

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4834940号
(P4834940)

(45) 発行日 平成23年12月14日 (2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日 (2011.10.7)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 101/00 (2006.01)
 CO8K 3/24 (2006.01)
 CO8K 5/098 (2006.01)
 CO8K 5/103 (2006.01)
 CO8K 5/11 (2006.01)

CO8L 101/00
 CO8K 3/24
 CO8K 5/098
 CO8K 5/103
 CO8K 5/11

請求項の数 2 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-262602 (P2001-262602)
 (22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)
 (65) 公開番号 特開2003-73555 (P2003-73555A)
 (43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)
 審査請求日 平成20年8月28日 (2008.8.28)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 石王 敦
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 宮本 和樹
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 中村 直也
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 一宮 里枝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高誘電性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリアミド、メタクリル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリスルホンから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂に、(B) チタン酸バリウムを40重量%以上配合した樹脂組成物に対し、(C) (C-1) 炭素数12~40の脂肪族カルボン酸と多価アルコールから得られるエステル化合物、(C-2) 炭素数12~40の脂肪族アルコールと多価カルボン酸から得られるエステル化合物、(C-3) 炭素数12~40の脂肪族カルボン酸金属塩、(C-4) 炭素数12~40の脂肪族モノカルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物、および(C-5) 炭素数12~40の脂肪族モノカルボン酸と多価カルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物を0.01~5重量%含有せしめてなることを特徴とする高誘電性樹脂組成物。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂の主要成分がポリアリーレンサルファイド樹脂および／または液晶ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1記載の高誘電性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高誘電率を保有すると共に、成形性および接着性が均衡に優れた高誘電性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ファインセラミックス製品は、新素材の1つとして金属材料や高分子材料にはない独特の優れた特性または機能を持つことから、あらゆる産業分野で利用され注目されている。中でも電気・電子関連産業分野において、高誘電性磁器は大きく成長してきているが、その誘電性材料は一般にチタン酸バリウムに代表されるチタン酸アルカリ土類金属塩からなる種々の材料である。このチタン酸アルカリ土類金属塩は、通常、加熱により酸化チタンになる化合物と加熱によりアルカリ土類金属酸化物になる化合物とから合成されるものであり、一般式 $MO \cdot nTiO_2$ (式中、Mはアルカリ土類金属、nは1～12の実数) で示されるM/Tiの元素比が1以上の異性体が知られている。

10

【0003】

このチタン酸アルカリ土類金属塩を成形して誘電性磁器とする場合には種々の方法が採用される。すなわち、比較的肉厚のもの、大型のもの、円筒、その他異形の磁器を成形するには、乾式プレスなどによって加圧成形し、また、薄板などを成形するには、押出成形またはロール圧延成形などによってグリーンシートを作製し、パンチングプレス機などにより、所定の形状に打ち抜き成形した後、これらの一次成形品を1000～1400℃で焼成して得る。しかし、複雑な形状のものに対しては、冷却後、更に仕上げのための切削加工を施すなどの必要があり、最終製品を得るまでの工程が極めて複雑で長く、大量生産には適していないという問題があった。

20

【0004】

これらの問題点を解決するために、射出成形可能な合成樹脂と、チタン酸アルカリ土類金属を主成分とする粉末状材料とを混練した樹脂組成物を射出成形してなる高誘電性の樹脂成形品が種々提案されている(例えば特開昭63-264671号公報、特開平8-41247号公報)。このように樹脂組成物を射出成形することにより、複雑な成形加工が単純化され、経済的にも有利に高誘電性の製品が得られるようになる。しかしながら、所望の高誘電率をこのような成形品に付与するには、誘電体であるチタン酸アルカリ土類金属の樹脂材料への添加量を多くしなければならないが、添加量を多くすることにより、当該樹脂組成物の熔融粘度が著しく高くなるため、射出成形が困難となる。すなわち、熔融粘度が著しく高い組成物では、肉厚の薄い成形品や流動長の長い成形品の成形が難しく、実用上の製品形状に対する制約が大きいという問題があった。

30

【0005】

このような問題点を克服するため、熱可塑性樹脂に対し、チタン酸バリウムとともにポリオレフィンを添加する方法が開示されている(特開平6-9881号公報)。しかしながら、高誘電性の樹脂成形品をエポキシ樹脂などの接着剤で電気・電子部品に接着することが要求される場合があり、そのような場合には、ポリオレフィンを添加した樹脂成形品では接着力の低下を招くという問題があった。

【0006】

以上のように、従来の技術においては、高誘電率を保有すると共に、成形性および接着性が均衡に優れた高誘電性樹脂組成物は得られないのが実情であり、これらの特性を備えると共に、誘電率を向上させるためにチタン酸アルカリ土類金属の添加量を十分に高めても、射出成形やその後のアセンブリに不都合を生じない高誘電性樹脂組成物の実現が望まれていた。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0008】

したがって、本発明の目的は、高誘電率を保有すると共に、成形性および接着性が均衡に

50

優れた高誘電性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、この発明の高誘電性樹脂組成物は、(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリアミド、メタクリル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリスルホンから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂に、(B) チタン酸バリウムを40重量%以上配合した樹脂組成物に対し、(C) (C-1) 炭素数12～40の脂肪族カルボン酸と多価アルコールから得られるエステル化合物、(C-2) 炭素数12～40の脂肪族アルコールと多価カルボン酸から得られるエステル化合物、(C-3) 炭素数12～40の脂肪族カルボン酸金属塩、(C-4) 炭素数12～40の脂肪族モノカルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物、および(C-5) 炭素数12～40の脂肪族モノカルボン酸と多価カルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物を0.01～5重量%含有せしめてなることを特徴とする。

10

【0010】

なお、この発明の高誘電性樹脂組成物においては、前記(A)熱可塑性樹脂として、ポリアリーレンサルファイド樹脂および／または液晶ポリエステル樹脂を主成分とするものを使用することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に、この発明の高誘電性樹脂組成物について詳細に説明する。

20

【0012】

まず、本発明における(A)熱可塑性樹脂としては、ポリアリーレンサルファイド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリアミド、メタクリル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリスルホンから選ばれた少なくとも1種を例示することができるが、これらの中で特に好ましいのは、ポリアリーレンサルファイドおよび液晶ポリエステル樹脂である。

【0013】

ポリアリーレンサルファイドおよび液晶ポリエステル樹脂が特に好適である理由は、ポリマーの溶融粘度が小さくでき、充填剤としてのチタン酸バリウムを高率に充填できるからであり、しかも、補強した場合の機械的強度に優れるとともに、吸水率が小さく、耐熱性が高く難燃性であって、高誘電性材料に要求されるこれら諸特性を兼ね備えているからである。

30

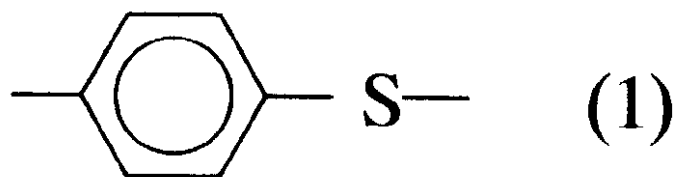
【0014】

本発明で使用する(a)ポリアリーレンサルファイド樹脂とは、下記構造式(1)で示される繰り返し単位

【0015】

【化1】

40

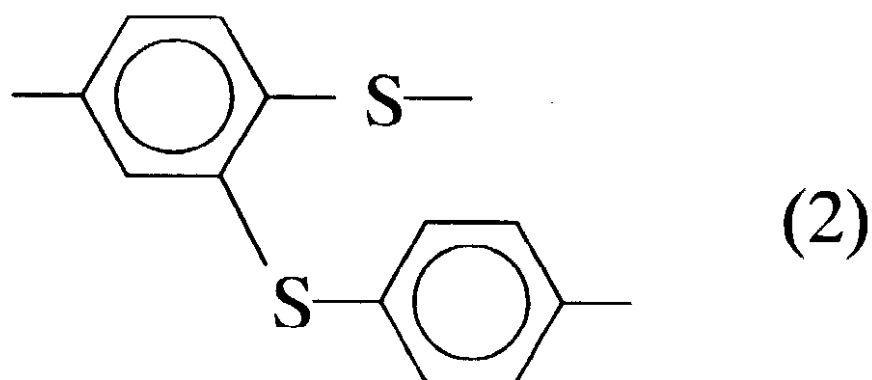


10

を70モル%以上、好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰り返し単位が70モル%未満では、耐熱性が損なわれる傾向にあるため好ましくない。また、ポリアリーレンサルファイド樹脂は、その繰り返し単位の30モル%以下を、下記の構造式(2)～(8)を有する繰り返し単位などで構成することが可能である。

【0016】

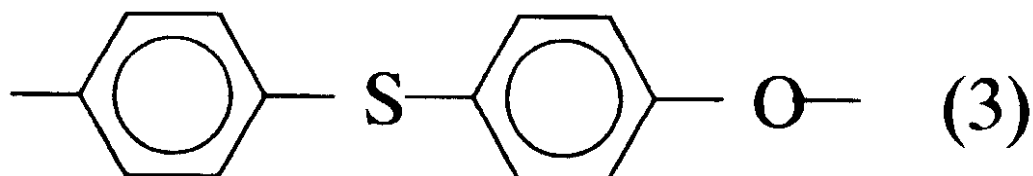
【化2】



20

【0017】

【化3】

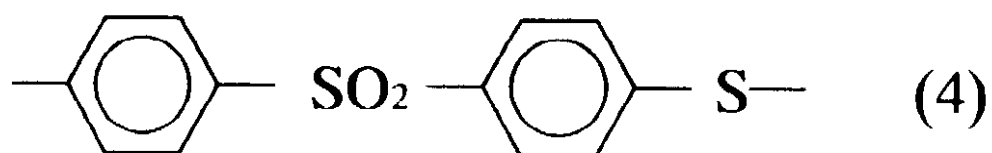


30

【0018】

【化4】

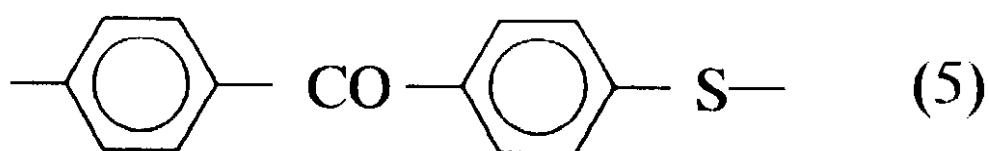
40



【0019】

【化5】

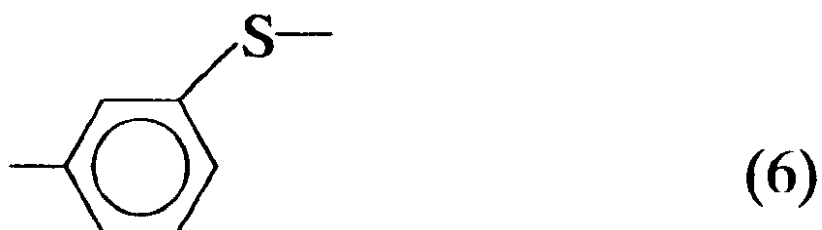
10



20

【0020】

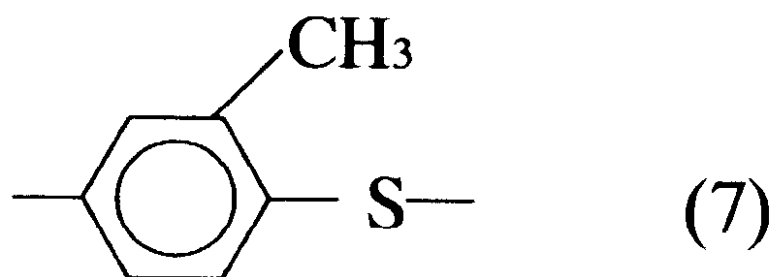
【化6】



30

【0021】

【化7】

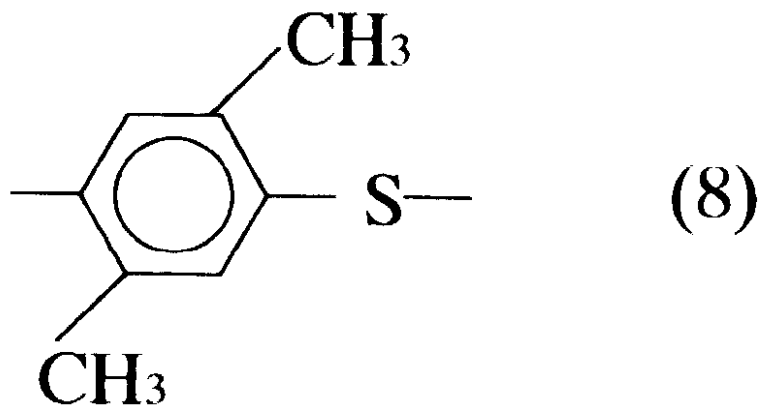


40

【0022】

【化8】

50



10

これらポリアリーレンサルファイド樹脂の代表例としては、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトン、これらのランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物などが挙げられ、なかでもポリフェニレンスルフィド樹脂が特に好ましく用いられる。

20

【0023】

かかるポリアリーレンサルファイド樹脂は、通常公知の方法、つまり特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造することができる。

【0024】

本発明においては、上記のようにして得られたポリアリーレンサルファイド樹脂を、空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、および酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化などの種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

30

【0025】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を加熱により架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法を例示することができる。この場合の加熱処理温度としては、通常150～280℃の範囲が選択され、好ましくは200～270℃であり、処理時間としては、通常0.5～100時間の範囲が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることによって目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

40

【0026】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間0.5～100時間、好ましくは2～50時間の条件で加熱処理する方法を例示することができる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

50

【0027】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、ポリアリーレンサルファイド樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のなかでも、特にN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にポリアリーレンサルファイド樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でポリアリーレンサルファイド樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分な効果が得られる。なお、有機溶媒洗浄を施されたポリアリーレンサルファイド樹脂は、残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

10

20

【0028】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、熱水洗浄によるポリアリーレンサルファイド樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するために、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のポリアリーレンサルファイド樹脂を投入し、常圧であるいは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。ポリアリーレンサルファイド樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、ポリアリーレンサルファイド樹脂200g以下の浴比が選択される。

30

【0029】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、酸または酸の水溶液にポリアリーレンサルファイド樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はポリアリーレンサルファイド樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、および硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などが挙げられる。これらの酸のなかでも、特に酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたポリアリーレンサルファイド樹脂は、残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また、洗浄に用いる水は、酸処理によるポリアリーレンサルファイド樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水または脱イオン水であることが好ましい。

40

【0030】

本発明で用いられるポリアリーレンサルファイド樹脂の熔融粘度は、熔融混練が可能であれば特に制限はないが、通常0.5～5,000Pa・s(310℃、せん断速度1,0

50

00/秒)のものが使用され、2～100Pa・sの範囲が好ましく、2～80Pa・sの範囲がより好ましい。溶融粘度が小さすぎると機械物性が低下する傾向にあり、また大きすぎると流動性が低下する傾向にある。

【0031】

また、本発明では、ポリアリーレンサルファイド樹脂として、灰分量が0.1重量%以下のポリアリーレンサルファイド樹脂を用いることが、より優れたエポキシ接着性向上効果を得る上で好ましい。かかるポリアリーレンサルファイド樹脂は上記の酸処理を施す方法などにより得られる。

【0032】

なお、ここでの灰分量とは、150℃で1時間乾燥したポリアリーレンサルファイド樹脂約5gをるつぼに入れ、540℃、6時間燃焼させて樹脂分を完全に分解除去してから残渣重量を測定し、乾燥後の樹脂(約5g)に対する残渣重量の割合から算出したものである。

【0033】

本発明で用いられる液晶ポリエステルは、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、脂肪族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位から選ばれる構造単位からなる。

【0034】

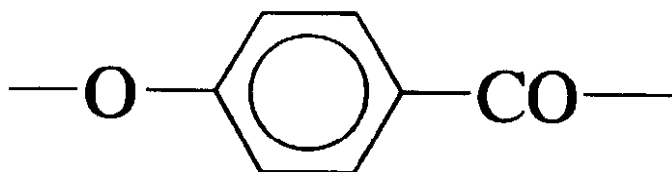
芳香族オキシカルボニル単位の実例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成する構造単位が、芳香族ジオキシ単位の実例としては、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから生成する構造単位が、脂肪族ジオキシ単位の実例としては、エチレングリコール、プロピレングリコールから生成する構造単位が、芳香族ジカルボニル単位の実例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から生成する構造単位が、それぞれ挙げられる。

【0035】

好ましい液晶ポリエステルは、構造単位(9)、(10)、(11)からなる液晶ポリエステルである。

【0036】

【化9】



(9)

【0037】

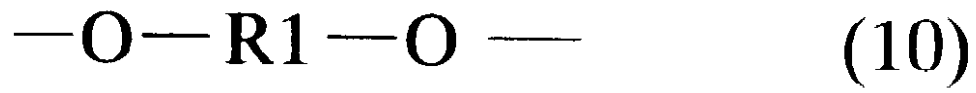
【化10】

10

20

30

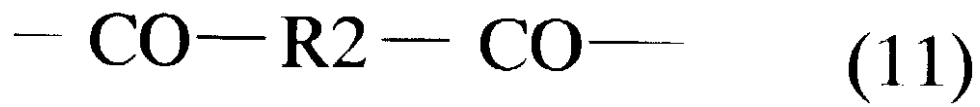
40



10

【0038】

【化11】

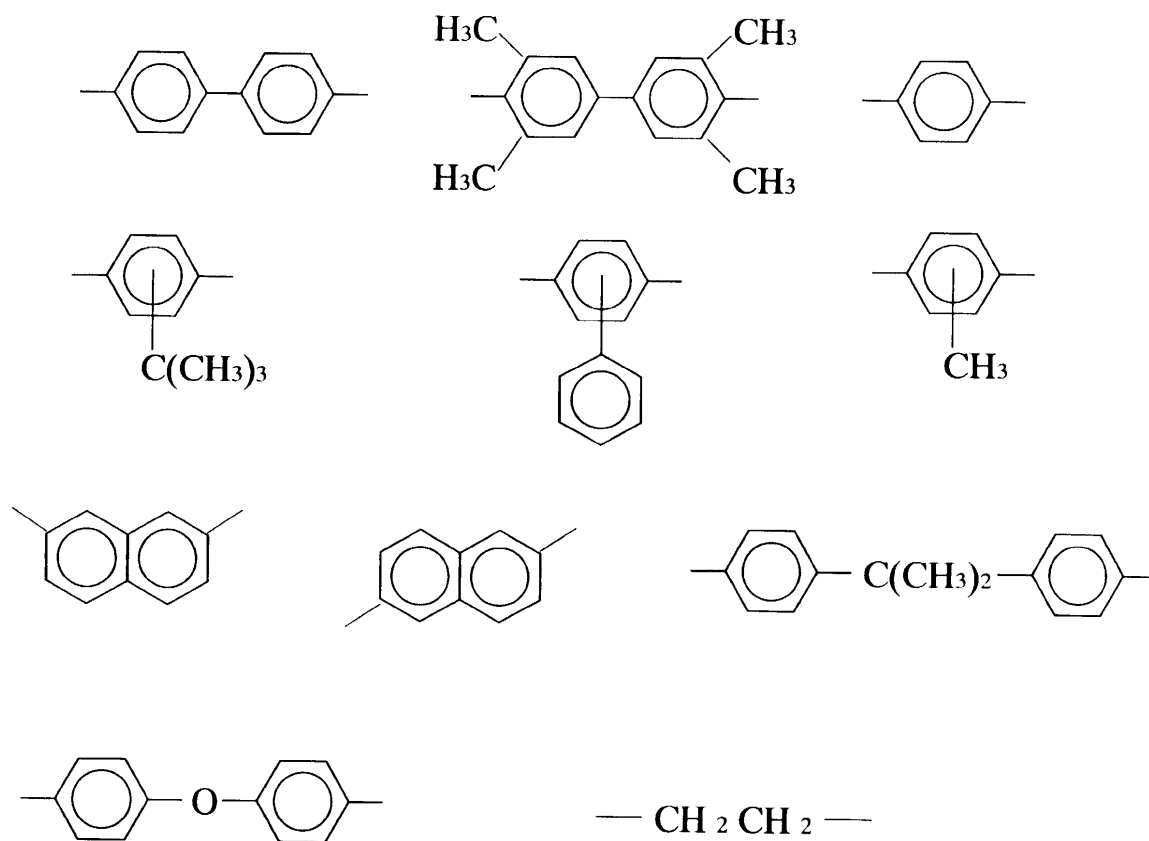


20

ただし、式中R1は次の化学構造から選ばれた1種以上を表す。

【0039】

【化12】



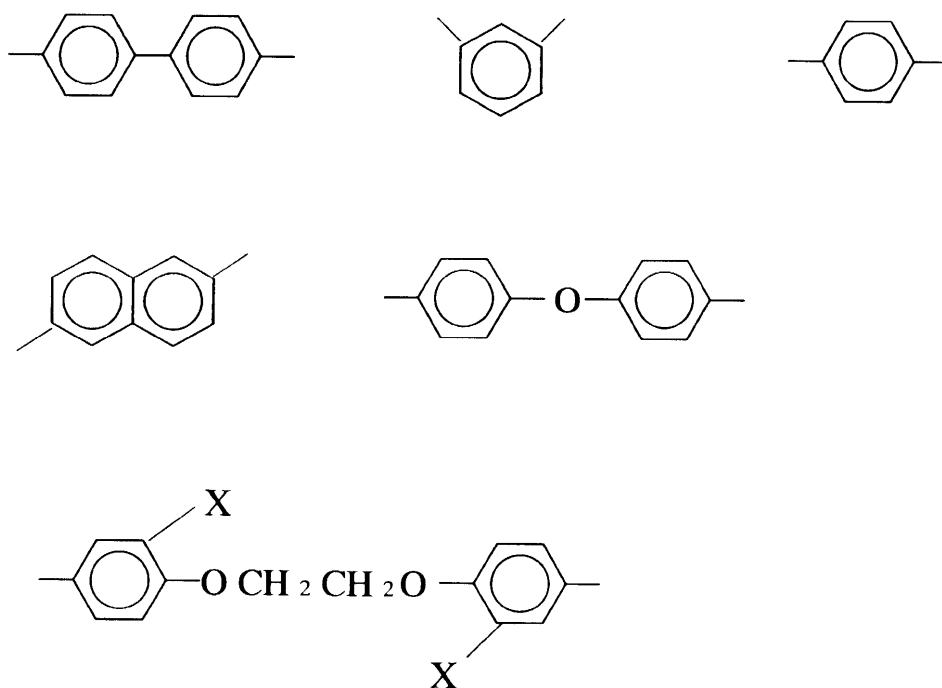
10

20

また式中R₂は次の化学構造から選ばれた1種以上を表す。ただし、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す。

【0040】

【化13】



30

40

上記構造単位のうち、(10)についてはR₁が4, 4'-ビフェニレン、1, 4-フェ

50

ニレン、ジメチレンであるものが好ましく、(11)についてはR²が1, 4-フェニレン、2, 6-ナフタレンであるものが好ましい。

【0041】

本発明で好ましく用いられる液晶ポリエステルは、上記の如く構造単位(9)、(10)、(11)からなる共重合体である。その共重合組成は任意に選ぶことができるが、次のような組成が好ましい。

【0042】

上記構造単位(9)および(10)の合計は、構造単位(9)、(10)および(11)の合計に対して30~95mol%が好ましく、40~90mol%がより好ましい。また、構造単位(11)は構造単位(9)、(10)および(11)の合計に対して70~5mol%が好ましく、60~10mol%がより好ましい。また、構造単位(9)の構造単位(10)に対するmol比[(9)]/[(10)]は75/25~95/5であることが好ましく、より好ましくは78/22~93/7である。また、構造単位(11)は構造単位(10)と実質的に等モルであることが好ましい。ここで実質的に等モルとは、末端を除くポリマー主鎖を構成する構造単位が等モルであるが、末端を構成する構造単位としては必ずしも等モルとは限らないことを意味する。

【0043】

本発明で好ましく用いられる上記液晶ポリエステルは、上記構造単位(9)~(11)を構成する成分以外に、3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロロヒドロキノン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジフェノール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、および1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂肪族または脂環式ジオール、m-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸などを、液晶性を損なわない範囲で共重合せしめることができる。

【0044】

液晶ポリエステル樹脂の対数粘度には特に制限はないが、ペンタフルオロフェノール中、0.1g/dL濃度、60℃で測定した値が0.5~15dL/gの範囲であることが好ましく、1~10dL/gの範囲であることが特に好ましい。

【0045】

また、液晶ポリエステルの熔融粘度には特に制限はないが、流動性の面から融点+10℃の温度、ずり速度1,000sec⁻¹での値が0.5~200Pa・secの範囲であることが好ましく、0.5~100Pa・secの範囲であることが好ましい。なお、ここで言う融点(T_m)とは、示差走査熱量測定において、室温から20℃/分の昇温条件で測定した時に観測される吸熱ピーク温度(T_{m1})を観測後、T_{m1}+20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで冷却し、再度20℃/分の昇温条件で昇温した時に観測される吸熱ピーク温度(T_{m2})のことを指す。

【0046】

液晶ポリエステルの製造方法には特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合方法に準じて製造することができる。例えば次のような方法(イ)~(ヘ)により製造することができる。

(イ) p-ヒドロキシ安息香酸などのオキシカルボニル単位形成性成分を除く成分から得られたポリエステルとp-ヒドロキシ安息香酸とを乾燥窒素気流下で加熱溶融し、アシドリシス反応によって共重合ポリエステルフラグメントを生成させ、次いで減圧・増粘させる方法。

(ロ) p-アセトキシ安息香酸および4, 4'-ジアセトキシジフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物と2, 6-ナフタレンジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸とから脱酢酸縮重合反応させる方法。

(ハ) p-ヒドロキシ安息香酸および4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させてフェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応する方法。

(ニ) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジフェノールと2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により液晶ポリエステルを製造する方法。

10

(ホ) p-ヒドロキシ安息香酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させてそれぞれジフェニルエステルとした後、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジフェノールを加え、脱フェノール重縮合反応により液晶ポリエステルを製造する方法。

(ヘ) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルあるいはそのオリゴマーまたはビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(β-ヒドロキシエチル)エステルの存在下で上記(ロ)または(ハ)の方法により液晶ポリエステルを製造する方法。

【0047】

20

液晶ポリエステルの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第1錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、および金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することができる。

【0048】

つぎに、本発明における(B)チタン酸バリウムは、高誘電率を有しているものであれば特に限定されるものでない。また、これらチタン酸バリウムの誘電特性を高める目的から、市販のチタン酸バリウム粉末を高温焼成し、これを粉砕して用いたり、チタン酸バリウム粉末を生成する際にマグネシウム化合物その他の添加物を加えたものなどを用いたりしてもよく、またチタンとバリウムの配合比を変えてもよい。さらに、チタン酸バリウムの形状は、繊維状、球状、柱状、および薄片状などのいずれであってよく、特に限定されるものではないが、誘電率、強度の面から繊維状のものが好ましい。

30

【0049】

かかる(B)チタン酸バリウムの配合量は、目的とする誘電率により異なるが、通常樹脂組成物全体に対し40重量%以上の範囲が選択され、60~95重量%の範囲が好ましく、65~90重量%の範囲がより好ましい。

【0050】

さらにこの発明においては、前記(A)熱可塑性樹脂および(B)チタン酸バリウムのほかに、チタン酸バリウムのキュリー点を変化させるために、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、ジルコニウム酸カルシウム、およびすず酸カルシウムなどを添加してもよい。

40

【0051】

次に、本発明における樹脂組成物に含有される(C)化合物、つまり(C-1)炭素数12~40の脂肪族カルボン酸と多価アルコールから得られるエステル化合物、(C-2)炭素数12~40の脂肪族アルコールと多価カルボン酸から得られるエステル化合物、(C-3)炭素数12~40の脂肪族カルボン酸金属塩、(C-4)炭素数12~40の脂肪族モノカルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物、(C-5)炭素数12~40の脂肪族モノカルボン酸と多価カルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物について説明する。

【0052】

(C-1)炭素数12~40の脂肪族カルボン酸と多価アルコールから得られるエステル

50

化合物を構成する、炭素数12～40の脂肪族カルボン酸の具体例としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、モンタン酸、ベヘン酸、および12-ヒドロキシステアリン酸などの脂肪族カルボン酸を例示できる。また、多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよび、ポリペンタエリスリトールなどが例示できる。

【0053】

(C-2) 炭素数12～40の脂肪族アルコールと多価カルボン酸から得られるエステル化合物を構成する、炭素数12～40の脂肪族アルコールの具体例としては、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、およびモンタニルアルコールなどが例示できる。また多価カルボン酸の具体例としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、およびピロメリット酸などが例示できる。

10

【0054】

(C-3) 炭素数12～40の脂肪族カルボン酸金属塩の具体例としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、モンタン酸、およびベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などの脂肪族カルボン酸と、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびアルミニウムなどの金属との塩が挙げられる。

20

【0055】

(C-4) 炭素数12～40の脂肪族モノカルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物を構成する、炭素数12～40の脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、上記(C-1)と同様のものが例示できる。また多価アミンの具体例としては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、トリレンジアミン、フェニレンジアミン、およびイソホロンジアミンなどが例示できる。

【0056】

(C-5) 炭素数12～40の脂肪族モノカルボン酸と多価カルボン酸と多価アミンからなるアミド化合物を構成する炭素数12～40の脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、上記(C-1)と同様のものが例示できる。また、多価アミンの具体例としては、上記(C-4)と同様のものが例示できる。更に多価カルボン酸の具体例としては、上記(C-2)と同様のものが例示できる。

30

【0057】

かかる特定のエステル化合物、カルボン酸塩、アミド化合物の添加量としては、樹脂組成中0.01～5重量%の範囲が選択され、0.05～3重量%の範囲がより好ましい。配合量が上記の範囲未満では、成形性向上効果、接着性向上効果ともに不十分となり、一方、上記の範囲を越えると、混練時あるいは成形時にガスの発生原因となるため好ましくない。

40

【0058】

本発明の樹脂組成物には、所望に応じて、下記充填剤をさらに配合して用いることもできる。充填剤の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウWSCA、酸化亜鉛WSCA、硼酸アルミWSCA、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ガラスフレーク、マイカなどの板状充填材、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、タルク、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸

50

化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、グラファイト、カーボンブラックおよびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を２種類以上併用することも可能である。中でも、特に平板状の成形片で低そりを求められる用途においては、ガラスフレーク、マイカなどの板状充填材が好適に適用される。また、これら充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

【００５９】

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物などの結晶核剤、ポリオレフィン系化合物、シリコン系化合物、長鎖脂肪族エステル系化合物、長鎖脂肪族アミド系化合物などの離型剤、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物などの酸化防止剤、熱安定剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウムなどの滑剤、炭酸カルシウム、炭酸リチウム、水酸化亜鉛、ゼオライトなどの防食剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤および発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。

【００６０】

さらに、本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、機械的強度、靱性などの向上を目的に、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基およびウレイド基の中から選ばれた少なくとも１種の官能基を有するアルコキシシランを添加してもよい。かかる化合物の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、および γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。

【００６１】

かかるシラン化合物の好適な添加量は、(A)熱可塑性樹脂１００重量部に対し、０．０５～５重量部の範囲が選択される。

【００６２】

本発明の樹脂組成物の調製方法には特に制限はないが、原料の混合物を単軸あるいは２軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して、２８０～３８０℃の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。原料の混合順序にも特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練し、さらに残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは２軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法などのいずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することももちろん可能である。

【0063】

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、高い誘電率を有すると共に、成形加工性および、エポキシ系などの接着剤との接着性に優れており、コンデンサー用途、マルチチップモジュール用途、アンテナ用途、マイクロ波回路要素用途に特に適している他、例えばセンサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、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、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気・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・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；水道蛇口コマ、混合水栓、ポンプ部品、パイプジョイント、水量調節弁、逃がし弁、湯温センサー、水量センサー、水道メーターハウジングなどの水廻り部品；バルブ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、エアー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ー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、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、エアーフローメーター、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、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デューストリビューター、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、車速センサー、ケーブルライナーなどの自動車・車両関連部品、およびその他の各種用途に適用することができる。

【0064】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【0065】

なお、以下の実施例における誘電率および接着性の評価は、次の方法により行った。

[誘電率の測定]

射出成形法にて直径70mm、肉厚3.8mmの円板状試験片を射出成形した。この円板状試験片を用いて、JIS K6911により、25℃、1MHzにて誘電率の測定を行った。

[エポキシ接着性の評価]

ASTM1号引張試験片を2等分して、スペーサー（厚さ40～50μm）およびエポキシ樹脂（長瀬チバ（株）社製、2液型エポキシ樹脂、XNR5002、XNH5002）を挟んで固定した。これを硬化させた後、10mm/分の引張速度で引張試験を行い、破壊形態を観察した。

[参考例1] PPS樹脂の製造

攪拌機付きオートクレーブに、硫化ナトリウム9水塩6.005kg（25モル）、酢酸ナトリウム0.205kg（2.5モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下NM

10

20

30

40

50

Pと略す) 5 kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205℃まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に、反応容器を180℃に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.719 kg (25.3モル)ならびにNMP 3.7 kgを加えて、窒素下に密閉し、270℃まで昇温後、270℃で2.5時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄し、次に100℃に加熱されNMP 10 kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、ろ過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、ろ過し、ろ液のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、120℃で2時間熱風乾燥、引き続いて80℃で24時間減圧乾燥して、全灰分量が0.07重量%のポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂) 2.43 kgを得た。

10

[参考例2] 液晶ポリエステル樹脂の製造

p-ヒドロキシ安息香酸995重量部、4,4'-ジヒドロキシジフェニル126重量部、テレフタル酸112重量部、固有粘度が0.61 dL/gのポリエチレンテレフタレート216重量部および無水酢酸969重量部を、攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行った。芳香族オキシカルボニル単位80mol%、芳香族ジオキシ単位7.5mol%、エチレンオキシ単位12.5mol%からなり、融点(Tm)314℃、0.5mmφ×10mmのオリフィスを用い、温度324℃、ずり速度1,000 sec⁻¹で測定した時の熔融粘度が13 Pa・secのペレットを得た。

[チタン酸バリウム]

(1) チタン酸バリウム繊維〔B-1〕

20

(平均繊維長15 μm、平均繊維径0.2 μmのBaTiO₃)

(2) チタン酸バリウム粉末〔B-2〕

(平均粒径1 μm)

[(C) 添加剤化合物]

(C-1) エチレングリコールジモンタネート

(C-2) ジステアリルフタルレート

(C-3) ステアリン酸リチウム

(C-4) エチレンビスステアリルアミド

(C-5) ステアリン酸とセバシン酸とエチレンジアミンからなるアミドワックス

(C-6) ポリエチレン(三井化学社製"ハイゼックス"2100JP)

30

[実施例1~3]

(A) PPS樹脂または液晶性ポリエステル樹脂、(B) チタン酸バリウムおよび(C) 添加剤化合物を、表1に示す割合でドライブレンドし、スクリー型2軸押出機(池貝PCM-30)を用いて320℃で熔融混練し、ペレタイズを行った。このペレットを用いて誘電率測定試験片およびエポキシ接着性測定試験片を成形し、各測定を行った。結果を表1に示す。なお、誘電率測定試験片およびエポキシ接着性測定試験片は、共に問題なく成形できた。

[比較例1]

添加剤を配合しないこと以外は、実施例5と同様にして表1に示す割合でドライブレンドし、スクリー型2軸押出機(池貝PCM-30)を用いて320℃で熔融混練し、ペレタイズを行った。このペレットを用いて誘電率測定試験片およびエポキシ接着性測定試験片を成形し、各測定を行った。結果を表1に示す。この場合エポキシ接着性測定試験片成形時に成形品の型離れが悪く、成形性が不良であった。また、エポキシ接着性も、母材破断と界面剥離が混在する状況であり、十分ではなかった。

40

[比較例2]

添加剤としてポリエチレンを用いたこと以外は、実施例3と同様にして表1に示す割合でドライブレンドし、スクリー型2軸押出機(池貝PCM-30)を用いて320℃で熔融混練し、ペレタイズを行った。このペレットを用いて誘電率測定試験片およびエポキシ接着性測定試験片を成形し、各測定を行った。結果を表1に示す。この場合、誘電率測定試験片およびエポキシ接着性測定試験片は共に問題なく成形できたが、エポキシ接着性は

50

全て界面剥離であり、接着性は劣る結果となった。

【0066】

【表1】

表1

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
熱可塑性 樹脂	種 類		PPS	PPS	PPS	液晶ポリエステル	PPS	PPS	PPS
	配合量	重量部	30.0	20.0	30.0	15.0	20.0	20.0	30.0
チタン酸	種 類		B-2	B-2	B-2	B-1	B-2	B-2	B-2
バリウム	配合量	重量部	69.8	79.5	68.8	84.7	79.7	79.7	68.8
添加剤	種 類		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	—	C-6
化合物	配合量	重量部	0.2	0.5	1.2	0.3	0.3	—	1.2
評 価 結 果	誘電率		21	30	20	33	30	30	20
	接着破壊状態		母材破断	母材破断	母材破断	母材破断	母材破断	母材破断/界面剥離	界面剥離

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の高誘電性樹脂組成物は、優れた誘電特性を有し、しかも射出成形が可能であるから、かなり複雑な形状の物をも成形することができるばかりでなく、生産性に優れ、接着などの後加工性もきわめて良好であるなど多くの利点がある。したがって、アンテナ、コンデンサーなどの電気・電子部品材料として広く使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/12
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/20
<i>C 0 8 L</i>	<i>67/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i> 67/00
<i>C 0 8 L</i>	<i>81/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i> 81/02

(56)参考文献 特開 2 0 0 1－0 3 1 8 3 4 (J P, A)
特開昭 6 0－0 7 6 5 4 6 (J P, A)
特表平 1 1－5 1 2 5 5 2 (J P, A)
特開平 0 5－0 9 8 0 6 9 (J P, A)
特開平 0 5－1 3 2 5 7 9 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C08L 1/00-101/14
C08K 3/00- 13/08