

(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
2014 年 8 月 21 日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/125992 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *H01B 3/42* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052757
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 6 日(06.02.2014)
- (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 2013-027334 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013) JP
特願 2013-131471 2013 年 6 月 24 日(24.06.2013) JP
特願 2013-140417 2013 年 7 月 4 日(04.07.2013) JP
特願 2013-166963 2013 年 8 月 9 日(09.08.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱ビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 下舞 健(SHIMOMAI Ken); 〒1258601 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 鶴谷 浩隆(TSURUYA Hirotaka); 〒1258601 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 杉山 尚秀(SUGIYAMA Masahide); 〒1258601 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 西林 豊(NISHIBAYASHI Yutaka); 〒

1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 8 番 7 号 福岡ビル 9 階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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), ユーロシ ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

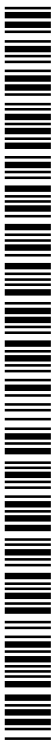
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR HIGH DIELECTRIC CONSTANT MATERIALS, MOLDED ARTICLE CONTAINING SAME, AND MASTER BATCH FOR COLORING

(54) 発明の名称: 高誘電率材料用樹脂組成物、それを含む成形品、および着色用マスターバッチ

(57) Abstract: This resin composition for high dielectric constant materials contains 40-80% by mass of (A) a resin material and 20-60% by mass of (B) a carbon black. The carbon black (B) has a DBP absorption of 10-50 mL/100 g and an iodine adsorption of 5-40 mg/g. This resin composition for high dielectric constant materials has a dielectric constant of 4 or more and a dielectric loss tangent of 0.05 or less.

(57) 要約: 本発明の高誘電率材料用樹脂組成物は、(A) 樹脂材料を 40～80 質量%及び (B) カーボンブラックを 20～60 質量%含有し、前記 (B) カーボンブラックは、DBP 吸収量が 10～50 (mL/100 g) かつヨウ素吸着量が 5～40 (mg/g) であり、前記高誘電率材料用樹脂組成物は、誘電率が 4 以上であり、誘電正接が 0.05 以下である。



WO 2014/125992 A1

明 細 書

発明の名称：

高誘電率材料用樹脂組成物、それを含む成形品、および着色用マスターバッチ

技術分野

[0001] 本発明は、高誘電率であることを要する材料に適した高誘電率材料用樹脂組成物、それを含む成形品、および着色用マスターバッチに関する。

背景技術

[0002] <背景技術 1>

従来、携帯電話等の移動体通信機器などに用いられる、表面に電極を配置した表面実装アンテナ用材料として、セラミック含有樹脂組成物からなるものが提案されている。例えば、樹脂材料に球状の誘電体セラミックス粉末を、組成物に対する割合で40vol%～70vol%（体積%）混合した樹脂組成物（例えば特許文献1）などが開示されている。

しかしながら、セラミック粉末と樹脂からなる樹脂組成物は、セラミック粉末の添加量を多くしなければ高誘電率が得られず、結果的に比重が高くなりアンテナの軽量化に対応できないという問題がある。また、そのような樹脂組成物を成形した場合、得られる成形品は脆く、耐衝撃性に問題がある。携帯電話に代表される通信機器への適用の際には、落下衝撃に耐えられるだけの耐衝撃性を強く要求される。

[0003] 樹脂材料に導電性を持たせる目的で、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料系粒子を混合することは一般に行われている。しかし、特にカーボンブラックについては、パーコレーション閾値より少ない配合量の場合、絶縁性を保持した状態で高誘電率化することが可能であり、誘電率の周波数依存性およびそれらの温度依存性についても検討がなされている（例えば非特許文献1）。

[0004] ただし、カーボンブラックは極めて練りこみにくいため、高誘電率化する

ために添加量を増やしていった場合、カーボンブラックの分散不良に起因して樹脂組成物の溶融が困難になったり、フローマークなどが成形品の外観に発生したりする問題がある。また、そのような樹脂組成物をアンテナ用材料として使用する場合には、電波を送受信するための金属が必須となるため、メッキ特性が良好なものが求められる。しかしながら、高誘電率化するためにカーボンブラックの添加量を増やしていった場合、分散不良に起因して成形品表面にカーボンブラックが浮き出てしまい、メッキ膜の剥離強度が十分ではないという問題がある。

[0005] 一方、樹脂組成物成形品の耐衝撃性を向上させるいくつかの手段も知られている。その一つとして、樹脂にオレフィン系共重合体を配合する方法が知られている（例えば特許文献2参照）。しかしながら、高誘電率を要求される樹脂組成物における一般的なベース樹脂は、ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂や液晶ポリマーであり、十分な耐衝撃性改善効果は得られていない。また、ベース樹脂として耐衝撃性に優れるポリカーボネート樹脂を採用しようとしても、代表的な高誘電率セラミックである酸化チタンやチタン酸アルカリ土類金属塩は、ポリカーボネート樹脂を加水分解する触媒として機能するため採用できなかった。押出成形などの高熱がかかる加工工程で、樹脂粘度が大幅に低下する問題が生じ得るためである。

[0006] 別の耐衝撃性向上手段として、ベース樹脂と耐衝撃性の高い樹脂とを複合して2色成形品とすることが知られている（例えば特許文献3参照）。しかし、PPSや液晶ポリマーと耐衝撃性の高いポリカーボネート樹脂とを複合した2色成形品では、界面の接着が弱くて十分な耐衝撃性が得られなかった。このように、誘電率の高い樹脂組成物の成形品に十分な耐衝撃性を付与する試みは成功していない。

[0007] <背景技術2>

従来、熱可塑性樹脂を黒色に着色する場合、樹脂あるいは樹脂組成物の粉末、ペレットあるいはペレットと粉末との混合物に、粉末あるいは粒状のカーボンブラックを配合し、それを押出機で溶融混練して押出し、切断してペ

レット状にする方法が広く行われている。しかしながらこのような方法において、カーボンブラックの粉末をそのまま樹脂または樹脂組成物に配合した場合、微粉による作業環境の汚染、ハンドリングの問題、さらに分級あるいは凝集などによるカーボンブラックのブツの発生、後続ロットへの色残り、色混じりなどの問題がある。

[0008] このため、あらかじめ樹脂中にカーボンブラックを高濃度に分散させたマスターバッチを製造しておき、これを用いて樹脂を着色する方法が知られている。このような着色方法は、カーボンブラックの飛散もなくハンドリング性に優れるため、現在では樹脂の着色方法の主流となっている。

[0009] しかしながら、上記のような方法においても、カーボンブラック粒子の分散は不十分であり、多量に配合するのは困難である。また、マスターバッチによって着色された樹脂組成物による成形品の表面には、カーボンブラック粒子の凝集物である「ブツ」が観察され、外観は良好ではない（例えば特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第3930814号公報

特許文献2：特開2012-177015号公報

特許文献3：特開2009-026646号公報

特許文献4：特開昭61-236854号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：中村，「パーコレーション閾値以下のカーボンブラック・ポリエチレン複合体の誘電特性の解釈」，電気学会論文誌A，電気学会，平成11年，第119巻，11号，p. 1355～1361

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の課題は、誘電率、誘電正接、外観等に優れた高誘電率材料用樹脂

組成物及びそれを含む成形品を提供することにある。また、本発明は、量産が容易であり、着色樹脂成形品に外観不良が生じにくい着色用マスターバッチを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、検討の結果、特定のカーボンブラックを特定量、樹脂材料に配合することで、誘電率が高く、誘電正接の低い樹脂組成物を得られる事を見出した。

本発明の一態様は、(A)樹脂材料と(B)カーボンブラックとを含有する樹脂組成物であって、(B)カーボンブラックの特性が、特定のDBP(ジブチルフタレート)吸収量、かつ特定のヨウ素吸着量であることを特徴とする。これにより、高誘電率材料の用途、特にアンテナ部材用途に適した樹脂組成物を容易に得ることができる。

[0014] 本発明は、例えば以下の通りである。

[1] (A)樹脂材料を40～80質量%及び(B)カーボンブラックを20～60質量%含有する高誘電率材料用樹脂組成物であって、

前記(B)カーボンブラックは、DBP吸収量が10～50(mL/100g)かつヨウ素吸着量が5～40(mg/g)であり、

前記高誘電率材料用樹脂組成物は、誘電率が4以上であり、誘電正接が0.05以下である、
高誘電率材料用樹脂組成物。

[2] 前記(A)樹脂材料を50～60質量%及び前記(B)カーボンブラックを40～50質量%含有し、前記(B)カーボンブラックのDBP吸収量が25～35(mL/100g)かつヨウ素吸着量が10～30(mg/g)である、[1]に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。

[3] 前記(B)カーボンブラックは、窒素吸着比表面積が5～40m²/gである[1]又は[2]に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。

[4] 前記(B)カーボンブラックは、窒素吸着比表面積とヨウ素吸着量との比が1.3未満である[1]～[3]のいずれかに記載の高誘電率材料

用樹脂組成物。

[5] 前記(A)樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂又はポリカーボネート／ABSアロイである[1]～[4]のいずれかに記載の高誘電率材料用樹脂組成物。

[6] 前記(A)樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂である[5]に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。

[6-1] 前記(B)カーボンブラックは、表面pHが3～8である[1]～[6]のいずれかに記載の高誘電率材料用樹脂組成物。

[7] [1]～[6-1]のいずれかに記載の高誘電率材料用樹脂組成物を含む成形品。

[0015] また、本発明者らは、検討の結果、特定のカーボンブラックを特定量、ポリカーボネート樹脂に配合することで、誘電率が高く、誘電正接が低く、熱安定性を有する高誘電率材料用樹脂組成物を得られ、これとポリカーボネート樹脂とを2色成形した成形品が、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 本発明は、例えば以下の通りである。

[8] ポリカーボネート樹脂(a)及びDBP吸収量が10～50(mL／100g)かつヨウ素吸着量が5～40(mg／g)であるカーボンブラック(b)を含有し、前記ポリカーボネート樹脂(a)の含有量が40～80質量%、前記カーボンブラック(b)の含有量が20～60質量%である高誘電率材料用樹脂組成物(C)と、ポリカーボネート樹脂(D)とを2色成形して得られる成形品。

[8-1] 前記高誘電率材料用樹脂組成物(C)における、前記ポリカーボネート樹脂(a)の含有量が50～60質量%、前記カーボンブラック(b)の含有量が40～50質量%であり、前記カーボンブラック(b)のDBP吸収量が25～35(mL／100g)かつヨウ素吸着量が10～30(mg／g)である、[8]に記載の成形品。

[8-2] 前記高誘電率材料用樹脂組成物(C)は、誘電率が4以上であり、誘電正接が0.05以下である、[8]又は[8-1]に記載の成形品。

[8-3] 上記[6]に記載の高誘電率材料用樹脂組成物(C)及びポリカーボネート樹脂(D)を2色成形して得られる成形品。

[8-4] 前記カーボンブラック(b)は、窒素吸着比表面積が5~40 m²/gである[8]~[8-3]のいずれかに記載の成形品。

[8-5] 前記カーボンブラック(b)は、窒素吸着比表面積とヨウ素吸着量との比が1.3未満である[8]~[8-4]のいずれかに記載の成形品。

[8-6] 前記ポリカーボネート樹脂(a)は、粘度平均分子量が15,000~25,000である[8]~[8-5]のいずれかに記載の成形品。

[9] 前記成形品が前記高誘電率材料用樹脂組成物(C)層及び前記ポリカーボネート樹脂(D)層からなり、該ポリカーボネート樹脂(D)層の厚さが0.1mm~5mmである[8]~[8-6]のいずれかに記載の成形品。

[10] 前記高誘電率材料用樹脂組成物(C)及び／又は前記ポリカーボネート樹脂(D)が、無機充填材を含有する[8]~[9]のいずれかに記載の成形品。

[0017] さらに、本発明者らは、検討の結果、特定のDBP(ジブチルフタレート)吸収量のカーボンブラックを使用することで、上記の課題を解決した着色用マスターバッチを得られることを見出し、本発明を完成した。

[0018] 本発明は、例えば以下の通りである。

[11] (E)カーボンブラック及び(F)樹脂材料を含有する着色用マスターバッチであって、前記(E)カーボンブラックのDBP吸収量が10~50(mL/100g)であり、前記(E)カーボンブラックのヨウ素吸着量が10~30(mg/g)である着色用マスターバッチ。

〔１２〕 前記ＤＢＰ吸収量が２５～３５（ｍＬ／１００ｇ）である〔１１〕に記載の着色用マスターバッチ。

〔１３〕 前記（Ｅ）カーボンブラックの含有割合が１０～９０質量％、前記（Ｆ）樹脂材料の含有割合が１０～９０質量％である〔１１〕又は〔１２〕に記載の着色用マスターバッチ。

〔１４〕 前記（Ｅ）カーボンブラックの含有割合が４０～９０質量％、前記（Ｆ）樹脂材料の含有割合が１０～６０質量％である〔１３〕に記載の着色用マスターバッチ。

〔１５〕 前記（Ｆ）樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂からなる群から選ばれる１種以上である〔１１〕～〔１４〕のいずれかに記載の着色用マスターバッチ。

〔１６〕 前記樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂である〔１５〕に記載の着色用マスターバッチ。

〔１６－１〕 前記（Ｅ）カーボンブラックは、表面ｐＨが３～８である〔１１〕～〔１６〕のいずれかに記載の着色用マスターバッチ。

〔１７〕 さらに熱安定剤を含有する〔１１〕～〔１６－１〕のいずれかに記載の着色用マスターバッチ。

〔１８〕 〔１１〕～〔１７〕のいずれかに記載の着色用マスターバッチと被着色樹脂を含有する成形材料。

発明の効果

〔００１９〕 本発明によると、誘電率、誘電正接、外観等に優れた高誘電率材料用樹脂組成物及びそれを含む成形品を提供することができる。また、量産が容易であり、着色樹脂成形品に外観不良が生じにくい着色用マスターバッチを提供することもできる。

発明を実施するための形態

〔００２０〕 ＜第１の態様＞

本発明の第１態様に係る高誘電率材料用樹脂組成物は、（Ａ）樹脂材料及び

特定の物性を有する（Ｂ）カーボンブラックを含有したものである。（Ｂ）カーボンブラックはＤＢＰ吸収量が低く、ヨウ素吸着量が小さい事を特徴とする。

[0021] （Ａ）樹脂材料

高誘電率材料用樹脂組成物の基材となる樹脂材料としては、誘電正接が低いものが好ましい。樹脂は熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂のどちらでもよいが、射出成形が可能な熱可塑性樹脂が好ましい。例えば、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン－プロピレン共重合体、ポリプロピレン、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）等のポリオレフィン系樹脂や、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂とのアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド系樹脂とのアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン系樹脂とのアロイ等の変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。この他にもポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂などに代表されるポリエステル樹脂、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミドＭＸＤ６などに代表されるポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂等のエンジニアリングプラスチックやこれらを含むアロイも挙げられる。また所望により、液晶高分子、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂といった高耐熱性のスーパーエンジニアリングプラスチックやこれらを含むアロイを用いることもできる。

[0022] この中で好ましいものは、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂又はポリカーボネート／ＡＢＳアロイが挙げられ、特に好ましいのは、成形加工性と耐熱特性に優れる点で、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂をアロイ化した変性ポリフェニレンエーテルである。

[0023] （Ｂ）カーボンブラック

本発明で用いるカーボンブラックは、ＤＢＰ吸収量が１０～５０（ｍＬ／

100 g) であり、かつヨウ素吸着量が5～40 (mg/g) である。好ましくは、DBP吸収量が25～35 (mL/100 g) であり、かつヨウ素吸着量が10～30 (mg/g) である。DBP吸収量はJIS K6217-4:2001に測定方法が記載されており、100 gあたりに吸収されるDBPの容積 (mL/100 g) で表示される。また、ヨウ素吸着量はJIS K6217-1:2008に測定方法が記載されており、カーボンブラックの単位重量あたりに吸着されるヨウ素量 (mg/g) で表示される。ともにカーボンブラックの特性の指標として慣用されている。

[0024] 一般にカーボンブラックは、粒子どうしが融着したアグリゲートと呼ばれる状態で存在し、概念的にはぶどうの房に例えられている。このアグリゲートの発達の度合いをストラクチャーと言い、ストラクチャー発達度合いを表す指標としてDBP吸収量が用いられている。ヨウ素吸着量は、カーボンブラック粒子の細孔を含む全比表面積を測定する最も代表的な指標である。

[0025] ヨウ素吸着量が小さいほうが、カーボンブラック粒子の比表面積が小さく、樹脂組成物中での粒子同士の接触の可能性が低いと言える。DBP吸収量が小さい方がストラクチャーの発達度合いが低いということであり、粒子同士の融着による連なりが未発達であることを意味する。すなわちこれらの特徴を持つカーボンブラックは、樹脂に大量添加しても、粒子間が樹脂で絶縁されやすい。さらに、パーコレーション閾値が高いことから絶縁性が保たれ、高誘電率と低誘電正接という誘電特性を樹脂組成物にもたらしることが可能になると考えられる。

[0026] カーボンブラックのDBP吸収量が50 (mL/100 g) を上回る場合又はヨウ素吸着量が40 (mg/g) を上回る場合は、樹脂組成物中のカーボンブラック粒子どうしが接触して電氣的につながる頻度が上昇し、誘電正接が増大する。これは同時に、樹脂組成物中でカーボンブラック粒子が分散不良になりやすいことを意味するので、溶融混練時に分散不良となって、分離したカーボンブラックがダイス付近に付着しやすくなる。その結果、安定的にペレットを製造することが困難となったり、射出成形品にはフローマー

クなどの外観不良が発生し、外観に優れた成形品を得ることが困難になる。

[0027] ストラクチャーの発達したカーボンブラックの方が誘電率の高い樹脂組成物を得やすいが、アグリゲートの方向性による誘電率の異方性の問題や、パーコレートが生じることによる誘電正接の増大の問題があり、特にアンテナ部材用としては適さない。

[0028] DBP吸収量が10 (mL/100g)を下回るカーボンブラックは、カーボンブラックの生産時にカーボンブラック粒子の製造装置への付着性が増大して、連続的な操業が困難になる(特開2011-98995)。そのため、そのようなカーボンブラックを安定的に入手することは困難となる。また、ヨウ素吸着量が5 (mg/g)を下回るようなカーボンブラックは国内外でも販売されておらず、安定的に購入することが困難である。

[0029] 本発明に用いる(B)カーボンブラックとしては、特定のDBP吸収量とヨウ素吸着量を備えるものであれば種類に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、オイルファーネス法によって原料油を不完全燃焼させて製造されるオイルファーネスブラック、特殊ファーネス法によって製造されるケッチェンブラック、アセチレンガスを原料として製造されるアセチレンブラック、閉鎖空間で原料を直燃して製造されるランプブラック、天然ガスの熱分解によって製造されるサーマルブラック、拡散炎をチャンネル鋼の底面に接触させて補足するチャンネルブラックなどが挙げられる。市販品としては、ファーネスブラック法の「旭#8」や「アサヒサーマル」(旭カーボン株式会社)がある。

[0030] また、カーボンブラックの表面pHは、ややアルカリ性を示すものと、中性から酸性を示すものとがあるが、(A)樹脂材料としてポリカーボネートやポリエステルを用いる場合、これらの樹脂はアルカリにより加水分解する傾向がある。従って、(B)カーボンブラックとしては中性から酸性のものが適しており、表面pHが3~8ものが好ましい。

[0031] 1つの実施形態において、(B)カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、5~40 m²/gであることが好ましく、10~30 m²/gで

あることがより好ましい。窒素吸着比表面積は、ヨウ素吸着量と同様、カーボンプラックの全比表面積を表すものであり、カーボンプラックの特性の指標として有用である。窒素吸着比表面積は、J I S K 6 2 1 7 - 2 に従って測定することができる。カーボンプラックの窒素吸着比表面積が上記範囲であることの利点は、ヨウ素吸着量と同様であり、誘電率、誘電正接等の点において好ましい。

また、窒素吸着比表面積とヨウ素吸着量との比 ($N_2 S A / I A$) は、1.3 未満であることが好ましく、1.1 未満であることがより好ましい。 $N_2 S A / I A$ が上記範囲であるカーボンプラックを、後述する量で添加することにより、より優れた誘電率、誘電正接を有する樹脂組成物を得ることができる。このような樹脂組成物は、安定した誘電性能を発現することができる。

[0032] 高誘電率材料用樹脂組成物において、(A) 樹脂材料と (B) カーボンプラックとは、それぞれ (A) 40～80 質量% 及び (B) 20～60 質量% の量で含まれる。好ましくは (A) 樹脂材料を 50～60 質量% 及び (B) カーボンプラックを 40～50 質量% 含有する。上記の特定の DBP 吸収量とヨウ素吸着量を備えるカーボンプラックであれば、この範囲でカーボンプラック粒子がパーコレーションを起こさず、高誘電率且つ低誘電正接の樹脂組成物が得られる。なお、誘電特性やパーコレーション閾値などの特性は、理論的には体積分率に依存する。(B) カーボンプラックが 20～60 質量% の量で含まれる場合、体積分率ではほぼ 15～55 体積% に相当する。

[0033] 高誘電率材料用樹脂組成物には、樹脂組成物の製造及び成形工程における溶融混練時や、製品使用時の高温雰囲気での熱安定性を向上させるため、熱安定剤を配合するのが好ましい。熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物又はホスフォナイト系化合物及び酸化亜鉛等が好ましい。

[0034] 高誘電率材料用樹脂組成物には、必要に応じてさらに他の成分を添加できる。このような添加剤としては、充填剤、補強材、耐候性改良剤、発泡剤、滑剤、流動性改良剤、耐衝撃性改良剤、染料、顔料、分散剤等が挙げられる。

。

[0035] 例えば、充填剤や補強剤としては、有機、無機いずれも用いるが、通常は、ガラス繊維、マイカ（白マイカ、黒マイカ、金マイカ等）、アルミナ、タルク、ワラストナイト、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の無機物を用いるのが好ましい。これらは、（Ａ）樹脂材料と特定の（Ｂ）カーボンブラックとの合計１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部、より好ましくは５～８０質量部、さらに好ましくは５～６０質量部となるように配合する。これらを配合すると、一般に剛性、耐熱性、寸法精度等を向上させることができる。これらの中でも、特に、白マイカやアルミナは、誘電正接を低下させる効果を有するため、より好ましい。白マイカやアルミナの配合量は、（Ａ）樹脂材料と特定の（Ｂ）カーボンブラックとの合計１００質量部に対して５～１００質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましい。

[0036] 例えば耐衝撃改良剤としては、一般的に樹脂組成物に配合されて、その耐衝撃性を改良し得るものであれば特に限定されないが、具体的には、ＳＢＳ（スチレンーブタジエンスチレン）、ＳＥＢＳ（スチレンーエチレンーブチレンーすチレン）等のスチレンーブタジエン系ブロック重合体とその水添物、ＳＩＳ（スチレンーイソプレネーすチレン）、ＳＥＰＳ（スチレンーエチレンープロピレンーすチレン）等のスチレンーイソブレン系ブロック重合体とその水添物、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、シリコーン系ゴム、アクリレート系ゴム、アルキル（メタ）アクリレート系重合体を含む多層構造重合体、シリコーン系ゴムとアクリレート系ゴム成分とからなる複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体等が挙げられる。これらの配合量は、（Ａ）樹脂材料と特定の（Ｂ）カーボンブラックの合計１００質量部に対して３～２０質量部が好ましく、５～１０質量部がより好ましい。

[0037] 本発明の高誘電率材料用樹脂組成物は、（Ａ）樹脂材料と特定の（Ｂ）カーボンブラックを含有するものであり、例えば（Ａ）樹脂材料と特定の（Ｂ）

）カーボンブラックを溶融混練する工程を経て製造される。また、樹脂材料が溶解する溶媒に均一分散させたワニスから溶媒を除去する方法で得ることも可能である。

[0038] 本願で用いる（Ｂ）カーボンブラックは、ＤＢＰ吸収量が１０～５０（ｍＬ／１００ｇ）であり、かつヨウ素吸着量が５～４０（ｍｇ／ｇ）であるが、これら数値範囲の上限を超える通常のカーボンブラックに比べ、溶融樹脂中での分散性が良好である。そのため、本発明の高誘電率材料用樹脂組成物は、押出機による溶融混練で製造するのに適している。

[0039] 溶融混練は、例えば、（Ａ）樹脂材料に（Ｂ）カーボンブラック、さらに必要に応じて上記したような熱安定剤や添加剤を配合し、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Ｖ型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、ラボプラストミル（ブラベンダー）等で加熱して溶融状態で混練することにより行うことができる。なお全成分を一括して混合および混練する代わりに、いくつかの成分を予め混合したり、予め混合することなく混練途中で供給したりすることもできる。

[0040] 混練温度と混練時間は、目的とする高誘電率材料用樹脂組成物や混練機の種類等により異なるが、通常、混練温度は２００～３５０℃、好ましくは２２０～３２０℃、混練時間は２０分以下が好ましい。３５０℃又は２０分を超えると、樹脂材料の熱劣化が問題となり、成形品の物性の低下や外観不良を生じることがある。このようにして得られた高誘電率材料用樹脂組成物ペレットは、熱可塑性樹脂に一般的に用いられる成形法、例えば、射出成形法、押出成形法、中空成形法、熱成形法、プレス成形法等を使用して成形品とすることができる。中でも、生産性、製品性能の観点から、射出成形法が好ましい。

[0041] 本発明の高誘電率材料用樹脂組成物は、容易に製造することが可能である。また、射出成形品の外観も、フローマーク等がなく良好であるため、アンテナ部品に好適である。アンテナ部品を小型化するには、樹脂組成物の誘電

率は4以上が好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることが更に好ましく、9以上であることが特に好ましい。これは、誘電率が小さいとアンテナ部品を十分に小さくできないからである。誘電率の上限は、小型化の観点からは特に限定されないが、誘電率が大きすぎるとアンテナサイズが小さくなりすぎるため、実用的には、30以下が好ましく、14以下がより好ましく、12以下が更に好ましく、11以下が特に好ましい。誘電正接は、小さいほど、アンテナからの電波放出効率が高くなり、電池が長持ちするので、0.05以下が好ましく、0.03以下がより好ましく、0.01以下が特に好ましい。

[0042] 樹脂組成物を用いた成形品をアンテナ部品とする場合、成形品表面に導体のアンテナパターンを形成するが、上記高誘電率材料用樹脂組成物を使用した場合、標準的なABS用の無電解銅メッキ処理などで容易にパターンを形成することができる。無電解銅メッキ処理は通常、前処理、化学エッチング、触媒付加、活性化、化学メッキの工程からなり、化学エッチング工程での表面粗化による微細な凹凸形状の形成が、メッキ金属と樹脂との密着性に大きく影響する。上述した特定のDBP吸収量のカーボンブラックは、樹脂への分散性が良好なので、配合量が多くてもブリードアウトせず、表面粗化してもカーボンブラック粒子が成形品表面で遊離し難い。そのため、樹脂組成物に対する無電解銅メッキの密着性が良好となる。

[0043] [実施例A]

上記第1の態様を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、各成分として次に示すものを用いた。

[0044] (A) 樹脂材料

(a1) ポリカーボネート樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：S-3000FN」

(a2) ポリフェニレンエーテル樹脂

ポリ（２，６－ジメチルー１，４－フェニレン）エーテル（以下「PPE」と略記する）；三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：PX100L」、クロロホルム中で測定した３０℃の極限粘度０．４７dl／g。

（a 3）ハイインパクトポリスチレン樹脂（以下「HIPS」と略記する）

日本ポリスチレン株式会社製、「商品名：HT478」、重量平均分子量２００，０００、MFR ３．０g／１０分（但し、２００℃×５kgの条件にて測定）。

[0045] （B）カーボンブラック

（b 1）旭カーボン株式会社製、「商品名：旭＃８」

（b 2）旭カーボン株式会社製、「商品名：アサヒサーマル」

（b 3）旭カーボン株式会社製、「商品名：旭＃１５」

（b 4）旭カーボン株式会社製、「商品名：旭＃３５」

（b 5）東海カーボン株式会社製、「商品名：シーストTA」

（b 6）東海カーボン株式会社製、「商品名：シーストS」

（b 7）東海カーボン株式会社製、「商品名：トーカブラック＃７２７０SB」

（b 8）東海カーボン株式会社製、「商品名：トーカブラック＃７１００F」

[0046] 下記表Aに、使用したカーボンブラックの物性をまとめる。

[表A]

表A

	DBP吸収量 (mL/100g)	ヨウ素吸着量 (IA) (mg/g)	窒素吸着比表面積 (N ₂ SA) (m ² /g)	N ₂ SA/IA	pH
(b1)旭#8	30	12	12	1.00	7.5
(b2)アサヒサーマル	28	27	24	0.89	8.0
(b3)旭#15	41	11	12	1.09	6.0
(b4)旭#35	50	23	24	1.04	8.0
(b5)シーストTA	42	18	19	1.06	7.0
(b6)シーストS	68	26	27	1.04	7.0
(b7)トーカブラック#7270SB	62	62	58	0.94	7.5
(b8)トーカブラック#7100F	110	52	49	0.94	7.0

[0047] (C) 熱安定剤

(c 1) テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスフォナイト; チバススペシャルティケミカルズ社製、「商品名: IRGAFAS P-E P Q」

(c 2) トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト; アデカアールガス(株)社製、「商品名: アデガスタブ2112」

[0048] 実施例A1～A10及び比較例A1～A7

表1と表2に示す割合で、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン系樹脂、カーボンブラック及び熱安定剤を配合し、タンブラーミキサーにて均一に混合した。これを二軸押出機(日本製鋼所製、「TEX30 α 」、スクリー径30mm、 $L/D=63$)の上流部分に投入し、シリンダー温度265℃、スクリー回転数400rpmにて熔融混練して樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを100℃×4時間乾燥させた後、次の(1)及び(2)の評価を行った。評価結果を表1と表2に示す。

[0049] (評価方法)

(1) 誘電特性

上記の方法で得られた樹脂組成物ペレットを用い、射出成形機(東芝機械株式会社製、IS100F、型締め力100t)にて、シリンダー温度290℃～310℃、金型温度100℃の条件で、100mm×100mm×厚み3mmの板状成形品を製造し、マテリアルアナライザー(アジレント社製、4291A)を用いて室温で1GHzにて誘電率及び誘電正接を測定した。

なお、カーボンブラックを含有しないポリカーボネート単独、及び変性ポリフェニレンエーテル単独の誘電特性を、参考例A1、A2として表2に示す。

[0050] (2) 外観

上記の方法で得られた樹脂組成物ペレットを用い、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS100F、型締め力100t）にて、シリンダー温度290℃～310℃、金型温度100℃の条件で、100mm×100mm×厚み3mmの板状成形品を製造した。得られた成形品に生じるフローマークの外観評価を、目視にて行った。目視による評価は、5点満点の点数（5点：極めて良好、4点：良好、3点：やや良好、2点：やや悪い、1点：悪い）で行った。

[0051] （3）メッキ特性

実施例A4及び比較例A4の外観評価で用いた板状成形品を用い、標準ABS用無電解銅メッキ条件による前処理、化学エッチング、触媒付加、活性化及び化学メッキの工程で、厚み2μmの銅被膜が形成されたメッキ被覆体を作製した。メッキ被膜の密着性の評価は、JIS-H8504-15（引きはがし試験）にて行った。前記メッキ被覆体において、メッキ被膜上に2mm間隔で縦横方向に、被メッキ体に至る切り込みを入れて、格子状碁盤目25個を形成した。その後、この格子状碁盤目に、JIS Z1522の規定を満たすニチバン株式会社製セロハンテープCT-18を貼って勢い良く剥離した。メッキ被膜表面に残存した前記碁盤目の個数を計数することにより、テープ剥離による被膜残存率を評価した。

[0052] 実施例A4で用いた板状成形品ではメッキ膜の剥離が見られず、被膜の残存率は100%であった。一方、比較例A4で用いた成形品では、被膜残存率は0%であった。また、比較例A4で用いた成形品では、剥離したメッキ被膜にはカーボンブラックが付着していた。比較例A4の樹脂組成物は、DBP吸収量が多い（110mL/100g）#7100Fを含有するため、成形品表面にカーボンブラックが遍在していたと考えられる。

[表1]

表 1

		実施例 A1	実施例 A2	実施例 A3	実施例 A4	実施例 A5	実施例 A6	実施例 A7	実施例 A8	実施例 A9	実施例 A10
ベース レジン	PC	a1				60	60	60	60	60	40
	PPE	a2	28	24	24						
	HIPS	a3	42	36	36						
	#8	b1			40		40				60
カーボン ブラック	アサヒサーマ ル	b2	30	40		40					
	#15	b3						40			
	#35	b4							40		
	シースト TA	b5								40	
	P-EPQ	c1	0.5	0.5	0.5						
安定剤	アデカスタブ2112	c2				0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	溶融混練の可否		可	可	可	可	可	可	可	可	可
外観評価			5	5	5	5	5	5	5	5	5
誘電率			4.1	5.6	8	7.6	9.5	10.8	12.6	12.0	25
誘電正接			0.0026	0.0056	0.0118	0.0022	0.0128	0.012	0.034	0.028	0.045

[表2]

表2

			比較例 A1	比較例 A2	比較例 A3	比較例 A4	比較例 A5	比較例 A6	比較例 A7	参考例 A1	参考例 A2
ベース レジン	PC	a1						60	60	100	
	PPE	a2	36	36	32	28	24				40
	HIPS	a3	54	54	48	42	36				60
カーボン ブラック	アサヒサーマル	b2	10								
	シースト S	b6						40			
	#7270 SB	b7							40		
	#7100F	b8		10	20	30	40				
安定剤	P-EPQ	c1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				0.5
	アデカスタブ2112	c2						0.05	0.05	0.05	
溶融混練の可否			可	可	可	可	不可	可	可	可	可
外観評価			5	5	4	3	—	3	3	5	5
誘電率			3.2	4.2	8.1	24.9	—	16.6	15.6	2.8	2.6
誘電正接			0.0014	0.0075	0.054	0.37	—	0.071	0.066	0.0041	0.0008

[0053] 表から、実施例 A 1 ～ A 1 0 の高誘電率用樹脂成形品は、誘電体としての特性が優れているだけでなく、製造が容易で成形品外観が優れることがわかる。一方、本発明で規定されないカーボンブラックを含有する比較例 A 2 ～ A 7 の成形品は、誘電体としての特性が劣り、特に誘電正接が増大してしまうことがわかる。また、成形品の外観が悪い。さらに、本発明が規定するカーボンブラックを用いても、含有量が少ないと誘電率の向上は不十分であることも分かる。

[0054] 上記第 1 態様に係る樹脂組成物は、誘電体としての特性に優れ、特に高誘電率及び低誘電正接を求められるアンテナ部材において使用されるような高誘電率材料として好適である。また、機械的強度に優れ、容易に量産可能であり、成形品の外観やメッキ密着性も良好である。カーボンブラックの比重はセラミック粉末と比較して小さいため、アンテナの小型化及び軽量化が可能である。従って、上記第 1 態様に係る樹脂組成物は、携帯電話等のアンテナ部品用の材料に好適である。

[0055] <第 2 の態様>

本発明の第 2 態様に係る成形品は、ポリカーボネート樹脂（a）及び D B P 吸収量が低くヨウ素吸着量が小さい事を特徴とするカーボンブラック（b）を含む高誘電率材料用樹脂組成物（C）とポリカーボネート樹脂（D）との 2 色成形品である。

[0056] （1）ポリカーボネート樹脂

本発明の成形品では、高誘電率材料用樹脂組成物（C）のベース樹脂となるポリカーボネート樹脂（a）と、2 色成形の際に複合する相手材としてのポリカーボネート樹脂（D）がある。いずれも、特段の制限なく公知のポリカーボネート樹脂を採用することが可能である。公知のポリカーボネート樹脂としては、熱可塑性の、芳香族ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリカーボネート樹脂、芳香族－脂肪族ポリカーボネート樹脂を挙げられるが、中でも芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。該芳香族ポリカーボネート樹脂は、芳香族ジヒドロキシ化合物をホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させ

ることによって得るのが一般的である。

[0057] 該芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-P-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4-ジヒドロキシビフェニルなどが挙げられ、好ましくはビスフェノールAが挙げられる。さらに、難燃性をさらに高める目的で、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸テトラアルキルホスホニウムが1個以上結合した化合物や、シロキサン構造を有し、両末端にフェノール性OH基を含有するポリマーあるいはオリゴマーを使用することができる。

[0058] 本発明で用いる芳香族ポリカーボネート樹脂としては、好ましくは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカーボネート共重合体が挙げられる。さらに2種以上のポリカーボネート樹脂を併用してもよい。

[0059] 高誘電率材料用樹脂組成物(C)は、カーボンブラックを20~60質量%と大量に含有し、薄肉の成形性も求められる。従って、ベース樹脂としてのポリカーボネート樹脂(a)は、比較的低粘度のポリカーボネート樹脂であることが好ましい。具体的には、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、15,000~25,000が好適である。高誘電率材料用樹脂組成物(C)と複合する相手材のポリカーボネート樹脂(D)は、ポリカーボネート樹脂本来の耐衝撃性を発揮しうる分子量で有れば特に制限無く用いることができるが、上述した粘度平均分子量で20,000~30,000が好ましい。上記範囲の粘度平均分子量を有するポリカーボネートを使用することが、機械的強度および成形性の観点で好ましい。

[0060] (2) カーボンブラック(b)

本発明で用いるカーボンブラックは、DBP吸収量が10~50(mL/

100 g) であり、かつヨウ素吸着量が5～40 (mg/g) である。好ましくは、DBP吸収量が25～35 (mL/100 g) であり、かつヨウ素吸着量が10～30 (mg/g) である。DBP吸収量はJIS K6217-4:2001に測定方法が記載されており、100 gあたりに吸収されるDBPの容積 (mL/100 g) で表示される。また、ヨウ素吸着量はJIS K6217-1:2008に測定方法が記載されており、カーボンブラックの単位重量あたりに吸着されるヨウ素量 (mg/g) で表示される。ともにカーボンブラックの特性の指標として慣用されている。

[0061] 一般にカーボンブラックは、粒子どうしが融着したアグリゲートと呼ばれる状態で存在し、概念的にはぶどうの房に例えられている。このアグリゲートの発達の度合いをストラクチャーと言い、ストラクチャー発達度合いを表す指標としてDBP吸収量が用いられている。ヨウ素吸着量は、カーボンブラック粒子の細孔を含む全比表面積を測定する最も代表的な指標である。

[0062] ヨウ素吸着量が小さいほうが、カーボンブラック粒子の比表面積が小さく、樹脂組成物中での粒子同士の接触の可能性が低いと言える。DBP吸収量が小さい方がストラクチャーの発達度合いが低いということであり、粒子同士の融着による連なりが未発達であることを意味する。すなわちこれらの特徴を持つカーボンブラックは、樹脂に大量添加しても、粒子間が樹脂で絶縁されやすい。さらに、パーコレーション閾値が高いことから絶縁性が保たれ、高誘電率と低誘電正接という誘電特性を樹脂組成物にもたらしることが可能になると考えられる。

[0063] カーボンブラックのDBP吸収量が50 (mL/100 g) を上回る場合又はヨウ素吸着量が40 (mg/g) を上回る場合は、樹脂組成物中のカーボンブラック粒子どうしが接触して電氣的につながる頻度が上昇し、誘電正接が増大する。これは同時に、樹脂組成物中でカーボンブラック粒子が分散不良になりやすいことを意味するので、溶融混練時に分散不良となって分離したカーボンブラックがダイス付近に付着しやすくなる。その結果、安定的にペレットを製造することが困難となったり、射出成形品にはフローマーク

などの外観不良が発生し、外観に優れた成形品を得ることが困難になる。

[0064] ストラクチャーの発達したカーボンブラックの方が誘電率の高い樹脂組成物を得やすいが、アグリゲートの方向性による誘電率の異方性の問題や、パーコレートが生じることによる誘電正接の増大の問題があり、特にアンテナ部材用としては適さない。

[0065] DBP吸収量が10 (mL/100g)を下回るカーボンブラックは、カーボンブラックの生産時にカーボンブラック粒子の製造装置への付着性が増大して連続的な操業が困難になる(特開2011-98995)。そのため、そのようなカーボンブラックを安定的に入手することは困難となる。また、ヨウ素吸着量が5 (mg/g)を下回るようなカーボンブラックは国内外でも販売されておらず、安定的に購入することが困難である。

[0066] 本発明に用いるカーボンブラック(b)としては、特定のDBP吸収量とヨウ素吸着量を備えるものであれば種類に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、オイルファーネス法によって原料油を不完全燃焼させて製造されるオイルファーネスブラック、特殊ファーネス法によって製造されるケッチェンブラック、アセチレンガスを原料として製造されるアセチレンブラック、閉鎖空間で原料を直燃して製造されるランプブラック、天然ガスの熱分解によって製造されるサーマルブラック、拡散炎をチャンネル鋼の底面に接触させて補足するチャンネルブラックなどが挙げられる。市販品としては、ファーネスブラック法の「旭#8」や「アサヒサーマル」(旭カーボン株式会社)がある。

[0067] 1つの実施形態において、(b)カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、 $5\sim40\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $10\sim30\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。窒素吸着比表面積は、ヨウ素吸着量と同様、カーボンブラックの全比表面積を表すものであり、カーボンブラックの特性の指標として有用である。窒素吸着比表面積は、JIS K6217-2に従って測定することができる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積が上記範囲であることの利点は、ヨウ素吸着量と同様であり、誘電率、誘電正接等の点に

において好ましい。

[0068] また、窒素吸着比表面積とヨウ素吸着量との比 ($N_2SA/I A$) は、1.3未満であることが好ましく、1.1未満であることがより好ましい。 $N_2SA/I A$ が上記範囲であるカーボンブラックを、後述する量で添加することにより、より優れた誘電率、誘電正接を有する樹脂組成物を得ることができる。このような樹脂組成物は、安定した誘電性能を発現することができる。

[0069] 本発明の成形品を構成する高誘電率材料用樹脂組成物 (C) は、ポリカーボネート樹脂 (a) を40～80質量%及びカーボンブラック (b) を20～60質量%含有する。好ましくはポリカーボネート樹脂 (a) を50～60質量%及びカーボンブラック (b) を40～50質量%含有する。上記の特定のDBP吸収量とヨウ素吸着量を備えるカーボンブラックであれば、この範囲でカーボンブラック粒子がパーコレーションを起こさず、高誘電率且つ低誘電正接の樹脂組成物が得られる。なお、誘電特性やパーコレーション閾値などの特性は、理論的には体積分率に依存する。カーボンブラック (b) が20～60質量%の量で含まれる場合、体積分率ではほぼ15～55体積%に相当する。

[0070] 本発明の成形品を構成する高誘電率材料用樹脂組成物 (C) には、樹脂組成物の製造及び成形工程における溶融混練時や、製品使用時の高温雰囲気での熱安定性を向上させるため、熱安定剤を配合するのが好ましい。熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物又はホスフォナイト系化合物及び酸化亜鉛等が好ましい。

[0071] 本発明の成形品を構成する高誘電率材料用樹脂組成物 (C) には、必要に応じてさらに他の成分を添加できる。このような添加剤としては、充填剤、補強材、耐候性改良剤、発泡剤、滑剤、流動性改良剤、耐衝撃性改良剤、染料、顔料、分散剤等が挙げられる。例えば、充填剤や補強剤としては、有機、無機いずれも用いるが、通常は、ガラス繊維、マイカ（白マイカ、黒マイカ、金マイカ等）、アルミナ、タルク、ワラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ等の無機物を用いるのが好ましい。これらはポリカーボネート樹脂

(a) と特定のカーボンブラック (b) との合計 100 質量部に対して好ましくは 1 ~ 100 質量部、より好ましくは 5 ~ 80 質量部、さらに好ましくは 5 ~ 60 質量部となるように配合する。これらを配合すると、一般に剛性、耐熱性、寸法精度等を向上させることができる。これらの中でも、特に、白マイカやアルミナは、誘電正接を低下させる効果を有するため、より好ましい。白マイカやアルミナの配合量は、5 ~ 100 質量部が好ましく、10 ~ 50 質量部がより好ましい。

[0072] 高誘電率材料用樹脂組成物 (C) と複合する相手材のポリカーボネート樹脂 (D) は、衝撃強度向上の為に耐衝撃性改良剤としてエラストマーを含むことができる。該エラストマーとしては、特に限定されるものではないが、多層構造重合体が好ましい。多層構造重合体としては、例えば、アルキル (メタ) アクリレート系重合体を含む物が挙げられる。これらの多層構造重合体は、例えば、先の段階の重合体を後の段階の重合体が順次被覆するように連続して多段階シード重合を行うことによって製造される重合体である。基本的な重合体構造としては、ガラス転移温度の低い架橋成分である内核層と、組成物のマトリックスとの接着性を改善する高分子化合物から成る最外核層とを有する重合体である。これら多層構造重合体の最内核層を形成する成分としては、ガラス転移温度が 0℃ 以下のゴム成分が選択される。これらゴム成分としては、ブタジエン等のゴム成分、スチレン/ブタジエン等のゴム成分、アルキル (メタ) アクリレート系重合体のゴム成分、ポリオルガノシロキサン系重合体とアルキル (メタ) アクリレート系重合体が絡み合って成るゴム成分、あるいはこれらの併用されたゴム成分が挙げられる。さらに、最外核層を形成する成分としては、芳香族ビニル単量体あるいは非芳香族系単量体あるいはそれらの 2 種類以上の共重合体が挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロモスチレン等を挙げることができる。これらの中では、特にスチレンが好ましく用いられる。非芳香族系単量体としては、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート等の

アルキル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニルやシアン化ビニリデン等を挙げることができる。

[0073] 高誘電率材料用樹脂組成物（C）はカーボンブラックを多量に含有するため、相手材との収縮率の違いから、2色成形品が反りを発生することがある。収縮率の差を減少させるために、相手材のポリカーボネート樹脂（D）に無機充填材を配合することもできる。

[0074] 本発明の成形品を構成する高誘電率材料用樹脂組成物（C）は、ポリカーボネート樹脂（a）と特定のカーボンブラック（b）を含有するものであり、例えばポリカーボネート樹脂（a）と特定のカーボンブラック（b）を溶融混練する工程を経て製造される。また、ポリカーボネート樹脂（a）が溶解する溶媒に均一分散させたワニスから溶媒を除去する方法で得ることも可能である。

[0075] 本発明で用いるカーボンブラック（b）は、DBP吸収量が10～50（mL／100g）であり、かつヨウ素吸着量が5～40（mg／g）であるが、これら数値範囲の上限を超える通常のカーボンブラックに比べ、溶融樹脂中での分散性が良好である。そのため、押出機による溶融混練で製造するのに適している。カーボンブラックは、ポリカーボネート樹脂の加水分解触媒としての機能は無いので、溶融時の高温下でもポリカーボネート樹脂は分解せず、熱安定性が良好である。

[0076] 溶融混練は、例えば、ポリカーボネート樹脂（a）にカーボンブラック（b）、さらに必要に応じて上記したような熱安定剤や添加剤を配合し、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、ラボプラストミル（ブラベンドー）等で加熱して溶融状態で混練することにより行うことができる。なお全成分を一括して混合および混練する代わりに、いくつかの成分を予め混合したり、予め混合することなく混練途中で供給したりすることもできる。

[0077] 混練温度と混練時間は、目的とする高誘電率材料用樹脂組成物（C）や混

練機の種類等により異なるが、通常、混練温度は200～350℃、好ましくは220～320℃、混練時間は20分以下が好ましい。350℃又は20分を超えると、樹脂材料の熱劣化が問題となり、成形品の物性の低下や外観不良を生じることがある。このようにして高誘電率材料用樹脂組成物（C）のペレットは得られる。

[0078] 本発明の成形品は、前述した高誘電率材料用樹脂組成物（C）とポリカーボネート樹脂（D）を2色成形して得る。2色成形は、高誘電率材料用樹脂組成物（C）又はポリカーボネート樹脂（D）の一方からなる一次材の成形品の表層に、もう一方の材料を二次材として射出成形して行う。例えば、キャビティーが長さ100mm、幅100mm、厚さ1.5mmである金型を用い、一次材として高誘電率材料用樹脂組成物（C）を射出成形する。更に、キャビティーが長さ100mm、幅100mm、厚さ3mmである金型を用い、上記方法によって得られた成形体を金型にインサートした後、二次材としてポリカーボネート樹脂（D）を射出成形する。一次材としてポリカーボネート樹脂（D）、二次材として高誘電率材料用樹脂組成物（C）を使用することも可能である。また、一次材は、押出成形した物や、さらにそれを熱成形して付形した物でも良い。これらの成形条件は、樹脂が劣化しない条件であれば特に限定されない。

[0079] 2色成形品は、高誘電率材料用樹脂組成物（C）の層とポリカーボネート樹脂（D）の層を含む積層体となる。ポリカーボネート樹脂（D）の層は、耐衝撃性を担う役割を持つため、成形品において0.1mm以上の層厚さを持つ事が好ましい。また、厚すぎてもシャルピー衝撃値が低下する場合がある。よって、層の厚さは0.1～5mmが好ましい。

[0080] 本発明の成形品は、容易に製造することができる。射出成形品の外観も、フローマーク等がなく良好であるため、アンテナ部品に好適である。アンテナ回路は、2色成形品の高誘電率材料用樹脂組成物（C）側に形成する。アンテナ用途として樹脂材料に要求される誘電特性は、アンテナ回路近傍の部分にだけあれば良いので、高誘電率材料用樹脂組成物（C）層の反対側に誘

電率の低いポリカーボネート樹脂（C）層があってもアンテナの性能には影響しない。

[0081] アンテナ部品を小型化するには、高誘電率材料用樹脂組成物（C）の誘電率は4以上が好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることが更に好ましく、9以上であることが特に好ましい。これは、誘電率が小さいとアンテナ部品を十分に小さくできないからである。誘電率の上限は、小型化の観点からは特に限定されないが、誘電率が大きすぎるとアンテナサイズが小さくなりすぎるため、実用的には、30以下が好ましく、14以下がより好ましく、12以下が更に好ましく、11以下が特に好ましい。誘電正接は、小さいほど、アンテナからの電波放出効率が高くなり、電池が長持ちするので、0.05以下が好ましく、0.03以下がより好ましく、0.01以下が特に好ましい。

[0082] [実施例B]

上記第2の態様を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、各成分として次に示すものを用いた。

[0083] ポリカーボネート樹脂 ; 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：S-3000FN」、粘度平均分子量22,000

カーボンブラック ; 旭カーボン株式会社製、「商品名：旭#8」、DBP吸収量 30 (mL/100g)、ヨウ素吸着量 (A1) 12 (mg/g)、窒素吸着比表面積 (N₂SA) 12 (m²/g)、N₂SA/A1 1.0

熱安定剤 ; トリス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト ; アデカアーガス (株) 社製、「商品名：アデガスタブ2112」

[0084] [高誘電率材料用樹脂組成物（C）の製造]

ポリカーボネート樹脂 (S-3000FN) 6kg、カーボンブラック (旭#8) 4kg 及び熱安定剤 (アデガスタブ2112) 3g 配合し、タンブラーミキサーにて均一に混合した。これを二軸押出機 (日本製鋼所製、「T

EX30 α 」、スクリー径30mm、 $L/D=63$)の上流部分に投入し、シリンダー温度265℃、スクリー回転数400rpmにて溶融混練して高誘電率材料用樹脂組成物(C)のペレットを製造した。原料供給口では、材料がブリッジなどすることなく安定しており、運転条件も樹脂圧力が変動することなく安定していた。押し出された樹脂ストランドは、特別なメッシュベルトなどの設備を使うことなく、通常の水冷槽を利用してペレタイズすることができた。得られたペレットを用い、以下の評価を行った。

[0085] (1) 誘電特性

高誘電率材料用樹脂組成物(C)のペレットを射出成形機(東芝機械株式会社製、IS100F、型締め力100t)に投入し、シリンダー温度290℃~310℃、金型温度100℃の条件で、100mm×100mm×厚み3mmの板状成形品を製造した。マテリアルアナライザー(アジレント社製、4291A)を用いて、室温で1GHzにて、誘電率及び誘電正接を測定した。誘電率は9.4、誘電正接は0.0081であった。

[0086] (2) 外観

高誘電率材料用樹脂組成物(C)のペレットを射出成形機(東芝機械株式会社製、IS100F、型締め力100t)に投入し、シリンダー温度290℃~310℃、金型温度100℃の条件で、100mm×100mm×厚み3mmの板状成形品を製造した。得られた成形品に生じるフローマークの外観評価を、目視にて行った。評価は5点満点(5点:極めて良好、4点:良好、3点:やや良好、2点:やや悪い、1点:悪い)で行い、5点であった。

[0087] 実施例B1~B4及び比較例B1

一次材としてポリカーボネート樹脂(S3000-FN)を用い、射出成形で厚さ1mmt、1.5mmt及び2mmtの角板(100×100mm)を製造した。同じポリカーボネート樹脂を用いて、押出成形により厚み1mmtのシートを製造し、100×100mmの大きさにカットした。これら4種類の厚みの一次材を、キャビティー長さ100mm、幅100mm、

厚さ 3 mm t である金型にインサートした。二次材として上記高誘電率材料用樹脂組成物 (C) を用い、射出成形にて厚さ 3 mm t の 2 色成形品を得た (実施例 B 1 ~ B 4)。また、同じ金型に、一次材をインサートせずに高誘電率材料用樹脂組成物 (C) を射出成形して、厚さ 3 mm t の成形品を得た (比較例 B 1)。各成形品につき、下記の落球衝撃試験評価を行った。

[0088] (3) 落球衝撃試験

J I S K 7 2 1 1 に基づいて行った。2 色成形品の高誘電率材料用樹脂組成物 (C) 側の面を鉄球が衝突する面として試験を実施し、ステアケース法の計算を用いて 5 0 % 衝撃破壊エネルギー E 5 0 を計算して、2 色成形品の衝撃特性を評価した。結果を表 3 に示す。

[表3]

表 3

	比較例 B 1	実施例 B 1	実施例 B 2	実施例 B 3	実施例 B 4
一次材 (PC) 厚さ (mm)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
二次材 (高誘電率材料用樹脂組成物) 厚さ (mm)	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0
落球衝撃強度 E50 (mJ)	150	1050	1500	3350	8600

[0089] 表から、実施例 B 1 ~ B 4 の高誘電率材料用樹脂成形品は、誘電体としての特性が優れているだけでなく、製造が容易で成形品の外観が優れ、耐衝撃性に優れた成形品であることが分かる。一方、2 色成形していない比較例 B 1 は誘電特性に優れるが、衝撃特性が非常に低く、携帯電話機器などの用途には十分な特性をもっているとは言えない。

[0090] 上記第 2 態様に係る成形品は、誘電体としての特性に優れ、特に高誘電率及び低誘電正接を求められるアンテナ部材に使用されるような高誘電率材料として好適である。また、衝撃特性に優れるポリカーボネートとの 2 色成形が可能となったので、単一の高誘電率材料用樹脂組成物において問題となっていた衝撃特性が改善された成形品となる。

[0091] <第3の態様>

本発明の第3態様に係る着色用マスターバッチは、特定の物性を有する（E）カーボンブラックおよび（F）樹脂材料を含む。（E）カーボンブラックは、DBP吸収量が低いことを特徴とする。

[0092] （E）カーボンブラック

本発明で用いるカーボンブラックは、DBP吸収量が10～50（mL／100g）であり、好ましくはDBP吸収量が25～35（mL／100g）である。DBP吸収量はJIS K6217-4：2001に測定方法が記載されており、100gあたりに吸収されるDBP（ジブチルフタレート）の容積（mL／100g）で表示され、カーボンブラックの特性の指標として慣用されている。

[0093] 一般にカーボンブラックは、粒子どうしが融着したアグリゲートと呼ばれる状態で存在し、概念的にはぶどうの房に例えられている。このアグリゲートの発達の数合いをストラクチャーと言い、ストラクチャー発達数合いを表す指標としてDBP吸収量が用いられている。カーボンブラックのDBP吸収量が50（mL／100g）を上回る場合は、カーボンブラック粒子を高濃度に分散させることが困難になる。またDBP吸収量が10（mL／100g）を下回るカーボンブラックは、カーボンブラックの生産時にカーボンブラック粒子の製造装置への付着性が増大して連続的な操業が困難である（特開2011-98995）。

[0094] 本発明に用いる（E）カーボンブラックとしては、特定のDBP吸収量を備えるものであれば種類に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、オイルファーネス法によって原料油を不完全燃焼させて製造されるオイルファーネスブラック、特殊ファーネス法によって製造されるケッチェンブラック、アセチレンガスを原料として製造されるアセチレンブラック、閉鎖空間で原料を直燃して製造されるランプブラック、天然ガスの熱分解によって製造されるサーマルブラック、拡散炎をチャンネル鋼の底面に接触させて補足するチャンネルブラックなどが挙げられる。市販品としては

、ファーンズブラック法の「旭#8」や「アサヒサーマル」（旭カーボン株式会社）がある。

[0095] カーボンブラックの形状のもうひとつの指標として、ヨウ素吸着量がある。その測定方法はJIS K 6217-1:2008に記載され、単位重量あたりに吸着されるヨウ素量（mg/g）で表示される。ヨウ素吸着量は、カーボンブラック粒子の細孔を含む全比表面積を示す最も代表的な指標であり、DBP吸収量とある程度相関がある。本発明に用いる（E）カーボンブラックは、ヨウ素吸着量が10～30（mg/g）であることが好ましい。

[0096] 通常、樹脂組成物に導電性を付与する目的で汎用されるカーボンブラックは、DBP吸収量やヨウ素吸着量の大きいもののほうが好適であるのに対し、本発明に用いるカーボンブラックは、DBP吸収量を低い範囲に限定している点に特徴がある。

[0097] また、カーボンブラックの表面pHは、ややアルカリ性を示すものと、中性から酸性を示すものとがあるが、（F）樹脂材料としてポリカーボネートやポリエステルを用いる場合、これらの樹脂はアルカリにより加水分解する傾向がある。そのため、（E）カーボンブラックとしては、中性から酸性のものが適しており、表面pHが3～8ものが好ましい。

[0098] （F）樹脂材料

本発明の樹脂材料は、熱可塑性樹脂であることが望ましい。例えば、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂や、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS樹脂）などのスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂とのアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド系樹脂とのアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン系樹脂とのアロイ等の変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。

。この他にもポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂などに代表されるポリエステル樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミドMXD6などに代表されるポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂等のエンジニアリングプラスチックやこれらを含むアロイも挙げられる。また所望により、液晶高分子、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂といった高耐熱性のスーパーエンジニアリングプラスチックやこれらを含むアロイを用いることもできる。

[0099] 通常、マスターバッチ用のベースレジンとしての樹脂材料は、後述するようにポリスチレン、AS樹脂のような樹脂しか用いられない。一方、本発明の着色用マスターバッチでは、特定の(E)カーボンブラックと組み合わせることによって、樹脂材料が実質的に制限無く使用できる。上述した中で好ましいものは、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂である。より高濃度のカーボンブラックを添加可能である点において、ポリカーボネート樹脂が特に好ましい。

[0100] カーボンブラックは凝集性が高く、アグリゲート同士がVan Der Waals力や、単なる集合、付着、絡み合いなどによって2次凝集体（アグロメレート）を形成しやすい。樹脂に配合した場合でも凝集構造を維持するため、これが成形品の「ブツ」の原因になると考えられる。高濃度の(E)カーボンブラックを含むマスターバッチは、ベースとなる(F)樹脂材料よりも大幅に粘度が上昇するため、この凝集構造を破壊する強い混練を与えることが困難であり、これまで(F)樹脂材料として、ポリスチレン、AS樹脂、オリゴマー体などの低粘度材料が使用されてきた。しかしながらこのようなマスターバッチを利用してエンブラを着色した場合、(F)樹脂材料が低粘度であったり被着色樹脂と異なる種類であったりするため、混合後の樹脂組成物の機械物性などを低下させてしまうことがあった。よって(F)樹脂材料は、被着色樹脂と同一種類で、同程度の分子量であることが望ましい。

[0101] また、本発明に用いる（F）樹脂材料の溶融粘度は特に限定されない。好ましくは $100 \sim 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （ 280°C 、 $100 / \text{sec}$ ）である。

[0102] 本発明の着色用マスターバッチにおいて、（E）カーボンブラックと（F）樹脂材料の含有割合は特に制限は無いが、通常は（E）カーボンブラックが $10 \sim 90$ 質量％（F）樹脂材料が $10 \sim 90$ 質量％である。着色用カーボンマスターバッチには、カーボンブラックを高濃度に含有することができ、さらにカーボンブラック粒子が凝集せずに分散した状態で存在できることが求められる。

[0103] J I S K 6 2 1 7 - 4 : 2 0 0 8によれば、カーボンブラックの最少構成単位は、微粒子が溶着した1次凝集体（アグリゲート）である。アグリゲート1個あたりの微粒子の個数の多いものほど、ストラクチャーが発達していると言える。アグリゲートは枝分かれによる複雑な構造をとるため、空隙部分を持ち、その容積はストラクチャーが発達しているカーボンブラックほど大きい。DBPオイルはアグリゲートに存在する空隙に取り込まれるため、カーボンブラックのDBP吸収量は、アグリゲートの空隙を満たすために必要となるDBP量である。従って、DBP吸収量は、カーボンブラックのストラクチャーの発達度合いを評価する方法であると説明がされている。つまり、カーボンブラックに、DBP吸収量以下のDBPオイルを混合した場合は、添加したDBPオイルがすべて空隙に吸収されるため、ボソボソとなりまとまらない。すなわち、粒子同士が凝集しており、分散状態は良好ではない。また、DBP吸収量以上のDBPオイルを添加した場合は、DBPオイルが空隙に充満され、過剰なDBPオイルがアグリゲート間に存在するため、良好な分散状態が可能になる。樹脂に分散させる場合でも同様に考えることが可能であり、低DBP吸収量のカーボンブラックほど、分散状態が良好、かつ大量に添加することが可能である。高濃度のマスターバッチほど、マスターバッチに含まれる（F）樹脂材料の割合を低減でき、被着色樹脂が持つ特性に影響を与えないため望ましい。

[0104] 本発明の着色用マスターバッチに用いる特定のDBP吸収量の（E）カー

ボンブラックは、樹脂に高濃度で配合できる。そのため、本発明の着色用マスターバッチにおける（Ｅ）カーボンブラックの含有割合は４０～９０質量％が好ましく、６０～９０質量％がより好ましい。この場合、着色用マスターバッチにおける（Ｆ）樹脂材料の含有割合は、１０～６０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましい。

[0105] 本発明の着色用マスターバッチには、樹脂組成物の製造及び成形工程における溶融混練時や、製品使用時の高温雰囲気での熱安定性を向上させるため、熱安定剤を配合することができる。熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物又はホスフォナイト系化合物及び酸化亜鉛等が好ましい。

また必要に応じて樹脂組成物に添加される公知の紫外線吸収剤、その他の染料、帯電防止剤、難燃剤、離形剤や衝撃改良用エラストマーなどを配合することもできる。

[0106] 本発明の着色用マスターバッチは、特定の（Ｅ）カーボンブラックと（Ｆ）樹脂材料を含有するものであり、例えば特定の（Ｅ）カーボンブラックと（Ｆ）樹脂材料を溶融混練する工程を経て製造される。

[0107] 本願で用いる（Ｅ）カーボンブラックは、ＤＢＰ吸収量が１０～５０（ｍＬ／１００ｇ）であり、この数値範囲の上限を超える通常のカーボンブラックに比べ、溶融樹脂中での分散性が良好である。そのため、押出機による溶融混練で製造するのに適している。

[0108] 溶融混練は、例えば、（Ｅ）カーボンブラック（Ｆ）樹脂材料、さらに必要に応じて上記したような熱安定剤や添加剤を配合し、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Ｖ型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、ラボプラストミル（ブラベンドー）、加圧型ニーダー等で加熱して溶融状態で混練することにより行うことができる。なお、全成分を一括して混合および混練する代わりに、いくつかの成分を予め混合したり、予め混合することなく混練途中で供給したりすることもできる。

[0109] 混練温度と混練時間は、通常、混練温度は200～350℃、好ましくは220～320℃、混練時間は20分以下が好ましい。350℃又は20分を超えると、樹脂材料の熱劣化が問題となり、成形品の物性の低下や外観不良を生じることがある。

得られたペレット状のマスターバッチは、そのまま被着色樹脂と熔融混練して、着色された成形材料を製造してもよいが、被着色樹脂の性状に合わせて粉碎機などで粗粒子化してから使用してもよい。バンバリーミキサーや加圧ニーダーを利用して得られた塊状のマスターバッチも、被着色樹脂の性状に合わせて粉碎機などで適切なサイズに粗粒子化してから使用することができる。

[0110] 上述のマスターバッチを用いて着色する対象である被着色樹脂としては、マスターバッチのベース樹脂として上記（F）樹脂材料で説明したものと同様の樹脂を使用することができる。上述したように、被着色樹脂は、マスターバッチ中の樹脂材料と同一であることが好ましい。

[0111] 本発明の1つの実施形態によると、上記着色用マスターバッチと被着色樹脂とを含む成形材料が提供される。この成形材料を使用して、用途に応じた成形品を製造することができる。

[0112] 〔実施例C〕

上記第3の態様を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において、各成分として次に示すものを用いた。

[0113] （E）カーボンブラック

（e1）旭カーボン株式会社製、「商品名：旭#8」、DBP吸収量 30（mL／100g）、PH＝7.5、ヨウ素吸着量12（mg／g）

（e2）三菱化学株式会社製、「商品名：MA600」、DBP吸収量 11.5（mL／100g）、PH＝7、ヨウ素吸着量40（mg／g）

[0114] （F）樹脂材料

（f1）ポリカーボネート樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：H-4000FN」

粘度平均分子量16000、熔融粘度250Pa・s（280℃、100／sec）

（f2）ポリカーボネート樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：S-3000FN」

粘度平均分子量22000、熔融粘度850Pa・s（280℃、100／sec）

（f3）芳香族ポリアミド樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：レニー6001」、

粘度平均分子量17000、熔融粘度100Pa・s（280℃、100／sec）

[0115] （G）熱安定剤

（g1）ホスファイト系酸化防止剤；アデカアーガス（株）社製、「商品名：アデガスタブ2112」

（g2）ヒンダードフェノール系酸化防止剤；BASFジャパン株式会社、「商品名：イルガノックス1098」

[0116] （H）被着色樹脂

（h1）ポリカーボネート樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：S-3000FN」

粘度平均分子量22000

（h2）ガラス繊維強化芳香族ポリアミド樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品、「商品名：レニー1002H」、

（レニー6001にガラス繊維を30％配合したもの）

[0117] 実施例C 1～C 7 及び比較例C 1～C 3

表4に示す割合で、カーボンブラック、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂及び熱安定剤を配合し、タンブラーミキサーにて均一に混合した。これを二軸押出機（日本製鋼所製、「TEX30 α 」、スクリー径30mm、L/D=63）の最上流部分に投入し、熔融混練により着色用マスターバッチを製造した。押出し混練条件は、以下の通りである。

（実施例C 1～C 6）： シリンダー温度265℃、スクリー回転数400rpm、吐出量20Kg/h。

（実施例C 7）： シリンダー温度270℃、スクリー回転数300rpm、吐出量20Kg/h。

（比較例C 2）： 吐出が安定しないためシリンダー温度260℃、スクリー回転数300rpm、吐出量2Kg/hに変更して製造した。

（比較例C 1、C 3）： 真空ベントよりカーボンが噴出したためマスターバッチを製造できなかった。

[0118] 着色用マスターバッチの評価は、押出し混練時の製造容易性で行った。

（1）マスターバッチ製造容易性

（E）カーボンブラックおよび（F）樹脂材料を混合して2軸押出機で熔融混練する際の押出機の状況から、マスターバッチ製造容易性を下記の規準に従い評価した。結果を表4に示す。

（容易） モーター電流が一定値であり、吐出量変動もなく、ストランドの切断もない。真空ベントからは若干の揮発があるが、吐出口のメヤニもほとんど発生せずに、ストランドが切断されることもない。メンテナンスの必要もほとんどなく、安定した製造が可能な状態。

（困難） 吐出が不安定であり、ストランドが頻繁に切断して、連続的な製造が困難な状況。あるいは吐出口にメヤニが大量に蓄積し、頻繁にメンテナンスする必要がある状況。断続的な製造や、吐出を低下させて少量製造することは可能な状態。

（不可能） 押出機内部で（E）カーボンブラックと（F）樹脂材料の熔融

混練がされておらず、真空ベントからカーボンブラックが噴出する。少量でも製造することが出来ない状態。

[表4]

表4

着色用マスターバッチ製造	実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	実施例C6	実施例C7	比較例C1	比較例C2	比較例C3
(E)カーボンブラック	40	50	70	40	50	70	40			
e1										
e2								50	50	70
(F)樹脂材料	60	50	30	60	50	30		50	50	30
f1										
f2										
f3							60			
(G)熱安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
g1										
g2							0.05			
製造容易性	容易	容易	容易	容易	容易	容易	容易	不可能	困難	不可能
	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定	吐出20Kg/hで安定
マスターバッチ番号	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	—	M8	—

配合量の単位は質量%

e1:カーボンブラック 旭#8

e2:カーボンブラック MA600

f1:ポリカーボネート H-4000FNf2:ポリカーボネート S-3000FN

f3:レニ-6001

g1:アデカスタブ2112

g2:イルガノックス109

[0119] 実施例C 1～C 7：（容易）押出特性は良好であり、吐出20Kg/hで安定したマスターバッチの製造が可能であった。

比較例C 2：（困難）吐出20Kg/hではカーボンブラックと樹脂の混練が安定せずに、樹脂ストランドが頻繁に切断した。このため、吐出を2Kg/hまで落としてマスターバッチを製造した。

比較例C 1、C 3：（不可能）押出機の真空ベントよりカーボンが噴出した。押出条件を調整しても、連続的にストランドを吐出させるのは不可能であった。

[0120] 実施例C 8～C 14及び比較例C 4

実施例C 1～C 7で得られたマスターバッチM 1～M 7及び比較例C 2で得られたM 8と被着色樹脂とを、押出し機で熔融混練して、カーボンブラック配合量が1.0質量%となるように、成形材料を製造した。二軸押出機（日本製鋼所製、「TEX30 α 」、スクリー径30mm、L/D=63）を用い、シリンダー温度265℃、スクリー回転数400rpm、吐出量20Kg/hで、着色ペレットとして成形材料を得た。得られた着色ペレットを射出成形して、（2）成形品外観の評価を行った。結果を表5に示す。また、被着色樹脂がポリカーボネートS-3000FNである場合の実施例C 8～C 13及び比較例C 4について、（3）シャルピー衝撃強度による耐衝撃性評価を行った。結果を表5に示す。

[0121] （2）成形品外観

着色ペレットを100℃×4時間乾燥させた。その後、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS100F、型締め力100t）にて、シリンダー温度290℃～310℃、金型温度100℃の条件で、100mm×100mm×厚み3mmの板状成形品を製造した。得られた成形品に生じる「ブツ」の外観評価を、目視にて行った。

外観評価は、成形品の表面に斜めに光を当て、カーボンブラック凝集粒子の目立ち方について判定した。目視による評価は、5点満点の点数（5点：極めて良好、4点：良好、3点：やや良好、2点：やや悪い、1点：悪い）

で行った。

[0122] (3) 耐衝撃性 (シャルピー衝撃強度)

ISO 179-1 及び ISO 179-2 に準拠して行った。上記の方法で得られた着色ペレットを、100℃×4時間乾燥させた。その後、射出成形機 (東芝機械株式会社製、ISO 100F、型締め力100t) にて、シリンダー温度290℃～310℃、金型温度100℃の条件で、10mm×80mm×厚み4mmの試験片を成形した。試験片にノッチを加工し、23℃の温度でシャルピー衝撃強度 (kJ/m²) を測定した。

[表5]

表5

着色ペレット 製造	マスターバッチ		被着色樹脂		射出成形 品外観	シャルピー衝 撃強度 (kJ/m ²)
	番号	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)		
実施例C8	M1	2.5	h1	97.5	5点	60
実施例C9	M2	2	h1	98	5点	58
実施例 C10	M3	1.4	h1	98.6	5点	59
実施例 C11	M4	2.5	h1	97.5	5点	35
実施例 C12	M5	2	h1	98	5点	39
実施例 C13	M6	1.4	h1	98.6	5点	55
実施例 C14	M7	2.5	h2	97.5	5点	—
比較例C4	M8	2	h1	98	2点	36

h1:ポリカーボネート S3000FN

h2:レニー1002H

[0123] (成形品外観について)

実施例C8～C14:成形品の表面状態を観察した結果、ブツは認められなかった。

比較例 C 4 : 成形品の表面には、凝集したカーボンブラック粒子であるブツが多数認められた。

(衝撃強度について)

シャルピー衝撃強度試験後の成形品には、延性破壊（試験後のサンプルが、分離せずに一部つながっている状況で破壊している）のものと、脆性破壊（試験後のサンプルが、完全に分断されて破壊される）のものが存在する。実施例 C 8 ～ C 1 0、C 1 3 は、試験した 5 本がすべて延性破壊となったが、実施例 C 1 1 ～ C 1 2、比較例 C 4 は試験した 5 本のうち 1 本が脆性破壊となった。

[0124] 上記第 3 の態様に係る着色用マスターバッチは、量産が容易であり、カーボンブラックを多量に配合することが可能になる。そして、この着色用マスターバッチと被着色樹脂を混合して得られる成形材料においては、カーボンブラックを均一に分散させることができる。従って、このような成形材料から得られる成形品には、「ブツ」等の外観不良が生じにくい。さらに、上記着色用マスターバッチを被着色樹脂に混合して得られる成形品は、衝撃強度においても良好である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 樹脂材料を40～80質量%及び(B) カーボンブラックを20～60質量%含有する高誘電率材料用樹脂組成物であって、
前記(B) カーボンブラックは、DBP吸収量が10～50 (mL / 100 g) かつヨウ素吸着量が5～40 (mg / g) であり、
前記高誘電率材料用樹脂組成物は、誘電率が4以上であり、誘電正接が0.05以下である、
高誘電率材料用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A) 樹脂材料を50～60質量%及び前記(B) カーボンブラックを40～50質量%含有し、前記(B) カーボンブラックのDBP吸収量が25～35 (mL / 100 g) かつヨウ素吸着量が10～30 (mg / g) である、請求項1に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(B) カーボンブラックは、窒素吸着比表面積が5～40 m² / gである請求項1又は2に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(B) カーボンブラックは、窒素吸着比表面積とヨウ素吸着量との比が1.3未満である請求項1～3のいずれか1項に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(A) 樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂又はポリカーボネート / ABSアロイである請求項1～4のいずれか一項に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(A) 樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂である請求項5に記載の高誘電率材料用樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の高誘電率材料用樹脂組成物を含む成形品。
- [請求項8] 請求項6に記載の高誘電率材料用樹脂組成物(C) 及びポリカーボネート樹脂(D) を2色成形して得られる成形品。

- [請求項9] 前記成形品が前記高誘電率材料用樹脂組成物（C）層及び前記ポリカーボネート樹脂（D）層からなり、該ポリカーボネート樹脂（D）層の厚さが0.1 mm～5 mmである請求項8に記載の成形品。
- [請求項10] 前記高誘電率材料用樹脂組成物（C）及び／又は前記ポリカーボネート樹脂（D）が、無機充填材を含有する請求項8又は9に記載の成形品。
- [請求項11] （E）カーボンブラック及び（F）樹脂材料を含有する着色用マスターバッチであって、前記（E）カーボンブラックのDBP吸収量が10～50（mL／100g）であり、前記（E）カーボンブラックのヨウ素吸着量が10～30（mg／g）である着色用マスターバッチ。
- [請求項12] 前記DBP吸収量が25～35（mL／100g）である請求項11に記載の着色用マスターバッチ。
- [請求項13] 前記（E）カーボンブラックの含有割合が10～90質量%、前記（F）樹脂材料の含有割合が10～90質量%である請求項11又は12に記載の着色用マスターバッチ。
- [請求項14] 前記（E）カーボンブラックの含有割合が40～90質量%、前記（F）樹脂材料の含有割合が10～60質量%である請求項13に記載の着色用マスターバッチ。
- [請求項15] 前記（F）樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂からなる群から選ばれる1種以上である請求項11～14のいずれか一項に記載の着色用マスターバッチ。
- [請求項16] 前記樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂である請求項15に記載の着色用マスターバッチ。
- [請求項17] さらに熱安定剤を含有する請求項11～16のいずれか一項に記載の着色用マスターバッチ。
- [請求項18] 請求項11～17のいずれか一項に記載の着色用マスターバッチと

被着色樹脂を含有する成形材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H01B3/42(2006.01)i, H01B3/44(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)

C08L1/00-101/00, B32B27/36, C08J3/22, C08K3/04, H01B3/30, H01B3/42, H01B3/44

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 8-27305 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 January 1996 (30.01.1996), claims; paragraphs [0023] to [0105], [0117] to [0120], [0122], [0319] to [0320] & US 5814697 A & US 6022924 A	11-18 1-10
X A	JP 2001-22033 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 January 2001 (26.01.2001), claims; paragraphs [0017] to [0018], [0112] to [0113], [0124] (Family: none)	11-18 1-10
X A	JP 2002-72419 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 March 2002 (12.03.2002), claims; paragraphs [0023] to [0055], [0228] (Family: none)	11-18 1-10

☒ 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
16 April, 2014 (16.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052757

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 2011-126953 A (Asahi Carbon Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraph [0009] (Family: none)	1-18
A	JP 2012-214542 A (NOK Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; paragraph [0012] & WO 2012/132779 A1	1-18
A	JP 1-229074 A (Asahi Carbon Co., Ltd.), 12 September 1989 (12.09.1989), claims; page 3, upper left column, lines 1 to 20 (Family: none)	1-18
A	WO 2011/057925 A1 (Borealis AG), 19 May 2011 (19.05.2011), claims & US 2012/0273253 A1 & CN 102597093 A & AU 2010318178 A & MX 2012005197 A & EA 201290299 A & KR 10-2012-0104229 A & JP 2013-511119 A	1-18
A	JP 2002-30233 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), claims; paragraphs [0008] to [0009]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-18
A	JP 2004-251048 A (Mitsubishi Chemical MKV Co., General Corp.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims; paragraphs [0005], [0011]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-18
A	JP 2011-116955 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims; paragraph [0009]; examples 1 to 5 & EP 2495285 A1 & WO 2011/052614 A1 & TW 201124452 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i,
H01B3/30(2006.01)i, H01B3/42(2006.01)i, H01B3/44(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. C08L1/00-101/00, B32B27/36, C08J3/22, C08K3/04, H01B3/30, H01B3/42, H01B3/44

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A	JP 8-27305 A（富士写真フイルム株式会社）1996.01.30, 特許請求の範囲, [0023]-[0105], [0117]-[0120], [0122], [0319]-[0320] & US 5814697 A & US 6022924 A	11-18 1-10
X A	JP 2001-22033 A（富士写真フイルム株式会社）2001.01.26, 特許請求の範囲, [0017]-[0018], [0112]-[0113], [0124]（ファミリーなし）	11-18 1-10
X A	JP 2002-72419 A（富士写真フイルム株式会社）2002.03.12, 特許請求の範囲, [0023]-[0055], [0228]（ファミリーなし）	11-18 1-10

☒ 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 6 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

内田 靖恵

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

4 J

9 5 5 3

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 2011-126953 A (旭カーボン株式会社) 2011. 06. 30, 特許請求の範囲, [0009] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2012-214542 A (N O K株式会社) 2012. 11. 08, 特許請求の範囲, [0012] & WO 2012/132779 A1	1-18
A	JP 1-229074 A (旭カーボン株式会社) 1989. 09. 12, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第1-20行 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2011/057925 A1 (ボレアリス エージェンシー) 2011. 05. 19, 特許請求の範囲 & US 2012/0273253 A1 & CN 102597093 A & AU 2010318178 A & MX 2012005197 A & EA 201290299 A & KR 10-2012-0104229 A & JP 2013-511119 A	1-18
A	JP 2002-30233 A (東海カーボン株式会社) 2002. 01. 31, 特許請求の範囲, [0008]-[0009], 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2004-251048 A (三菱化学エムケーブイ株式会社, ゼネラル株式会社) 2004. 09. 09, 特許請求の範囲, [0005], [0011], 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2011-116955 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2011. 06. 16, 特許請求の範囲, [0009], 実施例 1-5 & EP 2495285 A1 & WO 2011/052614 A1 & TW 201124452 A	1-18