



(10) **DE 11 2016 000 321 B4 2020.03.05**

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2016 000 321.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2016/057620**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2016/152560**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.2016**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **29.09.2016**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **02.11.2017**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.03.2020**

(51) Int Cl.: **C08J 5/04 (2006.01)**
B29C 45/00 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
B29K 101/12 (2006.01)
B29K 105/12 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2015-065111 26.03.2015 JP

(73) Patentinhaber:
**Sumitomo Riko Company Limited, Komaki-shi,
Aichi, JP**

(74) Vertreter:
**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,
80639 München, DE**

(72) Erfinder:
**Munenobu, Kanako, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Suzuki, Junichiro, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Nakano, Masayoshi, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Hibino, Motoshige, Komaki-shi, Aichi-ken, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	100 84 451	T5
DE	22 13 305	A
AU	002002301429	B2

(54) Bezeichnung: **Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt und Herstellungsverfahren dafür**

(57) Hauptanspruch: Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt, umfassend:

ein thermoplastisches Harz,
einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und

mindestens eines von einem Farbstoff und einem Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm,

wobei der faserförmige Füllstoff umfasst:

(A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,

(B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,

(C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und

(D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt,

wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert

sind, und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen mindestens 30 µm beträgt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt mit einer Festigkeit, die durch Dispergieren von Glasfasern darin verbessert ist, sowie ein Herstellungsverfahren für das Formprodukt. Insbesondere betrifft die Offenbarung ein glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt, das ein hervorragendes Leistungsvermögen zur Verwendung als Lager, Buchse oder Drehstab aufweist, sowie ein Herstellungsverfahren für das Formprodukt.

[0002] Bauteile zur Verwendung in Kraftfahrzeugmotorräumen müssen ausreichende physikalische Eigenschaften, wie z.B. eine ausreichende Festigkeit, Wasserbeständigkeit, Wärmebeständigkeit und Beständigkeit gegen Calciumchlorid (das als Schneesmelzmittel verwendet wird) unter Bedingungen einer höheren Temperatur und einer höheren Feuchtigkeit aufweisen. Herkömmlich werden diese Bauteile allgemein aus Metall hergestellt. In den letzten Jahren wurde in Betracht gezogen, Kraftfahrzeugbauteile, die aus einem faserverstärkten Harz (FRP) hergestellt sind, anstelle der Metall-Kraftfahrzeugbauteile zu verwenden, um einen Bedarf für eine Gewichtsverminderung zu erfüllen. Insbesondere weist ein glasfaserverstärktes thermoplastisches Harz, das darin dispergierte Glasfasern enthält, eine hervorragende Vielseitigkeit, Verarbeitungsfähigkeit, Formbarkeit und dergleichen auf und ist bezüglich der Kosten vorteilhaft, und daher wird erwartet, dass es in dem vorstehend genannten Gebiet angewandt wird. Ein glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt wird typischerweise durch Schmelzkneten eines thermoplastischen Harzes zusammen mit Glasfasern, Granulieren des resultierenden Gemischs, wieder Schmelzen des resultierenden Granulats und Spritzgießen der resultierenden Schmelze erzeugt (vgl. z.B. PTL 1 bis PTL 3).

[0003] Die Druckschrift AU 2002301429 B2 beschreibt eine Verstärkungsfaser, ein Verfahren zur Herstellung einer Verstärkungsfaser, ein Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl von Verstärkungsfasern, eine Verstärkungsfaser für ein nach dem Verfahren der Erfindung hergestelltes härtpbares Harz, ein gehärteter Verbundstoff, ein härtpbarer Verbundstoff, ein Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Verbundstoffs, ein Verfahren zum Aufbringen eines Verbundstoffs auf eine Oberfläche und ein Verfahren zum Formen eines Verbundstoffs. Die Druckschrift DE 2213305 A beschreibt Spritzgußmaschinen und in einem besonderen Aspekt Maschinen zum Formen eines faserverstärkten Kunststoffmaterials.

Die Druckschrift DE 10084451 T1 beschreibt einen aus einem thermoplastischen Harz gebildeten Gegenstand, wobei die Glassfaser in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-% enthalten ist und aus bis zu 90 bis 10 % aus einer Glassfaser mit einer Länge von 0.5 mm oder weniger, 10 to 90 % aus einer Glassfaser mit einer Länge von 0.5 bis 2 mm und 0 bis 30 % aus einer Glassfaser mit einer Länge von 2 mm oder mehr besteht.

[0004] Wenn das vorgesehene Formprodukt durch einmal Granulieren des Glasfaser/thermoplastisches Harz-Gemischs hergestellt wird, werden die Glasfasern jedoch durch eine Scherbelastung in einer Schmelzknetmaschine während des Granulierens gebrochen, wodurch deren Größe vermindert wird (zu einer Faserlänge von höchstens 0,5 mm), und auf diese wird während des Spritzgießens eine weitere Scherbelastung ausgeübt, wodurch deren Größe weiter vermindert wird. Daher weisen die Glasfasern, die in dem so erzeugten Formprodukt vorliegen, eine übermäßig verminderte Größe auf, so dass der festigkeitsverbessernde Effekt für das Formprodukt in einer problematischen Weise vermindert wird. Insbesondere wenn dem FRP-Material zum Färben des Formprodukts ein Pigment zugesetzt wird, erhöht das Pigment den Prozentsatz des Brechens der Glasfasern in der Schmelzknetmaschine und der Spritzgussmaschine, wodurch die Größe der Glasfasern weiter vermindert wird. Dies vermindert den festigkeitsverbesserten Effekt für das gefärbte Formprodukt noch stärker.

[0005] Um dies zu berücksichtigen, wird in Betracht gezogen, ein Filamentverstärkungsharzgranulat (ein Granulat, das Glasfilamente enthält, die durch ein Ziehverfahren so hergestellt worden sind, dass sie jeweils eine größere Faserlänge aufweisen) zu verwenden. Dies beeinflusst jedoch in einer nachteiligen Weise die Formbarkeit und wenn ein Formprodukt, wie z.B. ein Lager, eine Buchse oder ein Drehstab, erzeugt wird, weist das Formprodukt in der Gegenwart der Filamente eine größere Restspannung auf. Ferner sollte ein Harz mit einem niedrigeren Molekulargewicht verwendet werden, um das Eindringvermögen des Harzes bezüglich der Glasfilamente zu verbessern. Dies macht es in einer problematischen Weise unmöglich, dem Formprodukt eine ausreichende Festigkeit zu verleihen. PTL 2 und PTL 3 schlagen Verfahren vor, in denen ein Filamentverstärkungsharzgranulat und ein Stapelfaserverstärkungsharzgranulat miteinander gemischt werden und das resultierende Gemisch für das Formen verwendet wird. Dies verbessert die Formbarkeit, jedoch wird das Problem, das mit der Restspannung zusammenhängt, nicht gelöst, da die Faserlängenverteilung ein doppeltes Peakprofil aufweist.

[0006] Wenn das Formprodukt, das aus dem herkömmlichen glasfaserverstärkten thermoplastischen Harz geformt worden ist, eine geringere Wanddicke aufweist, weist das Formprodukt in einer problematischen Weise

eine verminderte mechanische Festigkeit auf, insbesondere in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbiert Feuchtigkeit. Dieses Problem wird dadurch gelöst, dass das Formprodukt mit einer erhöhten Wanddicke versehen wird, jedoch wird der Gewichtsverminderungseffekt in einer problematischen Weise vermindert.

[0007] Zum Lösen des vorstehend genannten Problems schlägt PTL 4 ein Verfahren zur Herstellung eines vorgesehenen Formprodukts durch Herstellen von faserverstärkten Harzmaterialien für eine Hautschicht und eine Kernschicht, die jeweils unterschiedliche Biegeelastizitätsmodule aufweisen, und Sandwichformen der Materialien vor. Das Sandwichformprodukt weist jedoch eine Schichtgrenzfläche auf und neigt daher dazu, eine unzureichende Festigkeit aufzuweisen. Ferner erfordert das Sandwichformen eine spezielle Formmaschine, wodurch die Herstellungskosten erhöht werden.

PTL 1: JP 2012-25844 A
 PTL 2: JP 2003-285323 A
 PTL 3: JP 2010-189637 A
 PTL 4: WO 2012/124060 A1

[0008] Im Hinblick auf das Vorstehende ist es eine Aufgabe, ein glasfaserverstärktes, gefärbtes thermoplastisches Harzformprodukt bereitzustellen, das eine hervorragende mechanische Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbiert Feuchtigkeit aufweist, selbst wenn das Formprodukt nicht mit einer größeren Wanddicke versehen worden ist oder keine anderen Maßnahmen ergriffen worden sind, und das eine ausreichende Verzugbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit aufweist, sowie ein Herstellungsverfahren dafür bereitzustellen.

[0009] Gemäß eines ersten erfindungsgemäßen Aspekts zum Lösen der vorstehend beschriebenen Aufgabe wird ein glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt bereitgestellt, das ein thermoplastisches Harz, einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und mindestens eines von einem Farbstoff und einem Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm umfasst, wobei der faserförmige Füllstoff umfasst:

- (A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,
- (B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,
- (C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und
- (D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt, wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen nicht weniger als 30 μ m beträgt.

[0010] Gemäß eines zweiten erfindungsgemäßen Aspekts wird ein Verfahren zur Herstellung eines glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts (α) bereitgestellt, wobei das Verfahren die Schritte des Zuführens von Glasfasern und eines Gemischs aus einem thermoplastischen Harz und mindestens einem von einem Farbstoff und einem Pigment, der oder das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm aufweist, direkt in eine Spritzgussmaschine und des Spritzgießens des resultierenden Gemischs umfasst, wobei das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt (α) das thermoplastische Harz, einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und mindestens eines von dem Farbstoff und dem Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm umfasst, wobei der faserförmige Füllstoff umfasst:

- (A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,
- (B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,

(C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und

(D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt, wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen nicht weniger als 30 μm beträgt.

[0011] Gemäß eines dritten erfindungsgemäßen Aspekts wird ein Verfahren zur Herstellung eines glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts (α) bereitgestellt, wobei das Verfahren die Schritte des Zuführens von Glasfasern, eines thermoplastischen Harzes und mindestens einem von einem Farbstoff und einem Pigment, der oder das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm aufweist, direkt in eine Spritzgussmaschine und des Spritzgießens des resultierenden Gemischs umfasst, wobei das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt (α) das thermoplastische Harz, einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und mindestens eines von dem Farbstoff und dem Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm umfasst, wobei der faserförmige Füllstoff umfasst:

(A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,

(B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,

(C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und

(D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt, wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen nicht weniger als 30 μm beträgt.

[0012] Die Erfinder haben intensive Untersuchungen zum Lösen der vorstehend genannten Probleme durchgeführt. Als Ergebnis haben sich die Erfinder auf die Längen von Verstärkungsfasern konzentriert, die in einem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt enthalten sind und gefunden, dass dann, wenn die Verstärkungsfasern eine spezifische Glasfaserlängenverteilung aufweisen, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist, die vorstehend beschrieben worden sind, das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine hervorragende mechanische Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in dem Zustand mit absorbierter Feuchtigkeit aufweist, selbst wenn das Formprodukt nicht mit einer größeren Wanddickengestaltung versehen worden ist oder keine anderen Maßnahmen ergriffen worden sind, und eine ausreichende Verzugbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit aufweist. Auf diese Weise haben die Erfinder die vorliegende Offenbarung gefunden.

[0013] Es ist schwierig, die vorstehend beschriebene spezifische Glasfaserlängenverteilung durch das herkömmliche Verfahren zu erhalten, in dem das Gemisch der Glasfasern und des thermoplastischen Harzes einmal granuliert wird und dann das resultierende Granulat für das Spritzgießen oder dergleichen zur Erzeugung des Formprodukts verwendet wird. Insbesondere wenn das gefärbte Formprodukt unter Verwendung eines Farbmittels hergestellt werden soll, erhöht das Farbmittel den Prozentsatz des Brechens der Glasfasern in der Schmelzketnetmaschine oder der Spritzgussmaschine. Daher neigen die Glasfasern zu einer Verminderung der Größe, was es noch schwieriger macht, die spezifische Glasfaserlängenverteilung bereitzustellen. Die Erfinder haben gefunden, dass dann, wenn das vorgesehene glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt durch Zuführen der Glasfasern und eines Gemischs aus dem Farbmittel und dem thermoplastischen Harz direkt in die Spritzgussmaschine und Spritzgießen des resultierenden Gemischs hergestellt wird, und der Farbstoff oder das Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm als Farbmittel verwendet wird, das Brechen der Glasfasern aufgrund des Farbmittels verhindert wird, wodurch die Herstel-

lung des gefärbten Formprodukts mit der spezifischen Glasfaserlängenverteilung, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist, erleichtert werden kann. Die Erfinder haben auch gefunden, dass selbst dann, wenn das vorstehend genannte spezifische Farbmittel nicht im Vorhinein mit dem thermoplastischen Harz gemischt wird, sondern direkt zusammen mit dem thermoplastischen Harz und den Glasfasern in die Spritzgussmaschine zugeführt wird, das Brechen der Glasfasern aufgrund des Farbmittels verhindert wird, wodurch das gefärbte Formprodukt mit der spezifischen Glasfaserlängenverteilung, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist, hergestellt werden kann.

[0014] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, enthält das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der vorliegenden Erfindung die spezifischen Farbmittel, also den Farbstoff und/oder das Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm, so dass es gefärbt wird, und enthält ferner den faserförmigen Füllstoff, der die vorstehend genannten Prozentsätze der Glasfasern (A) bis (D) umfasst, welche die vorstehend genannten Faserlängen aufweisen und in dem thermoplastischen Harz dispergiert sind. Daher weist das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt selbst dann eine hervorragende mechanische Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbierter Feuchtigkeit auf, wenn das Formprodukt nicht mit einer größeren Wanddickengestaltung versehen worden ist oder keine anderen Maßnahmen ergriffen worden sind, und es weist eine ausreichende Verzugbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit auf. Ferner ermöglicht das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine flexible Farbgestaltung, ohne die vorstehend genannten Eigenschaften zu beeinträchtigen, und erfüllt daher den Bedarf für eine Farbgebung. Wenn das Formprodukt als Krafffahrzeuglagerbauteil verwendet wird, wie z.B. ein Motorlager, eine Buchse oder ein Drehstab, weist das Formprodukt ein hervorragendes Leistungsvermögen auf.

[0015] Insbesondere wenn die Glasfasern in einem Gesamtanteil von 25 bis 65 Gew.-% in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegen, kann der gewünschte Verstärkungseffekt effizient bereitgestellt werden.

[0016] Wenn das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen nicht weniger als 30 µm beträgt, wird der Oberflächenabschnitt (Hautschicht) des Formprodukts, der signifikant verformt werden kann, mit einer Zähigkeit versehen, und der innere Abschnitt (Kernschicht) des Formprodukts, der schließlich gebrochen werden kann, wird mit einer höheren Steifigkeit versehen. Als Ergebnis weist das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine höhere Bruchfestigkeit auf.

[0017] Wenn das Gewichtsmittel der Faserlänge der in dem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergierten Glasfasern in einem Bereich von 0,35 bis 1,5 mm liegt und das Gewichtsmittel der Faserlänge der in dem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergierten Glasfasern in einem Bereich von 0,4 bis 2,8 mm liegt, wird der Oberflächenabschnitt (Hautschicht) des Formprodukts, der signifikant verformt werden kann, mit einer höheren Zähigkeit versehen, und der innere Abschnitt (Kernschicht) des Formprodukts, der schließlich gebrochen werden kann, wird mit einer noch höheren Steifigkeit versehen. Als Ergebnis weist das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine noch höhere Bruchfestigkeit auf.

[0018] Wenn das thermoplastische Harz mindestens eines ist, das aus der Gruppe, bestehend aus einem Polyamidharz, einem Polyethylenharz, einem Polypropylenharz, einem Polystyrolharz, einem Polycarbonatharz, einem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerharz, einem Polyethylentere-phthalatharz, einem Polybutylenterephthalatharz, einem Polyacetalharz, einem modifizierten Polyphenylenetherharz und einem Polyphenylensulfidharz, ausgewählt ist, kann das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der vorliegenden Offenbarung in einer vorteilhaften Weise hergestellt werden.

[0019] Wenn mindestens einer des Farbstoffs und des Pigments in einem Gesamtanteil von 0,01 bis 1 Gew.-% in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt, kann ein gewünschter Färbungseffekt bereitgestellt werden, ohne die Zähigkeit und die Festigkeit des Formprodukts zu beeinträchtigen.

[0020] Wenn das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der vorliegenden Offenbarung ein Krafffahrzeuglagerbauteil ist, weist das Krafffahrzeuglagerbauteil eine hervorragende mechanische Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbierter Feuchtigkeit auf, und es

weist eine ausreichende Verzugbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit auf. Daher kann das Formprodukt in einer vorteilhaften Weise als Kraffahrzeuglagerbauteil verwendet werden.

[0021] Das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der vorliegenden Offenbarung kann in vorteilhafter Weise durch das spezifische Herstellungsverfahren, das die Schritte des Zuführens der Glasfasern und des Gemischs aus dem spezifischen Farbmittel und dem thermoplastischen Harz direkt in die Spritzgussmaschine und des Spritzgießens des resultierenden Gemischs umfasst, so hergestellt werden, dass es die spezifische Glasfaserlängenverteilung aufweist, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist.

[0022] Das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der vorliegenden Offenbarung kann in vorteilhafter Weise so hergestellt werden, dass es selbst dann die spezifische Glasfaserlängenverteilung aufweist, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist, wenn das spezifische Farbmittel, das thermoplastische Harz und die Glasfasern direkt in die Spritzgussmaschine eingespeist werden, ohne dass das Farbmittel und das thermoplastische Harz im Vorhinein gemischt werden.

[0023] Als nächstes wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung detailliert beschrieben.

[0024] Ein glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst ein thermoplastisches Harz und einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und der faserförmige Füllstoff umfasst:

(A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,

(B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,

(C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und

(D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem Harzformprodukt vorliegt, wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen nicht weniger als 30 µm beträgt. Das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt umfasst ferner mindestens eines von einem Farbstoff und einem Pigment, der oder das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 30 nm aufweist, so dass es gefärbt wird. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Pigments ist das Zahlenmittel des Teilchendurchmessers des Pigments, d.h., der Primärteilchendurchmesser des Pigments, bestimmt durch eine Messung mittels eines Elektronenmikroskops (nachstehend gilt die gleiche Definition). Durch derartiges Einstellen der Glasfaserlängenverteilung wird eine Restspannung, die aufgrund der Differenzen bei der Faserlänge auftritt, vermindert. Wenn der Prozentsatz der Glasfasern (D), die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, größer ist, verliert das Formprodukt dessen Zähigkeit und weist eine Spannungskonzentration auf, wodurch es abhängig von dessen Form eine verminderte Bruchfestigkeit aufweist. Wenn der Prozentsatz der Glasfasern (A), die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen, übermäßig groß ist, geht der Nutzen, der durch die Faserverstärkung erzeugt wird, verloren. Zum Vermindern der Restspannung ist es optimal, den Prozentsatz der Glasfasern (B), die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen, und den Prozentsatz der Glasfasern (C), die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, innerhalb der vorstehend genannten Bereiche einzustellen. Folglich wird der Faserverstärkungseffekt selbst dann erhöht, wenn das Formprodukt in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbiertem Feuchtigkeit vorliegt. Daher weist das Formprodukt eine verbesserte Festigkeit auf.

[0025] Die Prozentsätze der Glasfasern (A), (B), (C) und (D), die jeweils die vorstehend genannten Faserlängen aufweisen, betragen besonders bevorzugt 50 bis 75 %, 20 bis 40 %, 2 bis 25 % bzw. höchstens 1 %, da das resultierende Formprodukt dann bezüglich der mechanischen Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbiertem Feuchtigkeit noch besser ist.

[0026] Die Prozentsätze der Glasfasern (A) bis (D) beruhen auf der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der vorstehend beschrieben worden ist, und können jeweils durch ein Glasfaserlängenverteilungs-

messverfahren gemessen werden, das z.B. in JP 2002-5924 A beschrieben ist. Insbesondere wird das Formprodukt bei einer Temperatur von 500 °C bis 700 °C verascht und dann werden die veraschten Glasfasern homogen in Wasser dispergiert, das ein Gewicht aufweist, welches das 1000-fache des Gesamtgewichts der veraschten Glasfasern beträgt, und ein Teil der resultierenden homogenen Dispersion wird in einer Menge entnommen, so dass das Gewicht der in der Dispersion enthaltenen Glasfasern 0,1 bis 2 mg beträgt. Dann werden die Glasfasern aus dem Teil der homogenen Dispersion durch Filtrieren oder Trocknen extrahiert. Die Fasern der jeweiligen, so extrahierten Glasfasern werden dann gemessen und die Prozentsätze (%) der Glasfasern (A) bis (D) auf der Basis der Gesamtzahl der Glasfasern werden bestimmt. Die Messung der Faserlängen kann durch zufälliges Auswählen von Fasern aus der veraschten Faserrückstandsmasse und nicht durch Dispergieren der Fasern in dem Wasser erreicht werden. In dem in dem vorstehend genannten Patentedokument beschriebenen Glasfaserlängenverteilungsmessverfahren wird die Extraktion der Glasfasern aus dem Formprodukt durch Schmelzen und Veraschen des thermoplastischen Harzes (des Polymers des Formprodukts) bei einer hohen Temperatur erreicht, kann jedoch durch Lösen des thermoplastischen Harzes in einem Lösungsmittel erreicht werden. Wie es aus dem in dem in dem vorstehend genannten Patentedokument beschriebenen Glasfaserlängenverteilungsmessverfahren ersichtlich ist, gibt die Glasfaserlängenverteilung, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist, keinen Verteilungszustand der Glasfasern in dem Material (Harzzusammensetzung) für das Formprodukt an, sondern einen Verteilungszustand der Glasfasern in dem Formprodukt (ausgehärtetes Harzprodukt). Die Messung der Längen und der Anzahl der Fasern basiert auf einem Bild, das durch Fotografieren der Fasern mittels eines Mikroskops erhalten worden ist.

[0027] Der Gesamtanteil der Glasfasern, die in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung vorliegen, beträgt vorzugsweise 25 bis 65 Gew.-%, mehr bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%. Dies ermöglicht die Bereitstellung des gewünschten Verstärkungseffekts. Der Gesamtanteil der Glasfasern, der für die Faserlänge nicht relevant ist, kann bestimmt werden, wenn Bestandteile für das Formprodukt hergestellt werden.

[0028] In der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen beträgt nicht weniger als 30 µm. Die Differenz beträgt bevorzugt nicht weniger als 50 µm. Folglich wird der Oberflächenabschnitt (Hautschicht), der signifikant verformt werden kann, mit einer Zähigkeit versehen, und der innere Abschnitt (Kernschicht) des Formprodukts, der schließlich gebrochen werden kann, wird mit einer höheren Steifigkeit versehen, wodurch das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine höhere Bruchfestigkeit aufweist. Hier ist der Oberflächenabschnitt (Hautschicht) ein Abschnitt, der eine Tiefe aufweist, die bis zu 15 % der Dicke des Formprodukts beträgt, gemessen in der Dickenrichtung von der Oberfläche des Formprodukts. Der innere Abschnitt (Kernschicht) des Formprodukts ist ein Abschnitt mit einer größeren Tiefe als der Oberflächenabschnitt. Wenn das Formprodukt durch Spritzgießen erzeugt wird, wird das Formprodukt leicht mit dieser Struktur versehen, da es die spezifische Glasfaserlängenverteilung aufweist, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist.

[0029] Hinsichtlich dieses Aspekts ist es bevorzugt, dass das Gewichtsmittel der Faserlänge der Glasfasern, die in dem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, 0,35 bis 1,5 mm beträgt, und das Gewichtsmittel der Faserlänge der Glasfasern, die in dem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, 0,4 bis 2,8 mm beträgt. Es ist mehr bevorzugt, dass das Gewichtsmittel der Faserlänge der Glasfasern, die in dem Oberflächenabschnitt des Formprodukts dispergiert sind, 0,4 bis 1,0 mm beträgt, und das Gewichtsmittel der Faserlänge der Glasfasern, die in dem inneren Abschnitt des Formprodukts dispergiert sind, 0,45 bis 1,5 mm beträgt. Folglich wird der Oberflächenabschnitt (Hautschicht), der signifikant verformt werden kann, mit einer höheren Zähigkeit versehen, und der innere Abschnitt (Kernschicht) des Formprodukts, der schließlich gebrochen werden kann, wird mit einer höheren Steifigkeit versehen. Folglich weist das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine höhere Bruchfestigkeit auf.

[0030] Die Gewichtsmittel der Faserlängen der Glasfasern in der Hautschicht und in der Kernschicht werden z.B. in der folgenden Weise bestimmt. Etwa 1 g einer Probe wird von jeder der Schichten entnommen und zum Veraschen bei einer Temperatur von 500 °C bis 700 °C wärmebehandelt. Dann werden Fasern zufällig aus der restlichen Fasermasse ausgewählt und mittels eines Mikroskops fotografiert. Auf der Basis des resultierenden Bilds wird das Gewichtsmittel der Faserlänge in jeder der Schichten aus dem folgenden Ausdruck (1) bestimmt. Fasern mit unbestimmten Formen (mit einer Länge von weniger als 0,05 mm) und Fasern, die sich teilweise außerhalb des Bilds erstrecken, werden von der Messung ausgeschlossen.

[0031] Gewichtsmittel der Faserlänge (Lw)

$$= \left(\sum q_i \times L_i^2 \right) / \left(\sum q_i \times L_i \right) \quad (1)$$

worin L_i die Länge einer Faser ist und q_i die Anzahl von Fasern ist, die jeweils die Faserlänge L_i aufweisen.

[0032] Gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ist es bezüglich der Eigenschaften des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts bevorzugt, dass die Hautschicht und die Kernschicht beide die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegte Glasfaserlängenverteilung aufweisen. Die Glasfaserverteilungszustände der Hautschicht und der Kernschicht werden auf der Basis von Proben, die jeweils aus der Hautschicht und der Kernschicht entnommen worden sind, gemäß den vorstehend genannten Glasfaserverteilungsbestimmungsverfahren für das Gesamtharzformprodukt bestimmt.

[0033] Beispiele für das thermoplastische Harz, das für das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung verwendet werden soll, umfassen Polyamidharze, Polyethylenharze, Polypropylenharze, Polystyrolharze, Polycarbonatharze, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerharze, Polyethylenterephthalatharze, Polybutylenterephthalatharze, Polyacetalharze, modifizierte Polyphenylenetherharze und Polyphenylensulfidharze, die allein oder in einer Kombination verwendet werden können. Insbesondere sind die Polyamidharze bezüglich der Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung, der Elastizität, der Schmelzviskosität und dergleichen bevorzugt.

[0034] Beispiele für die Polyamidharze umfassen Polyamide 6, Polyamide 46, Polyamide 66, Polyamide 610, Polyamide 612, Polyamide 11, Polyamide 12, Polyamide 92, Polyamide 99, Polyamide 912, Polyamide 1010, Polyamide 6I, Polyamide 6T, Polyamide 9T, Polyamide 10T, Polyamide 11T, Polyamide MXD6, Polyamide 6T/6I, Polyamide 6/6I, Polyamide 66/6T und Polyamide 66/6I, sowie Polyamidcopolymere, die mindestens zwei Polyamidkomponenten umfassen, die aus Polyamidkomponenten dieser Polyamide mit unterschiedlichen Strukturen ausgewählt sind.

[0035] Mindestens einer des Farbstoffs und des Pigments mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm wird als Farbmittel für das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet.

[0036] Beispiele für den Farbstoff umfassen Ölfarbstoffe, saure Farbstoffe, basische Farbstoffe und disperse Azo-, Anthrachinon-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Carboniumfarbstoffe und indigoide Farbstoffe.

[0037] Das Pigment ist nicht speziell beschränkt, solange es einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm aufweist. Beispiele für das Pigment umfassen organische Pigmente (aus Phthalocyanin, Anthrachinon, Isoindolinon, Chinacridon, Perylen und Azo) und anorganische Pigmente (aus Oxiden, wie z.B. Titanoxid, rotem Eisenoxid (Eisen(III)-oxid), Chromoxid und Kobaltblau, Sulfiden, wie z.B. Cadmiumgelb und Cadmiumrot, Chromaten, wie z.B. Chromgelb, Silikaten, wie z.B. Ultramarin, Metallpulver, wie z.B. Metallpulver und Perlglanzpulver, und Ruß).

[0038] Für eine Witterungsbeständigkeit wird als Farbmittel vorzugsweise Ruß mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm verwendet.

[0039] Der Anteil des Farbmittels, das in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung enthalten sein soll, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, mehr bevorzugt in einem Bereich von 0,03 bis 0,3 Gew.-%. Wenn der Anteil des Farbmittels übermäßig klein ist, wird es unmöglich, den gewünschten Färbungseffekt bereitzustellen. Wenn der Anteil des Farbmittels übermäßig groß ist, neigt das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt zu einer verminderten Zähigkeit und einer verminderten Festigkeit.

[0040] Beispiele für die Glasfasern, die für das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung verwendet werden sollen, umfassen Filamente, die durch Schmelzspinnen eines Glases, wie z.B. E-Glas (elektrisches Glas), C-Glas (chemisches Glas), A-Glas (Alkaliglas), S-Glas (hochfestes Glas) und alkalibeständiges Glas, erhalten werden. Die Glasfasern weisen vorzugsweise jeweils einen Faserdurchmesser von 3 bis 25 µm, mehr bevorzugt 8 bis 20 µm auf.

[0041] Das Formprodukt kann zusätzlich zu den Glasfasern einen faserförmigen Füllstoff enthalten, wie z.B. Aramidfasern (AF) oder Kohlefasern (CF). Der Anteil des zusätzlichen faserförmigen Füllstoffs ist innerhalb eines Anteils beschränkt, der durch Subtrahieren der Mengen der Glasfasern (A) bis (D) von der Menge des gesamten faserförmigen Füllstoffs bestimmt wird.

[0042] Gegebenenfalls können dem Material für das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ein Wärmestabilisator, ein Antioxidationsmittel, ein anorganischer Füllstoff, ein Keimbildungsmittel, ein Witterungsschutzmittel, ein Weichmacher, ein Schmiermittel, ein schlagzähmachendes Material und dergleichen zugesetzt werden.

[0043] Das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung wird z.B. in der folgenden Weise hergestellt.

[0044] Die Glasfasern, das thermoplastische Harz und das Farbmittel werden für jeden Spritzvorgang in erforderlichen Mengen erfindungsgemäß direkt einer Spritzgussmaschine zugeführt und das resultierende Gemisch wird zu dem vorgesehenen glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt spritzgegossen. In dem herkömmlichen Verfahren, in dem das Formprodukt durch einmal Granulieren des Gemischs der Glasfasern und des thermoplastischen Harzes und Verwenden des resultierenden Granulats zum Spritzgießen hergestellt wird, ist es sehr schwierig, die spezifische Glasfaserlängenverteilung bereitzustellen, die gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung festgelegt ist. D.h., das vorstehend genannte direkte Formverfahren vermeidet den Bedarf für den Knetschritt, wodurch die Verminderung der Faserlängen der Glasfasern verhindert wird. Folglich kann die spezifische Faserlängenverteilung, die durch die Glasfasern (A) bis (D) festgelegt ist, einfach bereitgestellt werden. Da das Farbmittel (der Farbstoff und das Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm) kaum die Verminderung der Faserlängen der Glasfasern beeinflusst, beeinflusst die Färbung die Glasfaserlängenverteilung nicht nachteilig. In diesem Herstellungsverfahren ist die Anzahl der Wärmeeinwirkungsvorgänge um eins kleiner als in dem herkömmlichen Granulierungsherstellungsverfahren. Daher wird die Verminderung des Molekulargewichts des thermoplastischen Harzes während des Formens minimiert, wodurch die Festigkeit des Harzformprodukts signifikant verbessert wird.

[0045] In einem weiteren Herstellungsverfahren wird das Farbmittel im Vorhinein mit dem thermoplastischen Harz gemischt und das resultierende Gemisch und die Glasfasern werden für jeden Spritzvorgang in den erforderlichen Mengen erfindungsgemäß direkt in eine Spritzgussmaschine zugeführt. Dann wird das resultierende Gemisch zu dem vorgesehenen glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt spritzgegossen. Alternativ kann ein Masterbatch durch im Vorhinein Mischen des Farbmittels in einer höheren Konzentration mit dem thermoplastischen Harz hergestellt werden. In diesem Fall werden ein Farbmittel-freies thermoplastisches Harz, der Masterbatch und die Glasfasern für jeden Spritzvorgang in den erforderlichen Mengen direkt in eine Spritzgussmaschine zugeführt und das resultierende Gemisch wird zu dem vorgesehenen glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt spritzgegossen. Zum Mischen des thermoplastischen Harzes und des Farbmittels kann eine Schmelzknetsmaschine oder eine Spritzgussmaschine verwendet werden.

[0046] Die Glasfasern, die in den vorstehend genannten Herstellungsverfahren verwendet werden sollen, weisen jeweils eine Faserlänge von 2 bis 6 mm, vorzugsweise 3 mm bis 5 mm auf.

[0047] Das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt, das derart gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt worden ist, weist eine hervorragende mechanische Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbierter Feuchtigkeit auf, selbst wenn das Formprodukt nicht mit einer größeren Wanddicke versehen worden ist oder keine anderen Maßnahmen ergriffen worden sind, und es weist eine ausreichende Verzugbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit auf. Daher wird das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt in einer vorteilhaften Weise als Kraftfahrzeuglagerteil verwendet. Beispiele für das Kraftfahrzeuglagerteil umfassen Lagerbauteile für eine Trägerwelle und Lagerbauteile für eine rotierende Welle. Spezifische bevorzugte Beispiele für die Lagerbauteile umfassen Getriebelager, Karosserielager, Vergaserlager, Bauelementlager, Differenziallager, Motorlager, Schub- und Zugstangen, Drehstäbe, Torsionsdämpfer, Lenkkautschukkupplungen, Spannstangenbuchsen, Buchsen, Grenzanschlüsse („bound stoppers“), FF-Motorrollanschlüsse, Schalldämpferaufhängungen, Pendelstützen, Kühlerträger, Längslenker und Querlenker für Motorfahrzeuge, wie z.B. Kraftfahrzeuge bzw. Automobile, und andere Kraftfahrzeuglagerbauteile.

BEISPIELE

[0048] Als nächstes werden erfindungsgemäße Beispiele zusammen mit Vergleichsbeispielen beschrieben. Es sollte beachtet werden, dass die vorliegende Offenbarung innerhalb des Umfangs der vorliegenden Offenbarung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0049] Die vorliegenden Bestandteile wurden für die erfindungsgemäßen Beispiele und die Vergleichsbeispiele bereitgestellt.

[PA66]

[0050] Polyamid 66 (PA66)-Granulat (LEONA 1402S, von Asahi Kasei Chemicals Corporation erhältlich)

[GF]

[0051] Geschnittene Glasstränge mit einem Durchmesser von 13 μm und einer Schnittlänge von 3 mm (T-249, von Nippon Electric Glass Co., Ltd. erhältlich)

[Stapelfaserverstärkung-PA]

[0052] Stapelfaserverstärkung-PA66GF50 (LEONA 14G50 X01, von Asahi Kasei Chemicals Corporation erhältlich)

[CB(i)]

[0053] Ruß mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 14 nm (SB960, von Asahi Carbon Co., Ltd. erhältlich)

[CB(ii)]

[0054] Ruß mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 22 nm (SBX45, von Asahi Carbon Co., Ltd. erhältlich)

[CB(iii)]

[0055] Ruß mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 38 nm (SB400, von Asahi Carbon Co., Ltd. erhältlich)

[CB(iv)]

[0056] Ruß mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 85 nm (SB410, von Asahi Carbon Co., Ltd. erhältlich)

[Organischer Farbstoff]

[0057] NUBIAN BLACK TH-807, von Orient Chemical Industries Co., Ltd. erhältlich

[Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5]

[0058] Prüfkörper, die jeweils dem ISO-Mehrzweckprüfkörper A entsprachen, wurden jeweils durch Zuführen der vorstehend genannten Bestandteile in Anteilen, die in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt sind, direkt in eine Spritzgussmaschine und Spritzgießen des resultierenden Gemisch unter den folgenden Formbedingungen hergestellt.

«Formbedingungen»

- Spritzgussmaschine: SH100A (ϕ 32 mm), von Sumitomo Heavy Industries, Ltd. erhältlich
- Zylindertemperatur: 300 °C \pm 10 °C
- Formtemperatur: 80 °C \pm 20 °C

- Spritzrate: $39 \pm 5 \text{ cm}^2/\text{s}$
- Retentionsdruck: 80 MPa
- Schneckenrückdruck: 5 MPa

[0059] Die Prüfkörper, die so in Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellt worden sind, wurden bezüglich der physikalischen Eigenschaften auf der Basis der folgenden Kriterien bewertet. Die Ergebnisse sind auch nachstehend in der Tabelle 1 gezeigt.

[Faserlängenverteilung]

[0060] Etwa 1 g einer Hautschicht (eines Abschnitts mit einer Tiefe bis zu 15 % der Dicke des Prüfkörpers, gemessen in der Dickenrichtung von der Oberfläche des Prüfkörpers) und etwa 1 g einer Kernschicht (eines inneren Abschnitts mit einer Tiefe im Bereich von 15 % bis 85 % der Dicke des Prüfkörpers, gemessen in der Dickenrichtung von der Oberfläche des Prüfkörpers) wurden als Probe von jedem der Prüfkörper entnommen und zum Veraschen für 3 Stunden bei 600 °C mittels eines elektrischen Ofens wärmebehandelt (Muffelofen FO 810, von Yamato Scientific Co., Ltd. erhältlich). Fasern wurden zufällig von jeder der restlichen Fasermassen ausgewählt und bei einer 50- bis 100-fachen Vergrößerung mittels eines Mikroskops (VHX-1000, von Keyence Corporation erhältlich) (es wurden drei bis fünf Fotografien aufgenommen und insgesamt wurden 300 bis 500 Fasern untersucht) fotografiert. Die Faserlängen aller Glasfasern, die in den Fotografien vorlagen, wurden gemessen, und die Prozentsätze (%) der folgenden Glasfasern (A) bis (D) auf der Basis der Gesamtzahl der Glasfasern wurden bestimmt. Fasern mit unbestimmten Formen (mit einer Länge von weniger als 0,05 mm) und Fasern, die sich teilweise außerhalb der Bilder der Fotografien erstrecken, wurden von der Messung ausgeschlossen.

- (A) Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen
- (B) Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen
- (C) Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen
- (D) Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen

[Gewichtsmittel der Faserlänge]

[0061] Etwa 1 g einer Hautschicht (eines Abschnitts mit einer Tiefe bis zu 15 % der Dicke des Prüfkörpers, gemessen in der Dickenrichtung von der Oberfläche des Prüfkörpers) und etwa 1 g einer Kernschicht (eines inneren Abschnitts mit einer Tiefe im Bereich von 15 % bis 85 % der Dicke des Prüfkörpers, gemessen in der Dickenrichtung von der Oberfläche des Prüfkörpers) wurden als Probe von jedem der Prüfkörper entnommen und zum Veraschen für 3 Stunden bei 600 °C mittels eines elektrischen Ofens wärmebehandelt (Muffelofen FO 810, von Yamato Scientific Co., Ltd. erhältlich). Fasern wurden zufällig von jeder der restlichen Fasermassen ausgewählt und bei einer 50- bis 100-fachen Vergrößerung mittels eines Mikroskops (VHX-1000, von Keyence Corporation erhältlich) (es wurden drei bis fünf Fotografien aufgenommen und insgesamt wurden 300 bis 500 Fasern untersucht) fotografiert. Die Gewichtsmittel der Längen der Fasern in der Hautschicht und in der Kernschicht wurden mit dem folgenden Ausdruck (1) auf der Basis der Bilder der Fotografien bestimmt. Fasern mit unbestimmten Formen (mit einer Länge von weniger als 0,05 mm) und Fasern, die sich teilweise außerhalb der Bilder der Fotografien erstrecken, wurden von der Messung ausgeschlossen.

[0062] Gewichtsmittel der Faserlänge (L_w)

$$= \left(\sum q_i \times L_i^2 \right) / \left(\sum q_i \times L_i \right) \quad (1),$$

worin L_i die Länge einer Faser ist und q_i die Anzahl von Fasern ist, die jeweils die Faserlänge L_i aufweisen.

[Zugfestigkeit]

[0063] Die Zugfestigkeit jedes der Prüfkörper wurde bei einer Streckgeschwindigkeit von 5 mm/min mit einem Abstand zwischen den Einspannbacken von 115 mm mittels eines Zugtestgeräts (AG-IS 100 kN, von Shimadzu Corporation erhältlich) gemessen. Die Prüfkörper der erfindungsgemäßen Beispiele müssen eine Zugfestigkeit von nicht weniger als 260 MPa bei Normaltemperatur (25 °C, RT) aufweisen und müssen eine Zugfestigkeit von nicht weniger als 150 MPa in einer Hochtemperaturumgebung (bei 100 °C) aufweisen.

Tabelle 1 Gew.-%

	Beispiel			Vergleichsbeispiel					
	1	2	3	1	2	3	4	5	
PA66	50	50	50	-	-	-	50	50	
GF	50	50	50	-	-	-	50	50	
Stapelfaserverstärkung-PA	-	-	-	100	100	100	-	-	
CB(i)	1	-	-	1	-	-	-	-	
CB(ii)	-	1	-	-	-	-	-	-	
CB(iii)	-	-	-	-	1	-	1	-	
CB(iv)	-	-	-	-	-	1	-	1	
Organischer Farbstoff	-	-	1	-	-	-	-	-	
Hautschicht									
Faserlängenverteilung (%)	A	62	72	61	98	99	99	84	83
	B	34	25	34	2	1	1	15	16
	C	4	3	5	0	0	0	1	1
	D	0	0	0	0	0	0	0	0
Gewichtsmittel der Faserlänge (mm)	0,59	0,60	0,60	0,30	0,27	0,27	0,46	0,45	
Kernschicht									
Faserlängenverteilung (%)	A	62	73	61	97	99	99	81	87
	B	32	21	33	3	1	1	18	12
	C	6	6	6	0	0	0	1	1
	D	0	0	0	0	0	0	0	0
Gewichtsmittel der Faserlänge (mm)	0,66	0,68	0,66	0,32	0,29	0,27	0,48	0,44	
Zugfestigkeit (MPa)	RT	276	265	277	227	222	220	258	246
	100 °C	164	158	164	133	131	130	152	147

[0064] Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, dass die Prüfkörper der Beispiele eine hervorragende Zugfestigkeit bei Normaltemperatur sowie in der Hochtemperaturumgebung aufwiesen.

[0065] Im Gegensatz dazu wiesen die Prüfkörper der Vergleichsbeispiele 1 bis 3, in denen die Glasfasern außerhalb der Faserlängenverteilung lagen, die durch die vorliegende Offenbarung festgelegt ist, eine schlechtere Zugfestigkeit auf als die Prüfkörper der Beispiele. Die Prüfkörper der Vergleichsbeispiele 4 und 5, die mit dem gleichen Herstellungsverfahren durch Verwenden der gleichen Mengen der gleichen Bestandteile wie die Prüfkörper der Beispiele hergestellt worden sind, mit Ausnahme des Farbmittels und der Verwendung von Rußen mit größeren Teilchendurchmessern als das Farbmittel, wiesen eine schlechtere Zugfestigkeit auf als die Prüfkörper der Beispiele. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in den Prüfkörpern der Vergleichsbeispiele 4 und 5 die Glasfasern durch die Ruße während des Spritzgießens gebrochen wurden und als Ergebnis außerhalb der Faserlängenverteilung lagen, die durch die vorliegende Offenbarung festgelegt ist.

[0066] Während spezifische Formen der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung in den vorstehend genannten erfindungsgemäßen Beispielen gezeigt worden sind, dienen die erfindungsgemäßen Beispiele lediglich der Veranschaulichung der Offenbarung, beschränken jedoch die Offenbarung nicht. Es ist vorgesehen, dass verschiedene Modifizierungen, die dem Fachmann geläufig sind, innerhalb des Umfangs der Offenbarung durchgeführt werden können.

[0067] Das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung weist eine hervorragende mechanische Festigkeit in einer Hochtemperaturumgebung oder in einem Zustand mit absorbiert Feuchtigkeit auf, selbst wenn das Formprodukt nicht mit einer größeren

Wanddicke versehen worden ist oder keine anderen Maßnahmen ergriffen worden sind, und es weist eine ausreichende Verzugbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit auf. Daher wird das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt in einer vorteilhaften Weise als Getriebelager, Karosserielager, Vergaserlager, Bauelementlager, Differenziallager, Motorlager, Schub- und Zugstange, Drehstab, Torsionsdämpfer, Lenkkautschukkupplung, Spannstangenbuchse, Buchse, Grenzanschlag, FF-Motorrollanschlag, Schalldämpferaufhängung, Pendelstütze, Kühlerträger, Längslenker und Querlenker oder andere Lagerbauteile für ein Motorfahrzeug, wie z.B. ein Kraftfahrzeug bzw. Automobil, verwendet. Ferner ermöglicht das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt eine flexible Farbgestaltung, ohne die vorstehend genannten Eigenschaften zu beeinträchtigen, und erfüllt daher den Bedarf für eine Färbung.

Patentansprüche

1. Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt, umfassend:
 - ein thermoplastisches Harz,
 - einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und
 - mindestens eines von einem Farbstoff und einem Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm,
 - wobei der faserförmige Füllstoff umfasst:
 - (A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,
 - (B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,
 - (C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und
 - (D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen, auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt,
 - wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen mindestens 30 µm beträgt.
2. Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt nach Anspruch 1, bei dem die Glasfasern in einem Gesamtanteil in einem Bereich von 25 bis 65 Gew.-% vorliegen.
3. Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Gewichtsmittel der Faserlänge der Glasfasern, die in dem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, in einem Bereich von 0,35 bis 1,5 mm liegt, und das Gewichtsmittel der Faserlänge der Glasfasern, die in dem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, in einem Bereich von 0,4 bis 2,8 mm liegt.
4. Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das thermoplastische Harz mindestens eines ist, das aus der Gruppe, bestehend aus einem Polyamidharz, einem Polyethylenharz, einem Polypropylenharz, einem Polystyrolharz, einem Polycarbonatharz, einem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerharz, einem Polyethylenterephthalatharz, einem Polybutylenterephthalatharz, einem Polyacetalharz, einem modifizierten Polyphenylenetherharz und einem Polyphenylensulfidharz, ausgewählt ist.
5. Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem mindestens einer des Farbstoffs und des Pigments in einem Gesamtanteil in einem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% vorliegt.
6. Glasfaserverstärktes thermoplastisches Harzformprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt ein Kraftfahrzeuglagerbauteil ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts, umfassend die Schritte:

Zuführen von Glasfasern, eines thermoplastischen Harzes und mindestens einem von einem Farbstoff und einem Pigment, der oder das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm aufweist, direkt in eine Spritzgussmaschine; oder

Zuführen von Glasfasern und eines Gemischs aus einem thermoplastischen Harz und mindestens einem von einem Farbstoff und einem Pigment, der oder das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm aufweist, direkt in eine Spritzgussmaschine und

Spritzgießen des resultierenden Gemischs,

wobei das glasfaserverstärkte thermoplastische Harzformprodukt das thermoplastische Harz, einen faserförmigen Füllstoff, der in dem thermoplastischen Harz dispergiert ist, und das mindestens Eine von dem Farbstoff und dem Pigment mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 30 nm umfasst,

wobei der faserförmige Füllstoff umfasst:

(A) 40 bis 80 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,05 mm und weniger als 0,5 mm aufweisen,

(B) 15 bis 40 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 0,5 mm und weniger als 1,0 mm aufweisen,

(C) 2 bis 30 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 1,0 mm und weniger als 3,0 mm aufweisen, und

(D) höchstens 1 % Glasfasern, die jeweils eine Länge von nicht weniger als 3,0 mm aufweisen,

auf der Basis der Gesamtzahl von Fasern des faserförmigen Füllstoffs, der in dem glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukt vorliegt, und

wobei das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem inneren Abschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, größer ist als das Gewichtsmittel der Faserlänge von Glasfasern, die in einem Oberflächenabschnitt des glasfaserverstärkten thermoplastischen Harzformprodukts dispergiert sind, und die Differenz zwischen diesen Gewichtsmitteln der Faserlängen mindestens 30 µm beträgt.

Es folgen keine Zeichnungen