線膨張係数を測定するための平板を、それぞれ成形した。

【0066】

該試験片及び該平板から、曲げ強度、熱伝導率、線膨張係数を測定した。また、ポリアリーレンスルフィド組成物を高化式フローテスターに仕込みMFRを測定した。これらの結果を表1に示す。

20

【0067】

得られたポリアリーレンスルフィド組成物は、曲げ強度は十分に大きく、熱伝導率も高く、かつその異方性は小さかった。また、線膨張係数は小さく、かつその異方性も小さかった。さらにMFRも実用上十分な値を示した。

【0068】

実施例2~12

PPS(a-1,2,3)、低融点合金(b-1,2)、高純度マグネサイト粉末(c-1,2)、金属粉末(d-1)、窒化ホウ素粉末(d-2)、炭素繊維(d-3)、黒鉛(d-4)、カルナバワックス(e-1)を表1に示す配合割合とした以外は、実施例1と同様の方法(但し、炭素繊維を配合する実施例において、炭素繊維は二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーに投入した。)により、ポリアリーレンスルフィド組成物、評価用試験片を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

30

【0069】

得られた全てのポリアリーレンスルフィド組成物は、熱伝導率は高く、線膨張係数は小さかった。また、それぞれの異方性も小さなものであった。

【0070】

【表 1】

配合	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリアリーレンスルフィド(a)	wt%												
PPS(a-1)		19	24	24	24	19		24	24	18	24	18	18
PPS(a-2)							19						
PPS(a-3)													
低融点合金(b)		10	15	15	15	10	10	15	15	12	15	15	15
低融点合金(b-1)													
低融点合金(b-2)													
低融点合金(b-3)													
高純度マグネサイト粉末(c)		40	50	50	50	40	40	50	50	33	30	20	20
高純度マグネサイト粉末(c-1)													
高純度マグネサイト粉末(c-2)													
マグネサイト粉末(c-3)													
熱伝導性ファイバー(d)		30	10			30	30	10	10	20		10	15
金属粉末(d-1)													
窒化ホウ素粉末(d-2)													
炭素繊維(d-3)													
黒鉛(d-4)					10					15	20	15	15
カルナバワックス(e)		1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2
カルナバワックス(e-1)													
合計量		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
曲げ強度	MPa	79	73	101	70	76	82	75	79	101	124	114	110
熱伝導率(厚み方向)	W/m·K	4.3	4.8	4.1	3.7	4.1	4.3	4.9	4.2	5.0	5.2	6.0	5.4
(平面方向)		5.2	6.0	5.1	3.9	4.9	5.1	5.9	5.0	6.2	5.9	6.3	5.7
(厚み方向) / (平面方向) 比率	%	83	80	80	95	84	84	83	84	81	88	95	95
線膨張係数(MD)	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	2.0	2.1	1.9	2.4	2.1	2.0	2.1	2.0	1.9	1.8	1.6	1.9
(TD)		2.3	2.4	2.1	2.7	2.4	2.3	2.3	2.3	2.2	2.0	1.8	2.1
(MD) / (TD) 比率	%	87	88	90	89	88	87	91	87	86	90	89	90
MFR	g/10分	110	92	103	72	141	75	90	80	74	97	77	81

PPS (a - 1 , 2)、低融点合金 (b - 1、3)、高純度マグネサイト粉末 (c - 1)、マグネサイト粉末 (c - 3)、金属粉末 (d - 1)、窒化ホウ素粉末 (d - 2)、黒鉛 (d - 4)、カルナバワックス (e - 1)を表 2 に示す配合割合とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、ポリアリーレンスルフィド組成物、評価用試験片を作成し、評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

比較例 1 により得られた熱伝導性フィラー (d) を配合しない組成物、比較例 2、3 により得られた低融点合金 (b) を配合しない組成物、比較例 4 により得られた高純度マグネサイト粉末 (c) を配合しない組成物、比較例 5 により得られた炭酸マグネシウム含有率が 98 ~ 99.999 重量% の範囲から外れるマグネサイト粉末を配合する組成物、比較例 6 により得られた液相線温度が 300 未満である低融点合金を配合する組成物のそれぞれは、いずれも熱伝導率が低く、その異方性も大きかった。また、線膨張係数も大きかった。更に比較例 7 により得られたカルナバワックス (e) を配合しない組成物は、金型離型性が悪いことから、各評価に用いる試験片及び平板が成形できず、曲げ試験、熱伝導率、及び線膨張係数が評価できなかった。

10

【 0 0 7 2 】

【表 2】

比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
19	19	19	19	19	19	15
20			20	20	10	20
60	40	60		40	40	40
	40		60	20	30	5
1	1	1	1	1	1	20
100	100	100	100	100	100	100
55	60	51	63	57	59	
0.8	0.9	0.7	0.5	1.0	0.9	
1.9	2.0	1.2	1.8	3.1	2.7	金型離型 不良で成 形品が採 取できず
42	45	58	28	32	33	
2.9	3.0	3.1	3.1	2.9	3.0	
3.2	3.5	3.5	3.7	3.3	3.4	
91	86	89	84	88	88	
96	85	45	152	104	100	4
wt%						
配合 ポリアリレーンスルフィド(a)						
PPS(a-1)						
PPS(a-2)						
PPS(a-3)						
低融点合金(b)						
低融点合金(b-1)						
低融点合金(b-2)						
低融点合金(b-3)						
高純度マグネサイト粉末(c)						
高純度マグネサイト粉末(c-1)						
高純度マグネサイト粉末(c-2)						
マグネサイト粉末(c-3)						
熱伝導性ファイバー(d)						
金属粉末(d-1)						
窒化ホウ素粉末(d-2)						
炭素繊維(d-3)						
黒鉛(d-4)						
カルナバワックス(e)						
カルナバワックス(e-1)						
合計量						
曲げ強度						
MPa						
熱伝導率(厚み方向)						
W/m・K						
(平面方向)						
(厚み方向) / (平面方向) 比率						
%						
線膨張係数(MD)						
$\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$						
(TD)						
(MD) / (TD) 比率						
%						
MFR						
g/10分						

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 0 8 L 91/06 (2006.01)

F I

C 0 8 L 81/02

C 0 8 L 91:06

テーマコード(参考)