

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298653
(P2005-298653A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷**C08L 101/00**
C08K 9/02
H05K 9/00

F 1

C08L 101/00
C08K 9/02
H05K 9/00

テーマコード(参考)

4 J 002
5 E 321

X

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-115945 (P2004-115945)	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年4月9日(2004.4.9)	(72) 発明者	長島 広光 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内
		(72) 発明者	中野 博 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電磁波シールド用樹脂組成物、及び成形体

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度や成型加工性、寸法安定性に優れ、かつ高い電磁波シールド性を有する電磁波シールド用熱可塑性樹脂組成物を提供すること。また、該組成物を用いた成形体が、OA機器の筐体や電気電子部品の筐体として、有用なものを提供すること。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂50～94重量%と、(B) 金属で被覆された炭素繊維3～40重量%、及び(C) 金属で被覆されたグラファイト3～40重量%の合計6～50重量%とからなることを特徴とする電磁波シールド用樹脂組成物、及び該組成物を成形してなる電磁波シールド用成形体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) 熱可塑性樹脂 50 ~ 94 重量%と、(B) 金属で被覆された炭素繊維 3 ~ 40 重量%、及び(C) 金属で被覆されたグラファイト 3 ~ 40 重量%の合計 6 ~ 50 重量% とかなる電磁波シールド用樹脂組成物。

【請求項 2】

(B) 成分が、ニッケルで被覆された炭素繊維である請求項 1 に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。

【請求項 3】

(C) 成分が、ニッケルで被覆されたグラファイトである請求項 1 または 2 に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。 10

【請求項 4】

(B) 金属で被覆された炭素繊維と(C) 金属で被覆されたグラファイトの組成比が重量比で(B)/(C) = 1/10 ~ 10/1 である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート系樹脂又はポリフェニレンエーテル系樹脂である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート系樹脂である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。 20

【請求項 7】

さらに、難燃剤を配合してなる請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。

【請求項 8】

さらに、滴下防止剤を配合してなる請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。

【請求項 9】

さらに、耐衝撃性改良剤としてエラストマーを配合してなる請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物。 30

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 の何れか 1 項に記載の電磁波シールド用樹脂組成物を成形してなることを特徴とする電磁波シールド用成形体。

【請求項 11】

O A 機器や電気電子機器の筐体用である請求項 10 に記載の電磁波シールド用成形体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、優れた電磁波シールド性を有する、機械的強度、成形安定性に優れた、樹脂組成物に関するものである。 40

【背景技術】**【0002】**

近年、O A 機器、電子機器の小型軽量化や高精度化といったハードの進歩や、インターネットの普及、IT 革命の進行が急速であり、これに伴い、これらの O A 機器、電子機器を持ち歩く、いわゆる携帯端末（モバイル）の普及がめざましい。該携帯端末の代表例としては、ノート型パソコン、電子手帳、携帯電話、P D A 等が挙げられるが、今後ますますの多様化、多機能化が予想される。

これら携帯端末の筐体には、小型軽量化に伴って薄肉化の要求は年々厳しくなってきており、この要求に耐えうる高流動性、高剛性の材料が求められている。ポリカーボネート樹脂は、強度や剛性に優れた樹脂であり、上述の要求を満たす材料として有力なものであ

る。

【0003】

ところがこれらの要求事項に加えて、近年、特に注目されているのが、電磁波シールド性である。電子機器は、内部に電子部品を有するために、電磁波を発生する。ここで発生する電磁波を機器の外部に漏らさないために、通常では筐体にメッキを施したり、金属の蒸着を行ったりして対応しているが、この電磁波シールド性を筐体に使われている樹脂材料自体に持たせた電磁波シールド性の樹脂組成物が検討されている。

しかし、ポリカーボネート樹脂に限らず、樹脂材料はそれ自体絶縁性であり、電磁波シールド性は全くない。この為、電磁波シールド性を付与する為には、導電性物質を配合する必要がある。該導電性物質としては、カーボンブラックや炭素纖維、金属纖維等多種に及ぶ。

【0004】

例えば、特許文献1や特許文献2には、ポリカーボネート樹脂に金属コートした炭素纖維を配合することが開示されている。しかしながら、炭素纖維や金属コートした炭素纖維は、押し出し中に纖維が破損しやすく、特許文献1にもあるように、纖維長をコントロールしなければ十分なシールド性が得られないという欠点があり、実用上は問題があった。

また、特許文献3には導電性カーボン粒子と炭素纖維を含有する導電性ポリマー組成物が開示されているが、電磁波シールド性についての記載はない上、一般に磁界シールド性の低い金属で被覆されない炭素系フィラーを用いているので、電磁波シールド性は低いものと言える。

【0005】

シールド性のバラツキを改良し、より安定したシールド性を得ることを目的として、特許文献4には、芳香族ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂に、金属コート炭素纖維および特定の導電性カーボンブラックを配合することで、安定した高電気伝導性および優れた電磁波シールド効果を有する導電性樹脂組成物が得られることが開示されている。この場合、特定の導電性カーボンブラックを配合することで確かに導電性は安定しているものの、そのレベルは十分なものではなかった。

【0006】

【特許文献1】特許第2735748号公報

【特許文献2】特開2002-105303号公報

【特許文献3】特開平4-167304号公報

【特許文献4】特開平9-279003号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、機械的強度、成形安定性に優れ、かつ高い電磁波シールド性を有する樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討を重ねた結果、熱可塑性樹脂に金属で被覆された炭素纖維と金属で被覆されたグラファイトを加えることにより、機械的強度、電磁波シールド性に優れた樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(A)熱可塑性樹脂50～94重量%と、(B)金属で被覆された炭素纖維3～40重量%、及び(C)金属で被覆されたグラファイト3～40重量%の合計6～50重量%とかなることを特徴とする電磁波シールド用樹脂組成物、及び該組成物を成形してなる電磁波シールド用成形体を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、機械的強度や成型加工性、寸法安定性に優れ、かつ高い電磁波シールド性を有する熱可塑性樹脂組成物であり、その工業的有用性は大きく、O

A 機器の筐体や電気電子部品の筐体を始めとする、多くの分野に有用なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明で用いられる(A)熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、液晶ポリマー、ポリスチレン樹脂、ゴム強化ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-(ブタジエン)-スチレン共重合体等があげられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用しても良い。10

これらの中でも、ポリカーボネート系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましく、衝撃強度が重視される場合には、特にポリカーボネート系樹脂が好ましい。

【0012】

本発明におけるポリカーボネート系樹脂とは、ポリカーボネート樹脂単独、あるいは5ポリカーボネート樹脂50重量部以上100重量部未満と他の熱可塑性樹脂50重量部以下との混合物であり、ポリカーボネート樹脂と混合して用いられる他の熱可塑性樹脂としては、アクリロニトリル-(ブタジエン)-スチレン共重合体や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が好ましい。

本発明では、ポリカーボネート樹脂として、芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート、芳香族-脂肪族ポリカーボネートを用いることができるが、中でも芳香族ポリカーボネートが好ましい。該芳香族ポリカーボネート樹脂としては、芳香族ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリ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作られる分岐していくてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体または共重合体である。20

【0013】

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-ジヒドロキシジ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。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及び又はシロキサン構造を有する両末端フェノール性OH基含有のポリマーあるいはオリゴマーを使用することができる。30

分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどで示されるポリヒドロキシ化合物、あるいは3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチニビスフェノール)、5-クロルイサチニビスフェノール、5,7-ジクロルイサチニビスフェノール、5-プロムイサチニビスフェノールなどを前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として用いればよく、使用量は、0.01~10モル%であり、好ましくは0.1~2モル%である。40

分子量を調節するには、一価芳香族ヒドロキシ化合物を用いればよく、m-及p-メチルフェノール、m-及びp-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール及びp-長鎖アルキル置換フェノールなどが挙げられる。

【0014】

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50

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。

該ポリカーボネート樹脂の分子量は、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、14,000~30,000の範囲であり、好ましくは15,000~28,000、より好ましくは16,000~26,000である。粘度平均分子量が14,000未満では機械的強度が不足し、30,000を越えると成形性に難を生じやすく好ましくない。

このような芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法については、限定されるものでは無く、ホスゲン法（界面重合法）あるいは、溶融法（エステル交換法）等で製造することができる。さらに、溶融法で製造された、末端基のOH基量を調整した芳香族ポリカーボネート樹脂も使用することができる。10

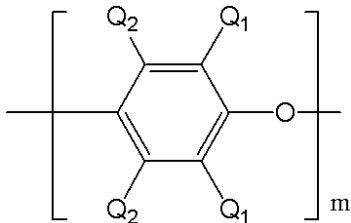
【0015】

本発明で用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂単独、あるいはポリフェニレンエーテル樹脂30重量部以上100重量部未満と、他の熱可塑性樹脂70重量部以下との混合物であり、ポリフェニレンエーテル樹脂と混合して用いられる他の熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ゴム強化ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂が好ましい。本発明においては、中でも、ポリスチレン樹脂との混合物であることがより好ましい。

本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式

【0016】

【化1】



【0017】

(式中、Q₁は各々ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、Q₂は各々水素原子、ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、mは10以上の数を表す)で示される構造を有する単独重合体又は共重合体である。Q₁及びQ₂の第一級アルキル基の好適な例は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-アミル、イソアミル、2-メチルブチル、n-ヘキシリル、2,3-ジメチルブチル、2-,3-若しくは4-メチルペンチル又はヘプチルである。第二級アルキル基の好適な例は、イソプロピル、sec-ブチル又は1-エチルプロピルである。多くの場合、Q₁はアルキル基又はフェニル基、特に炭素数1~4のアルキル基であり、Q₂は水素原子である。)30

で示される構造を有する単独重合体又は共重合体である。好適なポリフェニレンエーテルの単独重合体としては、例えば、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位からなるものである。好適な共重合体としては、上記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位との組合せからなるランダム共重合体である。多くの好適な、単独重合体又はランダム共重合体が、特許及び文献に記載されている。例えば、分子量、溶融粘度及び/又は耐衝撃強度等の特性を改良する分子構成部分を含むポリフェニレンエーテルもまた好適である。40

【0018】

ここで使用するポリフェニレンエーテルは、クロロホルム中で測定した、30の固有粘度が0.2~0.8 dl/gであるものが好ましい。より好ましくは固有粘度が0.2~0.7 dl/gのものであり、とりわけ好ましくは0.25~0.6 dl/gのものである。固有粘度が0.2 dl/g未満では組成物の耐衝撃性が不足し、0.8 dl/gを50

越えると成形性に難を生じやすく好ましくない。

【0019】

本発明で用いられる(B)金属で被覆された炭素繊維としては、炭素繊維の表面にメッキ法や蒸着法等によって、ニッケルや銅、アルミニウム等の金属やこれらの合金をコートしたものである。コートする金属としてはニッケルが最も好ましく、被覆される炭素繊維としてはPAN系の炭素繊維が好ましい。金属で被覆された炭素繊維は、通常2~10mmにカットされた物(チップドストランド)を用いるが、連続した繊維(ロービング)を用いることも可能である。金属で被覆された炭素繊維の直径は5~20μmであることが好ましい。5μm未満ではシールド性が不足し、20μmを越えると成形加工性が低下する。かかる金属で被覆された炭素繊維は、樹脂との親和性を高めたり、作業性を向上させる目的で各種カップリング剤や収束剤で表面処理しても良い。

10

【0020】

本発明で用いられる(C)金属で被覆されたグラファイトとしては、グラファイトの表面にメッキ法や蒸着法等によって、ニッケルや銅、アルミニウム等の金属やこれらの合金をコートしたものである。コートする金属としてはニッケルが最も好ましく、被覆されるグラファイトとしては平均粒子径1~200μmでニッケル被覆量50%以上のものが好適に用いられる。

【0021】

本発明では、熱可塑性樹脂組成物中、(B)金属で被覆された炭素繊維3~40重量%、好ましくは5~35重量%、とりわけ好ましくは7~30重量%であり、(C)金属で被覆されたグラファイト3~40重量%、好ましくは5~30重量%、とりわけ好ましくは5~25重量%であり、(B)金属で被覆された炭素繊維と(C)金属で被覆されたグラファイトの合計量は、熱可塑性樹脂組成物中、6~50重量%、好ましくは8~40重量%、とりわけ好ましくは10~35重量%である。これらの成分が所定量を下回るとシールド性が不十分であり、所定量を上回ると押出し性が不安定であったり、成形性に難が生じたりする。

20

【0022】

また、本発明では、(B)炭素繊維又は金属で被覆された炭素繊維と(C)金属で被覆されたグラファイトの組成比が重量比で(B)/(C)=1/10~10/1であることが好ましく、より好ましくは(B)/(C)=1/5~7/1である。(B)/(C)の組成比をかかる範囲にすることにより、より少ない量でシールド性が発現するとともに、高い剛性を得ることができる。

30

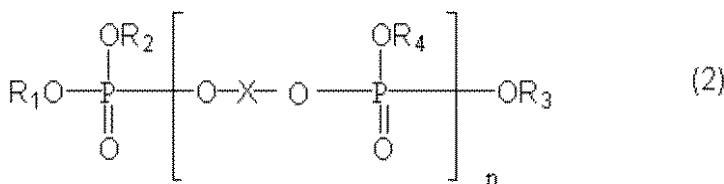
【0023】

本発明では、難燃性を付与するために難燃剤を用いることができる。難燃剤としては、組成物の難燃性を向上させるものであれば特に限定されないが、中でもリン酸エステル化合物、有機スルホン酸金属塩、シリコーン化合物が好適である。

本発明で用いるリン酸エステル化合物としては、たとえば、次式

【0024】

【化2】



40

【0025】

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄は互いに独立して、置換されていても良いアリール基を示し、Xは他に置換基を有していても良い2価の芳香族基を示す。nは0~5の数を示す。)

一般式(2)においてR₁~R₄で示されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。またXで示される2価の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチ

50

レン基や、例えばビスフェノールから誘導される基等が挙げられる。これらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。 n が 0 の場合はリン酸エステルであり、 n が 0 より大きい場合は縮合リン酸エステル（混合物を含む）である。

具体的には、ビスフェノール A ビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノール・ジフェニルホスフェート、あるいはこれらの置換体、縮合体などを例示できる。

【0026】

かかる成分として好適に用いることができる市販の縮合リン酸エステル化合物としては、たとえば、大八化学工業（株）より、「CR733S」（レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート））、「CR741」（ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート））、旭電化工業（株）より「FP500」（レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート））といった商品名で販売されており、容易に入手可能である。

【0027】

本発明組成物中のリン酸エステル系難燃剤の含有量は、（A）熱可塑性樹脂 100 重量部に対し 1 ~ 50 重量部であり、好ましくは 3 ~ 40 重量部、とくに好ましくは 5 ~ 30 重量部である。リン酸エステル系難燃剤の含有量が 1 重量部未満では難燃性が不十分であり、50 重量部を越えると耐熱性が低下しすぎるので、好ましくない。

【0028】

本発明で用いられる有機スルホン酸金属塩としては、好ましくは脂肪族スルホン酸金属塩または芳香族スルホン酸金属塩等が挙げられる。有機スルホン酸金属塩を構成する金属としては、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられ、アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等が挙げられる。有機スルホン酸金属塩は、2種以上の塩を混合して使用することもできる。

【0029】

本発明で用いる脂肪族スルホン酸金属塩としては、好ましくは、フルオロアルカン - スルホン酸金属塩、より好ましくは、パーフルオロアルカン - スルホン酸金属塩が挙げられる。フルオロアルカン - スルホン酸金属塩としては、好ましくは、フルオロアルカン - スルホン酸のアルカリ金属塩、もしくはアルカリ土類金属塩などが挙げられ、より好ましくは、炭素数 4 ~ 8 のフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩、もしくはアルカリ土類金属塩などが挙げられる。該フルオロアルカン - スルホン酸塩の具体例としては、パーフルオロブタン - スルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタン - スルホン酸カリウム、パーフルオロメチルブタン - スルホン酸ナトリウム、パーフルオロメチルブタン - スルホン酸カリウム、パーフルオロオクタン - スルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタン - スルホン酸カリウムなどが挙げられる。

【0030】

芳香族スルホン酸金属塩としては、好ましくは、芳香族スルホン酸アルカリ金属塩、芳香族スルホン酸アルカリ土類金属塩、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ金属塩、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ土類金属塩などが挙げられ、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ金属塩、芳香族スルホン酸金属塩は重合体であってもよい。芳香族スルホン酸金属塩の具体例としては、3, 4 - ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、2, 4, 5 - トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸のナトリウム塩、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸のカリウム塩、4, 4' - デブロモジフェニル - スルホン - 3 - スルホン酸のナトリウム塩、4 - クロロ - 4' - ニトロジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸のカルシウム塩、ジフェニルスルホン - 3, 3' - デスルホン酸のジナトリウム塩、ジフェニルスルホン - 3, 3' - デスルホン酸のジカリウム塩などが挙げられる。

【0031】

有機スルホン酸金属塩の配合量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、0.01 ~ 5 重

10

20

30

40

50

量部が好ましく、より好ましくは0.02~3重量部、とりわけ好ましくは0.03~2重量部である。有機スルホン酸金属塩の配合量が0.01重量部未満であると充分な難燃性が得られにくく、5重量部を越えると熱安定性が低下しやすい。

【0032】

本発明で用いる難燃剤としてのシリコーン化合物は、直鎖状あるいは分岐構造を有するポリオルガノシロキサンが好ましい。ポリオルガノシロキサンが有する有機基は、炭素数が1~20のアルキル基、置換アルキル基、ビニル基、アルケニル基、シクロアルキル基、ならびにフェニル、ベンジルのような芳香族炭化水素基などの中から選ばれる。ポリオルガノシロキサンは、官能基を含有していないなくても、官能基を含有していてもよい。官能基を含有しているポリオルガノシロキサンの場合、官能基はメタクリル基、アルコキシ基またはエポキシ基であることが好ましい。

【0033】

また、本発明では燃焼時の滴下防止を目的として、フッ素樹脂を含むことができる。ここでフッ素樹脂としては、フルオロエチレン構造を含む重合体、または共重合体であり、たとえば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

【0034】

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン(登録商標)6-J(三井・デュポンフロロケミカル(株)製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201(ダイキン工業(株)製)、CD076(旭アイシーアイフロロポリマーズ(株)製)等が挙げられる。

【0035】

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5(モンテフルオス(株)製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100(ダイキン工業(株)製)等が挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1~100psiの圧力下、温度0~200、好ましくは20~100で重合させることによって得られる。

【0036】

また、本発明では衝撃強度向上の為にエラストマーを含むことができる。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。該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ものが挙げられる。これらの多層構造重合体としては、例えば、先に重合した重合体を後から重合した重合体が順次被覆するような、連続した多段階シード重合によって製造される重合体であり、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

10

20

30

40

50

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、-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ノ化ビニルやシアノ化ビニリデン等を挙げることができる。

【0037】

また、本発明の樹脂組成物には、さらに必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の安定剤、顔料、染料、滑剤、離型剤等の添加剤、ガラス纖維、ガラスフレーク等の強化剤あるいはチタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム等のウィスカーやといった強化材を添加することができる。10

【0038】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を得るための方法としては、各種混練機、例えば、一軸および多軸混練機、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラム等で、上記成分を混練した後、冷却固化する方法や、適当な溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素およびその誘導体に上記成分を添加し、溶解する成分同志あるいは、溶解する成分と不溶解成分を懸濁状態で混ぜる溶液混合法等が用いられる。工業的コストからは溶融混練法が好ましいが、これに限定されるものではない。溶融混練においては、単軸や二軸の押出機を用いることが好ましく、中でも二軸押出機を用いて、金属で被覆された炭素纖維を押出機の途中からフィードする方法が好ましい。かかる方法を取ることにより、纖維長を長く残しつつ、安定した生産が可能となる。20

【0039】

該本発明の樹脂組成物を用いて成形体を得る方法は、特に限定されるものでなく、熱可塑性樹脂組成物について一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、中空成形、押し出し成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形等の成形方法が適用できる。

【0040】

本発明の成形体は、電磁波シールド性が求められるOA機器部品や電気電子部品に幅広く用いられるが、特にOA機器の筐体や電気電子機器の筐体等に好適であり、例えば、ノート型パソコン、電子手帳、携帯電話、PDA、プロジェクター用の筐体等が挙げられる。30

【実施例】

【0041】

以下に本発明を実施例によって、詳しく説明するが、本発明はこれらの範囲内に限定されるものでは無い。

【0042】

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。

(A) 熱可塑性樹脂

(A-1) ポリカーボネート樹脂：ポリ-4,4'-イソプロピリデンジフェニルカーボネート、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名：ユーピロン(登録商標)S-3000、粘度平均分子量21,000(以下、PCと略記する)40

(A-2) ポリフェニレンエーテル樹脂：ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、30クロロホルム中で測定した固有粘度が0.40d1/gのもの)(以下、PPEと略記する)

(A-3) ポリスチレン樹脂：A&Mポリスチレン社製、商品名：ダイヤレックスHF77)(以下、PSと略記する)

(A-4) ABS樹脂：日本A&L社製、商品名：サンタックUT61(以下、ABSと略記する)

(A-5) ポリブチレンテレフタレート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)50

製、商品名：ノバデュラン（登録商標）5010（以下、PBTと略記する）

(B) 金属被覆炭素纖維：ニッケルで被覆された炭素纖維、東邦レイヨン（株）製、商品名：ベスファイトMC-HTA-C6-US、直径7.5 μm、長さ6mm

【0043】

(C) 金属被覆グラファイト：ニッケルで被覆されたグラファイト、NOVAMENT社製

(C-1) 商品名：NICKEL COATED GRAPHITE - 60% NICKEL

(C-2) 商品名：NICKEL COATED GRAPHITE - 75% NICKEL

その他の纖維：炭素纖維：三菱レイヨン（株）製、商品名：パイロフィルTR06U、直径7 μm、長さ6mm（以下、CFと略記する） 10

難燃剤：リン酸エステル化合物：レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、旭電化工業（株）製、商品名：FP500

フッ素樹脂：ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業（株）製、商品名：ポリフロンF-201L

エラストマー：（ブタジエン&スチレン）コア／アクリルシェルの多層構造重合体、三菱レイヨン（株）製、商品名：メタブレンE-901

【0044】

実施例1～6、比較例1～6

熱可塑性樹脂（A）、または表1に示す割合にて難燃剤、フッ素樹脂およびエラストマーを加えてタンブラー・ミキサーにて均一に混合したのち、二軸押出機（日本製鋼所製、TEX30XCT、L/D = 42、バレル数12）を用いて、シリンダー温度280°、スクリュー回転数200 rpmにてバレル1より押出機にフィードし、溶融混練させ、さらにバレル7より（B）金属被覆炭素纖維および（C）金属被覆グラファイト、または比較例においては炭素纖維を、表1に示す割合にて押出機に途中フィードして溶融混練して樹脂組成物をペレット化した。 20

【0045】

次にこの樹脂組成物を、射出成形機（住友重機械工業製、サイキャップM-2、型締め力75T）を用い、シリンダー温度280°、金型温度80°の条件でISO多目的試験片を射出成形して成形品を作成し、下記のような方法で評価を行った。 30

【0046】

結果を表1に示す。

【0047】

[評価方法]

(1) 曲げ弾性率

ISO178による曲げ試験法に従い、三点曲げ試験を行った。

(2) 電磁波シールド性

100mm × 100mm × 2mm tのシートを射出成形機（住友重機械工業製、サイキャップM-2、型締め力75T）を用い、シリンダー温度280°、金型温度80°の条件下で作成し、（株）アドバンテスト製TR-17301AとR3361Aを用いて、周波数500MHzにおける電界波と磁界波のシールド性を測定した。 40

(4) D T U L

ISO75により1.80MPaにて測定を行った。

【0048】

(5) 難燃性

アンダーライターザラボラトリーズインコーポレーションのUL-94「材料分類のための燃焼試験」（以下、UL-94）に示される試験方法に従って、厚さが1.5ミリの5本の試験片について試験し、その結果に基づいてUL-94規格のV-0、V-1およびV-2のいずれかの等級に評価した。UL-94についての各Vの等級基準は、概略以下のとおりである。

- (i) V - 0 : 10 秒接炎後の燃焼時間が 10 秒以下であり、5 本のトータル燃焼時間が 50 秒以下かつ、全試験片とも脱脂綿に着火するような微粒炎を落下しない。
- (ii) V - 1 : 10 秒接炎後の燃焼時間が 30 秒以下であり、5 本のトータル燃焼時間が 250 秒以下、かつ、全試験片とも脱脂綿に着火するような微粒炎を落下しない。
- (iii) V - 2 : 10 秒接炎後の燃焼時間が 30 秒以下であり、5 本のトータル燃焼時間が 250 秒以下、かつ、これらの試験片から落下した微粒炎から脱脂綿に着火する。
- (iv) NG : 上記いずれの燃焼時間にも該当せず、燃焼し続けた場合。

(6) そり

射出成形機（東芝機械製、型締め力 150T）を用い、シリンダー温度 280^o、金型温度 80^o の条件で、150 mm × 150 mm / 高さ 20 mm / 厚み 2 mm の箱型の試験片を成形した。次いで、この試験片の天面の反りを、ミツトヨ社製三次元測定機を用いて測定した。測定は、天面の中心線に沿って 10 mm 間隔で 15 点測定し、両端を結んだ基準線からの最大落ち込み量を反りとした。10

【0049】

【表1】

		単位	実施例						比較例					
配 合	（A）熱可塑性樹脂 難燃剤 フッ素樹脂 エラストマー		1 PC 100	2 PC/ABS 60/40	3 PC/PBT 70/30	4 PC 100	5 PC/ABS 85/15	6 PPE/PS 70/30	1 PC 100	2 PC 100	3 PC/ABS 60/40	4 PC/PBT 70/30	5 PC/PBT 70/30	6 PC 100
（B）金属被覆炭素繊維		10	10	12	12	5	12	10	15	10	20	C-1 20	C-1 20	C-1 8
（C）金属被覆グラファイト 炭素繊維	重量%	C-1 5	C-1 5	C-1 8	C-2 8	C-2 15	C-2 15	C-1 8						12
曲げ弾性率	MPa	6,000	6,200	6,800	6,600	5,500	7,000	5,700	7,300	5,800	10,600	4,000	7,800	
物 性	電磁波シールド性 電界波 磁界波	db db	40 46	41 47	55 54	61 59	49 50	50 52	31 36	35 41	31 36	54 52	19 22	17 10
	DTUL	°C	145	115	110	105	90	100	145	145	115	114	104	105
難燃性	そり	—	NG	NG	V-0	V-0	NG	NG	NG	NG	NG	NG	V-1	
		μm	370	350	340	320	360	370	480	560	500	630	400	350

難燃性「NG」はV-2にも至らないことを示す

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AA011 BB121 BC031 BN141 BN151 CF001 CF061 CF071 CG001 CH071
CL001 CN011 DA016 DA027 FA046 FB076 FB077 FD116 FD117 GQ02
5E321 BB33 BB34 BB35 BB60 GG05