



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類 C08L 101/00, C08K 3/22, 3/28, 3/34, 3/40, 9/06</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/16831</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月8日(08.04.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04322</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月28日(28.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/265822 1997年9月30日(30.09.97) JP 特願平9/265826 1997年9月30日(30.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.)(JP/JP) 〒467-8530 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小田切正(OTAGIRI, Tadashi)(JP/JP) 〒457-0037 愛知県名古屋南区扇田町60-507 Aichi, (JP) 鈴木富雄(SUZUKI, Tomio)(JP/JP) 〒512-8027 三重県四日市市茂福177-3 Mie, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 渡邊一平(WATANABE, Kazuhira) 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NZ, TR, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: PLASTIC/CERAMIC COMPOSITE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 プラスチック・セラミック複合材とその製造方法</p> <p>(57) Abstract A composite material comprising a plastic matrix and ceramic particles dispersed therein. The plastic is preferably a thermoplastic resin and the content of the ceramic particles ranges from 60 %to 99 % by volume. This material can be molded to have an arbitrary configuration readily at a low cost and has a small coefficient of thermal expansion, a satisfactory wear resistance and a high modulus of elasticity.</p> | | |

(57)要約

プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させて成る、好ましくは射出成形により成形された複合材である。プラスチックは好ましくは熱可塑性樹脂であり、セラミック粒子の含有量が60体積%以上、99体積%以下である。この複合材は、容易かつ安価に自由な形状に成形できるととともに、熱膨張係数が小さく耐摩耗性に富み、さらに弾性率が高い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール |
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LR | リベリア | SK | スロヴァキア |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサオ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | ML | マリ | TT | トリニダッド・トバゴ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CF | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CH | スイス | IN | インド | NL | オランダ | YU | ユーゴスラヴィア |
| CI | コートジボアール | IS | アイスランド | NO | ノールウェー | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CN | 中国 | JP | 日本 | PL | ポーランド | | |
| CU | キューバ | KE | ケニア | PT | ポルトガル | | |
| CY | キプロス | KG | キルギスタン | RO | ルーマニア | | |
| CZ | チェッコ | KP | 北朝鮮 | RU | ロシア | | |
| DE | ドイツ | KR | 韓国 | SD | スーダン | | |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | SE | スウェーデン | | |
| EE | エストニア | LC | セントルシア | | | | |

明 細 書

プラスチック・セラミック複合材とその製造方法

技術分野

本発明は、各種機械部品、成形品等として用いられるプラスチックとセラミックとの複合材に関し、更に詳しくは、好ましくは射出成形により成形されたプラスチック・セラミック複合材とその製造方法に関する。

背景技術

プラスチック及びセラミックは、各種機械部品、成形品等として広範な分野において使用されているが、プラスチックは自由な形状に容易に成形でき、又、成形コストも安価である反面、熱膨張係数が大きく、耐磨耗性及び剛性にも劣るといふ欠点を有している。一方、セラミックは熱膨張係数が小さく、耐磨耗性及び剛性に富む反面、所望の形状に成形するには焼成工程が必要な上、さらに焼結後に機械加工を施すのが一般的であることから、成形コストが高価になるとともに、プラスチックに比べ成形工程が煩雑であり、又、複雑な形状の成型品を得ることは困難であることから、成形の自由度に欠けるといふ欠点を有している。

そのため、近年においては、プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させることにより、プラスチックとセラミック双方の長所を併せ持った複合材の開発が行われている。即ち、射出成形等により容易かつ安価に自由な形状に成形できるというプラスチックの特徴と、熱膨張係数が小さく耐磨耗性に富み、又、弾性率が高いために剛性にも富むというセラミックの特徴を併せ持った複合材の開発が望まれている。このような複合材としては、例えば、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂にセラミック粒子を分散させ、セラミック粒子の含有量を80～90体積%とした材料が知られており、熱膨張係数が小さく、耐湿性に優れることからICパッケージに使用されている。

しかしながら、マトリックスとして熱硬化性樹脂を用いたのでは、成形時に硬化剤を添加するために、硬化までの時間的制約を受け、成形の自由度が少ないこ

と、及び硬化がある程度まで進むまでは形状を維持する必要があるため成形ピッチが遅くなることから生産性に劣るという問題があった。

一方、プラスチックとして熱可塑性樹脂を用いた複合材も知られているが、セラミック粒子の含有量が50体積%未満と少ないことから、プラスチックの有する欠点を除去しきれず、例えば、セラミックに比べて熱膨張係数がかなり大きいため、成形時の収縮により加工精度を高くすることができず、成形品の剛性、耐磨耗性にも欠けるという問題があった。

本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、容易かつ安価に自由な形状に成形できるとともに、熱膨張係数が小さく耐磨耗性に富み、さらに弾性率の高いプラスチックとセラミックとの複合材を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、射出成形工程を採用するとともに、焼成工程を省略するという発想に基づいて、セラミック体の長所をできるだけ保ちつつ、加工をほとんど必要とせず、成形の自由度が大きいというプラスチックの特徴を併せ持つ複合材とその製造方法を提供することにある。

発明の開示

すなわち、本発明によれば、プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させて成る複合材であって、該プラスチックが熱可塑性樹脂であり、該セラミック粒子の含有量が60体積%以上、99体積%以下である複合材が提供される。

また、本発明によれば、プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させて構成される射出成形により成形された複合材であって、上記セラミック粒子の含有量が60体積%以上、99体積%以下である複合材が提供される。

さらに、本発明によれば、セラミック粒子60体積%以上、99体積%以下と、プラスチック1体積%以上、40体積%以下とを混合して混合物を形成した後、該プラスチックの融点以上に昇温して該混合物を流動化せしめた状態で、所定形状に射出成形する、高セラミック含有の射出成形複合材の製造方法が提供される。

本発明においては、セラミック粒子の粒子形状のアスペクト比が2.0以下で

あることが好ましい。又、本発明においては、セラミック粒子はプラスチックから成るマトリックスにシランカップリングにより結合されていることが好ましい。さらに、本発明の複合材の線熱膨張係数は $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

また、本発明の製造方法においては、セラミック粒子を造粒することにより、アスペクト比を2.0以下としたセラミック二次粒子を用いることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の複合材は、プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させて成るが、プラスチックとしては好ましくは熱可塑性樹脂が用いられ、又、セラミック粒子を60体積%以上、99体積%以下含有する。

本発明の複合材においては、プラスチックとして熱可塑性樹脂が好ましく用いられ、射出成形により容易かつ安価に製造することができる。即ち、セラミックのように、焼成及び焼成後の機械加工という工程を行わなくてもよいため、生産性の向上を図ることができる。又、機械加工では製造できないような複雑な形状の成形も容易に行うことができる。なお、プラスチックとして、熱可塑性樹脂の代わりに熱硬化性樹脂を用いることもできる。但し、熱硬化性樹脂の場合は、硬化の条件設定などの問題があり、一般的に熱可塑性樹脂よりは射出成形に向いていないので、熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

ここで、熱可塑性樹脂としては、例えば、硬質塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアセタール、ナイロン6、ナイロン66、ポリ4フッ化エチレン、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルイミド、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、各種液晶プラスチック等を用いることができ、これらの樹脂を2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、上記の熱可塑性樹脂のうち、本発明の複合材において好ましいのは、ポリアクリレート、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアセタール、ナイロン6、ナイロン66、ポリ4フッ化エチレン、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルイミド、

強化ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド等耐熱性が高い、すなわち熱変形温度（HDT、 4.6 kg/cm^2 のとき）が 100°C 以上となるものであり、さらに好ましいのはナイロン6、ナイロン66、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルイミド、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド等熱変形温度（HDT）が 150°C 以上となるものである。

一方、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂等を用いることができ、又、これらの樹脂を2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明では、セラミック粒子の含有量を60体積%以上とすることにより、複合材に、低熱膨張係数、耐磨耗性及び高弾性率というセラミックの特徴を効果的に付与することができるとともに、成形時の収縮を少なくすることができ、加工精度を高くすることができる。なお、セラミック粒子の含有量は、70体積%以上であることがより好ましく、80体積%以上であることがさらに好ましい。一方、セラミック粒子の含有量を99体積%以下としたのは、99体積%を超えるとプラスチックの含有量が減少し、成形時の流動性を失い、成形できなくなるからである。

セラミックとしては、シリカガラス、コーディエライト、 β -スポジューメン、ムライト、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等が好適に用いられるが、これらのセラミックを2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、上記のセラミックのうち、本発明の複合材において特に好ましいのは、低熱膨張係数を目的とする場合にはシリカガラス、コーディエライト、 β -スポジューメンであり、高弾性率等を目的とする場合にはムライト、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素である。

本発明のプラスチック・セラミック複合材の線熱膨張係数は $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下であることが好ましい。セラミックの一般的な線熱膨張係数は、約 $1 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であることから、この程度の線熱膨張係数を複合材に付与できれば、本発明の複合材をセラミックの代用として用いることが十分可能となり、又、成

形時の収縮をさらに小さくすることができるからである。 $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下という線熱膨張係数を実現するためには、用いるプラスチックの線熱膨張係数を $50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下とすることが好ましい。

又、本発明の複合材に用いるプラスチックのガラス転移温度は 70°C 以上であることが好ましく、 100°C 以上であることがより好ましい。これは、プラスチックの熱膨張率はガラス転移温度を超えると急激に大きくなることから、ガラス転移温度が 70°C 未満のプラスチックを使用すると、常温での使用において寸法が変化するおそれがあるからである。ガラス転移温度は 70°C 以上のプラスチックとしては、例えば、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルファイド、ポリアクリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド等が挙げられる。

本発明の複合材において、セラミック粒子の粒子形状のアスペクト比は2.0以下であることが好ましい。

セラミック粒子の粒子形状のアスペクト比を上記の範囲内とすることにより、プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を最密充填を超えて分散させることができ、複合材の熱膨張係数をさらに小さくすることができるからである。即ち、セラミック粒子の粒子形状のアスペクト比が2.0を超える場合には、セラミック粒子の含有量を大きくすることが困難となる。又、セラミック粒子の平均粒径は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これは、セラミック粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合や $50 \mu\text{m}$ を超える場合は、成形時の流動性が損なわれ、生産性の向上が図れないからである。

又、本発明の複合材において、セラミック粒子はプラスチックから成るマトリックスにシランカップリングにより結合されていることが好ましい。

シランカップリング処理を施すことにより、相溶性の低いセラミックとプラスチックを用いて複合材とすることが可能になるとともに、複合材の弾性率をさらに大きくすることができる。

次に、本発明の複合材の製造方法について、射出成形複合材の場合を中心に説明する。

まず、セラミック粒子60体積%以上、99体積%以下と、プラスチック1体積%以上、40体積%以下とを混合して混合物を形成する。次いで、得られた混

合物を当該プラスチックの融点以上に昇温して該混合物を流動化せしめる。そして、この流動状態の混合物を金型内に充填して所定形状に射出成形することにより、高セラミック含有の射出成形複合材を製造することができる。

以下、より詳しく説明する。

(セラミック粒子の調製)

所定のアスペクト比を有し平均粒径の異なる複数の粉末を混合することにより所望の平均粒径及びアスペクト比を有するセラミック粒子を調製する。なお、セラミック粒子の粒度分布は、例えば、粒径1～100 μ mの粒子が90%以上を占めることが好ましいが、粒度分布は、所定の粒度分布を有する粉末を用いて上記の混合を行うことにより調整する。

粉末のアスペクト比が大きい場合は、造粒することにより二次粒子とし、二次粒子のアスペクト比を2.0以下として用いることもできる。造粒はスプレードライヤー等によって行う。ここで、二次粒子のアスペクト比は2.0以下であることが好ましい。これは、二次粒子のアスペクト比が上記の範囲内であれば、プラスチックと混合する際の量及び方法について、一次粒子の場合と同様に扱うことができるからである。

次に、必要に応じ、セラミック粒子にシランカップリング処理を施す。シランカップリング処理はインテグラルブレンド法、スプレー等による前処理法等常法により行われる。

(セラミック粒子とプラスチック粒子の混合)

まず、セラミック粒子とプラスチック粒子を混合し、プラスチックの融点より若干高い温度、例えば、10～50 $^{\circ}$ C高い温度にてプラスチック粒子を溶融させ、セラミック粒子をプラスチックに分散させる。複合材中のセラミック粒子の含有量をより多くする場合においては、溶融温度をより高めることが流動性の確保の点から望ましい。上記の混合・分散処理はニーダ、トリロールミル等を用いて行われる。次いで、混練物をペレット化する。

成形は、用いたプラスチックの融点より若干高い温度でペレット中のプラスチックを溶融させた後、押出成形、射出成形等公知の成形方法にて行うことができるが、生産性、生産コストの低減等を考慮すると、射出成形によるのが好ましい。

射出成形条件としては、シリンダ温度、射出圧力、金型温度を決める必要があるが、一般的には、用いるプラスチックの供給業者からの推奨条件、あるいはプラスチックの性状に基づいて決定する。例えば、高密度ポリエチレンの場合には、シリンダ温度、射出圧力、金型温度は、それぞれ190～200℃、300～1000 kg/cm²、50～60℃であり、ポリアミドの場合には、同じく、240～250℃、500～1000 kg/cm²、50～70℃である。

ここで、本発明のごとく、射出原料中のセラミック含有量の多い場合には、プラスチック及び/又はセラミックの種類にもよるが、シリンダ温度は、プラスチック単体の場合に比して、例えば10～50℃程度高くすると射出原料の流動性が向上することがある。射出圧力についても、プラスチック単体の場合に比して10～50%程度高くする場合もある。

本発明の複合材は、好ましくは、射出成形という成形の自由度に富んだ成形方法により製造することができ、又、セラミックと同様に大きな剛性及び耐磨耗性を有するとともに、熱膨張係数が小さいことから使用時における寸法精度が高いという特徴を有する。従って、本発明の複合材は、低熱膨張特性が要求される光コネクタ、エッチング用静電チャック、精密成形品等及び高弾性率が要求されるギア等の各種機械部品等、従来プラスチックが使用されていたが、耐磨耗性が十分でなかった部品、セラミックが使われていたが高価であった部品等に好適に用いることができる。

次に、本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

(実施例1)

プラスチックとしてポリカーボネートを、セラミックとしてシリカガラスを用い、セラミック粒子の含有量が94体積%である複合材を製造した。なお、セラミック粒子の平均粒径、粒度分布及びアスペクト比はそれぞれ25 μm、1～100 μm及び1.10とした。

まず、セラミック粒子に、スプレー法にてシランカップリング処理を施した。次に、ニーダを用いて、320℃にてセラミック粒子をプラスチック粒子に混合

・分散させた後、ペレット化した。得られたペレットを、シリンダ温度 310°C 、射出圧力 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 、金型温度 90°C として射出成形を行い、 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 5\text{mm}$ の板状体に成形した。表1に、得られた複合材の熱膨張係数を測定した値を記載する。

(実施例2)

プラスチックとしてポリアクリレートと、セラミックとしてコーディエライトを用い、セラミック粒子の含有量が91体積%である複合材を実施例1と同様に製造した。但し、混合・分散時の温度は 260°C 、射出成形のシリンダ温度は 260°C 、射出圧力は $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、金型温度は 70°C であった。なお、セラミック粒子の平均粒径、粒度分布及びアスペクト比はそれぞれ $20\mu\text{m}$ 、 $5\sim 80\mu\text{m}$ 及び1.15とした。表1に、得られた複合材の熱膨張係数の値を記載する。

(実施例3)

プラスチックとしてポリカーボネートを、セラミックとしてシリカガラスを用い、セラミック粒子の含有量が70体積%である複合材を実施例1と同様の方法にて製造した。但し、混合・分散温度は 330°C とした。なお、セラミック粒子の平均粒径、粒度分布及びアスペクト比はそれぞれ $25\mu\text{m}$ 、 $5\sim 90\mu\text{m}$ 及び2.50とした。表1に、得られた複合材の熱膨張係数の値を記載する。

(実施例4)

プラスチックとしてポリカーボネートを、セラミックとしてシリカガラスを用い、セラミック粒子の含有量が65体積%である複合材を、シランカップリング処理を施さなかった点を除いては、実施例1と同様の方法にて製造した。但し、混合・分散温度は 340°C 、射出成形のシリンダ温度は 320°C とした。なお、セラミック粒子の平均粒径、粒度分布及びアスペクト比も実施例1と同様とした。表1に、得られた複合材の熱膨張係数の値を記載する。

(比較例1)

セラミック粒子の含有量を50体積%とした点を除いては、実施例1と同様の複合材を実施例1と同様の方法にて製造した。但し、混合・分散温度は 300°C 、射出成形のシリンダ温度は 290°C とした。表1に、得られた複合材の熱膨張係

数の値を記載する。

表1

| | プラスチックの種類 | セラミックの種類と含有量 (体積%) | 平均粒径 (μm) | アスペクト比 | シランカップリングの有無 | 複合体の熱膨張係数 (k^{-1}) |
|-------|-----------|-----------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------------------|
| 実施例 1 | ポリカーボネート | シリカガラス 94 | 25 | 1.10 | 有 | 4.5×10^{-6} |
| 実施例 2 | ポリアクリレート | コーダイエライト 91 | 20 | 1.15 | 有 | 5.0×10^{-6} |
| 実施例 3 | ポリカーボネート | シリカガラス 68 | 25 | 2.50 | 有 | 2.2×10^{-6} |
| 実施例 4 | ポリカーボネート | シリカガラス 62 | 25 | 1.10 | 無 | 2.5×10^{-6} |
| 比較例 1 | ポリカーボネート | シリカガラス 50 | 25 | 1.10 | 有 | 3.2×10^{-6} |

注) 原料の熱膨張係数: シリカガラス $0.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、コーダイエライト $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
 ポリカーボネート $65 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、ポリアクリレート $50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$

実施例1と比較例1との比較により、セラミック粒子の含有量が60～99体積%の範囲内にある実施例1の複合材は、セラミック粒子の含有量が60体積%未満である比較例1の複合材に比べ熱膨張係数が著しく小さいことがわかる。

又、実施例3においてはセラミック粒子のアスペクト比を2.0を超えた値とし、実施例4においてはシランカップリング処理を施さなかったが、このことにより、セラミック粒子の含有量をそれぞれ68体積%及び62体積%より増やすことができず、その結果、実施例3及び4の複合材の熱膨張係数は実施例1の複合材よりも大きな値を示した。即ち、セラミック粒子のアスペクト比を所定の値とし、又はシランカップリング処理を施すことにより、セラミック粒子の含有量を増やすことができ、ひいては複合材の熱膨張係数を小さくできることがわかる。

(実施例5)

プラスチックとしてポリスルホンを、セラミックとしてシリカガラスを用い、セラミック粒子の含有量が60体積%である複合材を実施例1と同様の方法にて製造した。但し、混合・分散時の温度は400℃、射出成形のシリンダ温度410℃、射出圧力1200kg/cm²、金型温度110℃とした。なお、セラミック粒子の平均粒径及びアスペクト比はそれぞれ30μm及び1.05とした。表2に、得られた複合材の引張弾性率を測定した値を記載する。

(実施例6)

プラスチックとしてポリスルホンを、セラミックとしてアルミナを用い、セラミック粒子の含有量が80体積%である複合材を実施例5と同様の方法にて製造した。なお、セラミック粒子の平均粒径及びアスペクト比はそれぞれ35μm及び1.15とした。表2に、得られた複合材の引張弾性率を測定した値を記載する。

(実施例7)

プラスチックとして高密度ポリエチレンを、セラミックとしてジルコニアを用い、セラミック粒子の含有量が90体積%である複合材を実施例1と同様に製造した。但し、混合・分散時の温度は240℃、射出成形のシリンダ温度220℃、射出圧力1100kg/cm²、金型温度60℃とした。なお、セラミック粒子の平均粒径及びアスペクト比はそれぞれ20μm及び1.25とした。表2に、得

られた複合材の引張弾性率の値を記載する。

(比較例2)

プラスチックとしてポリスルホンを、セラミックとしてシリカガラスを用い、セラミック粒子の含有量が50体積%である複合材を実施例1と同様に製造した。なお、セラミック粒子の平均粒径及びアスペクト比はそれぞれ30 μ m及び1.05とした。表2に、得られた複合材の引張弾性率の値を記載する。

表2

| | プラスチックの種類 | セラミックの種類と含有量(体積%) | セラミック平均粒径(μ m) | クアスペクト比 | シランカップリングの有無 | 複合体の引張弾性率(GPa) |
|------|-----------|-------------------|---------------------|---------|--------------|----------------|
| 実施例5 | ポリスルホン | シリカガラス 60 | 30 | 1.05 | 有 | 10 |
| 実施例6 | ポリスルホン | アルミナ 80 | 35 | 1.15 | 有 | 23 |
| 実施例7 | 高密度ポリエチレン | ジルコニア 90 | 20 | 1.25 | 有 | 21 |
| 比較例2 | ポリスルホン | シリカガラス 50 | 30 | 1.05 | 有 | 7.2 |

注) 原料の引張弾性率：シリカガラス 70GPa、アルミナ 300GPa、
ジルコニア 200GPa、ポリスルホン 2.6GPa、
高密度ポリエチレン 1.0GPa

実施例5～7と比較例2との比較により、セラミック粒子の含有量が60～99体積%の範囲内にある実施例5～7の複合材は、セラミック粒子の含有量が60体積%未満である比較例2の複合材に比べ引張弾性率が著しく大きいことがわかる。

又、実施例5～7の比較により、セラミックとしてアルミナ又はジルコニアを用いると、引張弾性率がより大きくなることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の複合材は、射出成形により容易かつ安価に製造でき、生産性の向上を図ることができる。又、機械加工では製造できないような複雑な形状の成形も容易に行うことができる。又、セラミック粒子の含有量を60体積%以上としているため、低熱膨張係数、耐磨耗性及び高弾性率というセラミックの特徴を顕著に有するとともに、成形時の収縮を少なくすることができ、加工精度を高くすることができる。従って、本発明の複合材は、低熱膨張特性が要求される光コネクタ、エッチング用静電チャック、精密成形品等及び高弾性率が要求されるギア等の各種機械部品等、従来セラミックが使用されていた部品に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させて成る複合材であって、

該プラスチックが熱可塑性樹脂であり、

該セラミック粒子の含有量が60体積%以上、99体積%以下であることを特徴とする複合材。

2. プラスチックから成るマトリックスにセラミック粒子を分散させて構成される射出成形により成形された複合材であって、

該セラミック粒子の含有量が60体積%以上、99体積%以下であることを特徴とする複合材。

3. 該セラミック粒子の粒子形状のアスペクト比が2.0以下である請求の範囲第1項又は第2項に記載の複合材。

4. 該セラミック粒子をプラスチックから成るマトリックスにシランカップリングにて結合させて成る請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載の複合材。

5. 線熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の複合材。

6. 該プラスチックが熱可塑性プラスチックである請求の範囲第2項に記載の複合材。

7. セラミック粒子60体積%以上、99体積%以下と、プラスチック1体積%以上、40体積%以下とを混合して混合物を形成した後、該プラスチックの融点以上に昇温して該混合物を流動化せしめた状態で、所定形状に射出成形することを特徴とする高セラミック含有射出成形複合材の製造方法。

8. 該セラミック粒子の平均粒径が0.1～50 μm で、粒子形状のアスペクト比が2.0以下である請求の範囲第7項に記載の製造方法。

9. 該プラスチックが熱可塑性プラスチックである請求の範囲第7項又は第8項に記載の製造方法。

10. 該セラミック粒子を造粒することにより、アスペクト比を2.0以下としたセラミック二次粒子を用いる請求の範囲第7項、第8項又は第9項に記載の製

造方法。

11. 該セラミック粒子をプラスチックから成るマトリックスにシランカップリング処理する請求の範囲第7項～第10項のいずれか1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04322

| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ C08L101/00, C08K3/22, 3/28, 3/34, 3/40, 9/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--|--|---|-----------------------|---|--|------|---|---|-----------|---|---|-------|---|--|-----------|---|-----------------------|-------|---|--|-----|---|-----------------------|------|
| <p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP, 7-145265, A (General Electric Co.), 6 June, 1995 (06. 06. 95), Claims & EP, 627458, A3 & CA, 2027416, A1 & AU, 9064748, B</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 3-229763, A (Kanebo, Ltd.), 11 October, 1991 (11. 10. 91),</td> <td>1-3, 5-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Claims ; page 2, upper right column, lines 7 to 12, lower left column, lines 14 to 16, lower right column, lines 9 to 17 ; Par. No. [0029] (Family: none)</td> <td>4, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 62-174265, A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 31 July, 1987 (31. 07. 87),</td> <td>1-3, 5-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Claims (Family: none)</td> <td>4, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 61-272267, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 24 June, 1993 (24. 06. 93),</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Claims (Family: none)</td> <td>7-11</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | JP, 7-145265, A (General Electric Co.), 6 June, 1995 (06. 06. 95), Claims & EP, 627458, A3 & CA, 2027416, A1 & AU, 9064748, B | 1-11 | X | JP, 3-229763, A (Kanebo, Ltd.), 11 October, 1991 (11. 10. 91), | 1-3, 5-10 | Y | Claims ; page 2, upper right column, lines 7 to 12, lower left column, lines 14 to 16, lower right column, lines 9 to 17 ; Par. No. [0029] (Family: none) | 4, 11 | X | JP, 62-174265, A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 31 July, 1987 (31. 07. 87), | 1-3, 5-11 | Y | Claims (Family: none) | 4, 11 | X | JP, 61-272267, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 24 June, 1993 (24. 06. 93), | 1-6 | Y | Claims (Family: none) | 7-11 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP, 7-145265, A (General Electric Co.), 6 June, 1995 (06. 06. 95), Claims & EP, 627458, A3 & CA, 2027416, A1 & AU, 9064748, B | 1-11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP, 3-229763, A (Kanebo, Ltd.), 11 October, 1991 (11. 10. 91), | 1-3, 5-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | Claims ; page 2, upper right column, lines 7 to 12, lower left column, lines 14 to 16, lower right column, lines 9 to 17 ; Par. No. [0029] (Family: none) | 4, 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP, 62-174265, A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 31 July, 1987 (31. 07. 87), | 1-3, 5-11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | Claims (Family: none) | 4, 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP, 61-272267, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 24 June, 1993 (24. 06. 93), | 1-6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | Claims (Family: none) | 7-11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> | | | <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Date of the actual completion of the international search 16 December, 1998 (16. 12. 98)</p> | | <p>Date of mailing of the international search report 6 January, 1999 (06. 01. 99)</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p> | | <p>Authorized officer</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Facsimile No.</p> | | <p>Telephone No.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ C08L101/00, C08K3/22, 3/28, 3/34, 3/40, 9/06

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 (IPC))
 Int. Cl⁶ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998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 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------------|
| X | J P, 7-145265, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ), 6. 6月. 1995 (06. 06. 95), 特許請求の範囲, &EP, 627458, A3&CA, 2027416, A1 &AU, 9064748, B | 1-11 |
| X Y | J P, 3-229763, A (鐘紡株式会社), 11. 10月. 1991 (11. 10. 91), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第7~12行、左下欄第14~16行、右下欄第9~ 17行[0029] (ファミリーなし) | 1-3, 5- 10 4, 11 |

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。

| | |
|---|---|
| <p>* 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」 先行文献ではあるが、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</p> | <p>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</p> |
|---|---|

国際調査を完了した日 16. 12. 98

国際調査報告の発送日 06.01.99

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)
 林 美穂 印
 4 J | 9166
 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

| 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 請求の範囲の番号 |
| X Y | JP, 62-174265, A (アイシン精機株式会社), 31. 7月. 1987 (31. 07. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-3, 5- 11 4. 11 |
| X Y | JP, 61-272267, A (電気化学工業株式会社), 24. 6月. 1993 (24. 06. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-6 7-11 |