

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/035874 A1

PCT

(43) 国際公開日
2010年4月1日(01.04.2010)

- (51) 国際特許分類:
H01Q 7/06 (2006.01) H01F 1/37 (2006.01)
H01F 1/34 (2006.01) H05K 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066974
- (22) 国際出願日: 2009年9月29日(29.09.2009)
- (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 2008-250954 2008年9月29日(29.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日油株式会社(NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo (JP). 東光株式会社(TOKO, INC.) [JP/JP]; 〒3502281 埼玉県鶴ヶ島市大字五味ヶ谷18番地 Saitama (JP). 沖プリントドサーキット株式会社(OKI PRINTED CIRCUITS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9420032 新潟県上越市福田町1番地 Niigata (JP).

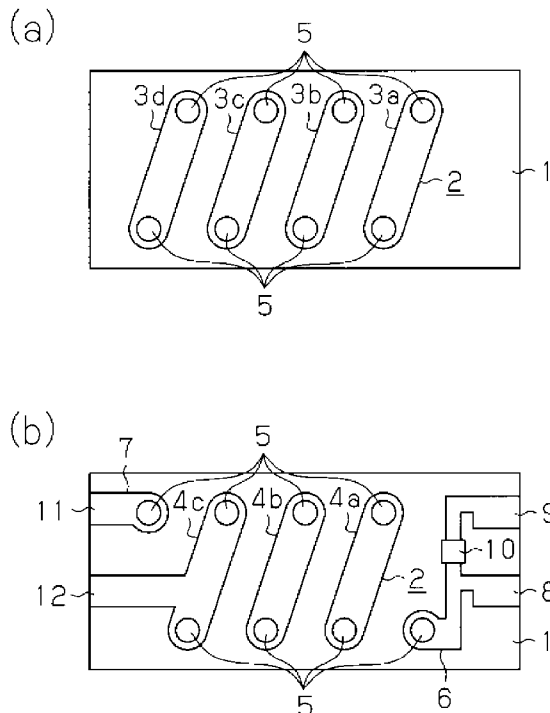
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大田 利博(OHTA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日油株式会社内 Aichi (JP). 園田 賢作(SONODA, Kensaku) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日油株式会社内 Aichi (JP). 久保田 和宏(KUBOTA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日油株式会社内 Aichi (JP). 水口 勝信(MIZUGUCHI, Katsunobu) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日油株式会社内 Aichi (JP). 菅 力也(KAN, Rikiya) [JP/JP]; 〒3502281 埼玉県鶴ヶ島市大字五味ヶ谷18番地 東光株式会社 埼玉事業所内 Saitama (JP). 城田 健一(SHIROTA, Kenichi) [JP/JP]; 〒3502281 埼玉県鶴ヶ島市大字五味ヶ谷18番地 東光株式会社 埼玉事業所内 Saitama (JP). 小池 清(KOIKE, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒9420032 新潟県上越市福田町1番地 沖プリントドサーキット株式会社内 Niigata (JP).

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC COMPOSITE BODY FOR ANTENNA AND ANTENNA ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: アンテナ用磁性複合体及びそれを用いたアンテナ素子

[図1]



(57) Abstract: A graft copolymer (P) is obtained by graft-polymerizing 18-67 parts by mass of a monomer (B) to 100 parts by mass of a polymer (A). The polymer (A) is obtained by polymerizing an α -olefin, a conjugated diene, an unsaturated cyclic hydrocarbon or an ethylenically unsaturated bond-containing aromatic monomer. The monomer (B) is composed of an aromatic monofunctional ethylenically unsaturated monomer (b1) and a bifunctional ethylenically unsaturated monomer (b2), and the mass ratio (b1)/(b2) is within the range from 70/30 to 95/5. A magnetic composite body for an antenna is obtained by kneading a composition which contains the graft copolymer (P) and a spinel ferrite powder (F) having an average particle diameter of 0.05-20 μm at a mass ratio (P)/(F) of from 10/90 to 60/40.

(57) 要約: グラフト共重合体(P)は、重合体(A)100質量部に対して単量体(B)18~67質量部をグラフト重合して得られる。重合体(A)は、 α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合して得られる。単量体(B)は、芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体(b1)及び二官能エチレン性不飽和単量体(b2)からなり、(b1)/(b2)の質量比が70/30~95/5である。アンテナ用磁性複合体は、グラフト共重合体(P)と、平均粒子径が0.05~20 μm のスピンル型フェライト粉末(F)を、(P)/(F)の質量比が10/90~60/40で含む組成物を混練して得られる。



(74) 代理人: 恩田 博宣, 外(ONDA, Hironori et al.);
〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町 2 丁目 1 2 番地
の 1 Gifu (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,
JP, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, 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, LS, MW, MZ,
NA, 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
(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, 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))

明 細 書

発明の名称：

アンテナ用磁性複合体及びそれを用いたアンテナ素子

技術分野

[0001] 本発明は、携帯端末機器等に内蔵可能な大きさと利得の高いアンテナを実現できるアンテナ用磁性複合体及びそれを用いたアンテナ素子に関する。

背景技術

- [0002] 近年の携帯端末機器においては、通常の通話通信機能のほかに、例えばFMラジオ放送とVHF帯からUHF帯に跨るテレビ放送の受信、あるいはさらにUHF帯高域の携帯無線通信などの機能を搭載することが求められている。特に多機能な携帯端末においては、前述の機能を複数搭載することから内蔵するアンテナ数が多くなり、端末自体の小型化、意匠性の付与に問題が生じている。この問題を回避するために、単体で広範な周波数の電波を受信する多機能なアンテナが求められている。特に機能の重畳化が求められるのはFMラジオ放送が割り当てられているVHF帯、地上波デジタル放送が割り当てられているUHF帯の両周波数帯である。広範な周波数の電波を受信するには、当然各信号周波数に対応可能な帯域幅の広いアンテナが必要になる。しかし、例えばUHF帯の電波の波長が数十センチメートルであるのに対してVHF帯の電波の波長は数メートルにもなるため、UHFとVHFとの2つの周波数帯に単体に対応できるアンテナを作製し、それを容積の限られた携帯端末に内蔵する場合、アンテナの小型化と広帯域化が問題となる。
- [0003] 一般にアンテナの体積はアンテナコアに用いられる材料の誘電率(ϵ)と透磁率(μ)の積の $1/2$ 乗 $[=(\epsilon \cdot \mu)^{1/2}]$ にほぼ反比例することが知られている。この関係からアンテナコアに高誘電率、高透磁率の材料を用いることでアンテナを小型化できることがわかる。また、アンテナコアは使用される周波数帯域において、誘電損失及び磁気損失が十分に小さい必要がある。これらの損失が大きい場合、信号が平滑化され、信号が劣化してしまう

ためである。

[0004] アンテナの外形を単純に小型化しようとする、利得（あるいは送受信効率、感度と言うこともある）が低下する。そこで、ある程度の誘電率を持つ誘電体製のコア、あるいは軟磁性体製のコアを使用し、そこに導体を巻回したり、コア周囲をヘリカル状に周回する導体パターンを形成したりすることによって利得を保持しつつアンテナを小型化できる技術が多数提案されている。しかし、このような技術において小型アンテナのコアとなる軟磁性体の焼結体は高硬度であり脆性を有するため、加工性に乏しいという欠点を有している。この欠点を回避する技術としては、軟磁性体粉末を樹脂に混合し、磁性複合体とすることで高誘電率、高透磁率であり、成形性が良好なアンテナコアを得る技術は特許文献 1～3 に開示されている。

[0005] アンテナを広範な周波数帯域に対応させるためには、対象となる周波数帯域において誘電特性（誘電率、誘電損失）、磁気特性（透磁率、磁気損失）が安定することが必須となる。従って、アンテナコア材が高誘電率、高透磁率、低誘電損失、低磁気損失であり、コア材のベースとなる樹脂材料が高誘電率、低誘電損失であり、これらの値が広範な周波数帯域において安定である場合、より小型で広範な周波数帯域に対応したアンテナを得ることができる。

[0006] 特許文献 1 では軟磁性フェライトと熱可塑性樹脂からなるフェライトスラリーが開示されているが、この熱可塑性樹脂は耐熱性、強度及び剛性を主眼として選択されたポリアミドやポリフェニレンスルフィドである。このような樹脂は誘電損失が大きいと同時に周波数帯によって大きく変動する。従って、広範な周波数帯域において一定の誘電率を保持することができるため、特許文献 1 のフェライトスラリーでは広帯域化対応アンテナが得られない。

[0007] 特許文献 2 では磁性体と熱可塑性ノルボルネン系樹脂、ポリアリーレンスルフィド等の環状構造を有する熱可塑性樹脂とを含有する磁性体組成物が開示されている。また、特許文献 3 では、軟磁性フェライト粉末とポリアリーレンスルフィド、ポリアミド、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂とを含有す

る樹脂組成物が開示されている。熱可塑性樹脂がポリアミドの場合には、特許文献 2、3 の組成物は特許文献 1 の場合と同様に広帯域化対応アンテナを得ることができない。熱可塑性樹脂がノルボルネン系樹脂やポリオレフィン系樹脂の場合には、これらの樹脂が低誘電率で低誘電損失であり、誘電損失も安定となるため、特許文献 2、3 の組成物は広範な周波数帯域に対応することが可能であると予想される。

[0008] ノルボルネン系の樹脂材料のように、低誘電率で低誘電損失となる熱可塑性樹脂としては他にポリテトラフルオロエチレンや、各種液晶ポリマー、変性ポリフェニレンエーテル等が知られている。しかし、これらの樹脂材料は広範な周波数帯域にわたって優れた誘電特性を獲得する一方、非常に剛直な構造を有しているため融点又はガラス転移温度が非常に高いという特徴を有している。従って、上記樹脂材料と磁性体粉末との混合を行う場合、樹脂の融点又はガラス転移温度からさらに $+50 \sim +150^{\circ}\text{C}$ の温度での溶融が必要となるため、十分な混合を実施するためにはかなりの高温での混合を行う必要があり、結果として樹脂や軟磁性体の酸化劣化が引き起こされる。従って、得られた磁性体材料を用いて作製したアンテナの低磁気損失性を損なうおそれがある。

[0009] 一方、ポリオレフィン樹脂はノルボルネン系樹脂材料やそれに類する樹脂材料と異なり融点が低いため、比較的低い温度で磁性体粉末との混合を行うことができる。しかし、実際にポリプロピレンに軟磁性体粉末を混合させアンテナコアを得、アンテナ素子とした場合、想定したよりも透磁率が小さくなり十分な小型化を実現することができない。この現象は、軟磁性体粉末を樹脂中に混練する場合に要する剪断によって、樹脂に過度な熱的負荷がかかり、樹脂を劣化、低分子量化させた結果発生したと考えられる。これを補うため軟磁性体粉末の混合量を多くすると、磁性体の緩和損失が原因となる利得低下現象などにより利得が著しく低下する。以上のように、VHF帯からUHF帯という広範な周波数帯の電波に対して高利得となり、かつその外形が小さいアンテナを実現できるアンテナ用磁性複合体が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平 7－1 4 2 2 2 8 号公報
特許文献2：特開平 1 0－7 7 3 8 1 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 0－9 1 1 1 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の目的は、V H F 帯から U H F 帯という広範な周波数帯の電波に対して高利得であり、かつ小型のアンテナ素子を実現することができるアンテナ用磁性複合体及びそれを用いたアンテナ素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、磁性複合体において、特定構造のグラフト重合体（P）と特定のスピネル型フェライト粉末（F）を特定比率で配合することによって、上記課題が解決されるとの知見を得て、本発明を完成した。
- [0013] すなわち、本発明の一態様のアンテナ用磁性複合体は、 α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合してなる重合体（A）1 0 0 質量部に対して、芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体（b 1）及び二官能エチレン性不飽和単量体（b 2）からなり、両単量体の質量比が（b 1）／（b 2）＝7 0／3 0～9 5／5 である単量体（B）1 8～6 7 質量部をグラフト重合してなるグラフト共重合体（P）と、平均粒子径が0. 0 5～2 0 μ mのスピネル型フェライト粉末（F）とを含む組成物を混練してなり、両成分の質量比が（P）／（F）＝1 0／9 0～6 0／4 0である。
- [0014] 一例では、前記スピネル型フェライト粉末（F）が示性式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （Mは金属元素を示す）で表され、前記金属元素Mの電気陰性度が1. 5 5～2. 3 3である。

一例では、前記スピネル型フェライト粉末（F）が示性式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （Mは金属元素を示す）で表され、前記金属元素Mはマンガン、ニッケル、銅又は亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。

[0015] 一例では、前記スピネル型フェライト粉末（F）の表面がシランカップリング剤によって被覆されてなる。

本発明の別の態様は、上記アンテナ用磁性複合体を成形して得られる成形体の表面又は内部に導体を配してなるアンテナ素子を提供する。

[0016] 本発明の更に別の態様は、上記アンテナ用磁性複合体の製造方法を提供する。その製造方法は、 α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合してなる重合体（A）を調製し、芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体（b1）及び二官能エチレン性不飽和単量体（b2）からなり、（b1）／（b2）の質量比が70／30～95／5である単量体（B）を調製し、前記重合体（A）100質量部に対して前記単量体（B）18～67質量部をグラフト重合して、グラフト共重合体（P）を調製し、前記グラフト共重合体（P）と平均粒子径が0.05～20 μm のスピネル型フェライト粉末（F）を、（P）／（F）の質量比が10／90～60／40で混練して、前記アンテナ用磁性複合体を製造する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、次の効果を発揮することができる。

本発明によって、高い加工性を有すると同時に、アンテナ素子小型化能の指標となる $(\epsilon' \cdot \mu')^{1/2}$ が3.0以上となり、十分な小型化を達成すると同時に、広範な周波数帯域において μ' の変動率 μ_v が $\pm 13\%$ 以内となり、広範な周波数帯域に対応したアンテナ素子を実現することができるアンテナ用磁性複合体及びそれを用いたアンテナ素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]（a）（b）はそれぞれ実施形態に従うアンテナ素子の平面図、底面図。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の一実施形態に従うアンテナ用磁性複合体及びアンテナ素子について詳細に説明する。

本実施形態のアンテナ用磁性複合体（以下、単に磁性複合体ともいう）は、以下に示す特定のグラフト共重合体（P）と、特定のスピネル型フェライト粉末（F）とを含む組成物を混練してなり、両成分の質量比が（P）／（F）＝10／90～60／40に設定されている。グラフト共重合体（P）は、下記に示す重合体（A）100質量部に対して単量体（B）18～67質量部をグラフト重合してなる。

[0020] 重合体（A）： α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合してなる重合体。

単量体（B）：芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体（b1）及び二官能エチレン性不飽和単量体（b2）からなり、両単量体の質量比が（b1）／（b2）＝70／30～95／5である単量体。

[0021] スピネル型フェライト粉末（F）：平均粒子径が0.05～20 μ mのスピネル型フェライト粉末。

[グラフト共重合体（P）]

前記グラフト共重合体（P）は、被グラフト成分である重合体（A）にグラフト成分である単量体（B）をグラフト重合することにより得られる。

[0022] <重合体（A）>

グラフト共重合体（P）を構成する重合体（A）は、グラフト共重合体（P）の誘電特性及び磁気特性を向上させ、熱可塑性を有する主成分であり、グラフト共重合体（P）の幹成分である。具体的に重合体（A）は、 α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合してなる重合体である。このような重合体は誘電正接が低い値を示し、かつ広い周波数帯でその変化が小さいという特性を有しており、グラフト共重合体（P）を構成するセグメントとして必須である。

[0023] そのような重合体としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

ー１－ブテン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；エチレンープロピレン共重合体、エチレンー１－ブテン共重合体等のエチレンー α －オレフィン共重合体；エチレンーノルボルネン共重合体等のエチレンー環状オレフィン共重合体、ジシクロペンタジエンに代表される環状オレフィンの開環メタセシス重合体の水素添加物；ポリスチレン、ポリーｐ－メチルスチレン、ポリーｐ－エチルスチレン、ポリーｐ－ｔ e r t－ブチルスチレン等のポリスチレン系共重合体；スチレンーイソプレンスチレンジ（トリ）ブロックコポリマーの水素添加物、スチレンーブタジエンスチレンジ（トリ）ブロックコポリマーの水素添加物等のスチレン系ブロックコポリマー等が挙げられる。これらの重合体のうち、最終的に得られる磁性複合体の耐熱性の観点からポリプロピレン、ポリメチルペンテン等が好ましい。これらの重合体は、単体で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。また、２種以上の重合体を予め公知の方法により混練、ブレンドしたものも使用できる。

[0024] <単量体（Ｂ）>

単量体（Ｂ）は、グラフト共重合体（Ｐ）の流動特性及び混練された異種材料の分散性を良好にする成分であり、グラフト共重合後にはグラフト共重合体（Ｐ）の枝成分となる。通常、重合体（Ａ）に異種材料を混練、分散させる場合、その分散性は混練時の剪断によってのみ達成される。一方、グラフト共重合体（Ａ）に単量体（Ｂ）がグラフト結合することによって得られたグラフト共重合体（Ｐ）はその構造内に堅固な架橋構造体を有するため、単量体（Ｂ）により形成される構造単位が異種材料の混練時に分散を補助する役割を果たし、高い分散性を有する磁性複合体を得ることができる。単量体（Ｂ）として具体的には、グラフト共重合体（Ｐ）の誘電損失がＶＨＦ帯からＵＨＦ帯の周波数帯において０．００２以下となるものであり、グラフト共重合体（Ｐ）の熔融時、スピネル型フェライト粉末（Ｆ）の分散性を高める効果を有するいかなる架橋構造体を形成する単量体であっても差し支えない。このような単量体（Ｂ）としては、三次元架橋構造を構成することのできる成分であれば良いが、特に芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体

(b 1) と二官能エチレン性不飽和単量体 (b 2) とが用いられる。

[0025] 芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体 (b 1) としては、スチレン；
p-メチルスチレン、p-エチルスチレン等の核アルキル置換スチレン； α -
メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -アルキル置換スチレン；ビ
ニルナフタレン、ビニルアントラセン等の核ビニル置換多環芳香族単量体等
が挙げられる。これらのうち、入手性の面からスチレンが最も好適である。

[0026] また、二官能エチレン性不飽和単量体 (b 2) としては、ジビニルベンゼ
ン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン等が
好ましい。これらのうち、入手性の面からジビニルベンゼンが特に好適であ
る。

[0027] グラフト共重合体 (P) は、重合体 (A) に単量体 (B) がグラフト結合
した構造を有している。通常、重合体 (A) 中に単官能エチレン性不飽和単
量体 (b 1) と二官能エチレン性不飽和単量体 (b 2) とから形成される架
橋構造体が分散されている複合体は、成形加工工程やはんだ等による加熱工
程において重合体 (A) の熱可塑性が強く発現して樹脂流れを引き起こし、
形状変化、樹脂やせ等が発生する。このような成型品をアンテナ素子等とし
て利用する場合、基板や配線等との接続時に変形し、期待された機能を発現
できないおそれがある。

[0028] 上記加熱時の流動及び変形は、重合体 (A) に単官能エチレン性不飽和単
量体 (b 1) と二官能エチレン性不飽和単量体 (b 2) とからなる単量体 (B)
をグラフト結合させることにより解決することができる。重合体 (A)
への単量体 (B) のグラフト結合は、単官能エチレン性不飽和単量体 (b 1)
と二官能エチレン性不飽和単量体 (b 2) に第 3 の単量体としてラジカル
共重合性有機過酸化物を添加し、単官能エチレン性不飽和単量体 (b 1) と
二官能エチレン性不飽和単量体 (b 2) とから形成される架橋構造体に過酸
化物能を付与することによって達成される。過酸化物能が付与された単量体
(B) は重合体 (A) と混練されると同時に付加反応し、重合体 (A) に単
量体 (B) がグラフト結合したグラフト共重合体 (P) を得ることができる

。ラジカル共重合性有機過酸化物の添加量としては、グラフト共重合体（P）が融点以上において形状を保持できる程度でよく、通常単官能エチレン性不飽和単量体（b 1）と二官能エチレン性不飽和単量体（b 2）との合計量に対して0.5～3.0質量%程度が適量である。

[0029] 単量体（B）における芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体（b 1）と二官能エチレン性不飽和単量体（b 2）との質量比は（b 1）／（b 2）＝70／30～95／5である。二官能エチレン性不飽和単量体（b 2）が5質量%より少ない場合、単量体（B）に基づく架橋構造体によるスピネル型フェライト粉末（F）の分散効果が低下し、結果として得られる磁性複合体の透磁率が不安定になる。その一方、二官能エチレン性不飽和単量体（b 2）が30質量%より多い場合、グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）との混練時における流動性が悪化し、スピネル型フェライト粉末（F）の混合、分散に支障を来す。

[0030] 重合体（A）と単量体（B）の質量比は、重合体（A）100質量部に対して単量体（B）18～67質量部である。単量体（B）が18質量部より少ない場合、単量体（B）に基づく架橋構造体によるスピネル型フェライト粉末（F）の分散効果が低下し、結果として得られる磁性複合体の透磁率が不安定になる。一方、単量体（B）が67質量部より多い場合、グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）との混練時における流動性が悪化し、スピネル型フェライト粉末（F）の混合、分散に支障を来す。

[0031] <グラフト共重合体（P）の製造ーグラフト共重合反応>

グラフト共重合体（P）を製造する際のグラフト化法は、一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法であっても良い。これらの方法のうち、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため性能の発現がより効果的であると共に、製造方法が簡便であるという観点から下記に示す含浸グラフト重合法が好ましい。

[0032] 含浸グラフト重合法を採る場合、グラフト共重合体（P）は通常、次のようにして製造される。まず、 α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化

水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体から形成される重合体（A） 100質量部を水に懸濁させ、水性懸濁液を調製する。別に、単官能エチレン性不飽和単量体（b 1）と二官能エチレン性不飽和単量体（b 2）の合計を表す単量体（B） 5～400質量部を用意する。少なくとも1種のラジカル共重合性有機過酸化物と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であるラジカル重合開始剤とが溶解した溶液を用意する。この溶液において、前記少なくとも1種のラジカル共重合性有機過酸化物は単量体（B） 100質量部に対して0.1～10質量部であり、前記ラジカル重合開始剤は単量体（B）及びラジカル共重合性有機過酸化物の合計100質量部に対して0.01～5質量部である。この溶液を単量体（B） 5～400質量部に加える。

[0033] 次いで、単量体（B）を添加した前記溶液を前記重合体（A）の水性懸濁液に添加して、前記少なくとも1種のラジカル共重合性有機過酸化物を重合体（A）に含浸させる。その後、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件でこの水性懸濁液の温度を上昇させ、単量体（B）及びラジカル共重合性有機過酸化物を重合体（A）中で共重合させて、グラフト化前駆体を得る。最後に、このグラフト化前駆体を100～300℃の熔融下に混練することにより、目的とするグラフト共重合体（P）を得ることができる。

[0034] 重合体（A）に単量体（B）及びラジカル共重合性有機過酸化物を含浸させ、重合体（A）中で単量体（B）を共重合させて得られたグラフト化前駆体からグラフト共重合体（P）を得る方法としては、公知の加熱混合方法を使用することができる。具体的には、加熱機能と混練機能とを備えたバンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール、一軸又は二軸スクリュウ押出機等を使用して混合する方法が挙げられる。これらの方法の中でも、二軸スクリュウ押出機を用いて、メインホッパーよりグラフト共重合体を供給して熔融混練した後、ダイスより吐出される棒状成形物をペレタイザーに通して造粒物（ペレット）として得る方法が簡便かつ安価であり好ましい。その際の温度は、グラフト共重合体（P）が十分に軟化する温度で行えばよく、通常15

0～300℃の範囲である。

[0035] この場合、上記手順で得られたグラフト化前駆体と、そのグラフト化前駆体における重合体（A）とは別種の α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を用いて得られた重合体からなるグラフト化前駆体とを混合し、150～300℃の熔融下に混練、グラフト化を実施してもグラフト共重合体（P）を得ることができる。

[0036] ラジカル共重合性有機過酸化物は、分子中にラジカル共重合が可能である単量体としての特性と、有機過酸化物としての特性とを兼ね備えた化合物であり、好ましくは t -ブチルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシアリルカーボネート、 t -ブチルペルオキシメタリルカーボネート等が挙げられる。これらの中で特に t -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネートが好ましい。

[0037] このようにして得られるグラフト共重合体（P）は、重合体（A）からなるマトリクス中に0.1～1.0 μ m程度の大きさの単量体（B）に基づくドメインが分散した形態を示す。このドメインは二官能エチレン性不飽和単量体（b2）により架橋されているため、混練時に熔融することなく、固形の状態を維持している。そのため、混練下でスピネル型フェライト粉末（F）が凝集した二次粒子をすり潰すように作用し、グラフト共重合体（P）中へスピネル型フェライト粉末（F）が分散するのを助けるように働く。このようなスピネル型フェライト粉末（F）の高い分散状態は、前記グラフト共重合体（P）を用いずとも、高トルク、高回転型の特殊な混練機を用いることで実現可能であるが、その場合極端に高いシアストレスを熔融樹脂にかけることになるため分子鎖が切断され、樹脂の流動性が高くなってしまう。そのため、スピネル型フェライト粉末（F）の分散性が良好な磁性複合体は得られるものの、機械的強度の低下や、樹脂の低分子量化による誘電特性の低下、流動による成形性の低下といった問題により、小型のアンテナ素子を得ることができなくなる。

[0038] 従って、前記特定の架橋構造を有するグラフト共重合体（P）を用いることにより、このような問題を回避し、安価な混練装置を用いて高い分散状態を実現することができ、樹脂の分子鎖切断に起因する樹脂劣化を抑制することができるので、高い性能のみならず優れた信頼性を有する磁性複合体が得られる。

[0039] [スピネル型フェライト粉末（F）]

一般にアンテナ用途の磁性複合体には、軟磁性フェライトが使用される。軟磁性フェライトは酸化鉄を主成分とする金属酸化物の焼結体のうち、結晶形が立方晶となる軟磁性を有するフェライトである。本実施形態の磁性複合体に用いられるスピネル型フェライト粉末（F）は、スピネル型結晶構造を有するスピネルフェライトであり、示性式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （Mは金属元素を示す）で表される。ここで、Mは電気陰性度が1.55～2.33の金属元素であることが好ましい。

[0040] スピネルフェライトにおいてMOを置換することのできる金属酸化物としては、周期律表の2～15族の多くの2価金属の酸化物が挙げられるが、本実施形態においては、係る金属酸化物MOを構成する金属Mは、Cr、Mn、Fe、Mo、Cd、Pb、Ni、Cu、Sn、Zn及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属である。該金属Mは、ポーリングの電気陰性度が1.55～2.33となる金属であり、具体的には、Cr 1.66、Mn 1.55、Fe 1.83、Mo 2.16、Cd 1.69、Pb 2.33、Ni 1.91、Cu 1.90、Sn 1.96、Zn 1.65及びCo 1.88である〔ポーリングの電気陰性度については、ライナス・ポーリング著、小泉正夫訳「化学結合論入門」（共立出版、1971年）参照〕。

[0041] 金属Mの電気陰性度がこの範囲の比較的低値を取ることにより、スピネル型フェライト粉末（F）中の金属酸化物MOにおいて金属－酸素間結合のイオン性が比較的低い一定値を取り、スピネル型フェライト粉末（F）の表面自由エネルギーが適値に保たれる。そのため、スピネル型フェライト粉末（F）とグラフト共重合体（P）との界面強度が比較的低くなり、グラフト共

重合体（P）との親和性を上げることができ、混練時に高い分散性を得ることができる。さらに、上記Mの中でもフェライトとしての電気抵抗の高さと幅広い周波数帯域における透磁率の安定性の点から、マンガン（Mn）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）及び亜鉛（Zn）が好ましい。上記金属Mはスピネル型フェライト粉末（F）中に1種のみでも、複数種が含まれていても良い。また、上記金属Mに意図せずに含まれる微量金属酸化物は、スピネル型フェライト粉末（F）の物理的、化学的特徴を阻害しない限り含まれていても差し支えない。

[0042] スピネル型フェライト粉末（F）中の金属酸化物MOの割合は、好ましくは17～55質量%、より好ましくは20～50質量%である。MO比率がこの範囲から外れた場合、スピネル型フェライト粉末（F）の透磁率の低下、周波数に対する変化量の増大、磁気損失の増大といった磁気特性が低下するほか、スピネル型フェライト粉末（F）のキュリー温度が低下し、磁性複合体を使用する常温付近における磁気特性の安定性に問題を生じるおそれがある。

[0043] スピネル型フェライト粉末（F）の製造法としては、乾式法、共沈法、噴霧熱分解法等、公知の製造法を採ることができる。例えば乾式法の場合、所定の配合比に各元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩等の化合物を秤量し、ボールミル等の混合器でよく混合し、所定時間仮焼した後得られる塊状物を解砕し、分級して粉体を得ることができる。共沈法の場合、原料である各元素のシュウ酸塩、硝酸塩等の水溶性塩の溶液を所定の配合比となるように混合し、必要に応じてpHを調整するなどして沈殿させる。次いで、沈殿を濾別し、所定条件で仮焼した後得られる塊状物を解砕し、分級して粉体を得ることができる。噴霧熱分解法の場合、共沈法と同様に調製した各元素を含む溶液を所定温度の加熱炉中に導入・噴霧し、溶媒の除去、溶質の熱分解を起こさせ、生成物を回収することで粉体を得ることができる。

[0044] スピネル型フェライト粉末（F）の粒径は、動的光散乱法により測定した

平均粒子径として $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。このスピネル型フェライト粉末（F）の平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ を下回る場合には、グラフト共重合体（P）表面を濡らすべき表面積が大きくなり過ぎ、十分な分散性が得られなくなる。一方、平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を上回る場合には、分散効果が得られても透磁率が低下するため、目的を達成することができなくなる。

[0045] スピネル型フェライト粉末（F）の形状としては、グラフト共重合体（P）への混合、分散の容易性から、略球形ないし球形のものが好ましい。

また、スピネル型フェライト粉末（F）はシランカップリング剤により表面被覆されることによって、より良好な分散を達することができる。粒子表面とグラフト共重合体（P）との間に介在するシランカップリング剤による被覆領域が、両者の表面自由エネルギーの中間を取り持つ値となるためである。表面被覆に用いるシランカップリング剤としては、グラフト共重合体（P）との親和性を高めるため、炭素数 $6 \sim 22$ のアルキル基または炭素数 $8 \sim 14$ のアリール基を有する有機シラン化合物が好適に用いられる。具体的にはp-ステリルトリエトキシシラン、p-ステリルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤によってスピネル型フェライト粉末（F）を被覆する方法としては、湿式法、乾式法、インテグラル法等の公知の方法を好適に用いることができる。

[0046] 上記のようにスピネル型フェライト粉末（F）をシランカップリング剤によって表面被覆する場合は、スピネル型フェライト粉末（F）の比表面積に対して $0.5 \sim 3.0$ 倍の面積を被覆するすようにシランカップリング剤を添加するのがよい。被覆面積がスピネル型フェライト粉末（F）の比表面積の 0.5 倍より小さい場合はグラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）間の表面自由エネルギー差に対する寄与が小さく、スピネル型フェライト粉末（F）の分散性が良好な磁性複合体は得られない。一方、被覆面積がスピネル型フェライト粉末（F）の比表面積の 3.0 倍より大きい

場合、スピネル型フェライト粉末（F）の比表面積よりもシランカップリング剤の使用量が過剰であるためグラフト共重合体（P）へスピネル型フェライト粉末（F）を混練する際にシランカップリング剤がスピネル型フェライト粉末（F）表面から脱落しグラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）間の表面自由エネルギー差を小さくする役割を果たせない。また、脱落したシランカップリング剤がグラフト共重合体（P）中に拡散し可塑剤的效果を示し、磁性複合体から得られた成形物の耐熱性低下や磁気特性（磁気損失）の低下を引き起こす。

[0047] 上記のようなグラフト共重合体（P）との親和性に優れたスピネル型フェライト粉末（F）は、グラフト共重合体（P）との高い親和性により、グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）を混練するのに要する混練トルクが一層小さくなる。即ち、上記特定のグラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）によって、目的とするアンテナ特性を発現する磁性複合体を、熱的、機械的により緩慢な条件で得ることが可能であるといえる。その結果、より良好な状態の磁性複合体が得られ、優れた特性を有する小型アンテナ素子、ひいては小型アンテナを得ることができる。

[0048] 前記グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）との配合比率は、両成分の質量比が（P）／（F）＝10／90～60／40である。スピネル型フェライト粉末（F）が40質量%より少ない場合、得られる磁性複合体の誘電率及び透磁率が低くなり、アンテナ素子の十分な小型化が難しくなる。その一方、スピネル型フェライト粉末（F）が90質量%より多い場合、磁性複合体の流動性が不足し、成形性、製造性が悪化するおそれがあると共に、誘電損失及び磁気損失が大きくなり、結果として広範な周波数帯の電波に対する十分な利得が得られなくなる。

[0049] [アンテナ用磁性複合体]

アンテナ用磁性複合体は、前記グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）とを含む組成物を、グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）とが前述した所定質量比となるようにして混練するこ

とにより得られる。この場合、混練方法としては、加熱機能と混練機能とを備えたバンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール、一軸又は二軸スクリュウ押出機等を使用して混練する方法が挙げられる。特に好ましい混練方法は二軸スクリュウ押出機による方法であり、グラフト共重合体（P）を得る場合と同条件で実施することができる。

[0050] また、アンテナ用磁性複合体にはその目的を損なわない範囲において造核剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、触媒失活剤等の添加剤を添加することができる。これらの添加剤は予めグラフト共重合体（P）に混練、配合しておいても良く、またグラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）との混練時に同時に添加しても良い。

[0051] 本発明のアンテナ用磁性複合体は、磁性体含有率が同一である場合、他の低誘電損失樹脂を用いた複合体に比べ、磁性体粉末の分散状態が良好であるために高い透磁率を発現することができる。このとき、磁気損失はほとんど変化しない。そのため、アンテナ素子のより一層の小型化を図ることができる。

[0052] また、一般に材料の電気特性及び磁気特性は、その材料について下記に示す一般式で表される複素誘電率及び複素透磁率によって表される。

$$\text{複素誘電率 } \varepsilon = \varepsilon' + i \varepsilon''$$

$$\text{複素透磁率 } \mu = \mu' + i \mu''$$

ここで、 ε における実部 ε' は誘電率を表し、虚部 ε'' により $\varepsilon''/\varepsilon'$ が材料の誘電損失の度合いを表す。この $\varepsilon''/\varepsilon'$ は一般に誘電正接 $\tan \delta$ として知られている。 μ についても ε と同様に、 μ' が透磁率、 μ''/μ' が磁気損失の度合いを表す。

[0053] そこで、アンテナ用磁性複合体は ε' が5～7程度であり、 μ' は1.5～2.5程度である。この誘電率及び透磁率の効果により、アンテナ素子は $10 \times 30 \sim 10 \times 42$ （単位：mm）のサイズまで小型化することができる。また、 $\varepsilon''/\varepsilon'$ は0.03～0.05程度、 μ''/μ' は0.10～

0.30程度であるため、誘電損失及び磁気損失が小さく、その変化量も広範な周波数帯において安定しているため高利得を維持することができる。さらに、 ε' はVHF帯からUHF帯でほぼ一定であり、 μ' の変化も $\pm 10\%$ 程度であり、大きく変化しない。従って、アンテナ用磁性複合体によれば、広範な周波数帯の電波に対して高い利得が維持される小型アンテナを実現することができる。さらに、アンテナ用磁性複合体は、熱可塑性を有するため、アンテナコアを射出成形法、押出成形法、加圧プレス法等の低コストで生産性の高い製造法により製造することができるという優位点がある。

[0054] [アンテナ素子]

本発明のアンテナ素子は、前記磁性複合体を成形して得られる成形体の表面又は内部に導体を配してなる。磁性複合体の成形方法としては、Tダイ法、インフレーション成形法、ロール成形法、プレス成形法、射出成形法等の公知の方法を採ることができるが、成形体に内部応力が残存しにくいロール成形法又は射出成形法を用いることが好ましい。成形体の表面又は内部に配する導体としては、ワイヤー状や打ち抜き金属状の導体を用いることができる。さらには、(多層)プリント配線基板のように、成形体の表面又は内部に導電性金属を直接被着又は埋設してなるパターン状の導体と、各導体間を接続するスルーホールとを組み合わせたものを用いることもできる。表面にらせん状に巻回して配しヘリカルアンテナとする場合には、熱融着線等の被覆導線を用いることができる。もしくはパッチアンテナ等の形状としてもよい。また、成形体と導体の間に非磁性材料の薄膜が形成されていてもよい。本実施形態のアンテナ用磁性複合体のアンテナ素子への適用の一例を図1に示す。

[0055] 図1に示すアンテナ素子は、コア1の表面〔図1(a)〕と裏面〔図1(b)〕に導体パターン3a～3d及び4a～4cと、始端パターン6と、終端パターン7とが形成されており、パターン間が金属導体5で電氣的に接続されてヘリカル状に周回するコイル導体2が形成されている。非限定的な例では、コア1の平坦な板状である。コア1の裏面には第1の制御端子8、第

2の制御端子9、アース端子11及び入出力端子12が形成されている。第1の制御端子8は直接始端パターン6と電氣的に接続され、第2の制御端子9はチップ状独立電子部品の可変容量ダイオード10を介して始端パターン6に接続されている。そして、アース端子11は終端パターン7に接続され、入出力端子12は導体パターン4cに接続された構成となっている。

実施例

[0056] 以下に、参考例、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

まず、実施例及び比較例に用いた磁性複合体の評価項目と試験方法を示す。

＜電気特性及び磁気特性の評価＞

アンテナ利得を維持したままアンテナを小型化するためには、優れた電気特性及び磁気特性を有するアンテナコア材が必須となる。電気特性及び磁気特性の評価として、反射法による複素誘電率及び複素透磁率の測定を行った。複素誘電率及び複素透磁率より、 ϵ' 、 ϵ'' 、 μ' 及び μ'' が得られる。これらより、比誘電率を ϵ' 、誘電損失を ϵ''/ϵ' 、比透磁率を μ' 、磁気損失を μ''/μ' とし、それらの値は測定周波数帯77～990MHzにおける平均値とした。さらに、アンテナ素子を小型化可能とする指標として $(\epsilon' \cdot \mu')^{1/2}$ を算出した。また通常のコア材ではVHF帯において透磁率が低下しアンテナ特性が低下する。この現象に対応する能力として、前出の周波数帯域における μ' の平均値に対する変動率を μ_v とした。

[0057] ≪ ϵ' 、 μ' の判定基準≫

○： $(\epsilon' \cdot \mu')^{1/2}$ が3.0以上。

×： $(\epsilon' \cdot \mu')^{1/2}$ が3.0未満。

[0058] ≪ ϵ'' 、 μ'' の判定基準≫

○： ϵ''/ϵ' が0.05以下、かつ μ''/μ' 0.20以下。

×： ϵ''/ϵ' が0.05より大きい、もしくは μ''/μ' が0.20より大きい。

[0059] 《 μ_v の判定基準》

○：－１３％以上、＋１３％以下。

×：－１３％未満、＋１３％より大きい。

[0060] $(\varepsilon' \cdot \mu')^{1/2}$ が３．０以上となることによってアンテナ素子を小型化することができるといえる。さらに、 $\varepsilon''/\varepsilon'$ が０．０５以下、 μ''/μ' が０．２０以下であることによって高い利得を有するアンテナ素子を得ることができるといえる。さらに、 μ_v が－１３％～＋１３％の範囲となることによって使用周波数帯域におけるアンテナ利得を安定的に有するアンテナ素子を得ることができるといえる。上記条件を全て満たすことによって、使用周波数帯域において安定して高利得となる小型アンテナ素子を得ることができる磁性複合体が得られる。

[0061] ＜磁性体粉末としてスピネル型フェライト粉末（Ｆ）の分散性の評価方法＞

磁性複合体が優れた誘電特性及び磁気特性を示すためには、磁性複合体におけるスピネル型フェライト粉末（Ｆ）のグラフト共重合体（Ｐ）への分散性が重要な要素となる。磁性複合体におけるスピネル型フェライト粉末（Ｆ）のグラフト共重合体（Ｐ）への分散性は、グラフト共重合体（Ｐ）とスピネル型フェライト粉末（Ｆ）の濡れ性によって決定される。

[0062] グラフト共重合体（Ｐ）とスピネル型フェライト粉末（Ｆ）の濡れ性の評価は、－５５℃で３０分間保持する状態と、＋１０５℃で３０分間保持する状態とを交互に繰り返したことによって発生するクラックを観測する耐ヒートサイクル性試験によって行った。グラフト共重合体（Ｐ）とスピネル型フェライト粉末（Ｆ）の濡れ性は、それらの界面強度として評価することができる。界面強度は、間接的に耐ヒートサイクル性によって評価することができる。クラックが観測された時点でのサイクル数が５００回未満の場合には、グラフト共重合体（Ｐ）とスピネル型フェライト粉末（Ｆ）の界面強度が低く、従って濡れ性及び分散性が低いといえる。逆に５００回以上クラックが観測されない場合には、グラフト共重合体（Ｐ）とスピネル型フェライト

粉末（F）の界面強度、濡れ性及び分散性が良好であり、高い誘電特性及び磁気特性を示す磁性複合体が得られる。

[0063] 《分散性の判定基準》

○：耐ヒートサイクル性が500回以上。

×：耐ヒートサイクル性が500回未満。

[0064] 次に、各例に用いたグラフト共重合体（P）の製造方法を参考例として示す。

（参考例1）

内容積5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にポリプロピレン〔「サンアロマーPM671A」サンアロマー（株）製、MFR：7g／（10min）〕700gを入れ、攪拌、分散した。それとは別に、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド〔商品名「ナイパーBW」、日油（株）製、純度75%含水晶〕2.0g、ラジカル共重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート〔日油（株）製、40%トルエン溶液〕7.5gを、芳香族系ビニル単量体であるジビニルベンゼン60gとスチレン240g中に溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入し、攪拌した。

[0065] 続いて、オートクレーブの温度を85～95℃に昇温し、2時間攪拌することにより、ラジカル共重合開始剤及びラジカル重合性有機過酸化物を含む芳香族系ビニル単量体をポリプロピレン中に含浸させた。その後、温度を75～85℃に下げ、その温度で5時間維持して重合を完結させ、濾過後、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。次いで、このグラフト化前駆体をラボプラストミル軸押出機〔（株）東洋精機製作所製〕で210℃にて押出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体（P）を得た。

[0066] （参考例2～10）

参考例1に示した方法と同様の方法により様々な重合体（A）及び単量体（B）からなるグラフト共重合体（P）に属するグラフト共重合体を得た。

表 1 に各重合体 (A) の構成を示した。このとき、重合体 (A) に、予め複数のセグメントからなる共重合体として合成され市販されているものを用いる場合、それぞれのセグメントを構成する単量体を成分 (1) 及び成分 (2) と表記した。また、表 2 に重合体 (A) 及び単量体 (B) の様々な組合せと比率で構成されたグラフト共重合体 (P) を示した。

[0067] [表1]

市販樹脂名称		PP	TPX	ZEONEX	SEPS2007	SEPS2063	TTM1943
構成	成分(1)	名称	TPX	ZEONEX	EPR	EPR	BR
		割合	100	100	70	87	80
	成分(2)	名称	-	-	-	St	St
		割合	-	-	-	30	13
重合体(A)の記号		PP	TPX	ZEO	EPR700	ERR870	BR800

表中に用いた略号の意味は次の通りである。

PP: ポリプロピレン樹脂「サンアロマーPM671A」〔商品名、サンアロマー（株）製〕

TPX: ポリ4-メチルペンテン-1樹脂「TPX RT18」〔商品名

、三井化学（株）製]

ZEONEX : ノルボルネン系熱可塑性樹脂「ZEONEX RS420」〔商品名、日本ゼオン（株）製]

SEPS2007 : スチレンーエチレンープロピレンースチレン共重合体樹脂「セプトン」〔商品名、（株）クラレ製]

SEPS2063 : スチレンーエチレンープロピレンースチレン共重合体樹脂「セプトン」〔商品名、（株）クラレ製]

TTM1943 : 水添ブタジエーンースチレンブロック共重合体樹脂 : 「タフテック」〔商品名、旭化成（株）製]

EPR : エチレンープロピレンゴム

BR : ブタジエンゴム

St : スチレン

[0068]

[表2]

参考例		1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12
重合体 (A)	名称	PP	EPR700	TPX	BR800	ERR870	PP	TPX	ERR870	EPR700	PP/TPX (70/30)	PP/EPR870 (50/50)
	割合	70	85	60	85	60	90	50	70	70	67	65
	(b1) 名称	St	St	St	St	MeSt	St	St	MeSt	MeSt	St	St + MeSt
	割合	24	14.25	28	10.5	38	8	40	14.4	18	25.2	31
単量体 (B)	名称	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB
	割合	6	0.75	12	4.5	2	2	10	0.6	12	7.8	4
グラフト共重合体(P)の記号		G7006	G850075	G6012	G85045	G6002	G9002	G5010	G70006	G7012	G67078	G6504

表中に用いた略号の意味は次の通りである。

M e S t : p - メチルスチレン

D V B : ジビニルベンゼン

(参考例 1 1 及び 1 2)

さらに、本発明におけるグラフト共重合体 (P) は 2 種以上のグラフト前駆体を混合したものでも良く、この混合はグラフト前でもグラフト後でも良いが、より混合しやすいグラフト前に混合することが好ましい。この場合、グラフト共重合体 (P) を得る前段階の 2 種類の熱可塑性樹脂をそれぞれ (A 1)、(A 2) と記載し、表 3 にその構成を示した。

[0069] 次に、各例に用いたスピネル型フェライト粉末 (F) の製造方法を参考例として示す。

(参考例 1 3 ~ 1 9)

表 3 に示すような割合で磁性体粉末の原料となる金属酸化物粉末を混合し、脱水、乾燥の後、800℃、4 時間の条件で空気中にて仮焼成を行った。その後それを粉砕し、さらに表 3 に示す焼成温度にて本焼成を行うことによって参考例 1 3 ~ 1 7 のスピネル型フェライト粉末 (F) を得た。表 3 では軟磁性体粉末 (M) として示した。

[0070] (参考例 2 0)

また、スピネル型フェライト粉末 (F) は、予め所定の割合で混合、焼成された市販のスピネル型フェライト粉末を用いても良い。表 3 にスピネル型フェライト粉末 (F) に該当する市販のスピネル型フェライト粉末を参考例 2 0 として示した。

[0071]

[表3]

参考例	構成 (比率は質量%)	13	14	15	16	17	18	19	20
Fe ₂ O ₃	比率	80	50	50	64	64	64	64	64
	金属酸化物								
MO(1)	比率	20	50	50	36	36	36	36	36
	名称	NiO	NiO	MnO	NiO	NiO	MnO	Ti	NiO
MO(2)	比率	8	16	16	16	16	16	16	16
	名称	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
MO(3)	比率	12	30	30	12	12	12	12	12
	名称	-	CuO	-	CuO	CuO	CuO	CuO	CuO
本焼成温度 (°C)	比率	-	4	-	8	8	8	8	8
	平均粒子径 (μm)	1200	1050	1050	1000	1000	1000	1000	1000
スピネル型フェライト粉末 (F) の記号	比率	3.1	7.8	1.7	0.03	23	2.8	2.2	0.12
	平均粒子径 (μm)	F8020	F5050a	F5050b	F6436a	F6436b	F6436c	F6436d	FLR-2C

表中に用いた略号の意味は次の通りである。

FLR-2C: Ni-Zn-Cu系フェライト粉末〔東光(株)製〕

＜実施例1＞

まず、p-スチリルトリメトキシシラン〔商品名「KBM1403」、信越化学工業(株)製〕36gを45mLのメタノールに溶解させ得た溶液とスピネル型フェライト粉末(F)として参考例15のF5050b、6kg

を混合させ150℃、1hの条件で熱処理することによりシランカップリング剤によって表面被覆されたF5050bを得た。次いで、参考例1で得られたグラフト共重合体(P)4kgに酸化防止剤として1,3,5-トリメチルー2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン〔商品名「Irganox1330」、チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製〕、ネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチルー4-メチルフェニル)ホスファイト〔商品名「アデカスタブPEP-36」、(株)ADEKA製〕をそれぞれ10gずつ、さらに前出の表面被覆されたF5050bをドライブレンドした。得られたドライブレンドをシリンダー温度210℃に設定されたスクリー径30mmの同軸方向二軸スクリー押出機〔TEX-30α、(株)日本製鋼所製〕に供給し、磁性複合体を得た。

[0072] <実施例2～15>

表2に示したグラフト共重合体(P)に、表3に示したスピネル型フェライト粉末(F)を所定の割合で混合させることによって磁性複合体を得た。また、スピネル型フェライト粉末(F)はシランカップリング剤を用いて表面被覆しても良く、スピネル型フェライト粉末(F)混合時に複数のグラフト共重合体(P)を同時に混合しても良い。表4に、これらの磁性複合体の評価結果を示した。

[0073]

[表4]

実施例		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	実施例13	実施例14	実施例15
構 成	グラフト 共重合体(P)	G7006	G850075	G7006	G7006	G850075	G85045	G6012	G6504	G6012	G85045	G850075	G6002	G67078	G850075	PP7006+ EPR70015
		40	40	40	40	10	60	60	60	60	10	60	10	40	40	40
	割合 (%)															
成	スピネル型 フェライト粉末 (F)	F5050b	F6436c	F5050a	F5050a	F8020	F5050a	FLR-2C	FLR-2C	F5050a	F5050a	FLR-2C	F8020	F5050a	F6436d	FLR-2C
		60	60	60	60	90	40	40	40	40	90	40	90	60	60	60
	割合 (%)															
評 価	表面処理	KBM1403	—	—	KBM1403	—	KBM3103	—	KBM3103	—	KBM403	—	KBM403	—	KBM1403	—
	ε'	6.1	6.1	6.5	6.5	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	6.0	7.0	6.5	6.5	6.5
	ε''	0.23	0.23	0.20	0.20	0.25	0.22	0.22	0.22	0.22	0.25	0.22	0.25	0.20	0.25	0.20
	μ'	2.3	2.1	2.0	2.0	2.2	1.5	1.5	1.5	1.5	2.2	1.5	1.5	2.0	1.8	2.0
	μ''	0.18	0.56	0.20	0.20	0.25	0.22	0.22	0.22	0.22	0.25	0.22	0.25	0.20	0.58	0.20
	$(\varepsilon \cdot \mu)^{1/2}$	3.75	3.58	3.61	3.61	3.92	3.00	3.00	3.00	3.00	3.92	3.00	3.24	3.61	3.42	3.61
	$\varepsilon''/\varepsilon'$	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03
	μ''/μ'	0.08	0.27	0.10	0.10	0.11	0.15	0.15	0.15	0.15	0.11	0.15	0.17	0.10	0.32	0.10
面	$\mu v/\%$	-5~+5	-9~+11	-6~+8	-6~+8	-10~+11	-3~+4	-7~+6	-4~+4	-3~+4	-9~+10	-3~+4	-10~+12	-6~+8	-9~+11	-6~+8
	分散性	947	380	552	576	508	680	536	582	624	524	512	532	524	316	436
耐HC (回)																

表中に記した材料の詳細は次の通りである。

デシルトリメトキシシラン：〔商品名「KBM3103」、信越化学工業（株）製〕

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：〔商品名「KBM403」、信越化学工業（株）製〕

表4において、実施例1～15における本発明のアンテナ用磁性複合体によるアンテナ素子の性能評価結果は、全て、 $(\varepsilon' \cdot \mu')^{1/2}$ が3.0以上であるとともに、 $\varepsilon''/\varepsilon'$ が0.05以下、 μ''/μ' が0.20以下である。この結果から、本発明のアンテナ用磁性複合体によって、アンテナ素子を著しく小型化することができるとともに、高い利得を有するアンテナ素子を得ることができることが明らかになった。さらに、 μ_v が-13%～+13%の範囲であることから、広範な周波数帯にわたって安定した利得を示す小型アンテナ素子に適する材料であることが明らかになった。

[0074] <比較例1～8>

比較例1～8では、前記表2に示したグラフト共重合体（P）に様々な割合で表3に示したスピネル型フェライト粉末（F）を混合させることによって磁性複合体を得た。その磁性複合体の構成と評価結果を表5に示した。

[0075]

[表5]

比較例		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	比較例8	比較例9	比較例10
構 成	グラフト 共重合体(P)	種類 割合(%)	G9002 40	G5010 60	G70006 60	G7012 10	G7006 70	G8002 5	G85045 40	ZEONEX 40	PP 40
	スピネル型 フェライト粉末 (F)	種類	F5050b	F5050a	F8020	FLR-2C	F5050a	F8020	F6436a	F5050a	F5050a
		割合(%)	60	40	40	90	30	95	60	60	60
		表面処理	KBM1403	—	—	KBM403	KBM3103	—	—	KBM1403	KBM3103
評 価		ε'	6.2	—	5.6	—	6.1	—	6.1	6.6	6.5
		ε''	0.20	—	0.22	—	0.08	—	0.23	0.19	0.20
		μ'	1.2	—	1.3	—	1.4	—	1.8	1.5	1.2
		μ''	0.60	—	0.22	—	0.38	—	0.7	0.35	0.30
		$(\varepsilon \cdot \mu)^{1/2}$	2.73	—	2.70	—	2.92	—	3.3	3.1	2.8
		$\varepsilon''/\varepsilon'$	0.03	—	0.04	—	0.01	—	0.04	0.03	0.03
分散性		μ''/μ'	0.50	—	0.17	—	0.27	—	0.39	0.23	0.25
		μv	-9~+11	—	-8~+7	—	-6~+7	—	-9~+11	-11~+13	-11~+13
		耐HC (回)	624	—	748	—	884	—	14	2264	336
											424

表5に示したように、比較例1では磁性複合体を構成するグラフト共重合

体（P）において単量体（B）の割合が少なく、スピネル型フェライト粉末（F）を分散させる効果が小さくなるため磁性複合体の透磁率が小さくなり、アンテナ素子の小型化に適さない結果であった。また、比較例2ではグラフト共重合体（P）における単量体（B）の割合が過剰となり、グラフト共重合体（P）の流動性を著しく損なうため磁性複合体を得ることが困難であった。

[0076] 比較例3では単量体（B）を構成する二官能エチレン性不飽和単量体（b2）の割合が小さくなり、単量体（B）の架橋度が低下するため、スピネル型フェライト粉末（F）を分散させる効果が小さくなって磁性複合体の透磁率が小さくなり、アンテナの小型化に適さない結果であった。また、比較例4では単量体（B）における（b2）の割合が過剰となり、グラフト共重合体（P）の流動性を著しく損なうため磁性複合体を得ることが困難であった。

[0077] 比較例5では磁性複合体におけるスピネル型フェライト粉末（F）の割合が小さくなり、磁性複合体の透磁率が低下し、アンテナ素子の小型化には適さなかった。また、比較例6では磁性複合体におけるスピネル型フェライト粉末（F）の割合が過剰となり、混練により磁性複合体を得ることが困難であった。

[0078] 比較例7においては、スピネル型フェライト粉末（F）の平均粒子径が本発明で規定する範囲より小さ過ぎるため、グラフト共重合体（P）とスピネル型フェライト粉末（F）が濡れるべき総界面積が大きくなり過ぎ、結果としてスピネル型フェライト粉末（F）が二次粒子を形成し、スピネル型フェライト粉末（F）の分散性が著しく低下した。一方、比較例8においては、粒径が大き過ぎるため、磁界に対する応答性が低下した結果、透磁率が著しく低下した。

[0079] <比較例9及び10>

前記表5に、ノルボルネン系熱可塑性樹脂ZEONEX又はポリオレフィン系熱可塑性樹脂PP（サンアロマーPM671A）と、表3に示したスピ

ネル型フェライト粉末（F）とを混合して得られた磁性複合体の構成と評価結果を示した。

- [0080] その結果、比較例 9 及び 10 においては、グラフト共重合体ではない熱可塑性樹脂とスピネル型フェライト粉末（F）とを混合したことによって、単量体によるスピネル型フェライト粉末（F）の分散効果が得られない。そのため、実施例 1 と同じ比率で混合しているにもかかわらず透磁率が小さくなり、またスピネル型フェライト粉末（F）を分散させるために高い剪断力を要することから樹脂の劣化による誘電損失及び磁気損失が増大し、小型アンテナ素子を設計しうる磁性複合体が得られなかった。

請求の範囲

- [請求項1] α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合してなる重合体（A）100質量部に対して、芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体（b1）及び二官能エチレン性不飽和単量体（b2）からなり、両単量体の質量比が（b1）／（b2）＝70／30～95／5である単量体（B）18～67質量部をグラフト重合してなるグラフト共重合体（P）と、平均粒子径が0.05～20 μ mのスピネル型フェライト粉末（F）とを含む組成物を混練してなり、両成分の質量比が（P）／（F）＝10／90～60／40であるアンテナ用磁性複合体。
- [請求項2] 前記スピネル型フェライト粉末（F）が示性式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （Mは金属元素を示す）で表され、前記金属元素Mの電気陰性度が1.55～2.33である請求項1に記載のアンテナ用磁性複合体。
- [請求項3] 前記スピネル型フェライト粉末（F）が示性式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （Mは金属元素を示す）で表され、前記金属元素Mはマンガン、ニッケル、銅又は亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素である請求項1に記載のアンテナ用磁性複合体。
- [請求項4] 前記スピネル型フェライト粉末（F）の表面がシランカップリング剤によって被覆されてなる請求項1～3のいずれか1項に記載のアンテナ用磁性複合体。
- [請求項5] 請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のアンテナ用磁性複合体を成形して得られる成形体の表面又は内部に導体を配してなるアンテナ素子。
- [請求項6] 請求項1のアンテナ用磁性複合体の製造方法であって、
 α -オレフィン、共役ジエン、不飽和環式炭化水素又はエチレン性不飽和結合含有芳香族単量体を重合してなる重合体（A）を調製し、
芳香族系の単官能エチレン性不飽和単量体（b1）及び二官能エチレン性不飽和単量体（b2）からなり、（b1）／（b2）の質量比

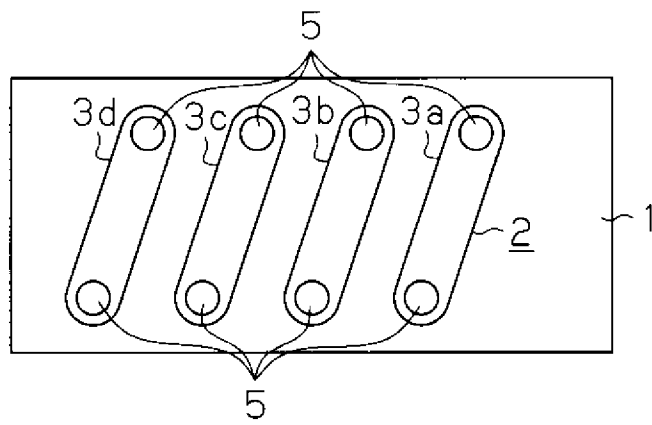
が70／30～95／5である単量体（B）を調製し、

前記重合体（A）100質量部に対して前記単量体（B）18～67質量部をグラフト重合して、グラフト共重合体（P）を調製し、

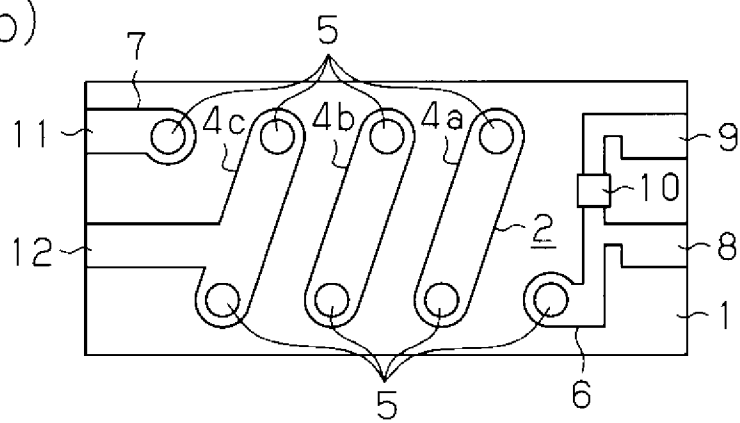
前記グラフト共重合体（P）と平均粒子径が0.05～20 μ mのスピンル型フェライト粉末（F）を、（P）／（F）の質量比が10／90～60／40で混練して、前記アンテナ用磁性複合体を製造する前記方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01Q7/06(2006.01)i, H01F1/34(2006.01)i, H01F1/37(2006.01)i, H05K9/00(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)

H01Q7/06, H01F1/34, H01F1/37, H05K9/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2008-195795 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2006-351714 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2006-290916 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	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
17 December, 2009 (17.12.09)Date of mailing of the international search report
28 December, 2009 (28.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066974

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-032396 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 03 February 1998 (03.02.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 09-023087 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 21 January 1997 (21.01.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01Q7/06(2006.01)i, H01F1/34(2006.01)i, H01F1/37(2006.01)i, H05K9/00(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. H01Q7/06, H01F1/34, H01F1/37, H05K9/00

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
A	JP 2008-195795 A（日本ゼオン株式会社）2008.08.28, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 2006-351714 A（株式会社村田製作所）2006.12.28, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 2006-290916 A（三井化学株式会社）2006.10.26, 全文, 全図（フ ァミリーなし）	1 - 6

☒ 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

1 7 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 0 9

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 当秀

5 T

3 7 8 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 8

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
A	JP 10-032396 A (日本ペイント株式会社) 1998.02.03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 09-023087 A (日本ペイント株式会社) 1997.01.21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 6