(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2019-19193
(P2019-19193A)
(43)公開日　平成31年2月7日(2019.2.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00	4J002
C08L 69/00	(2006.01)	C08L	69/00	
C08L 51/04	(2006.01)	C08L	51/04	
C08K 7/06	(2006.01)	C08K	7/06	
C08K 9/06	(2006.01)	C08K	9/06	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2017-137790 (P2017-137790)
(22)出願日　平成29年7月14日 (2017.7.14)

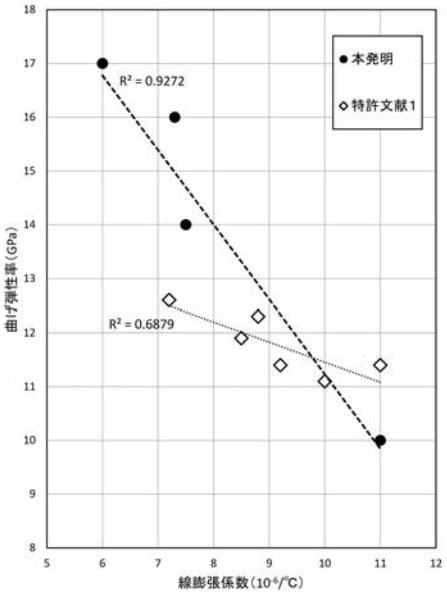
特許法第３０条第２項適用申請有り　ウェブサイトの掲載日　平成２９年３月８日　ウェブサイトのアドレス　ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｗｈｉｓｃａ．ｃｏ．ｊｐ／ｐｒｏｄｕｃｔ／ｃｏｍｐｏｕｎｄ．ｈｔｍｌ

(71)出願人　510122072
ウイスカ株式会社
大阪府大阪市中央区南船場三丁目５番２５号
(74)代理人　100114476
弁理士　政木　良文
(72)発明者　細田　直
大阪府大阪市中央区南船場３－５－２５
ウイスカ株式会社内

Ｆターム(参考)　4J002 AA00W BN06X BN15X CG00W DA016 DE007 DL007 FA046 FA047 FB097 FD016 FD017 GP00

(54)【発明の名称】樹脂組成物及びガラス樹脂一体成形品

(57)【要約】
【課題】　特性がばらつき難い樹脂組成物及び当該樹脂組成物を用いたガラス樹脂一体成形品を提供する。
【解決手段】　樹脂組成物は、表面に炭素－酸素結合を有しかつサイジング剤による表面処理がされていない炭素短繊維と、シランカップリング剤により表面処理されているガラス繊維及びセラミック繊維の少なくとも一方である非炭素繊維と、炭素－酸素結合を有する炭素短繊維の表面と親和性を有する熱可塑性樹脂を含むマトリクス樹脂と、を備える。炭素短繊維の平均繊維長は、非炭素繊維の平均繊維長よりも短く、マトリクス樹脂の内部で、炭素短繊維及び非炭素繊維のそれぞれが分散しており、非炭素繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した炭素短繊維が存在している。
【選択図】　図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面に炭素－酸素結合を有し、かつ、サイジング剤による表面処理がされていない炭素短繊維と、
シランカップリング剤により表面処理されている、ガラス繊維及びセラミック繊維の少なくとも一方である非炭素繊維と、
前記炭素－酸素結合を有する前記炭素短繊維の表面と親和性を有する熱可塑性樹脂を含むマトリクス樹脂と、を備え、
前記炭素短繊維の平均繊維長は、非炭素繊維の平均繊維長よりも短く、
前記マトリクス樹脂の内部で、前記炭素短繊維及び前記非炭素繊維のそれぞれが分散しており、前記非炭素繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した前記炭素短繊維が存在していることを特徴とする樹脂組成物。
【請求項２】
前記マトリクス樹脂が、極性官能基を有する熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項３】
前記マトリクス樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネートＡＢＳアロイ樹脂、及び、ポリカーボネートＡＥＳアロイ樹脂の少なくとも１種を含むことを特徴とする請求項１または２に記載の樹脂組成物。
【請求項４】
前記マトリクス樹脂が、非晶質である前記熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項５】
前記炭素短繊維の平均繊維長が、３０μｍ以上１５００μｍ以下であり、
前記非炭素繊維の平均繊維長が、１ｍｍ以上１０ｍｍ以下であり、
前記炭素短繊維の平均繊維長が、前記非炭素繊維の平均繊維長の１０分の１以下であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項６】
前記炭素短繊維が、表面に炭素－水素結合と炭素－窒素結合の少なくとも一方の結合をさらに有することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項７】
前記炭素短繊維が、ＰＡＮ系炭素短繊維であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項８】
成形品におけるＭＤ方向の線膨張係数が１×１０$^{-5}$／℃以下、かつ、曲げ弾性率が１３ＧＰａ以上であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項９】
前記炭素短繊維、前記非炭素繊維及び前記マトリクス樹脂の合計に対する前記炭素短繊維の質量比が１５％以上、かつ、前記非炭素繊維に対する前記炭素短繊維の質量比が５０％以上であることを特徴とする請求項８に記載の樹脂組成物。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか１項に記載の樹脂組成物とガラス部材とが一体化されていることを特徴とするガラス樹脂一体成形品。
【請求項１１】
前記樹脂組成物におけるＭＤ方向の線膨張係数が、前記ガラス部材の線膨張係数の０．８倍以上かつ１．３倍以下であることを特徴とする請求項１０に記載のガラス樹脂一体成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化樹脂複合材料である樹脂組成物と、当該樹脂組成物とガラス部材とが一体成形されているガラス樹脂一体化成形品に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、機械的強度が必要とされる樹脂成形品（例えば、自動車の部品や構造部材など）においては、機械的強度に優れた熱硬化性樹脂が用いられてきた。また、熱硬化性樹脂は、充填剤の添加量を調整することで線膨張係数を容易に調整することができるため、樹脂組成物とガラス部材とを一体化したガラス樹脂一体成形品（例えば、複写機の原稿設置台や、現金自動預払機の紙幣読取部など）のように、樹脂以外の部材を一体化した成形品にも用いられてきた。

【０００３】

しかし、熱硬化性樹脂には、成形工程が煩雑かつ長時間を要するなど、生産性が悪いという大きなデメリットがある。そのため、これまで熱硬化性樹脂が用いられてきた成形品においても、熱可塑性樹脂を使用したいというニーズが強かった。

【０００４】

熱可塑性樹脂も、熱硬化性樹脂と同様に、炭素繊維などの充填剤を添加することで、機械的強度を高めたり、線膨張係数を調整したりすることが可能である。例えば、非特許文献１では、熱可塑性樹脂に添加可能な炭素繊維が紹介されている。また例えば、特許文献１では、熱可塑性樹脂に炭素繊維及びガラス繊維を添加することで、機械的強度をさらに高めた樹脂組成物が提案されている。

【０００５】

ただし、熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂と比べて粘度が高いため、炭素繊維やガラス繊維などの充填剤を内部に分散させることが困難である。この点、特許文献１では、エポキシ系サイジング剤などのサイジング剤で炭素繊維を表面処理するとともに、シランカップリング剤でガラス繊維を表面処理することで、炭素繊維及びガラス繊維のそれぞれを熱可塑性樹脂内に分散させている。

【０００６】

そして、特許文献１では、繊維長３ｍｍのガラス繊維（チョップドストランド）と、ガラス繊維よりも繊維長が長い繊維長６ｍｍの炭素繊維（ピッチ系のチョップドファイバー、製品名「ダイアリードＫ２２３ＨＥ」）とのそれぞれを熱可塑性樹脂であるポリカーボネートに添加することによって、高い熱伝導性と耐衝撃性、引張特性及び曲げ特性等の機械特性に優れ、さらに高度の流動性と高度に低減された成形収縮率並びにセルフタップ強度に優れたポリカーボネート樹脂組成物が得られることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０１５－１６４９９３号公報

【非特許文献】

【０００８】

【非特許文献１】細田直ら、「独自製法の炭素短繊維を含有した先進的ハイブリッドプリプレグを用いたＣＦＲＰ成形材の開発」６１ｓｔ　ＦＲＰ　ＣＯＮ－ＥＸ　２０１６　講演要旨集、１１９～１２１頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかしながら、特許文献１で提案されている樹脂組成物では、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に対して炭素繊維を分散させるために最適化されているエポキシ系サイジング剤などのサイジング剤で炭素繊維を表面処理しているため、熱可塑性樹脂内における炭素繊維の分散が不十分になり得る。また、特許文献１で提案されているように、サイジング剤で表面処理した炭素繊維と、シランカップリング剤で表面処理したガラス繊維との両方を

充填剤として用いると、融解して高温になっている熱可塑性樹脂の内部で近接している炭素繊維及びガラス繊維において、サイジング剤とシランカップリング剤とが反応する（例えば、両者に含まれるエポキシ基同士が引き合う）ことで、炭素繊維の分散が阻害され得る。

【００１０】

そして、特許文献１で提案されている樹脂組成物では、熱可塑性樹脂内における炭素繊維の分散が不十分になり得ることから、成形品ごとに炭素繊維の分散の程度にばらつきが生じ、成形品ごとの特性（例えば、線膨張係数や曲げ弾性率）もばらつくという問題がある。特に、樹脂組成物とガラス部材という異種の部材が一体化されたガラス樹脂一体成形品では、成形品ごとに樹脂組成物における炭素繊維の分散の程度がばらつくと、樹脂組成物とガラス部材のそれぞれの線膨張係数の差が大きいことからガラス部材の脱落や樹脂組成物の変形といった致命的な欠陥を有する不良品が、数多く発生してしまう。

【００１１】

そこで、本発明は、成形品ごとの特性がばらつき難い樹脂組成物及び当該樹脂組成物を用いたガラス樹脂一体成形品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】

【００１２】

本発明は、表面に炭素－酸素結合を有し、かつ、サイジング剤による表面処理がされていない炭素短繊維と、シランカップリング剤により表面処理されている、ガラス繊維及びセラミック繊維の少なくとも一方である非炭素繊維と、前記炭素－酸素結合を有する前記炭素短繊維の表面と親和性を有する熱可塑性樹脂を含むマトリクス樹脂と、を備え、前記炭素短繊維の平均繊維長は、非炭素繊維の平均繊維長よりも短く、前記マトリクス樹脂の内部で、前記炭素短繊維及び前記非炭素繊維のそれぞれが分散しており、前記非炭素繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した前記炭素短繊維が存在していることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【００１３】

この樹脂組成物によれば、炭素短繊維が表面に炭素－酸素結合を有していることで熱可塑性樹脂に対して親和性を有するとともに、炭素短繊維がサイジング剤で表面処理されていないことからサイジング剤とシランカップリング剤との反応によって炭素短繊維の分散が阻害されることがない。また、この樹脂組成物は、非炭素繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した炭素短繊維が存在する組織を有する。したがって、この樹脂組成物では、マトリクス樹脂内において炭素短繊維が十分に分散している。

【００１４】

さらに、この樹脂組成物は、非炭素繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した炭素短繊維が存在するという特殊な組織を有するため、当該樹脂組成物を用いた成形品の曲げ弾性率を劇的に向上させることができる。

【００１５】

また、上記特徴の樹脂組成物において、前記マトリクス樹脂が、極性官能基を有する熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。また、上記特徴の樹脂組成物において、前記マトリクス樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネートＡＢＳアロイ樹脂、及び、ポリカーボネートＡＥＳアロイ樹脂の少なくとも１種を含んでいてもよい。

【００１６】

また、上記特徴の樹脂組成物において、前記マトリクス樹脂が、非晶質である前記熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。

【００１７】

この樹脂組成物によれば、結晶性の熱可塑性樹脂のように結晶化に伴って収縮するため成形が難しいという問題や、液晶性の熱可塑性樹脂のように成形後に層分離が生じて充填剤の濃度が均一にならないという問題が生じない、非晶質の熱可塑性樹脂がマトリクス樹脂に含まれる。

【００１８】

また、上記特徴の樹脂組成物において、前記炭素短繊維の平均繊維長が、３０μｍ以上１５００μｍ以下であり、前記非炭素繊維の平均繊維長が、１ｍｍ以上１０ｍｍ以下であり、前記炭素短繊維の平均繊維長が、前記非炭素繊維の平均繊維長の１０分の１以下であってもよい。

【００１９】

この樹脂組成物によれば、炭素短繊維及び非炭素繊維のそれぞれの平均繊維長が短くなることでマトリクス樹脂内に分散し易くなるとともに、炭素短繊維の平均繊維長が非炭素繊維の平均繊維長よりも十分に短くなることで非炭素繊維の間隙に炭素短繊維が入り込み易くなる。そのため、非炭素繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した炭素短繊維が存在している組織を有する樹脂組成物を、容易に得ることができる。

【００２０】

また、上記特徴の樹脂組成物において、前記炭素短繊維が、表面に炭素－水素結合と炭素－窒素結合の少なくとも一方の結合をさらに有していてもよい。また、上記特徴の樹脂組成物において、前記炭素短繊維が、ＰＡＮ系炭素短繊維であってもよい。

【００２１】

また、上記特徴の樹脂組成物において、成形品におけるＭＤ方向の線膨張係数が１×１０$^{-5}$／℃以下、かつ、曲げ弾性率が１３ＧＰａ以上になる割合であってもよい。例えば、前記炭素短繊維、前記非炭素繊維及び前記マトリクス樹脂の合計に対する前記炭素短繊維の質量比が１５％以上、かつ、前記非炭素繊維に対する前記炭素短繊維の質量比が５０％以上であってもよい。

【００２２】

この樹脂組成物によれば、特許文献１で提案されているような従来の樹脂組成物では実現不可能な特性を有する成形品を得ることができる。

【００２３】

また、本発明は、上記の樹脂組成物と前記ガラス部材とが一体化されていることを特徴とするガラス樹脂一体成形品を提供する。例えば、前記樹脂組成物におけるＭＤ方向の線膨張係数が、前記ガラス部材の線膨張係数の０．８倍以上かつ１．３倍以下であってもよい。

【００２４】

このガラス樹脂一体型成形品によれば、成形品ごとの樹脂組成物の特性のばらつきが抑制されるため、ガラス部材の脱落や樹脂組成物の変形といった致命的な欠陥を有する不良品の発生を抑制することができる。

【発明の効果】

【００２５】

上記特徴の樹脂組成物によれば、マトリクス樹脂内において炭素短繊維が十分に分散するため、成形品ごとの特性のばらつきを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】過熱水蒸気自燃分解法で得られた炭素短繊維のフーリエ変換赤外分光分析（ＦＴＩＲ）の結果を示す図。

【図２】本発明の実施形態に係る樹脂組成物の組織を示した走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像を示す図。

【図３】本発明の実施例及び比較例における質量比及び特性を示す表。

【図４】図３に示した実施例１～５の特性と、特許文献１の実施例の特性とを対比して示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

＜樹脂組成物＞

本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含むマトリクス樹脂に対して、炭素短繊維と、ガラス繊維及びセラミック繊維の少なくとも一方である非炭素繊維とを、

充填剤として添加するものである。なお、以下の説明において、炭素短繊維及び非炭素繊維の平均繊維長とは、繊維の長手方向の長さの平均値を指すものとする。例えば、チョップドファイバーのように、特定の長さに切り揃えられた繊維は、その特定の長さがそのまま平均繊維長になる。また例えば、ミルドファイバーのように、個々の繊維の長手方向の長さが一定の範囲内でばらつき得る場合は、そのばらついている長さの平均値が平均繊維長になる。また、以下の説明において、平均繊維長とは主として重量平均繊維長を意味している。

【００２８】

炭素短繊維は、例えば、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）繊維を原料に用いたＰＡＮ系炭素繊維や、石炭ピッチまたは石油ピッチを原料に用いたピッチ系炭素繊維などで構成される。ただし、炭素短繊維は、表面に炭素－酸素結合を有し、かつ、サイジング剤による表面処理がされていないものとする。

【００２９】

このような、表面に炭素－酸素結合を有し、かつ、サイジング剤による表面処理がされていない炭素短繊維は、例えば、本願出願人による特許５８０９０１９号に記載の製造方法（以下、「過熱水蒸気自燃分解法」という）によって得られる。過熱水蒸気自燃分解法は、炭素繊維が含まれている樹脂材料（例えば、廃材、端材、リサイクル品、デッドストック品など）を、常圧過熱水蒸気に接触させ、マトリクス樹脂の分解ガスが充満する雰囲気で、マトリックス樹脂を３００℃以上６００℃以下で加熱分解（自燃焼成）するという方法である。この方法において、分解時の雰囲気に含まれる酸素原子（さらには水素原子及び窒素原子）が、炭素短繊維の表面に対して化学修飾により導入される。

【００３０】

また、過熱水蒸気自燃分解法によって得られた炭素短繊維を、篩等を用いて分級することで、所望の平均繊維長である炭素短繊維が得られる。炭素短繊維を分級する工程は、例えば、過熱水蒸気自燃分解法によって得られた炭素短繊維を、任意の重量平均繊維長（Ｌｗ）を有する１種または２種以上の炭素短繊維群に分級する工程である。かかる工程を加えることで、所望の重量平均繊維長を有する炭素短繊維を製造することができる。重量平均繊維長（Ｌｗ）は、下記式（１）により求められる。

$$Lw = \Sigma Wi \cdot Li / \Sigma Wi \quad \cdots (1)$$

【００３１】

上記式（１）において、Ｌｉは、個々の炭素短繊維の繊維長を表し、Ｗｉは、繊維長がＬｉの炭素短繊維の重量を表す。なお、Ｗｉは、下記式（２）を意味する。

$$Wi = \alpha \cdot Ni \cdot Li \quad \cdots (2)$$

【００３２】

上記式（２）において、αは、$\pi r^2 \rho$（ｒは、各炭素短繊維の半径を表し、ρは、各炭素短繊維の密度を表す）を意味する。また、上記式（１）に上記式（２）を代入することによって、下記式（３）及び（４）を求めることができ、平均繊維長は下記式（４）として示される。また、例えば、重量平均繊維長（Ｌｗ）は、顕微鏡等の画像処理により、繊維長がＬｉである炭素短繊維の数（Ｎｉ）を計測することで得られる。

$$Lw = \Sigma (\alpha \cdot Ni \cdot Li) Li / \Sigma \alpha \cdot Ni \cdot Li \quad \cdots (3)$$

$$Lw = \Sigma Ni \cdot Li^2 / \Sigma Ni \cdot Li \quad \cdots (4)$$

【００３３】

分級された炭素短繊維の平均繊維長は、±５０％の変動幅を含む値である。また、分級の目的は、所定の平均繊維長（Ｌｗ）である炭素短繊維の割合が８５重量％以上になるように炭素短繊維群を選別することである。具体例を挙げると、平均繊維長が１００μｍの炭素短繊維を分級するとは、繊維長が５０μｍ（１００μｍ×０．５）～１５０μｍ（１００μｍ×１．５）の範囲にある炭素短繊維群を選別し、その選別した炭素短繊維群中において、繊維長が５０μｍ～１５０μｍの炭素短繊維が８５重量％以上含まれていることである。

【００３４】

なお、画像処理による繊維長の測定では、上述のＬｉ及びＮｉが計測されることが多いので、一般に平均繊維長といえば、数平均繊維長（Ｌｎ）を意味することが多い。数平均繊維長は、下記式（５）で示される。なお、重量平均繊維長（Ｌｗ）と数平均繊維長（Ｌｎ）の比較から、繊維長分布の状態がわかる。例えば、Ｌｗ＝Ｌｎ、即ち、Ｌｎ／Ｌｗ＝１．０であれば、繊維長が全て同じ（単分散性）である。

Ｌｎ＝ΣＮｉ・Ｌｉ／ΣＮｉ　…（５）

【００３５】

炭素短繊維の平均繊維長は、好ましくは３０μｍ以上１５００μｍ以下であり、より好ましくは３０μｍ以上１０００μｍ以下である。また、炭素短繊維のアスペクト比（繊維長／繊維直径）は、好ましくは５以上であり、より好ましくは８以上である。また、炭素短繊維の平均繊維長は、非炭素繊維の平均繊維長よりも短く、好ましくは非炭素繊維の平均繊維長の１０分の１以下であり、より好ましくは非炭素繊維の平均繊維長の３０分の１以下である。

【００３６】

図１に、過熱水蒸気自燃分解法で得られた炭素短繊維のフーリエ変換赤外分光分析（ＦＴＩＲ）の結果を示す。なお、図１では、過熱水蒸気自燃分解法とは異なる製造方法で得られた炭素短繊維のフーリエ変換赤外分光分析の結果を、比較のために示している。図１（ａ）は、過熱水蒸気自燃分解法で得られた炭素短繊維の分析結果である。図１（ｂ）は、過熱水蒸気を用いずにマトリクス樹脂を加熱分解して得られた炭素短繊維の分析結果である。図１（ｃ）は、市販の炭素短繊維（東邦テナックス（株）製、製品名「ＨＴＡ」）の分析結果である。

【００３７】

図１（ａ）に示すように、過熱水蒸気自燃分解法で得られた炭素短繊維の分析結果からは、炭素短繊維の表面に炭素－酸素結合（－Ｃ＝Ｏ）が導入されていることを示す１７３５ｃｍ$^{-1}$のピークが確認されるが、図１（ｂ）及び（ｃ）に示す分析結果には同様のピークが確認されない。なお、図１（ａ）に示すように、フーリエ変換赤外分光分析の結果において炭素－酸素結合を示すピークが明確に確認されることをもって、炭素短繊維が表面に炭素－酸素結合を有していると解釈してもよい。また、図示はしていないが、エックス線光電子分光分析（ＸＰＳ）の結果から、炭素－酸素結合を示すピークが明確に確認されることをもって、炭素短繊維が表面に炭素－酸素結合を有していると解釈してもよい。

【００３８】

同様に、図１（ａ）に示す分析結果からは、炭素短繊維の表面に炭素－水素結合が導入されていることを示す２９４１ｃｍ$^{-1}$のピークと、炭素短繊維の表面に炭素－窒素結合（－Ｃ≡Ｎ）が導入されていることを示す２２４９ｃｍ$^{-1}$のピークと、炭素短繊維の表面に炭素－炭素結合（－Ｃ＝Ｃ）が導入されていることを示す１６１７ｃｍ$^{-1}$のピークとが確認されるが、図１（ｂ）及び（ｃ）に示す分析結果には同様のピークが確認されない。なお、図１（ａ）に示すように、フーリエ変換赤外分光分析の結果において炭素－水素結合や炭素－窒素結合を示すピークが明確に確認されることをもって、炭素短繊維が表面にこれらの結合を有していると解釈してもよい。また、図示はしていないが、エックス線光電子分光分析の結果から、炭素－水素結合や炭素－窒素結合を示すピークが明確に確認されることをもって、炭素短繊維が表面にこれらの結合を有していると解釈してもよい。

【００３９】

なお、表面に炭素－酸素結合を有し、かつ、サイジング剤による表面処理がされていない炭素短繊維は、上述した過熱水蒸気自燃分解法以外の方法でも得ることができる。例えば、サイジング剤による表面処理がされていない市販の炭素短繊維を酸素プラズマに曝露するという方法であっても、表面に炭素－酸素結合を有し、かつ、サイジング剤による表面処理がされていない炭素短繊を得ることができる。

【００４０】

非炭素繊維は、シランカップリング剤により表面処理されたものである。例えば、非炭

素繊維は、シランカップリング剤で表面処理されたガラス繊維やセラミック繊維を切断することで得られる。非炭素繊維は、１０ｍｍを超えるような長繊維ではなく、その平均繊維長は、好ましくは１ｍｍ以上１０ｍｍ以下、より好ましくは１ｍｍ以上５ｍｍ以下である。

【００４１】

マトリクス樹脂は、炭素短繊維の表面の炭素－酸素結合と親和性を有する熱可塑性樹脂を含む。例えば、エステル基や水酸基、アミド基などの極性官能基を有する熱可塑性樹脂は、炭素－酸素結合と親和性を有するため、これらの熱可塑性樹脂がマトリクス樹脂に含まれていると好ましい。また、マトリクス樹脂に含まれる熱可塑性樹脂としては、非晶質の熱可塑性樹脂が好ましい。結晶性の樹脂は、結晶化に伴い収縮するため非晶質の樹脂と比較して成形が難しいという問題があり、液晶性の樹脂は、成形後に層分離が生じて充填剤の濃度が均一にならない可能性があるという問題があるからである。

【００４２】

上記の条件を満たす熱可塑性樹脂として、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネートＡＢＳアロイ樹脂、ポリカーボネートＡＥＳアロイ樹脂が挙げられる。マトリクス樹脂は、これらの熱可塑性樹脂の少なくとも１種を含んでいると、好ましい。なお、マトリクス樹脂が、結晶性であるが極性官能基を有する高強度の熱可塑性樹脂であるポリアミドを含んでいてもよい。

【００４３】

本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、例えば、高温で融解したマトリクス樹脂に、上述した炭素短繊維及びガラス繊維を添加して、周知の混合及び混練方法及び装置を用いて混合及び混練することで得られる。例えば、例えばタンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用いて混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどの混合機で溶融混練する方法が挙げられる。

【００４４】

そして、得られた樹脂組成物を、射出成形などの周知の成形方法で成形することで、当該樹脂組成物を用いた成形品を得ることができる。このとき、例えば、金型内にガラス部材を載置して、当該金型内に融解した樹脂組成物を流し込むことで、ガラス樹脂一体化成形品を得ることができる。なお、樹脂組成物とガラス部材との接合を強化するために、ガラス部材における樹脂組成物との接合面を、シランカップリング剤で表面処理してもよい。また、本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、ガラス部材に限らず、セラミックなどの他の材料の部材と一体成形することも可能である。

【００４５】

ところで、本発明の実施形態に係る樹脂組成物において、非炭素繊維は、シランカップリング剤で表面処理されており、マトリクス樹脂に対する親和性が高められているため、マトリクス樹脂内に分散する。一方、炭素短繊維は、非炭素繊維よりも平均繊維長が短く、その表面にマトリクス樹脂と親和性を有する炭素－酸素結合を有しているため、サイジング剤で表面処理されていなくても、マトリクス樹脂内に分散する。また、炭素短繊維は、サイジング剤で表面処理されていないため、融解した高温のマトリクス樹脂内で炭素短繊維と非炭素繊維が近接したとしても、サイジング剤とシランカップリング剤が反応して炭素短繊維及び非炭素繊維の分散が阻害されるということは生じない。

【００４６】

以上のような理由から、本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、炭素短繊維及び非炭素繊維がマトリクス樹脂に対して十分に分散する。ここで、本発明の実施形態に係る樹脂組成物の組織について、図２を参照して説明する。図２は、本発明の実施形態に係る樹脂組成物の組織を示した走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像を示す図である。なお、図２（ａ）は低倍率のＳＥＭ画像、図２（ｂ）は高倍率のＳＥＭ画像である。

【００４７】

図２（ａ）及び（ｂ）において、径が細く短い繊維が炭素短繊維Ｃであり、径が太く長い繊維が非炭素繊維（ガラス繊維）Ｎである。図２（ａ）及び（ｂ）に示すように、本発

明の実施形態に係る樹脂組成物では、マトリクス樹脂内において、炭素短繊維Ｃが非炭素繊維Ｎの間隙に入り込むとともに、任意の方向を向いている。即ち、本発明の実施形態に係る樹脂組成物では、非炭素繊維Ｎの間隙において長手方向が不規則に配向した炭素短繊維Ｃが存在する組織になっている。

【００４８】

このように、本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、マトリクス樹脂内において炭素短繊維Ｃが十分に分散するため、成形品ごとの特性のばらつきを抑制することが可能である。

【００４９】

特に、本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、ガラス樹脂一体型成形品のような、成形品ごとの樹脂組成物の特性のばらつきが許容され難い成形品に適用することができる。例えば、本発明の実施形態に係る樹脂組成物をガラス樹脂一体型成形品に適用した場合、成形品ごとの樹脂組成物の線膨張係数のばらつきが抑制されるため、ガラス部材の脱落や樹脂組成物の変形といった致命的な欠陥を有する不良品の発生を抑制することができる。なお、本発明の実施形態に係る樹脂組成物をガラス樹脂一体型成形品に適用する場合、樹脂組成物におけるＭＤ方向（成形時における樹脂の流れ方向）の線膨張係数が、ガラス部材の線膨張係数の０．８倍以上かつ１．３倍以下になるように樹脂組成物を設計すると、好ましい。

【００５０】

＜実施例＞

以下、本発明の実施形態に係る樹脂組成物を用いた成形品（試料）の特性について、具体的な実施例を挙げて説明する。

【００５１】

最初に、本発明の実施例について図３を参照して説明する。図３は、本発明の実施例及び比較例における質量比及び特性を示す表である。なお、図３では、特性として線膨張係数（10^{-6}／℃）と曲げ弾性率（ＧＰａ）を示している。線膨張係数は、ＭＤ方向の値であって、ＩＳＯ１１３５９－２に準拠した方法で測定した値である。曲げ弾性率は、ＩＳＯ１７８に準拠した方法で測定した値である。

【００５２】

図３に示すように、本発明の実施例１～５は、ポリカーボネートＡＢＳアロイまたはポリカーボネートであるマトリクス樹脂に対して、ガラス繊維及び炭素短繊維の両方を添加した樹脂組成物を成形した試料である。一方、比較例１～３は、ポリカーボネートＡＢＳアロイであるマトリクス樹脂に対して、ガラス繊維及び炭素短繊維のいずれか一方を添加した樹脂組成物を成形した試料である。

【００５３】

本発明の実施例１～５及び比較例１～３において、ガラス繊維は、平均繊維長が３ｍｍのチョップドストランドである。また、炭素短繊維は、上述の過熱水蒸気自燃分解法で得られたＰＡＮ系のミルドファイバーであり、平均繊維長は６０μｍである。即ち、炭素短繊維の平均繊維長は、ガラス繊維の平均繊維長の５０分の１である。なお、過熱水蒸気自燃分解法で得られる炭素短繊維は、平均繊維長が同じであっても、個々の繊維（単繊維）の繊維長の分布が異なり得る。そこで、炭素短繊維における個々の繊維の繊維長の分布の影響を調べるために、実施例１及び２では、各成分の質量比は同じであるが、個々の炭素短繊維の繊維長の分布状態（例えば、分布範囲の広狭や分散など）が異なる炭素短繊維を用いている。

【００５４】

図３において、質量比が同じである実施例１及び２は、線膨張係数及び曲げ弾性率も同じである。そのため、個々の炭素短繊維の繊維長の分布状態は、線膨張係数及び曲げ弾性率には大きな影響を与えないと考えられる。

【００５５】

また、実施例１～５及び比較例１～３から明らかなように、炭素短繊維の質量比を大き

くするほど、線膨張係数を小さくすることができる。

【００５６】

ところで、ガラス繊維や炭素短繊維の質量比を大きくすると、曲げ弾性率が大きくなることは知られている。ただし、それには限界があり、比較例３のように、炭素短繊維の質量比を２０％まで大きくしても、曲げ弾性率は８ＧＰａまでしか上がらない。同様に、比較例１及び２のように、ガラス繊維の質量比を４５％まで大きくしても、曲げ弾性率は１２ＧＰａまでしか上がらない。

【００５７】

しかし、実施例１～５のように、ガラス繊維及び炭素短繊維の両方をマトリクス樹脂に添加すると、上記の限界を超えて、曲げ弾性率を劇的に向上させることが可能である。例えば、実施例１～４のように、曲げ弾性率を１３ＧＰａ以上（さらには、１４ＧＰａ以上）まで大きくすることができる。即ち、実施例１～５のように、ガラス繊維及び炭素短繊維の両方をマトリクス樹脂に添加することで、ガラス繊維及び炭素短繊維の相乗効果によって曲げ弾性率を劇的に向上させることができる。

【００５８】

具体的に、実施例１～５は、図２に示したように、ガラス繊維の間隙において長手方向が不規則に配向した炭素短繊維が存在する組織を有する。そして、このような特殊な組織に起因して、機械的強度が劇的に向上したものと考えられる。なお、炭素短繊維の平均繊維長を３０μｍ以上１５００μｍ以下かつガラス繊維（非炭素繊維）の平均繊維長を１ｍｍ以上１０ｍｍ以下にするとともに、炭素短繊維の平均繊維長を非炭素繊維の平均繊維長の１０分の１以下（より好ましくは非炭素繊維の平均繊維長の３０分の１以下）にすると、炭素短繊維及びガラス繊維のそれぞれの平均繊維長が短くなることで分散し易くなるとともに、炭素短繊維の平均繊維長がガラス繊維の平均繊維長よりも十分に短くなることでガラス繊維の間隙に炭素短繊維が入り込み易くなるため、上記のような組織が得やすくなる。

【００５９】

次に、図４を参照して、図３に示した実施例１～５の特性を、特許文献１で提案されている樹脂組成物の実施例と比較して説明する。図４は、図３に示した実施例１～５の特性と、特許文献１の実施例の特性とを対比して示すグラフである。なお、図４に示すグラフにおいて、横軸は線膨張係数（10^{-6}／℃）であり、縦軸は曲げ弾性率（ＧＰａ）である。また、図４では、本発明及び特許文献１のそれぞれについて、最小二乗法で線形近似した近似直線と相関係数（R^2）を併せて示している。

【００６０】

図４に示すように、特許文献１の実施例（明細書の段落［０１３５］の［表２］参照）は、実施例１～３，５～６の炭素繊維の質量比が２０％で等しいにもかかわらず、線膨張係数が10×10^{-6}から7.2×10^{-6}まで変動している。また、線膨張係数の減少に伴って曲げ弾性率が大きくなるという傾向は一応見られるが、相関係数R^2は０．６８であって１からほど遠い。

【００６１】

特許文献１の実施例では、熱可塑性樹脂であるポリカーボネートに炭素繊維を分散させるにもかかわらず、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に対して炭素繊維を分散させるために最適化されているエポキシ系サイジング剤などのサイジング剤で炭素繊維を表面処理している。また、特許文献１の実施例では、サイジング剤で表面処理した炭素繊維と、シランカップリング剤で表面処理したガラス繊維との両方を充填剤として用いているため、融解して高温になっているポリカーボネートの内部で近接している炭素繊維及びガラス繊維において、サイジング剤とシランカップリング剤とが反応する（例えば、両者に含まれるエポキシ基同士が引き合う）。これらの要因から、特許文献１の実施例は、熱可塑性樹脂内における炭素繊維の分散が不十分であり、個々の実施例ごとに炭素繊維の分散の程度が異なるため、実施例１～３，５～６において炭素繊維の質量比が２０％で等しいにもかかわらず線膨張係数が10×10^{-6}から7.2×10^{-6}まで変動するなど、特性が大き

くばらついていると考えられる。

【００６２】

一方、本発明の実施例は、図３を参照して説明した通り、炭素短繊維の質量比が大きくなるにつれて線膨張係数が小さくなっている。さらに、本発明の実施例は、線膨張係数の減少に伴って曲げ弾性率が大きくなるという明確な傾向が見られ、相関係数R^2は０．９２であって１に近い。

【００６３】

本発明の実施例は、炭素短繊維が表面に炭素－酸素結合を有しており、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂と親和性がある。また、本発明の実施例は、炭素短繊維がサイジング剤で表面処理されておらず、融解して高温になっている熱可塑性樹脂の内部で炭素繊維及びガラス繊維が近接したとしても、サイジング剤とシランカップリング剤とが反応することがない。これらの要因から、本発明の実施例は、熱可塑性樹脂内において炭素短繊維が十分に分散しているため、炭素短繊維の質量比の増加に伴って線膨張係数及び曲げ弾性率が規則的に変動（線膨張係数は低下、曲げ弾性率は増大）しており、特性のばらつきが非常に小さくなっていると考えられる。

【００６４】

また、特許文献１の実施例及び本発明の実施例のそれぞれは、ＭＤ方向の線膨張係数が１×１０^{-5}／℃以下になり得る。しかし、特許文献１の実施例は、曲げ弾性率が良いものであっても１３ＧＰａを超えることができずに頭打ちする。これに対して、本発明の実施例１～４は、曲げ弾性率が１３ＧＰａで頭打ちせず、それ以上の値を取り得る。このように、本発明の実施形態に係る樹脂組成物を用いることで、特許文献１で提案されているような従来の樹脂組成物では実現不可能な特性を有する成形品を得ることができる。なお、本発明の実施例１～４は、炭素短繊維、ガラス繊維（非炭素繊維）及びマトリクス樹脂の合計に対する炭素短繊維の質量比が１５％以上、かつ、ガラス繊維に対する炭素短繊維の質量比が５０％以上の試料である。

【００６５】

この違いは、特許文献１の実施例と本発明の実施例とのそれぞれにおける組織の違いに起因していると考えられる。本発明の実施例は、図２に示したように長手方向が不規則に配向した炭素短繊維がガラス繊維の間隙に存在する組織を有しており、このような組織であることから曲げ弾性率が劇的に向上していると考えられる。しかし、特許文献１の実施例は、炭素繊維の繊維長が６ｍｍであり、ガラス繊維の繊維長３ｍｍよりも長いため、本発明の実施例のような組織にはなり得ず、曲げ弾性率も向上してないと考えられる。

【００６６】

なお、本発明の実施例１～５は、非炭素繊維としてガラス繊維を用いているが、ガラス繊維に代えてセラミック繊維を用いても、ガラス繊維とともにセラミック繊維を用いても、本発明の実施例１～５と同様の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【００６７】

本発明は、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化樹脂複合材料である樹脂組成物と、当該樹脂組成物とガラス部材とが一体成形されているガラス樹脂一体化成形品に利用可能である。

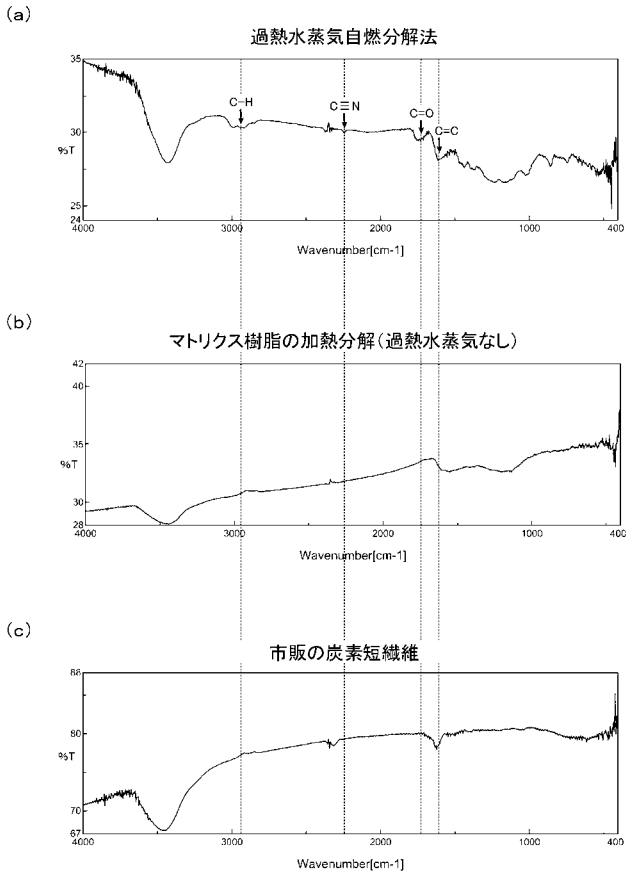
【符号の説明】

【００６８】

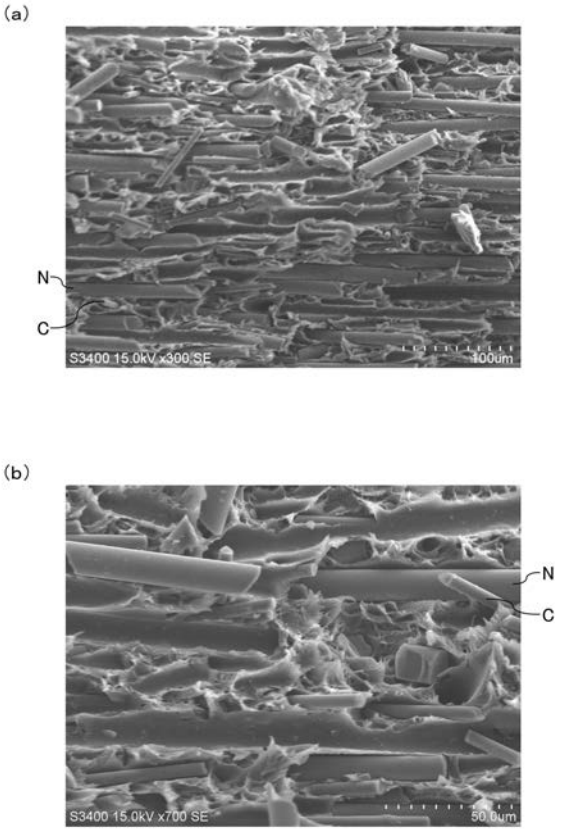
Ｃ　炭素短繊維

Ｎ　非炭素繊維（ガラス繊維）

【図１】



【図２】



【図３】

配合量比（%）			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
マトリクス樹脂	ポリカーボネートABSアロイ		55	55	0	0	60	70	55	80
	ポリカーボネート		0	0	55	60	0	0	0	0
充填剤		ガラス繊維	30	30	30	20	30	30	45	0
		炭素短繊維	15	15	15	20	10	0	0	20
線膨張係数（10^{-6}/℃）			7.5	7.5	7.3	6	11	11	18	6
曲げ弾性率（GPa）			14	14	16	17	10	8	12	8

【図４】

