

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4609984号
(P4609984)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 5/00

CFG

C08L 77/10 (2006.01)

C08L 77/10

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 7/06

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2004-176650 (P2004-176650)

(22) 出願日

平成16年6月15日(2004.6.15)

(65) 公開番号

特開2006-1965 (P2006-1965A)

(43) 公開日

平成18年1月5日(2006.1.5)

審査請求日

平成19年6月4日(2007.6.4)

(73) 特許権者 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 田中 清介

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 白井 安則

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 杉浦 直樹

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官 大熊 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性樹脂成形品および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

M X D 6 ナイロンを 4 0 ~ 7 0 質量 %、及び单纖維の表面に長手方向に延びる皺が実質的に無い炭素纖維を 3 0 ~ 6 0 質量 % 含有する熱可塑性樹脂組成物からなる、曲げ弾性率が 3 5 0 0 0 M P a 以上、比重が 1 . 4 以下である熱可塑性樹脂成形品。

【請求項 2】

比弾性率が 2 5 0 0 0 M P a 以上である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、軽量性および剛性が必要な樹脂成形品および樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、金属部品の樹脂化は様々な分野で行われてきており、特にノートパソコン筐体や競技用自転車などの分野においては、マグネシウム合金等の金属に替わりうる剛性、耐衝撃性と軽量性が要求されるようになってきている。高剛性、高耐衝撃性の樹脂成形品を得るためにには、一般に、纖維強化材によって補強された樹脂が用いられ、特に軽量化のためには、炭素纖維が補強材として用いられる（例えば、特許文献 1 参照）。

【0 0 0 3】

特許文献 1 には、ナイロン 6 等の熱可塑性樹脂に炭素纖維を配合することによって、軽

10

20

量で剛性のある材料が記載されている。しかしながら、同文献に記載されている熱可塑性樹脂成形品の曲げ弾性率は、たかだか30000 MPa弱程度であり、さらに高剛性の材料が求められていた。

【特許文献1】特開2001-181516号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、剛性、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、なおかつ軽量性に優れる熱可塑性樹脂成形品および熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0005】

本発明はMXD6ナイロンを40～70質量%、及び単纖維の表面に単纖維の長手方向に延びる皺実質的に無い炭素纖維を30～60質量%含有する熱可塑性樹脂組成物からなる、曲げ弾性率が35000 MPa以上、比重が1.4以下である熱可塑性樹脂成形品に関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の熱可塑性樹脂成形品は低比重であるために軽量であり、さらに高剛性、耐衝撃性を有する。従って、これらの特性が要求されるパソコン筐体や自転車部品に好適に用いることができ、特にノートパソコンや競技用などの自転車用部品に好適な材料である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の熱可塑性樹脂成形品は、曲げ弾性率が35000 MPa以上である。なお、本発明において、曲げ弾性率とは、ISO178により測定したものである。

曲げ弾性率が、35000 MPa以上の場合に、剛性が十分となり、パソコン筐体、自転車用部品として好ましい。

【0008】

本発明の熱可塑性樹脂成形品の曲げ弾性率の下限値は、35500 MPa以上が好ましく、36000 MPa以上がより好ましく、36500 MPa以上がさらに好ましく、37000 MPa以上が特に好ましい。

30

また、この曲げ弾性率の上限値は、特に制限されないが、50000 MPa以下が好ましく、48000 MPa以下であることが特に好ましい。

【0009】

また、本発明の熱可塑性樹脂成形品の比重は、1.4以下である。比重が1.4以下の場合に、軽量化が十分となる傾向にあり、パソコン筐体、自転車用部品として好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂成形品の比重の上限値は、1.4以下が好ましく、1.39以下が特に好ましい。また、この比重の下限値は、特に制限されないが、1.2以上が好ましく、1.23以上が特に好ましい。

【0010】

本発明の熱可塑性樹脂成形品の比弾性率は、25000 MPa以上である。ここで、比弾性率とは、曲げ弾性率を比重で除した値である。熱可塑性樹脂成形品の比弾性率が25000 MPa以上の場合に、軽量で高い剛性を発現する傾向にあり、パソコン筐体、自転車用部品として好ましい。

40

【0011】

本発明の熱可塑性樹脂成形品の比弾性率の下限値は、25500 MPa以上が好ましく、26000 MPa以上がより好ましく、26500 MPa以上がさらに好ましく、27000 MPa以上が特に好ましい。

また、この比弾性率の上限値は、特に制限されないが、40000 MPa以下が好ましく、35000 MPa以下が特に好ましい。

【0012】

50

本発明の熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性は、特に制限されないが、ノッチなしシャルピー衝撃試験による衝撃強度が 60 kJ/m^2 以上であることが好ましい。熱可塑性樹脂成形品のノッチなしシャルピー衝撃強度が 60 kJ/m^2 以上である場合に、パソコン筐体、自転車用部品として好ましい。このシャルピー衝撃強度の下限値は、 70 kJ/m^2 以上がより好ましく、 80 kJ/m^2 以上が特に好ましい。

また、このシャルピー衝撃強度の上限値は、特に制限されないが、 500 kJ/m^2 以下が好ましく、 300 kJ/m^2 以下がより好ましく、 150 kJ/m^2 以下が特に好ましい。

【0013】

このような物性を有する熱可塑性樹脂成形品は、芳香族ポリアミドを含有する熱可塑性樹脂(A)と単纖維の表面に単纖維の長手方向に延びる皺が実質的に無い炭素纖維(B)を含有する熱可塑性樹脂組成物を成形することによって製造することができる。

10

【0014】

芳香族ポリアミドを含有する熱可塑性樹脂(A)の含有量は、熱可塑性樹脂組成物全量中 $40\sim70$ 質量%である。この(A)成分の含有量が 40 質量%以上の場合に、熱可塑性樹脂組成物を押出す際に、安定してストランドを押出すことができる傾向にあるため、好ましい。また、(A)成分の含有量が 70 質量%以下の場合に、十分な剛性が得られる傾向にあるため、好ましい。

【0015】

(A)成分の含有量の下限値は、 45 質量%以上がより好ましく、 50 質量%以上が特に好ましい。また、(A)成分の含有量の上限値は、 65 質量%以下がより好ましく、 60 質量%以下が特に好ましい。

20

【0016】

芳香族ポリアミドの含有量は、特に制限されないが、主成分であること、すなわち、(A)成分全量中 50 質量%以上であることが好ましい。芳香族ポリアミドの含有量が 50 質量%以上の場合に、剛性が高くなる傾向にある。芳香族ポリアミドの含有量の下限値は、 60 質量%以上がより好ましく、 70 質量%以上が特に好ましい。また、芳香族ポリアミドの含有量の上限値は、特に制限されず、(A)成分全量が芳香族ポリアミドであってもよい。

【0017】

30

芳香族ポリアミドとは、芳香族成分を含有するポリアミドであり、例えば、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分からなる全芳香族ポリアミド、ジカルボン酸成分とジアミン成分のどちらか一方が芳香族化合物を含有する成分である半芳香族ポリアミドが挙げられる。

【0018】

芳香族ジカルボン酸成分としては、特に制限されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。また、芳香族ジアミン成分としては、特に制限されず、例えば、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン等があげられる。脂肪族ジカルボン酸としては、特に制限されず、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンドカルボン酸等が挙げられる。脂肪族ジアミンとしては、特に制限されず、例えば、ジアミノヘキサン等が挙げられる。

40

芳香族ポリアミドの中でも、半芳香族ポリアミドが好ましく、その中でも、メタキシレンジアミン成分とアジピン酸成分からなるポリアミドが特に好ましい。

【0019】

(A)成分は、芳香族ポリアミドを必須成分として含有するものであるが、芳香族ポリアミド以外の熱可塑性樹脂を含有してもよい。

(A)成分に含有される芳香族ポリアミド以外の熱可塑性樹脂としては、特に制限されず、ポリドデカノアミド(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン6,6)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(ナイロン6,9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6,10)、ポリヘキサメチレンデカノアミド(ナイロン6,12)、

50

ポリカプラミド(ナイロン6)、ナイロン12系エラストマー等の脂肪族ポリアミド樹脂；ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0020】

炭素繊維(B)の含有量は、熱可塑性樹脂組成物全量中30～60質量%である。この(B)成分の含有量が、30質量%以上の場合に十分な剛性が得られる傾向にあるため、好みしい。また、(B)成分の含有量が60質量%以下の場合に、熱可塑性樹脂を押出す際に安定してストランドを押出すことができる傾向にあるため、好みしい。

【0021】

(B)成分の含有量の下限値は、35質量%以上がより好みしく、40質量%以上が特に好みしい。また、(B)成分の含有量の上限値は、55質量%以下がより好みしく、50質量%以下が特に好みしい。

【0022】

炭素繊維(B)は、単纖維の表面に単纖維の長手方向に延びる皺が実質的に無いことが必要であり、さらに単纖維の纖維断面の長径と短径との比(長径/短径)が1.00～1.02、ストランド弾性率が230～500GPaであることが好みしい。

【0023】

ここで、単纖維表面の皺は、電子顕微鏡で単纖維表面を観察し、纖維方向に溝があるか無いかを判定したものであり、単纖維の纖維断面の長径と短径との比は、電子顕微鏡度で単纖維の断面を観察して評価したものである。

【0024】

単纖維の表面に単纖維の長手方向に延びる皺が実質的に無い場合に、特にマトリックス樹脂として芳香族ポリアミドを組み合わせることにより、高い剛性が発現する。

ここで、単纖維の円周長さ2μmの範囲における最高部と最低部の高低差(皺深さ)としては、特に制限されないが、90nm以下が好みしく、70nm以下がより好みしく、50nm以下が特に好みしい。

【0025】

単纖維の纖維断面の長径と短径との比(長径/短径)は、1.00～1.02である。

単纖維の纖維径としては、特に制限されないが、7μm以下が好みしく、6.5μm以下が特に好みしい。

熱可塑性樹脂組成物中の単纖維の平均纖維長としては、特に制限されないが、3mm以下が好みしく、1.5mm以下がより好みしく、1mm以下がさらに好みしく、0.5mm以下が特に好みしい。樹脂組成物中の単纖維の平均纖維長が3mm以下の場合に、熱可塑性樹脂組成物の成形時の流動性が良好となる傾向にあり、パソコン筐体や自転車部品等の複雑な形状の成形品を成形することができる傾向にある。

【0026】

炭素繊維(B)のストランド弾性率は、230～500GPaである。ここで、ストランド弾性率およびストランド強度とは、炭素繊維単纖維3000～90000本よりなる連続纖維束にエポキシ樹脂を含浸硬化させて作製されたストランドの弾性率および強度をいい、ストランド試験片をJIS R7601に準拠して引張り試験に供して得られた値である。

【0027】

ストランド弾性率の下限値は、250GPa以上が好みしく、270GPa以上が特に好みしい。また、ストランド弾性率の上限値は、成形品の耐衝撃性の面から、370GPa以下が好みしく、350GPa以下が特に好みしい。

ストランド強度の下限値は、特に制限されないが、4100MPa以上が好みしく、4200MPa以上がより好みしく、4300MPa以上が特に好みしい。ストランド強度の上限値は、特に制限されないが、5000MPa以下が好みしく、4900MPa以下がより好みしく、4700MPa以下が特に好みしい。

10

20

30

40

50

【0028】

炭素繊維（B）は、PAN系またはピッチ系の炭素繊維であり、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。

また、炭素繊維（B）と熱可塑性樹脂との接着性を向上するために、炭素繊維（B）に表面酸化処理を行ってもよく、その場合、通電処理による表面酸化、オゾンなどの酸化性ガス雰囲気中での酸化処理をしても良い。さらに一般的に使用されるエポキシ系、ポリアミド系、ウレタン系、ポリエステル系等のサイジング剤を用いた表面付着処理を用いることも出来る。

【0029】

10

炭素繊維（B）の形態は、特に制限されないが、数千から数十万本の炭素繊維の束、あるいは粉碎したミルド状の形態で用いられる。炭素繊維束については、連続繊維を直接使用するローピング法、あるいは所定長さにカットしたチョップドストランドを使用する方法を適用し、用いることが可能である。

【0030】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前述の（A）成分および（B）成分を基本構成成分とするものであるが、必要に応じて、各種フィラー、エラストマー（ゴム）、カーボンブラック、金属酸化物及びセラミックス等の粒状物、難燃剤、流動改質剤、帯電防止剤、離型剤、酸化防止剤等の添加剤を加えることができる。これらの添加剤の含有量は、特に制限されないが、本発明の熱可塑性樹脂組成物全量中30質量%以下の範囲であることが好ましい。

20

【0031】

熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、特に制限されず、従来の熱可塑性樹脂組成物の製造方法として一般に用いられる設備と方法により製造することができる。その内でも、溶融混練法が好ましい。溶融混練に用いる装置としては、特に制限されず、例えば、押出し機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を挙げることができる。

【0032】

押出し機については、単軸押出し機、二軸押出し機があるが、短時間で混練を行うために二軸押出し機であることが好ましい。

30

また炭素繊維の投入方法としては、特に制限されないが、混練による繊維長の低下を抑制することができることから、スクリューの中間から添加するサイドフィード法が好ましい。

【0033】

熱可塑性樹脂組成物の成形方法は、特に制限されない。例えば、射出成形、押出成形による棒状、中空状、シート状への成形、真空成形、ブロー成形などが挙げられる。

【実施例】

【0034】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0035】

40

(1) 炭素繊維の評価方法

炭素繊維の評価については、次に述べる方法にしたがって測定した。

(1-1) 表面の皺

本発明の炭素繊維表面の皺は、試料をSEM試料台に接着し、さらに金（Au）を約10nmの厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS社製XL20走査型電子顕微鏡により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で電子顕微鏡で表面を観察し、繊維方向に溝があるか無いかを判定した。

【0036】

(1-2) 断面形状の評価

炭素繊維の単繊維の繊維断面の長径と短径との比（長径 / 短径）は、以下のようにして

50

決定した。内径 1 mm の塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用の炭素纖維束を通した後、これをナイフで輪切りにして試料を準備する。ついで、該試料を纖維断面が上を向くようにして SEM 試料台に接着し、さらに金 (Au) を約 10 nm の厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS 社製 XL20 走査型電子顕微鏡により、加速電圧 7.00 kV、作動距離 31 mm の条件で纖維断面を観察し、単纖維の纖維断面の長径および短径を測定し、長径 ÷ 短径で長径 / 短径の比率を求めた。

【0037】

(1-3) ストランド物性評価

炭素纖維束のストランド強度および弾性率は、JIS R 7601 に準拠して測定した。
10

【0038】

(2) 熱可塑性樹脂成形品の評価方法

熱可塑性樹脂成形品の評価については、次に述べる方法にしたがって測定した。

(2-1) 比重

ISO 1183 に準拠して水中置換法により、成形品の比重を測定した。

(2-2) 曲げ弾性率

ISO 178 に準拠して曲げ試験を行い、曲げ弾性率を求めた。

(2-3) シャルピー衝撃強度

ISO 179 に準拠して、ノッチなしのシャルピー衝撃強度を求めた。

【0039】

実施例 1

2軸押出機（池貝製作所製 PCM-30）を用いて、メタキシレンジアミン成分とアジピン酸成分からなる半芳香族ポリアミド（三菱ガス化学（株）製 MXD6 ナイロン、商品名「レニー 6007」）60 質量部を樹脂フィーダーから供給し、炭素纖維 MR06NE（三菱レイヨン（株）製 チョップド炭素纖維：原糸として三菱レイヨン（株）製 MR40-12M（纖維径 6 μm、集束本数 12000 本、NE サイズ処理品、ストランド弾性率 295 GPa）を使用し、纖維長さ 6 mm にチョップしたもの）40 質量部をサイドフィーダーから供給して、樹脂温度 280 の温度で溶融混練してペレットとした。ここで、押出機の中間に設けられたベント口より減圧し水分を除去した。

【0040】

なお、ここで用いた炭素纖維 MR06NE の単纖維を電子顕微鏡により観察した結果、長径 / 短径比は 1.00 であり、纖維方向に皺は見られなかった。

次いでこのペレットを 150 で 2 時間の熱風による乾燥をし、射出成形機（日本製鋼所（JSW）製 75T 射出成形機 J75SSII）を用いて、樹脂温度 260 、金型温度 80 の温度条件で試験片を成形した。成形品の評価結果を表 1 に示す。

【0041】

実施例 2

炭素纖維として、MR06NE の代わりに炭素纖維 CF-1（原糸として三菱レイヨン（株）製 HR40-12M（纖維径 7 μm、集束本数 12000 本、NE サイズ処理品、ストランド弾性率 390 GPa）を使用し、纖維長さ 6 mm にチョップしたもの）を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法でペレットおよび成形品を得た。評価結果を表 1 に示す。
40

なお、ここで用いた炭素纖維 CF-1 の単纖維を電子顕微鏡により観察した結果、長径 / 短径比は 1.00 であり、纖維方向に皺は見られなかった。

【0042】

比較例 1

炭素纖維として、MR06NE の代わりに炭素纖維 TR06NE（三菱レイヨン（株）製 チョップド炭素纖維：原糸として三菱レイヨン（株）製 TR50S-12L（纖維径 7 μm、集束本数 12000 本、NE サイズ処理品、ストランド弾性率 240 GPa）を使用し、纖維長さ 6 mm にチョップしたもの）を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法
50

でペレットおよび成形品を得た。評価結果を表1に示す。

なお、ここで用いた炭素繊維T R 0 6 N Eの単繊維を電子顕微鏡により観察した結果、長径／短径比は1.08であり、繊維方向に皺が見られた。また、その皺の深さ（単繊維の円周長さ2μmの範囲における最高部と最低部の高低差）は、100nmであった。

【0043】

比較例2

メタキシレンジアミン成分とアジピン酸成分からなる半芳香族ポリアミドの代わりにナイロン66（東レ（株）製、商品名「C M 3 0 0 1 N」）を用い、樹脂温度を300¹⁰とすること以外は、実施例1と同様の方法でペレットを得た。また、得られたペレットを用いて、樹脂温度を290¹⁰とする以外は、実施例1と同様の方法で成形品を得た。評価結果を表1に示す。

【0044】

比較例3

メタキシレンジアミン成分とアジピン酸成分からなる半芳香族ポリアミドの代わりにポリカーボネート（出光石油化学（株）製、商品名「タフロンA 1700」）を用い、樹脂温度を300¹⁰とすること以外は、実施例1と同様の方法でペレットを得た。また、得られたペレットを用いて、樹脂温度を300¹⁰とする以外は、実施例1と同様の方法で成形品を得た。評価結果を表1に示す。

【0045】

比較例4

メタキシレンジアミン成分とアジピン酸成分からなる半芳香族ポリアミドと炭素繊維の添加量を表1のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でペレットおよび成形品を得た。評価結果を表1に示す。

【0046】

比較例5

メタキシレンジアミン成分とアジピン酸成分からなる半芳香族ポリアミドと炭素繊維の添加量を表1のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法で溶融混練したが、押出しが不能であったため、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得ることができなかった。

【0047】

10

20

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂 ナイロン66	MXD6ナイロン 60	60	60	—	—	90	30
	ポリカーボネート —	—	—	60	—	—	—
繊維補強材 炭素繊維 : CF-1	MRO6NE 40	—	—	—	40	30	10
	炭素繊維 : TR06NE —	—	40	—	—	—	—
曲げ弾性率 (MPa)	38600	39000	32100	34500	24100	10700	
比重	1.37	1.37	1.37	1.32	1.31	1.23	押し出し不能
比弾性率 (MPa)	28175	28367	23430	26136	18397	8699	
シャルピー衝撃強度 (kJ/mm ²)	85	67	65	75	40	35	

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明の成形品は、軽量性と剛性が要求されるパソコン、液晶プロジェクター、テレビ、オーディオ機器、携帯電話などの電気機器用部品、自転車、自動車、鉄道車両等の車両、船舶、飛行機等の輸送機用部品、車椅子や松葉杖などの介護用品、ラジコンのシャーシなどのホビー用品、電動工具、登山用品などに使用することが可能であり、中でもパソコン筐体、自転車用部品として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-026982(JP,A)
特開平03-185121(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00 - 5/24
C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08