

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3637780号  
(P3637780)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

G O 1 L 1/16  
C O 8 K 9/04  
C O 8 L 23/28  
H O 1 L 41/187  
H O 1 L 41/193G O 1 L 1/16 A  
C O 8 K 9/04  
C O 8 L 23/28  
H O 1 L 41/18 1 O 2  
H O 1 L 41/18 1 O 1 B

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-221375  
(22) 出願日 平成10年8月5日(1998.8.5)  
(65) 公開番号 特開2000-58939(P2000-58939A)  
(43) 公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)  
審査請求日 平成14年9月4日(2002.9.4)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(74) 代理人 100097445  
弁理士 岩橋 文雄  
(74) 代理人 100103355  
弁理士 坂口 智康  
(74) 代理人 100109667  
弁理士 内藤 浩樹  
(72) 発明者 山崎 忠孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内  
(72) 発明者 伊藤 雅彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電センサ、圧電素子及び圧力検知装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタンカップリング剤処理された圧電セラミック粉末と平均分子量15万以上40万以下の塩素化ポリエチレンを含む圧電素子。

【請求項 2】

チタンカップリング剤がSP値の6.9～12である請求項1記載の圧電素子。

【請求項 3】

チタンカップリング剤がインプロボキシトリステアロイルチタネート〔化学式：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO Ti(OCO C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>3</sub>〕およびイソプロボキシトリステアロイルチタネート〔化学式：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO Ti[OPO(OH)OPO(OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>〕の少なくとも一方を含む請求項1記載の圧電素子。

【請求項 4】

圧電セラミック粉末がPZT(チタン酸ジルコン酸鉛系化合物)である請求項1記載の圧電素子。

【請求項 5】

圧電セラミック粉末がニオブ酸カリウム及びニオブ酸ナトリウムを少なくとも一方を含む請求項1記載の圧電素子。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項記載の圧電素子をもちいたことを特徴とする圧力検知装置

。

## 【請求項 7】

S P 値が 6 . 9 ~ 1 2 であるチタンカップリング剤処理された圧電セラミック粉末と平均分子量 1 5 万以上 4 0 万以下の塩素化ポリエチレンを含むケーブル状の圧電センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機高分子中に圧電セラミック混合粉末を配合してなる圧電複合材料に係わり、特に、電気器具等の可撓性の感圧センサに用いる高分子感圧体に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

10

有機高分子に P b T i O<sub>3</sub>、P Z T よりなる圧電セラミック粉末を分散してなる複合圧電材料は公知である。しかしながら、加工が可能で実用的な圧電性を得る為には、圧電セラミック粉末を有機高分子に多量に均一分散するのに、ニーダ、ロール、混練押出機などで機械的・物理的な手段が用いられていた。特に、有機高分子が非晶質性高分子を用いた場合、複雑な加硫工程を必要としていた。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の圧電セラミック粉末を非晶質性高分子に混合した組成物は、加工性は比較的容易である反面、非架橋で用いた場合機械強度が弱く、また塑性流動を起こし、形状安定性に欠けるという課題を有していた。また、たとえ架橋した場合であっても、耐屈曲抵抗が劣り、十分な機械強度が得られないという課題も有していた。

20

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するため、圧電セラミック粉末にチタンカップリング剤という薬品処理をして、従来用いられていなかった特定高分子量の塩素化ポリエチレンに混合均一分散した圧電素子である。

## 【0005】

本発明によれば、高い圧電性と高い機械強度と耐屈曲性が得られ、さらに加硫という煩雑な製造プロセスをしなくても組成流動を起こすことができなく、十分な形状安定性を容易に得ることができる。

30

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、圧電セラミック粉末にチタンカップリング剤処理をして、分子量 1 5 万 ~ 4 0 万の塩素化ポリエチレンにニーダ、ロール、混練押出機などでをもちいて、混合するものである。まず粒径 1 ~ 1 0 μ m の P Z T にチタンカップリング剤として、イソプロポキシ基、ジイソプロポキシ基、テトライソプロポキシ基など親水性の加水分解性基とイソステアリン酸、デオクチルパイロホスフェート基などの疎水性の側鎖有機官能基をもつチタン化合物は、圧電セラミック粉末に親水性の加水分解基がファン・デル・バルズ力で被い、また疎水性の側鎖有機官能基が塩素化ポリエチレンとのぬれ性を改善し、マトリックスの粘度を下げ、加工性、耐衝撃性、可とう性、さらに圧電性の発現を顕著に改善することができる。また、分子量 1 5 万 ~ 4 0 万塩素化ポリエチレンは特に加硫をしなくとも、機械強度と可とう性を有するものである。

40

## 【0007】

従って、チタンカップリング剤処理された圧電セラミック粉末と分子量 1 5 万 ~ 4 0 万の塩素化ポリエチレンとからなる組成物は、優れた圧電性と可とう性を有し、実用的な可とう性のケーブル状や板状あるいは任意の形に成形でき、優れた圧電素子を提供することができるものである。

## 【0008】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

50

## 【 0 0 0 9 】

## ( 実施例 1 )

平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の P Z T 1 0 0 重量部に、あらかじめ酢酸エチルに、溶解したイソプロポキシトリステアロイルチタネート ( S P 値 8 . 1 ) 1 . 5 重量部を攪拌しながら混合し、温度 8 0 で 2 時間乾燥して、さらに 5 0 で減圧乾燥して脱溶剤処理を行った。

## 【 0 0 1 0 】

分子量が 1 0 万、1 5 万、2 0 万、2 5 万、3 0 万、4 0 万、5 0 万と異なる無定形の塩素化ポリエチレン ( C P E と略す。 S P 値約 9 . 0 ) 1 0 0 g に、前記イソプロポキシトリステアロイルチタネート処理された P Z T を 5 8 . 7 容量 % ををロール混合してロール混合性の観点から加工性を評価した。次に、厚み 0 . 4 mm のシートを作成して、1 c m 角の 1 対の電極を銀塗料を用いて形成した。次に 2 0 k V / mm の直流電界で 1 時間、シリコーン油浴中で、ポーリングして圧電体を作成した。圧電性の測定は 5 . 4 5 g、直径 1 1 mm の硬球を、1 5 c m の高さから落下させ、発生した電圧の最大幅をオシログラフで測定した。変形回復性を示すクリープ試験は、雰囲気温度 4 0 で、J I S - K - 6 3 0 1 の 3 号ダンベル試験片に 2 0 0 g の重りを 3 0 分間負荷し、1 0 分間自由状態にして、2 0 mm の標線間隔の初期との変化を測定した。

## 【 0 0 1 1 】

耐屈曲抵抗は、作成したダンベル試験片で毎分 2 0 0 回の繰返し速度で、折曲げテストを行うことにより、評価した。

## 【 0 0 1 2 】

## ( 実施例 2 )

P Z T を 5 0 . 5 ~ 5 7 . 5 容量 % についてイソプロポキシトリステアロイルチタネート ( S P 値 8 . 1 ) と同様に、イソプロポキシトリステアロイルチタネート ( ジオクチルパイロフォスフェート ) チタネートを用いて、分子量が 2 0 万の塩素化ポリエチレンについて実施例 1 と同様に、ロール混合性、圧電性、耐屈曲性を評価した。

## 【 0 0 1 3 】

## ( 実施例 3 )

平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  のニオブ酸カリウムを圧電体粉末として、分子量が 2 0 万の塩素化ポリエチレンについて、ロール混合性、圧電性、耐屈曲性を評価した。

## 【 0 0 1 4 】

## ( 実施例 4 )

平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  のニオブ酸カリウムを圧電体粉末として、実施例 3 と同様に、ロール混合性、圧電性、耐屈曲性を評価した。

## 【 0 0 1 5 】

( 表 1 ) は実施例 1 の塩素化ポリエチレンの分子量とロール加工性及び圧電性の関係を示すものである。

## 【 0 0 1 6 】

## 【 表 1 】

| 分子量 $\times 10^4$ | 1 0   | 1 5   | 2 0   | 2 5   | 3 0   | 4 0   | 5 0   |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ロール加工性            | ◎     | ○     | ○     | ○     | ○     | □     | ×     |
| 圧電性<br>(発生電圧 mV)  | 454.9 | 461.7 | 469.9 | 462.1 | 467.5 | 468.2 | 401.2 |

× ; 極めて困難    △ ; 困難    □ ; 容易    ○ ; 良好    ◎ ; 極めて良好

## 【 0 0 1 7 】

図 1 は実施例 1 の塩素化ポリエチレンの分子量とクリープ試験変形量の関係を示すものである。

## 【 0 0 1 8 】

図 2 は塩素化ポリエチレンの分子量と耐屈曲抵抗の関係を示すものである。

## 【 0 0 1 9 】

(表 1)、図 1 及び図 2 から明らかなように、ロール加工性は塩素化ポリエチレンの分子量が 50 万になると困難となり実用性がない。圧電性は塩素化ポリエチレンの分子量に依存しない。クリープ試験変形量は塩素化ポリエチレンの平均分子量が 15 万以上になると顕著に改善される。耐屈曲抵抗は塩素化ポリエチレンの分子量が 15 万～40 万になると安定した高水準を得ることができる。

## 【 0 0 2 0 】

(表 2) は、本発明の実施例 2 から実施例 4 のロール加工性の効果を示すものである。

(表 3) は本発明の第 2 から第 4 の実施例の可とう性の改善効果を示すものである。

## 【 0 0 2 1 】

## 【表 2】

| 番号 | 圧電粉末<br>容量%     | 用いたチタンカップリング剤                    | S P<br>値 | ロール<br>加工性 |
|----|-----------------|----------------------------------|----------|------------|
| 1  | PZT 50.5%       | 無し                               | —        | ×          |
| 2  | PZT 57.5%       | 無し                               | —        | ×          |
| 3  | PZT 57.5%       | イソプロポキシトリステアロイルチタネート             | 8.1      | ◎          |
| 4  | PZT 57.5%       | イソプロポキシトリス (ジオクチルバイロフォスフェート)     | 9.2      | ○          |
| 5  | PZT 57.5%       | イソプロピルトリ (N-アミノエチル・アミノエチル) チタネート | 12.0     | △          |
| 6  | PZT 57.5%       | テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート   | 8.7      | □          |
| 7  | PZT 57.5%       | FC2 (味の素プレナクト商品名)                | 6.9      | △          |
| 8  | KNbOx<br>57.5%  | イソプロポキシトリステアロイルチタネート             | 8.1      | ◎          |
| 9  | NaNbOx<br>57.5% | イソプロポキシトリステアロイルチタネート             | 8.1      | ◎          |

×；極めて困難 △；困難 □；容易 ○；良好 ◎；極めて良好

## 【 0 0 2 2 】

## 【表 3】

| 番号 | 圧電粉末<br>容量%     | 用いたチタンカップリング剤                    | S P<br>値 | 耐屈曲性<br>(回数) |
|----|-----------------|----------------------------------|----------|--------------|
| 1  | PZT 50.5%       | 無し                               | —        | 17           |
| 2  | PZT 57.5%       | 無し                               | —        | 10           |
| 3  | PZT 57.5%       | イソプロポキシトリステアロイルチタネート             | 8.1      | 16 万以上       |
| 4  | PZT 57.5%       | イソプロポキシトリス (ジオクチルバイロフォスフェート)     | 9.2      | 60,000       |
| 5  | PZT 57.5%       | イソプロピルトリ (N-アミノエチル・アミノエチル) チタネート | 12.0     | 2,500        |
| 6  | PZT 57.5%       | テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート   | 8.7      | 15,000       |
| 7  | PZT 57.5%       | FC2 (味の素プレナクト商品名)                | 6.9      | 5,000        |
| 8  | KNbOx<br>57.5%  | イソプロポキシトリステアロイルチタネート             | 8.1      | 16 万以上       |
| 9  | NaNbOx<br>57.5% | イソプロポキシトリステアロイルチタネート             | 8.1      | 16 万以上       |

## 【 0 0 2 3 】

(表 2) 及び (表 3) において、無処理の圧電粉末をそのまま塩素化ポリエチレン (S P 値約 9.0) に加えた場合、加工性が極めて悪く、長時間の労力をかけても均一な分散が得られない。さらに耐屈曲性も乏しい。また、S P 値 12.0 のイソプロピルトリ (N-アミノエチル・アミノエチル) チタネートおよび S P 6.9 である FC2 (味の素商品名：プレナクト) は無処理の場合に比べて、幾分かの加工性と耐屈曲性の改善がみられるものの、十分な効果に乏しい。S P 値 8.7 のテトラオクチルビス (ジトリデシルホス

10

20

30

40

50

ファイト)チタネートになると、かなりの改善がみられる。なかでもS P値8.1のイソプロポキシトリステアロイルチタネートやS P値9.2の値をもつイソプロポキシトリス(ジオクチルパイロフォスフェート)は、加工性と耐屈曲性が飛躍的に向上することが分かる。このことはニオブ酸カリウムやニオブ酸ナトリウムにおいても、P Z Tの場合と同様な効果が確認できる。

#### 【0024】

即ち、塩素化ポリエチレンにセラミック粉末を混合するには、S P値が6.9から12のチタンカップリング剤の処理が最も良い値を示す。

#### 【0025】

図3は、分子量が20万の塩素化ポリエチレンについて、本発明の第2ないし第4の実施例の圧電性の効果を示す図である。

#### 【0026】

図3において、圧電セラミック粉末の塩素化ポリエチレンの容積率(%)に対する本発明の実施例2から実施例4の圧電性への効果を示す。無処理の圧電粉末をそのまま塩素化ポリエチレンに加えた場合、圧電性が極めて低い。また、S P値12.0のイソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネートおよびS P値6.9であるFC2(味の素ブレアクト商品名)は無処理の場合に比べて、幾分かの圧電性の改善がみられるも、十分な効果に乏しい。S P値8.7のテトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネートの場合、かなりの改善がみられる。なかでもS P値8.1のイソプロポキシトリステアロイルチタネートやS P値9.2の値をもつイソプロポキシトリス(ジオクチルパイロフォスフェート)は、圧電性が飛躍的に向上することが分かる。このことはニオブ酸カリウムやニオブ酸ナトリウムにおいても、P Z Tの場合と同様な効果が確認できる。即ち、塩素化ポリエチレンにセラミック粉末を混合するにはS P値が6.9から12のチタンカップリング剤の処理が最も良い値を示す。

#### 【0027】

次に動作、作用について説明すると、まず粒径1~10 $\mu$ mのP Z Tにチタンカップリング剤として、イソプロポキシ基など親水性の加水分解性基とイソステアリン酸、ジオクチルパイロホスフェート基などの疎水性の側鎖有機官能基をもつチタン化合物は、圧電セラミック粉末に親水性の加水分解性基がファン・デル・バルズ力で覆い、また疎水性の側鎖有機官能基が塩素化ポリエチレンとのぬれ性を改善し、マトリックスの粘度を下げ、加工性、耐衝撃性、可とう性、さらに圧電性の発現を顕著改善することができる。

#### 【0028】

また、分子量15万~40万の塩素化ポリエチレンは特に加硫をしなくとも、11MPa以上の機械強度と(表3)に示す最大16万回レベルの可とう性を有するものである。

#### 【0029】

#### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、高分子量の塩素化ポリエチレンは、チタンカップリング剤により、圧電セラミック粉体とのぬれ性が改善され、マトリックスの粘度を下げ、加工性、耐衝撃性、可とう性、さらに圧電性の発現を顕著改善するという有利な効果を有する。特に、分子量15万~40万の塩素化ポリエチレンは特に加硫をしなくとも、クリープ性が少ない為、形状保持性と機械強度と可とう性を有するものである。従って、チタンカップリング剤処理された圧電セラミック粉末と分子量15万~40万の塩素化ポリエチレンとからなる組成物は、優れた圧電性と可とう性を有し、実用的な可とう性のケーブル状や板状あるいは任意の形に成形でき、優れた圧電素子を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の感圧体の塩素化ポリエチレンの平均分子量とクリープ試験変形量との関係を示す図

【図2】 本発明の一実施例の感圧体の塩素化ポリエチレンの平均分子量と耐屈曲抵抗との関係を示す図

【図3】 本発明の一実施例の感圧体の圧電特性図

10

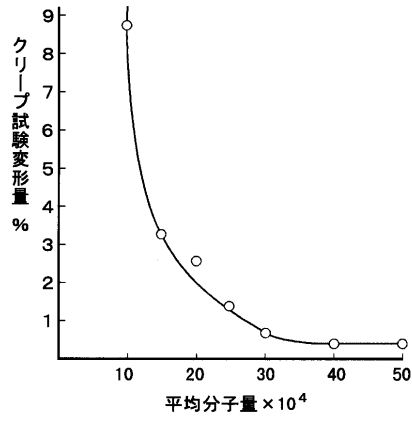
20

30

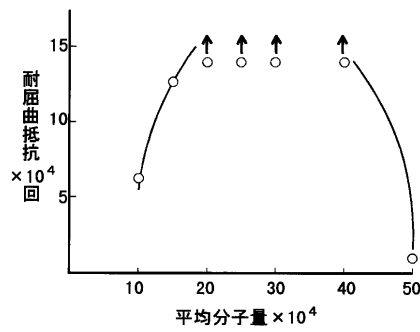
40

50

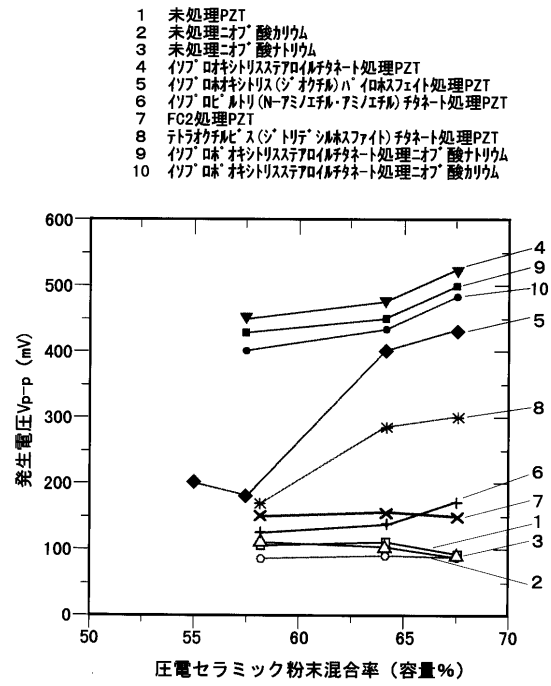
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

審査官 松浦 久夫

- (56)参考文献 特開昭62-092381(JP,A)  
特開平09-229761(JP,A)  
特公昭64-005613(JP,B2)  
特開平08-113685(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>,DB名)

G01L 1/16  
H01L 41/08  
H01L 41/18- 41/193