

(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3月20日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/042017 A1

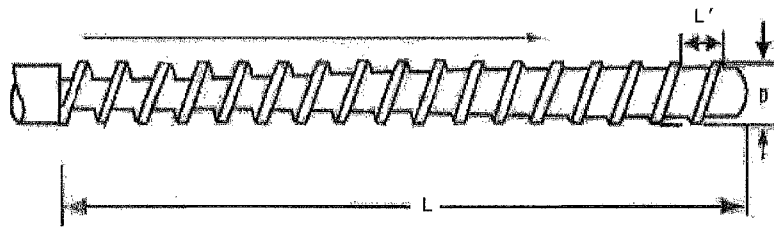
- (51) 国際特許分類:  
B29C 45/00 (2006.01) B29K 77/00 (2006.01)  
B29C 45/60 (2006.01) B29K 105/12 (2006.01)  
B29K 71/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073290
- (22) 国際出願日: 2013年8月30日(30.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-202174 2012年9月14日(14.09.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社(MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 匡希(TAMURA Masaki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目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内 Kanagawa (JP). 明石 尚久(AKASHI Naohisa); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目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内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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, 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), ユーロパ (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: METHOD FOR MANUFACTURING THERMOPLASTIC RESIN MOLDED PRODUCT AND THERMOPLASTIC RESIN MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂成形品の製造方法および熱可塑性樹脂成形品



(57) Abstract: The present invention provides a thermoplastic resin molded product that can be manufactured in a short measuring time. A method for manufacturing a thermoplastic resin molded product having a volume of 15cm<sup>3</sup> or less, said method including molding pellets which are obtained by cutting thermoplastic-resin-coated and roving reinforcing fibers and which have an average length of 3.0 to 7.0mm using an injection molding machine, wherein the ratio of the average length of the pellets to screw pitch is 0.25 or less.

(57) 要約: 短い計量時間で、製造可能な熱可塑性樹脂成形品を提供する。熱可塑性樹脂で被覆されたロービング状の強化繊維をカットしてなる平均長さ3.0～7.0mmのペレットを、射出成形機を用いて成形することを含み、スクリュースピッチに対する、前記ペレットの平均長さ(ペレットの平均長さ/スクリュースピッチ)が0.25以下であり、体積が15cm<sup>3</sup>以下の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。



WO 2014/042017 A1

## 明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂成形品の製造方法および熱可塑性樹脂成形品

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂成形品の製造方法、および、該製造方法によって得られる熱可塑性樹脂成形品に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、熱可塑性樹脂にロービング状の強化繊維（長繊維）を配合して、熱可塑性樹脂成形品の強度を高めることが行われている。このような熱可塑性樹脂成形品は、例えば、熱可塑性樹脂にロービング状の強化繊維を配合した熱可塑性樹脂ペレットを原材料として射出成形によって製造される。かかるロービング状の強化繊維を配合した熱可塑性樹脂ペレットについては、例えば、特許文献１に記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１０－９４８９６号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、ロービング状の強化繊維を熱可塑性樹脂に配合したペレットは、通常、ペレット自身の長さも長い。このような長いペレットは、大型の射出成形機で射出成形すれば問題がない。しかしながら、小型の製品を製造する場合には、小型の射出成形機で成形することが望ましく、この場合、計量時間が長くなってしまうことが分かった。

本発明はかかる問題点を解決することを目的としたものであって、ロービング状の強化繊維を配合したペレットを用いて熱可塑性樹脂成形品を製造する方法であって、小型の射出成形機を用いて製造しても、計量時間が短い製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0005] 上記課題のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、ペレット長と射出成形機のスクリューピッチの比を特定の範囲とすることにより、小型の射出成形機を用いても計量時間を短くできることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、以下の手段により上記課題は解決された。

[0006] <1>熱可塑性樹脂で被覆されたロービング状の強化繊維をカットしてなる平均長さ3.0～7.0mmのペレットを、射出成形機を用いて成形することを含み、スクリューピッチに対する、前記ペレットの平均長さ（ペレットの平均長さ／スクリューピッチ）が0.25以下であり、体積が15cm<sup>3</sup>以下の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<2>熱可塑性樹脂と強化繊維を含み、平均長さが3～7mmのペレットを、射出成形機を用いて成形することを含み、前記強化繊維の平均繊維長がペレットの平均長さの±0.5mm以内であり、前記ペレット平均長さがスクリューピッチの0.25以下である、体積が15cm<sup>3</sup>以下の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<3>スクリューピッチが、10～70mmである、<1>または<2>に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<4>射出成形機の型締力が40～250tである、<1>～<3>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<5>スクリューピッチに対する、前記ペレットの平均長さ（ペレットの平均長さ／スクリューピッチ）が0.05～0.25である、<1>～<4>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<6>前記強化繊維の割合が前記ペレットの10～70重量%である、<1>～<5>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<7>前記ペレットが少なくとも1種類のポリアミド樹脂を含む、<1>～<6>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<8>前記ペレットが少なくとも1種類のポリアミド樹脂と少なくとも1種類のポリフェニレンエーテル樹脂を含む、<1>～<6>のいずれかに記載

の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<9>前記ポリアミド樹脂の少なくとも1種類が、少なくとも、0～100モル%のパラキシリレンジアミンと、0～100モル%のメタキシリレンジアミンとからなる混合ジアミンと、炭素数6～12の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂である、<7>または<8>に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<10>熱可塑性樹脂成形品の平均肉厚が1.2mm以下である、<1>～<9>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

<11><1>～<10>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法によって得られた熱可塑性樹脂成形品。

## 発明の効果

[0007] 本発明により、ロービング状の強化繊維を配合したペレットを用いて、小型の射出成形機で成形しても、短い計量時間で熱可塑性樹脂成形品の製造が可能になった。すなわち短繊維材料と同等の成形性を有する長繊維材料を提供することが可能となった。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明で用いる射出成形機の一例の概略図を示したものである。

[図2]射出成形の各工程の一例を示す概略図である。

[図3]射出成形機のスクリー部分の一例を示す概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0010] 本発明の熱可塑性樹脂成形品の製造方法は、体積が15cm<sup>3</sup>以下の熱可塑性樹脂成形品を製造するための方法であり、熱可塑性樹脂で被覆されたロービング状の強化繊維をカットしてなる平均長さ3.0～7.0mmのペレットを、射出成形機を用いて成形することを含み、スクリーピッチに対する、前記ペレットの平均長さ（ペレットの平均長さ／スクリーピッチ）が0

、 2.5 以下であることを特徴とする。

また、本発明の熱可塑性樹脂成形品の製造方法は、熱可塑性樹脂と強化繊維を含み、平均長さが 3 ～ 7 mm のペレットを射出成形機を用いて成形することを含み、前記強化繊維の平均繊維長がペレットの平均長さの  $\pm 0.5$  mm 以内であり、前記ペレットの平均長さがスクリーンピッチの 0.25 以下であることを特徴とする。

このような構成とすることにより、短い計量時間で機械的強度に優れた熱可塑性樹脂成形品の製造が可能になる。

[0011] <ペレット>

本発明で用いるペレットは、平均長さが 3 ～ 7 mm であり、好ましくは 3 ～ 6 mm である。ここで、平均長さとは、各ペレットの最も長い部分の平均値をいう。このようなペレットを用い、スクリーンピッチに対する、前記ペレットの平均長さ（ペレットの平均長さ／スクリーンピッチ）が 0.25 以下となるように設定することにより、ロービング状の強化繊維を配合し、小型の射出成形機を用いても、短い計量時間で高い機械的強度を有する樹脂成形品を製造可能になる。

[0012] また、本発明で用いるペレットは、ペレット中のロービング状の強化繊維の長さ平均繊維長がペレットの平均長さの  $\pm 0.5$  mm 以内であることが好ましく、ペレットの平均長さの  $\pm 0.3$  mm 以内であることがより好ましく、 $\pm 0.1$  mm 以内であることがさらに好ましい。

[0013] 本発明では、ペレットの平均長さ／スクリーンピッチは 0.25 以下であるが、0.05 ～ 0.25 が好ましく、0.06 ～ 0.25 がより好ましく、0.08 ～ 0.25 がさらに好ましく、0.1 ～ 0.22 が特に好ましい。このような範囲とすることにより、計量時間をより短くできる傾向にある。

また、ペレットの平均直径は、1.5 ～ 4.0 mm が好ましく、2.0 ～ 3.5 mm がより好ましい。このような範囲とすることにより、成形機へのフィード性が安定し、また、シリンダー内での溶融状態が均一となりやすい

傾向にある。ペレットが円形でない場合は、円形に概算した場合の径とする。

本発明で用いるペレットの製造方法、ペレットに用いる熱可塑性樹脂およびロービング状の強化繊維の詳細については後述する。

#### [0014] <射出成形>

本発明では、上記ペレットを原材料とし、射出成形機を用いて熱可塑性樹脂成形品を製造する。射出成形法としては、例えば、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空射出成形法、インサート射出成形法による金属部品、その他の部品との一体成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法等が挙げられる。またこの様な射出成形法に用いる金型としても、従来公知の任意のものを使用でき、具体的には例えば、断熱金型や、急速加熱金型等が挙げられる。

図1は、射出成形機の一例の概略図を示したものであって、射出部1と型締部2とからなる。射出部1は、ペレットを加熱して可塑化するシリンダー3と、シリンダー内に設けられたメルト（ペレット溶融物）を金型内に押し込むスクリーを有する。型締部2は、金型を取り付けるダイプレート（移動側ダイプレート4、固定側ダイプレート5）と、射出時の高い圧力で金型が開かないように押さえつける型締シリンダー6とを有する。

射出成形は、例えば、図2に示す工程によって行われる。すなわち、金型を閉じておいて原材料を投入し（図2の（1））、スクリーが前進し（図2の（2））、射出し（図2の（3））、スクリーが後退し（図2の（4））、その後金型を開いて成形品を取り出す（図2の（5））ことによって得られる。

型締部は、直圧式であってもトルグ式であってもよい。型締力は40～250tであることが好ましく、50～200tであることがより好ましい。本発明ではこのような小型の射出成形機を用いる場合に特に効果的である。

[0015] 図3は、スクリー部分を示した概略図であって、図3の上方に記載された左から右に伸びる矢印がペレットの流れ方向（射出方向）を示している。

L' はスクリューのピッチを、Dはスクリューの直径を、Lはスクリューの長さを示している。本発明では、スクリューのピッチ（L'）は10～75 mmが好ましく、10～70 mmがより好ましく、10～60 mmがさらに好ましく、12～40 mmが特に好ましい。また、スクリューの直径（D）は20～60 mmが好ましく、22～55 mmがより好ましい。このような範囲とすることにより、計量時間が短く、かつ、機械的強度により優れた樹脂成形品が得られる。

本発明における計量時間は、射出成形においてシリンダー内に所定の必要量を溶融計量する時間をいう。

[0016] 成形条件の調整においては、上記の他、例えば、シリンダー温度、背圧、スクリュー回転数、射出速度等を調整することが好ましい。シリンダー温度は、使用する熱可塑性樹脂の種類によって適宜調整することが必要であるが、例えば、熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂の場合は、好ましくは270～320℃、より好ましくは280～300℃に設定する。熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂の場合は、好ましくは250～300℃、より好ましくは260～280℃に設定する。

背圧を調整する場合は、好ましくは0.2～10 MPa、より好ましくは0.3～5 MPaに設定する。スクリュー回転数を調整する場合は、好ましくは30～150 rpm、より好ましくは40～100 rpmに設定する。射出速度を調整する場合は、好ましくは10～300 mm/sec、より好ましくは50～250 mm/secに設定する。

[0017] ＜ペレットの製造方法＞

本発明で用いるペレットは、熱可塑性樹脂で、ロービング状の繊維を被覆し、カットして得られる。本発明では、ペレット中の強化繊維の長さ平均繊維長がペレットの平均長さの±0.5 mm以内と長い、このような繊維長が確保されたペレットを製造する方法としては、例えば、電線被覆の要領で強化繊維ロービング表面に樹脂を被覆しストランド状にしてからペレットに切断する方法等が採用される。また、溶融混練でペレットを製造する場合は

、混練時に強化繊維が破損しないような混練条件を選択するとよい。これらの方法の中でも、強化繊維をペレットの長さ方向に効率よく平行に配列させることができ、繊維の分散も良好にすることができる点から、引抜き成形法（米国特許第3042570号、特開昭53-50279号公報他）を採用することが好ましい。

引抜き成形法とは、基本的にはロービング状の強化用繊維束を引きながら樹脂を含浸させる方法であり、多くの様々な特許で開示されている公知の技術が使用可能である。

[0018] 溶融混練に際しての加熱温度は、使用する熱可塑性樹脂の種類にもよるが、本発明においては、溶融混練時の溶融樹脂の圧力を低減するために、溶融樹脂の可塑化温度を通常より高めに設定することが好ましい。例えば、ポリアミドアミド樹脂やポリエステル樹脂を溶融混練する場合は、通常は220～280℃で可塑化するが、混練時の溶融樹脂の圧力を低減するために、通常より高めの、例えば、260～280℃で可塑化することが好ましい。

[0019] 上記のような条件のいずれかを採用することにより、または、複数の条件を組み合わせることにより、本発明で用いるペレットが得られる。

[0020] <ペレットの構成成分>

本発明で用いるペレットは、熱可塑性樹脂とロービング状の強化繊維を必須とし、他の添加剤を含んでいても良い。ペレット中におけるロービング状の強化繊維の割合は、10～70重量%であることが好ましく、20～65重量%であることがより好ましく、30～60重量%であることがさらに好ましい。ロービング状の強化繊維の含有量を70重量%以下とすることにより、成形時の流動性を良好なものとすることができると同時に、成形中の強化繊維の破碎を防ぎ、成形品中の繊維長を長く保つことができ、機械的強度の低下を防ぐことができるため好ましい。

また、ロービング状強化繊維は、熱可塑性樹脂に対し、ロービング状の強化繊維が10～70重量%であることが好ましく、35～60重量%であることがより好ましい。

また、本発明では長さ平均繊維長が2 mm以上の強化繊維のペレット中の割合は、全強化繊維中の33重量%～95重量%であることがより好ましい。

以下、ペレットを構成する原料成分について詳細に説明する。

[0021] <熱可塑性樹脂>

本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、特に制限されず、結晶性熱可塑性樹脂、非晶性熱可塑性樹脂の何れであってもよい。結晶性熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。非晶性熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、芳香族ビニル樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は2種類以上組み合わせて用いてもよい。例えば、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の組み合わせが例示される。

[0022] (ポリアミド樹脂)

本発明におけるポリアミド樹脂とは、その分子中に酸アミド基(—CONH—)を有する、加熱溶融できるポリアミド重合体であり、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ポリアミド樹脂の詳細については、特開2009-161748号公報の段落番号0013～0021の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0023] ポリアミド樹脂の具体例としては、ポリアミド4(PA4)、ポリアミド6(PA6)、ポリアミド11(PA11)、ポリアミド12(PA12)、ポリアミド46(PA46)、ポリアミド66(PA66)、ポリアミド610(PA610)、ポリアミド612(PA612)、ポリヘキサメチレンテレフタラミド(ポリアミド6T)、ポリヘキサメチレンイソフタラミド(ポリアミド6I)、ポリメタキシリレンアジパミド(ポリアミドMXD6、ポリアミドMXD10)、メタ/パラ混合キシリレンジアジパミド(ポリアミドMP6、ポリアミドMP10)、パラキシリレンジアジパミド(ポリアミドPXD10)、ポリメタキシリレンドデカミド、ポリアミド9T、

ポリアミド9MT等が挙げられる。

[0024] 上述のようなポリアミド樹脂の中でも、成形性、耐熱性などの観点から、ポリアミド6、ポリアミド66、またはポリアミドMXD6等のMXナイロンとして広く知られているポリアミド樹脂がより好ましく使用される。これらの中でも、さらにMXナイロンが、耐熱性、成形品表面外観の観点から好ましい。また、ポリアミド樹脂が混合物である場合は、ポリアミド樹脂中のMXナイロンの比率が20重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましい。

[0025] 本発明で用いるMXナイロンとしては、特に、少なくとも、0～100モル%のパラキシリレンジアミンと、0～100モル%のメタキシリレンジアミンとからなる混合ジアミンと、炭素数6～12の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂であることが好ましい。

[0026] (ポリエステル樹脂)

本発明におけるポリエステル樹脂とは、好ましくは、芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と脂肪族グリコールとの重縮合反応によって得られる重合体或いは共重合体であり、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ポリエステル樹脂の詳細については、特開2009-161748号公報の段落番号0022～0031の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0027] (ポリアセタール樹脂)

本発明におけるポリアセタール樹脂とは、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの重合によって製造される重合体であり、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ポリアセタール樹脂の詳細については、特開2009-161748号公報の段落番号0032の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0028] (ポリオレフィン樹脂)

本発明におけるポリオレフィン樹脂とは、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、 $\alpha$ -オレフィン同士の共重合体、 $\alpha$ -オレフィン（複数種でもよい）を主成分とし、他の不飽和単量体（複数種でもよい）を副成分とする共重合体等であり、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ポリオレフィン樹脂の詳細については、特開2009-161748号公報の段落番号0033の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0029] (ポリカーボネート樹脂)

本発明におけるポリカーボネート樹脂としては、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の何れをも使用できるが、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。ポリカーボネート樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ポリカーボネート樹脂の詳細については、特開2009-161748号公報の段落番号0034～0038の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0030] (ポリフェニレンエーテル樹脂)

本発明におけるポリフェニレンエーテル樹脂は、芳香族ポリエーテル構造を持つポリフェニレンエーテルを主成分とした樹脂であり、単独重合体であっても、スチレン等との共重合体であってもよい。ポリフェニレンエーテル樹脂の詳細については、特開2009-161748号公報の段落番号0039～0043の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0031] さらに、本発明で用いるPPE樹脂は、酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂（酸変性PPE樹脂）も好ましい。酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂の詳細については、特開2003-020402号公報の段落番号0012～0014の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0032] (芳香族ビニル樹脂)

芳香族ビニル樹脂については、特開 2009-161748 号公報の段落番号 0044～0045 の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0033] <ロービング状の強化繊維>

本発明におけるロービング状の強化繊維とは、機械的強度の向上を主目的にプラスチックに配合される繊維状の強化材であって、ロービング状（長繊維）のものをいう。

強化繊維の材質は特に制限されず、ガラス繊維（GF）、炭素繊維（CF）、アラミド繊維、石墨繊維、スチール繊維、ビニロン繊維等が好ましく用いられ、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維が好ましい。

繊維の断面は、円形であってもよく、扁平な形状であってもよい。

[0034] 本発明で用いるロービング状の強化繊維は、例えば、平均繊維径 5～24  $\mu\text{m}$  の繊維を数千本集束したストランドを所定の本数（数本から数十本）に引き揃えてなるものである。すなわち、本発明で用いるロービング状の強化繊維は、その取扱いおよび樹脂との密着性の見地から、使用にあたって必要ならば集束剤および／または表面処理剤で表面処理されていてもよい。集束剤および／または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等、公知の集束剤、表面処理剤を使用することが可能であり、その付着量は、ロービング状の強化繊維の重量の 0.05 重量%以上とすることが好ましい。ロービング状の強化繊維はこれらの化合物により、あらかじめ表面処理または集束処理を施して用いてもよいし、ペレット製造の際に同時に添加してもよい。

[0035] <他の添加剤>

本発明で用いるペレットには、本発明の特性を阻害しない範囲内で、例えばタルクなどの結晶核剤、ハロゲン化銅系（例えば、ヨウ化銅、塩化銅、臭化銅）および／またはハロゲン化アルカリ金属系（例えば、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等）等の安定剤や、ヒンダードフェノール系、ホスファイト系等の酸化防止剤、離型性改良剤、難燃剤および／または難燃助剤、顔料、

染料、分散剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、耐衝撃改良剤およびその他の周知の添加剤を配合することができる。

これらの添加剤の詳細については、特開 2008-95066 号公報の段落番号 0057～0063 の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる。

また、射出成形性を高めるために、滑剤や可塑剤を添加することも好ましい。

#### [0036] <樹脂成形品の用途>

本発明の樹脂組成物またはペレットを成形してなる成形品は、精密機械、特に、携帯電話、スマートフォン、パソコン等に好ましく用いることができる。また、本発明では、成形品の最薄肉部の厚さを、例えば 1.5 mm 以下、さらには 1.2 mm 以下、特には 1.0 mm 以下とすることができる。下限値としては、例えば、0.5 mm 以上とすることができる。

### 実施例

[0037] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

#### [0038] <実施例に使用した成分>

##### <<樹脂成分>>

PC：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製、S-3000R

PBT：三菱エンジニアリングプラスチックス製、5010R5

POM：三菱エンジニアリングプラスチックス製、F20

PA6：DSM製、ノバミッド（登録商標）1013J」、融点 223℃、相対粘度 2.5。

PA66：東レ製、アミラン 3001N、融点 262℃、相対粘度 3.0。

MXD6：三菱ガス化学製、MXナイロン 6000、数平均分子量 16,000

00。

[0039] MP 6 : 以下の方法で製造したものを使用した。

攪拌装置、温度計、還流冷却器、原料滴下装置、加熱装置などを装備した容量が3リットルのフラスコに、アジピン酸730gを仕込み、窒素雰囲気下、フラスコ内温を160℃に昇温してアジピン酸を溶融させた。フラスコ内に、パラキシリレンジアミンを30モル%、メタキシリレンジアミンを70モル%含有する混合キシリレンジアミン680gを、約2.5時間かけて逐次滴下した。この間、攪拌下、内温を生成物の融点を常に上回る温度に維持して反応を継続し、反応の終期には270℃に昇温した。反応によって発生する水は、分縮器によって反応系外に排出させた。滴下終了後、275℃の温度で攪拌し反応を続け、1時間後反応を終了した。生成物をフラスコより取り出し、水冷しペレット化した。得られたポリアミド樹脂は、融点は258℃であった。また、相対粘度は2.1であった。

[0040] MXD 10 : 以下の方法で製造したものをを用いた。

反応缶内でセバシン酸（伊藤製油製、TAグレード）を170℃にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン（三菱ガス化学製、MXDA）をセバシン酸とのモル比が1:1になるように徐々に滴下しながら、温度を240℃まで上昇させた。滴下終了後、260℃まで昇温した。反応終了後、内容物をストランド状に取り出し、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットをタンブラーに仕込み、減圧下で固相重合し、分子量を調整したポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂は、融点が190℃、相対粘度が2.1であった。

[0041] MP 10 : 以下の方法で製造したものをを用いた。

セバシン酸を窒素雰囲気下の反応缶内で加熱溶解した後、内容物を攪拌しながら、パラキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）とメタキシリレンジアミンのモル比が3:7の混合ジアミンを、ジアミンとアジピン酸とのモル比が1:1になるように徐々に滴下しながら、温度を上昇させた。滴下終了後、攪拌し、反応を続け、融点は215℃、ガラス転移点は60℃、数

平均分子量は19,000、吸水率は0.4%のポリアミド樹脂を得た。

PPE：三菱エンジニアリングプラスチックス製、AH40

酸変性PPE：PPE（三菱ガス化学製、極限粘度4.45）5kgに対して、無水マレイン酸50gを加え、スーパーミキサーで3分間混合した後、2軸押出機により300℃で加熱溶融下に混練し、変性したものをを用いた。

PP：日本ポリケム製、ノバテックPP

[0042] <<強化繊維>>

ロービング状GF：オーウェンスコーニング製、SE4531

ロービング状CF：三菱レイヨン製、TR50S15L

ロービング状アラミド繊維：帝人テクノプロダクツ、T241J

短繊維GF：オーウェンスコーニング製、JAFT2A

[0043] [樹脂ペレットの製造法（ロービング状の強化繊維を用いる場合）]

ロービング状の強化繊維を開繊して引きながら、樹脂の溶融物に含浸させた後、賦形ダイを通してストランドとして引取り、表1に記載のペレット長となるように切断した。

[0044] [樹脂ペレットの製造法（ガラス繊維チョップドストランドを用いる場合）]

二軸押出機（東芝機械製、TEM-26SS、バレル12ブロック構成）を用いて、樹脂温度280℃、スクリー回転数250rpmの条件下、ポリアミド樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂はホッパーより、ガラス繊維はホッパー側から数えて8番目のブロックからサイドフィーダーより供給し溶融混練を行い、長さ3mmにカットして射出成形用のペレットを製造した。

[0045] [試験片の作成]

上記の方法で得られた各実施例および比較例の樹脂組成物ペレットを80℃で12時間乾燥した後、射出成形機1（日本製鋼所製、J-55AD、型締力：55t、スクリーピッチ：22mm）、射出成形機2（住友重機製、SG-125、型締力：125t、スクリーピッチ：25mm）、射出

成形機3（ファナック製、 $\alpha 100$ 、型締力：100 t、スクリーピッチ：30 mm）にて、表に記載するシリンダー温度で、スクリー回転数80 rpm、背圧は5 MPa、射出速度200 mm/secの条件で、シャルピー衝撃強さ測定用ISO試験片を作製した。

[0046] [ペレットの平均長さの測定]

得られたペレット100粒をデジタルノギスを用い、ペレットの長さを測定した。

[0047] [ペレット中の長さ平均繊維長の測定]

ペレットから約5 gのサンプルを切り出し、温度600℃の電気炉で2時間灰化後、残った強化繊維に対して行った。得られた強化繊維を折損しないように中性表面活性剤水溶液中に分散させ、その分散水溶液をピペットを用いてスライドグラス上に移し、顕微鏡で写真撮影を行った。その写真画像に対して、画像解析ソフトを用い、1000～2000本の強化繊維について測定を行った。

[0048] [シャルピー衝撃強さ]

上記で製造したISO試験片を用い、ISO179規格に準拠してシャルピー衝撃試験（ノッチあり）を行った。

[0049] [計量時間]

計量時間は、それぞれの実施例、比較例において、強化繊維として短繊維GFを用い、ペレット長3 mmとし、他は同様に行った時の計量時間を1とし、それに対する比で示した。

[0050] 結果を下記表に示す。

[表1]

|                    |                   | 実施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |      |
|--------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                    |                   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 1    | 2    | 3    | 4    |
| PC                 | (重量%)             | 70   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| PBT                | (重量%)             |      | 80   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| POM                | (重量%)             |      |      | 90   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| PA6                | (重量%)             |      |      |      | 70   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| PA66               | (重量%)             |      |      |      |      | 60   | 5    |      | 10   |      |      |      |      |      |      |      |      |
| MXD6               | (重量%)             |      |      |      |      |      | 45   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| MP6                | (重量%)             |      |      |      |      |      |      | 30   |      |      |      | 40   |      | 30   |      | 40   | 40   |
| MXD10              | (重量%)             |      |      |      |      |      |      |      | 60   |      |      |      |      |      | 70   |      |      |
| MP10               | (重量%)             |      |      |      |      |      |      |      |      | 70   | 80   |      |      |      |      |      |      |
| PPE                | (重量%)             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 15   |      |      |      |      |      |
| 酸変性PPE             | (重量%)             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 70   |      |      | 15   | 15   |
| PP                 | (重量%)             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ローピング状GF           | (重量%)             | 30   | 20   |      |      | 40   | 50   | 70   |      |      | 20   | 45   | 30   | 70   |      |      | 45   |
| ローピング状CF           | (重量%)             |      |      | 10   |      |      |      |      | 30   |      |      |      |      |      | 30   |      |      |
| ローピング状アラミド         | (重量%)             |      |      |      | 30   |      |      |      |      | 30   |      |      |      |      |      |      |      |
| 短繊維GF              | (重量%)             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 45   |      |
| 合計                 | (重量%)             | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| シリンダー温度            | ℃                 | 290  | 250  | 190  | 260  | 280  | 280  | 280  | 250  | 270  | 270  | 280  | 200  | 280  | 270  | 280  | 280  |
| ペレットの平均長さ          | mm                | 5    | 7    | 6    | 4    | 3    | 6    | 3    | 5    | 3    | 7    | 4    | 3    | 9    | 7    | 4    | 9    |
| スクリーンピッチ           | mm                | 25   | 30   | 30   | 22   | 22   | 25   | 22   | 25   | 25   | 30   | 22   | 30   | 22   | 25   | 22   | 75   |
| ペレット長/スクリーンピッチ     |                   | 0.20 | 0.23 | 0.20 | 0.18 | 0.14 | 0.24 | 0.14 | 0.20 | 0.12 | 0.23 | 0.18 | 0.10 | 0.41 | 0.28 | 0.18 | 0.12 |
| ペレット中の強化繊維の重量平均繊維長 | mm                | 5    | 6.9  | 6    | 3.9  | 3.1  | 6    | 3    | 5.1  | 2.9  | 7.1  | 4.1  | 3    | 8.9  | 7    | 0.3  | 8.9  |
| 計量時間               |                   | 1.1  | 1.1  | 1.0  | 1.1  | 1.0  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.1  | 1.1  | 1.0  | 1.8  | 1.4  | 1.0  | 1.0  |
| シャルピ衝撃強さ(クサあり)     | kJ/m <sup>2</sup> | 30   | 25   | 24   | 25   | 27   | 37   | 22   | 27   | 22   | 24   | 24   | 17   | 22   | 23   | 12   | 35   |
| 成形品体積              | cm <sup>3</sup>   | 12   | 12   | 15   | 12   | 8    | 12   | 13   | 15   | 14   | 8    | 10   | 12   | 10   | 14   | 13   | 15   |
| 成形機滞留時間            | min               | 8    | 5    | 4    | 4    | 6    | 8    | 4    | 7    | 7    | 8    | 5    | 8    | 5    | 7    | 4    | 14   |

[0051] 上記表から明らかとなおり、熱可塑性樹脂で被覆されたロービング状の強化繊維を用いてなるペレットの平均長さが3～7 mmのペレットを、ペレット平均長さ／スクリュースピッチが0.25以下となるようにして射出成形した場合、計量時間が短いことが分かった（実施例1～12）。これに対し、ペレット平均長さ／スクリュースピッチが0.25を超える場合（比較例1、2）、計量時間が長くなることが分かった。一方、短繊維を用いた場合、ペレットの平均長さを3～7 mmとし、ペレットの平均長さ／スクリュースピッチが0.25以下となるようにして射出成形すれば計量時間は短い、シャルピー衝撃強さが低く、樹脂成形品としての強度に劣ることが分かった（比較例3）。また、ペレット長が長く、ペレット平均長さ／スクリュースピッチが0.25以下とした場合（比較例4）、成形機滞留時間が長くなってしまった。

#### 符号の説明

- [0052] 1 射出部  
2 型締部  
3 シリンダー  
4 移動側ダイプレート  
5 固定側ダイプレート  
6 型締シリンダー

### 請求の範囲

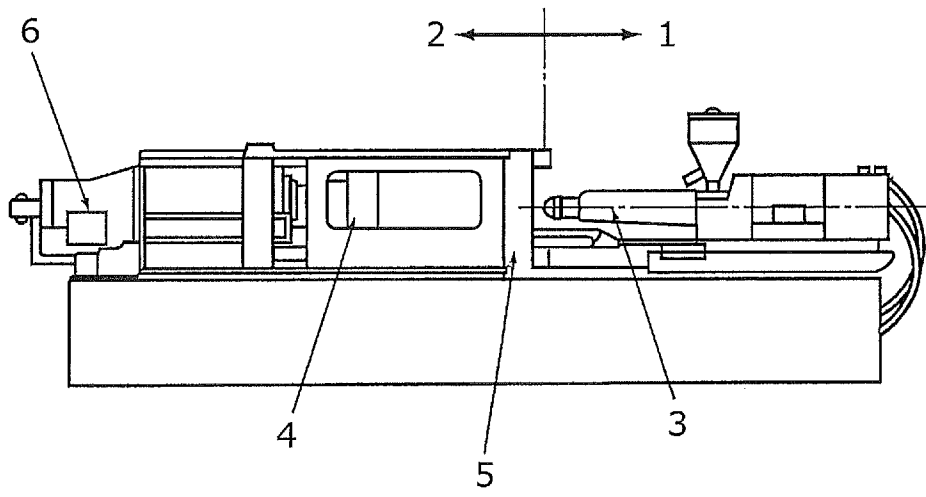
- [請求項1] 熱可塑性樹脂で被覆されたロービング状の強化繊維をカットしてなる平均長さ3.0～7.0mmのペレットを、射出成形機を用いて成形することを含み、スクリュースピッチに対する、前記ペレットの平均長さ（ペレットの平均長さ／スクリュースピッチ）が0.25以下であり、体積が15cm<sup>3</sup>以下の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項2] 熱可塑性樹脂と強化繊維を含み、平均長さが3～7mmのペレットを射出成形機を用いて成形することを含み、前記強化繊維の平均繊維長がペレットの平均長さの±0.5mm以内であり、前記ペレット平均長さがスクリュースピッチの0.25以下である、体積が15cm<sup>3</sup>以下の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項3] スクリューピッチが、10～70mmである、請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項4] 射出成形機の型締力が40～250tである、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項5] スクリューピッチに対する、前記ペレットの平均長さ（ペレットの平均長さ／スクリュースピッチ）が0.05～0.25である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項6] 前記強化繊維の割合が前記ペレットの10～70重量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項7] 前記ペレットが少なくとも1種類のポリアミド樹脂を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項8] 前記ペレットが少なくとも1種類のポリアミド樹脂と少なくとも1種類のポリフェニレンエーテル樹脂を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
- [請求項9] 前記ポリアミド樹脂の少なくとも1種類が、少なくとも、0～100モル%のparaキシリレンジアミンと、0～100モル%のmetaキシリレンジアミンとからなる混合ジアミンと、炭素数6～12の $\alpha$ ,  $\omega$ -

直鎖脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂である、請求項 7 または 8 に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

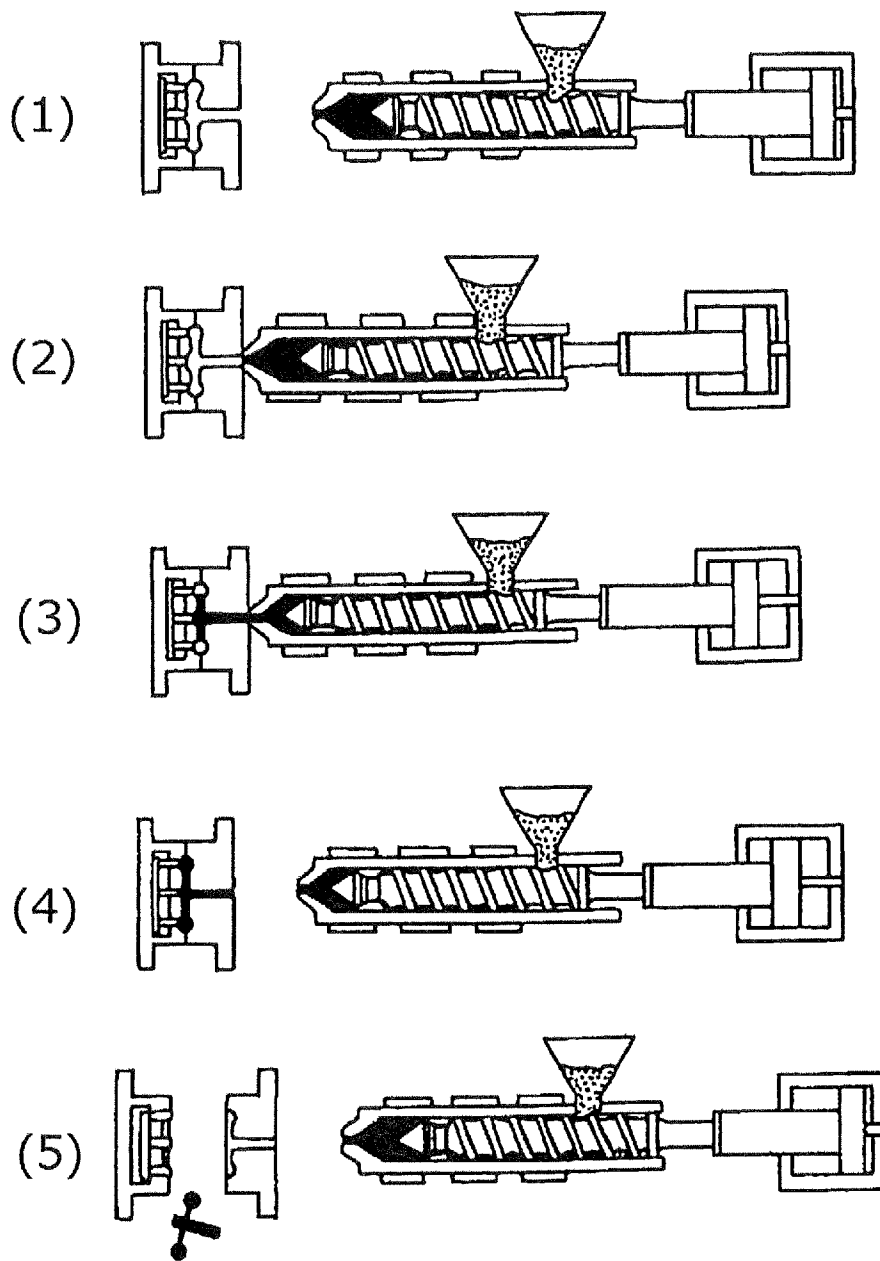
[請求項10] 熱可塑性樹脂成形品の平均肉厚が 1.2 mm 以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法によって得られた熱可塑性樹脂成形品。

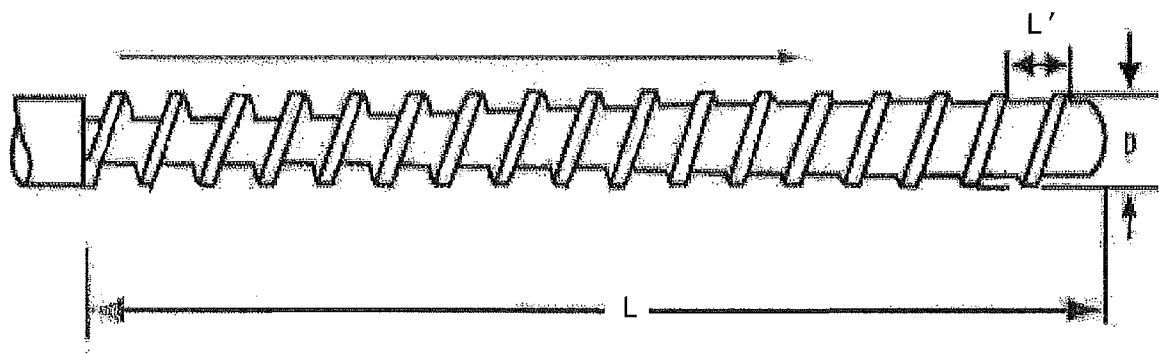
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073290

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C45/00(2006.01)i, B29C45/60(2006.01)i, B29K71/00(2006.01)n, B29K77/00(2006.01)n, B29K105/12(2006.01)n

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)

B29C45/00-45/24, B29C45/46-45/63, B29C45/70-45/72, B29C45/74-45/84, B29B9/14

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 1998/052736 A1 (Kawasaki Steel Corp.),<br>26 November 1998 (26.11.1998),<br>entire text<br>& JP 11-34131 A & US 6228308 B1<br>& EP 920971 A1 & CA 2261584 A | 1-11                  |
| A         | JP 2002-249598 A (Mitsui Chemicals, Inc.),<br>06 September 2002 (06.09.2002),<br>entire text<br>& US 2002/0115818 A1 & CN 1359980 A                            | 1-11                  |
| A         | JP 2002-283421 A (Toray Industries, Inc.),<br>03 October 2002 (03.10.2002),<br>entire text<br>(Family: none)                                                   | 1-11                  |



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

"I" 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  
07 November, 2013 (07.11.13)

Date of mailing of the international search report  
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C45/00(2006.01)i, B29C45/60(2006.01)i, B29K71/00(2006.01)n, B29K77/00(2006.01)n, B29K105/12(2006.01)n

## 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. B29C45/00-45/24, B29C45/46-45/63, B29C45/70-45/72, B29C45/74-45/84, B29B9/14

## 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 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 1998/052736 A1（川崎製鉄株式会社）1998.11.26, 文献全体<br>& JP 11-34131 A & US 6228308 B1 & EP 920971 A1 & CA 2261584 A | 1-11           |
| A               | JP 2002-249598 A（三井化学株式会社）2002.09.06, 文献全体<br>& US 2002/0115818 A1 & CN 1359980 A                            | 1-11           |
| A               | JP 2002-283421 A（東レ株式会社）2002.10.03, 文献全体<br>（ファミリーなし）                                                        | 1-11           |

☐ 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。

## \* 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

0 7 . 1 1 . 2 0 1 3

## 国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

## 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）

上坊寺 宏枝

4 F

9 8 3 4

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