

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4538502号  
(P4538502)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int.Cl. F I  
 DO4H 1/42 (2006.01) DO4H 1/42 E  
 DO1F 9/145 (2006.01) DO1F 9/145

請求項の数 21 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-528179 (P2007-528179)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(86) (22) 出願日	平成18年4月13日(2006.4.13)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/308250	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開番号	W02006/112487		弁理士 大島 正孝
(87) 国際公開日	平成18年10月26日(2006.10.26)	(74) 代理人	100109287
審査請求日	平成19年11月29日(2007.11.29)		弁理士 白石 泰三
(31) 優先権主張番号	特願2005-119537 (P2005-119537)	(74) 代理人	100122404
(32) 優先日	平成17年4月18日(2005.4.18)		弁理士 勝又 秀夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	平田 滋己
(31) 優先権主張番号	特願2005-156894 (P2005-156894)		山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
(32) 優先日	平成17年5月30日(2005.5.30)	(72) 発明者	原 寛
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピッチ系炭素繊維、マットおよびそれらを含む樹脂成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均繊維径が5 μm以上10 μm未満の範囲にあり、平均繊維径に対する繊維径分散度の比が0.05~0.2でありそして繊維長が20~6,000 μmの範囲にある第1ピッチ系炭素短繊維および

平均繊維径が10 μm以上20 μm以下の範囲にあり、平均繊維径に対する繊維径分散度の比が0.05~0.2でありそして繊維長が20~6,000 μmの範囲にある第2ピッチ系炭素短繊維

の混合物からなり、そして第1ピッチ系炭素短繊維対第2ピッチ系炭素短繊維の重量比が1:99~99:1の範囲にある、ことを特徴とするピッチ系炭素短繊維混合物。

【請求項2】

第1ピッチ系炭素短繊維および第2ピッチ系炭素短繊維の真密度がいずれも1.5~2.5 g/ccの範囲にある請求項1に記載のピッチ系炭素短繊維混合物。

【請求項3】

第1ピッチ系炭素短繊維および第2ピッチ系炭素短繊維の繊維軸方向の熱伝導率がいずれも200 W/m・K以上である請求項1または2に記載のピッチ系炭素短繊維混合物。

【請求項4】

第1ピッチ系炭素短繊維および第2ピッチ系炭素短繊維の少なくとも一方が結晶子の六角網面方向のサイズが5 nm以上である請求項1~3のいずれかに記載のピッチ系炭素短繊維混合物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のピッチ系炭素短繊維混合物およびマトリクス樹脂からなり、そして両者の合計に対し該ピッチ系炭素短繊維混合物が 3 ~ 60 容積% を占める、ことを特徴とする炭素繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 6】

マトリクス樹脂が熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマー樹脂である請求項 5 に記載の炭素繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 7】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂または熱硬化型の変性ポリフェニレンエーテル樹脂である請求項 6 に記載の炭素繊維強化樹脂成形体。

10

## 【請求項 8】

熱可塑性樹脂がポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエポキシエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドまたはこれらポリマーそれぞれの共重合体である請求項 6 に記載の炭素繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 9】

熱可塑性エラストマー樹脂がポリエステルエラストマーである請求項 6 に記載の炭素繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 10】

ポリエステルエラストマーがハードセグメントとソフトセグメントからなるブロック共重合体である請求項 9 に記載の炭素繊維強化樹脂成形体。

20

## 【請求項 11】

厚み方向の熱伝導率が  $1 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$  以上の平板である請求項 5 ~ 10 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 12】

請求項 5 ~ 11 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂成形体を有する電子部品用放熱板。

## 【請求項 13】

請求項 5 ~ 11 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂成形体を有する熱交換器。

## 【請求項 14】

請求項 5 ~ 11 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂成形体の電子部品用放熱体としての使用。

30

## 【請求項 15】

請求項 5 ~ 11 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂成形体の熱交換体としての使用。

## 【請求項 16】

ピッチ系炭素繊維マットおよび

平均繊維径が  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあり、平均繊維径に対する繊維径分散度の比が  $0.05 \sim 0.20$  でありそして繊維長が  $20 \sim 6,000 \mu\text{m}$  の範囲にあるピッチ系炭素短繊維

からなり、上記ピッチ系炭素繊維マットの空隙中に上記ピッチ系炭素短繊維が分散しておりそして上記ピッチ系炭素繊維マット対上記ピッチ系炭素短繊維の重量比が  $30 : 70 \sim 95 : 5$  の範囲にある、

40

ことを特徴とするピッチ系炭素短繊維を含む炭素繊維マット。

## 【請求項 17】

ピッチ系炭素繊維マットがそれを構成する炭素繊維がマットを規定する空間中で 3 次元方向にランダムに分布して形成されている請求項 16 に記載の炭素繊維マット。

## 【請求項 18】

ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維が結晶子の六角網面方向のサイズが  $5 \text{ nm}$  以上である請求項 16 または 17 に記載の炭素繊維マット。

## 【請求項 19】

50

ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維が平均繊維径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にありそして平均繊維径に対する繊維径分散度が $0.05 \sim 0.2$ の範囲にある請求項16～18のいずれかに記載の炭素繊維マット。

【請求項20】

ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維およびピッチ系炭素短繊維がいずれも $1.5 \sim 2.5 \text{ g/cc}$ の真密度を有する請求項16に記載の炭素繊維マット。

【請求項21】

ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維およびピッチ系炭素短繊維がいずれも $200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する請求項16に記載の炭素繊維マット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維径の異なるピッチ系炭素短繊維の混合物、ピッチ系炭素短繊維を含む炭素繊維マット、それらを含む強化樹脂成形体および当該成形体の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

高性能の炭素繊維はポリアクリロニトリル(PAN)を原料とするPAN系炭素繊維と、一連のピッチ類を原料とするピッチ系炭素繊維に分類できる。そして炭素繊維は強度・弾性率が通常の合成高分子に比較して著しく高いという特徴を利用し、航空・宇宙用途、建築・土木用途、スポーツ・レジャー用途などに広く用いられている。

近年、省エネルギーに代表されるエネルギーの効率的な使用方法が注目されている一方で、高速化されたCPUや電子回路のジュール熱による発熱が問題になっている。これらを解決するためには、熱を効率的に処理するという、所謂サーマルマネジメントを達成する必要がある。

一般に、炭素繊維は、通常の合成高分子に比較しての熱伝導率が高いが、さらなる熱伝導の向上が検討されている。市販されているPAN系炭素繊維の熱伝導率は通常 $200 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ よりも小さい。これに対して、ピッチ系炭素繊維は一般にPAN系炭素繊維に比べて高熱伝導率を達成しやすいと認識されている。

しかし、実際に炭素繊維を熱伝導材として作用させるためには、成形体にした際の熱伝導度を向上させる必要がある。熱伝導を三次元的に等方にするためには、熱伝導を主として担うフィラーが三次元的にネットワークを形成している必要がある。例えばサイズの揃った球体フィラーの場合、成形体中のフィラーのネットワークは分散状態にも依存するが、均一な分散となった場合、パーコレーション的な挙動となる。したがって、十分な熱伝導性や電気伝導性を得るためには一定以上のフィラーの添加量が必要になる。ところが、成形体を形成する手法においては、媒質とフィラーを一定以上の濃度で分散することが非常に困難なことが多い。また、従来から用いられている繊維を織物状にしてマトリクスと複合材化した複合材は面内の熱伝導率は向上しているものの、厚み方向の熱伝導は、炭素繊維のネットワーク形成が十分にできないために良好であるとは言い難い状態であった。

【0003】

このような背景のため、抜本的に熱伝導率を改善しようとする試みが多数なされている。特許文献1には、一方向に引き揃えた炭素繊維に黒鉛粉末と熱硬化性樹脂を含浸した機械的強度の高い熱伝導性成形品が開示されている。また、特許文献2には、炭素繊維の物性の向上で熱伝導率等の物性を向上させることが開示されているが、成形体の熱物性の明確な性能向上に関しては不明である。

上記のように、炭素繊維の高熱伝導率化という観点では開発が進みつつある。しかし、サーマルマネジメントの観点からは成形体としての熱伝導性が高くなっていることが必要とされてきた。そこで、適切な熱伝導率を有する炭素短繊維を成形体中で最適な熱伝導を示すように制御できることあるいは適切な熱伝導率を有し、さらに成形体中の炭素繊維含有率を高めることができる炭素繊維強化材、および三次元的な熱伝導性が向上し機械特性に優れる炭素繊維強化複合材料が強く望まれていた。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0004】

## 【特許文献1】

特開平5-17593号公報

## 【特許文献2】

特開平2-242919号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、成形体中に高充填率で分散できそして熱伝導率の高い成形体を与えることのできる、ピッチ系炭素短繊維混合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、成形体中に高充填率で分散できそして熱伝導率の高い成形体を与えることのできる、ピッチ系炭素繊維マットを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記ピッチ系炭素短繊維混合物またはピッチ系炭素繊維マットを含む炭素繊維強化樹脂成形体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記炭素繊維強化樹脂成形体の電子部品用放熱体あるいは熱交換器への使用を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、平均繊維径が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の範囲にあり、平均繊維径に対する繊維径分散度の比が $0.05\sim 0.2$ でありそして繊維長が $20\sim 6,000\ \mu\text{m}$ の範囲にある第1ピッチ系炭素短繊維および

平均繊維径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、平均繊維径に対する繊維径分散度の比が $0.05\sim 0.2$ でありそして繊維長が $20\sim 6,000\ \mu\text{m}$ の範囲にある第2ピッチ系炭素短繊維

の混合物からなり、そして第1ピッチ系炭素繊維対第2ピッチ系炭素繊維の重量比が $1:99\sim 99:1$ の範囲にある、ことを特徴とするピッチ系炭素短繊維混合物によって達成される。

【0007】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

ピッチ系炭素繊維マットおよび

平均繊維径が $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲にあり、平均繊維径に対する繊維径分散度の比が $0.05\sim 0.20$ でありそして繊維長が $20\sim 6,000\ \mu\text{m}$ の範囲にあるピッチ系炭素短繊維

からなり、上記ピッチ系炭素繊維マットの空隙中に上記ピッチ系炭素短繊維が分散しておりそして上記ピッチ系炭素繊維マット対上記ピッチ系炭素短繊維の重量比が $30:70\sim 95:5$ の範囲にある、

ことを特徴とするピッチ系炭素短繊維を含む炭素繊維マットによって達成される。

【0008】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

本発明の上記ピッチ系炭素短繊維混合物およびマトリクス樹脂からなり、そして両者の合計に対し該ピッチ系炭素短繊維混合物が $3\sim 60$ 容積%を占める、ことを特徴とする炭素繊維強化樹脂成形体によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、

上記炭素繊維強化樹脂成形体を有する電子部品放熱板または熱交換器によって達成される。

## 【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0009】

本発明のピッチ系炭素短繊維混合物に用いられるピッチ系炭素繊維について先ず記載する。このピッチ系炭素短繊維としては、例えば、ナフタレンやフェナントレンといった縮合多環炭化水素化合物、石油系ピッチや石炭系ピッチといった縮合複素環化合物等を原料とするものが好ましい。その中でもナフタレンやフェナントレンといった縮合多環炭化水素化合物が好ましく、特に光学的異方性ピッチ、すなわちメソフェーズピッチが好ましい。これらは、一種を単独で用いても、二種以上を適宜組み合わせ用いてもよいが、メソフェーズピッチを単独で用いることが炭素短繊維の熱伝導性を向上させる上で特に望ましい。

原料ピッチの軟化点はメトラー法により求めることができ、250 以上350 以下が好ましい。軟化点が250 より低いと、不融化的際に繊維同士の融着や大きな熱収縮が発生する。また、350 より高いとピッチの熱分解が生じ糸状になりにくくなる。

原料ピッチはメルトブロー法により紡糸され、その後不融化的、焼成、ミリング、篩分け、黒鉛化によってピッチ系炭素短繊維フィラーとなる。以下各工程について説明する。

## 【0010】

ピッチ系炭素短繊維の原料となるピッチ繊維の紡糸ノズルの形状は特に制約はないが、好ましくはノズル孔の長さとの孔径の比が3よりも小さいもの、更に好ましくは1.5よりも小さいものが用いられる。紡糸時のノズルの温度も特に制約はなく、安定した紡糸状態が維持できる温度、即ち、紡糸ピッチの粘度が2~80 Pa・S、好ましくは5~30 Pa・Sになる温度であればよい。

ノズル孔から出糸されたピッチ繊維は、例えば100~350 に加温された毎分100~10,000 mの線速度のガスを細化点近傍に吹き付けることによって短繊維化される。吹き付けるガスとしては、例えば空気、窒素、アルゴンを用いることができるが、コストパフォーマンスの点から空気が望ましい。

ピッチ繊維は、金網ベルト上に捕集され連続的なマット状になり、さらにクロスラップされることで一定の目付のウェブとされる。

## 【0011】

このようにして得られたピッチ繊維よりなるウェブは、公知の方法で不融化的、700~900 で焼成される。不融化的は、例えば空気、或いはオゾン、二酸化窒素、窒素、酸素、ヨウ素、臭素を空気に添加したガスを用いて200~350 で行われる。安全性、利便性を考慮すると空気中で実施することが望ましい。また、不融化的したピッチ繊維は、真空中、或いは窒素、アルゴン、クリプトン等の不活性ガス中で焼成される。好ましくは常圧下、コストの安い窒素中で実施される。

焼成まで実施したピッチ繊維よりなるウェブは、さらに短繊維化するために、ミリング、篩分けを実施する。ミリングには、例えばピクトリーミル、ジェットミル、高速回転ミル等の粉砕機、切断機等が使用できる。ミリングを効率よく行うためには、ブレードを取付けたロータを高速に回転させることにより、繊維軸に対して直角方向に繊維を寸断する方法が適切である。ミリングによって生じる炭素繊維の平均長さは、ロータの回転数、ブレードの角度等を調整することにより制御できる。さらに、篩により、好ましくは20~6,000 μm、より好ましくは20~1,000 μm、さらに好ましくは50~500 μmの長さに分別される。このようなサイズの調整は篩の目の粗さを組み合わせることによって達成することができる。

## 【0012】

本発明で用いられるピッチ系炭素短繊維は、上記篩分けを終えた焼成まで実施したピッチ繊維を2,300~3,500 に加熱して黒鉛化される。黒鉛化は、非酸化性雰囲気中で実施される。

次に、本発明で用いられるピッチ系炭素短繊維の形状について述べる。ピッチ系炭素短繊維の長さは、上述した篩分けで決まるが、繊維径及び繊維径の分散は紡糸工程によってほぼ一意的に決定される。そしてピッチ系炭素短繊維の繊維径は紡糸された際の原系の繊維径より1~2 μm小さい値となる。一方、平均繊維径に対する繊維径分散度の比である

10

20

30

40

50

CVは下記式で定義され、メルトブロー法で作製した原糸の値をそのまま反映する。

【0013】

【数1】

$$CV = \frac{S_1}{\overline{D_1}}$$

10

【0014】

ここで、 $S_1$ は繊維径分散度であり、

【0015】

【数2】

$$\overline{D_1}$$

【0016】

は平均繊維径である。

20

また、 $S_1$ は下記式で求められる。

【0017】

【数3】

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_i (D - \overline{D_i})^2}{n^2}}$$

30

【0018】

ここで、 $D$ は $n$ 個の繊維の各繊維径であり、

【0019】

【数4】

$$\overline{D_1}$$

【0020】

40

は $n$ 個の繊維径の平均値であり、 $n$ は繊維の個数である。

【0021】

本発明では、ピッチ系炭素短繊維を、平均繊維径が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の範囲であり、CVが $0.05 \sim 0.2$ の第1ピッチ系炭素短繊維と平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、CVが $0.05 \sim 0.2$ の第2ピッチ系炭素短繊維の混合物として得る。

上記の如く、平均繊維径の異なる2種類のピッチ系炭素短繊維の混合物とすることにより、成形体作製時に炭素短繊維の充填率を向上させることができる。そして、平均繊維径が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の範囲、より好ましくは $6 \sim 9\mu\text{m}$ の短繊維と平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲、より好ましくは $11 \sim 16\mu\text{m}$ の短繊維を混合して得ら

50

れる混合物が成形体の熱伝導率を向上させるために好適である。平均繊維径が5 μmより細かい場合は、紡糸直後に作成されるウェブが形態を保持できず生産性が悪い。一方、平均繊維径が20 μmより太い場合は、ウェブ形状に問題は無いものの、原糸の直径が21~22 μmであることより、不融化にムラが発生しやすく焼成後に繊維同士が融着する割合が高くなり、非常に直径の太いものが発生しやすく好ましくない。CVが5%より小さい繊維は繊維径のランダム性が小さくなり、充填率を向上させる上で好ましくない。また、CVが20%より大きい繊維は不融化の際に問題となる、太い繊維が多くなりすぎ好ましくない。より好ましくは7~15%であり、さらに好ましくは7~12%である。

第1および第2ピッチ系炭素短繊維の混合比は、重量で1:99~99:1の範囲とすることができるが、より好ましくは、10:90~90:10である。

10

第1および第2ピッチ系炭素短繊維の真密度は、黒鉛化温度に強く依存するが、いずれも1.5~2.5 g/ccの範囲のものが好ましい。より好ましくは、1.6~2.5 g/ccである。また、第1および第2ピッチ系炭素短繊維の繊維軸方向の熱伝導率は、いずれも、200 W/(m·K)以上であり、より好ましくは、300 W/(m·K)以上である。

#### 【0022】

また、第1ピッチ系炭素短繊維および第2ピッチ系炭素短繊維の少なくとも一方が結晶子の六角網面方向のサイズが5 nm以上であることが望ましい。六角網面の成長方向に由来する結晶子サイズは公知の方法によって求めることができ、X線回折法にて得られる炭素結晶の(110)面からの回折線によって求めることができる。結晶子サイズが重要になるのは、熱伝導が主としてフォノンによって担われており、フォノンを発生するのが結晶であることに由来している。結晶子サイズは、より望ましくは、20 nm以上であり、さらに望ましくは30 nm以上である。

20

また、第1および第2ピッチ系炭素短繊維は、表面処理したのちサイジング剤を短繊維に対し0.1~1.5重量%、好ましくは0.4~7.5重量%添着させてもよい。サイジング剤としては通常用いられる任意のものが使用でき、具体的にはエポキシ化合物、水溶性ポリアミド化合物、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、酢酸ビニル、水、アルコール、グリコール単独又はこれらの混合物を用いることができる。

次に、本発明の炭素繊維強化樹脂成形体について説明する。

#### 【0023】

30

本発明の上記ピッチ系炭素短繊維混合物をマトリクス樹脂と混合して成形体にする際には、公知の手法を用いることができる。

マトリクス樹脂としては熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマー樹脂のいずれであってもよい。

熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエポキシエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドまたはこれらポリマーそれぞれの共重合体を用いられる。熱可塑性樹脂としては、より広く、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン-オレフィン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、フッ素樹脂(ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル(PPE)樹脂、変性PPE樹脂、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸類(ポリメタクリル酸メチル等のポリメタクリル酸エステル)、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、アイオノマー等が挙げられる。そして、熱可塑性樹脂は、一種を単独で用いても、二種以上を適宜組み合わせ用いてもよく、二種以上の熱可塑性樹脂から

40

50

なるポリマーアロイとして使用してもよい。

#### 【0024】

熱可塑性エラストマー樹脂としては、例えばポリエステルエラストマーが好ましく、ポリエステルエラストマーとしてはハードセグメントとソフトセグメントからなるブロック共重合体が好ましい。かかるポリエステルエラストマーの融点は、好ましくは180 から230 であり、より好ましくは190 から210 である。また、好ましい弾性率は1,000MPa以下である。このような熱可塑性ポリエステル系エラストマー樹脂は市販品としては帝人化成株式会社製のTR-EKV、B4032AT、B4063AC、P4140DT等が挙げられる。特に吸水性が抑制されたP4140DTやB4032ATが好ましい。

10

また、熱可塑性ポリエステル系エラストマー樹脂の安定性を向上させるために、安定剤等を添加することもできる。

また、熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂または熱硬化型の変性ポリフェニレンエーテル樹脂を挙げることができる。これらは、一種で用いても、二種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。さらに、マトリクス樹脂としては、炭素繊維強化プラスチック成形体に所望の物性を発現させるために熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を適宜混合して用いることもできる。ピッチ系炭素短繊維混合物とマトリクス樹脂との混合の際には、ミキサー、ブレンダー、ロール、押出機などの混合装置又は混練装置を使用してもよい。そして、成形体作成方法としては、射出成形法、プレス成形法、カレンダー成形法、押出成形法、注型成形法、ブロー成形法などが挙げられる。

20

#### 【0025】

ピッチ系炭素短繊維混合物とマトリクス樹脂とを混合して作成される炭素繊維強化樹脂成形体に占めるピッチ系炭素短繊維混合物の体積分率は3~60体積%が好ましい。より好ましくは5~50体積%である。3体積%より少ない場合は、熱伝導を担う経路が全く作成され難く、炭素繊維添加の意味が無くなる。60体積%以上の添加では、炭素繊維が成形体から脱離する粉落ちという現象が発生し、成形体の品位が低下する。

本発明の炭素繊維強化樹脂成形体は、成形体としての熱伝導率が高いものが望ましいが、表裏への熱拡散より算出される熱伝導率が、好ましくは1W/(m・K)以上であり、より望ましくは2W/(m・K)以上、さらに望ましくは5W/(m・K)以上である。

30

本願発明の炭素繊維強化プラスチック成形体は、電子部品用放熱板や熱交換器の部品として用いることができる。より具体的には、放熱板、半導体パッケージ用部品、ヒートシンク、ヒートスプレッダー、ダイパッド、プリント配線基板、冷却ファン用部品、ヒートパイプ、筐体等に成形加工して用いることができる。

#### 【0026】

次に、本発明のピッチ系炭素短繊維を含む炭素繊維マットについて説明する。

本願発明で用いられるピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維の原料としては、前記したピッチ系炭素短繊維混合物のピッチ系炭素短繊維の製造に用いられる原料と同じ原料を用いることができる。原料ピッチはメルトブロー法により紡糸され、その後不融化、焼成によって三次元ランダムマット状炭素繊維となる。以下、各工程について説明する。

40

前記混合物について記載したと同様の紡糸条件により、原料ピッチから紡糸して得られたピッチ繊維は、金網ベルト上に捕集され連続的な三次元ランダム形状を有するマットになり、さらにクロスラッピングなども好ましく実施しうる。

このようにして得られた三次元ランダム形状を有するピッチ繊維マットは、公知の方法で不融化され、1,000~3,500 で焼成されて三次元ランダム形状を有するピッチ系炭素繊維マットとなる。

不融化は、空気、或いはオゾン、二酸化窒素、窒素、酸素、ヨウ素、臭素を空気に添加したガスを用いて200~350 で達成される。安全性、利便性を考慮すると空気中で実施することが望ましい。また、不融化したピッチ繊維は、真空中、或いは窒素、アルゴン、クリプトン等の不活性ガス中で焼成されるが、常圧であり、且つコストの安い窒素中

50



で実施されることが好ましい。焼成温度は、炭素繊維としての熱伝導率を高くするためには、2,300~3,500 にすることが好ましく、2,500~3,500 にすることがより好ましい。焼成の際に黒鉛製容器に入れ処理すると、外部からの物理的、化学的作用を遮断でき好ましい。黒鉛製容器は不融化処理を終えたピッチ繊維マットを、所望の量入れることが出来るものであるならば大きさ、形状に制約はないが、焼成中、または冷却中に炉内の酸化性のガス、または炭素蒸気との反応によるピッチ系炭素繊維マットの損傷を防ぐために、フタ付きの気密性の高いものが好まれる。

#### 【0027】

かくして得られるピッチ系炭素繊維マットはそれを構成する炭素繊維がマットを規定する空間中で3次元方向にランダムに分布して形成されている。ピッチ系炭素繊維マットがこのような構造をとることで、得られる炭素繊維強化複合材料はあらゆる方向に等価に伝熱させうる傾向を示し、本発明の目的を達成させるために好ましい。一方各々の繊維が特定の方向に配向した炭素繊維束(UD材)を用いて炭素繊維強化複合材料を製造した場合には、特定の方向には熱伝導しやすいが、それ以外の方向については熱伝導が極めて悪いという問題があり好ましくない。

ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維は結晶子の六角網面方向のサイズが5nm以上であることが望ましい。六角網面の成長方向に由来する結晶子サイズは公知の方法によって求めることができ、X線回折法にて得られる炭素結晶の(110)面からの回折線によって求めることができる。結晶子サイズが重要になるのは、熱伝導が主としてフォノンによって担われており、フォノンを発生するのが結晶であることに由来している。結晶子サイズは、より望ましくは、20nm以上であり、さらに望ましくは30nm以上である。

ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維の繊維径は1~20 $\mu$ mであることが好ましい。1 $\mu$ m未満の場合には、マットの形状が保持できなくなることがあり生産性が悪い。繊維径が20 $\mu$ mを超えると、不融化工程でのムラが大きくなり部分的に融着が起こったりするところが発生する。より望ましくは3~17 $\mu$ mであり、さらに望ましくは5~15 $\mu$ mである。CV値は、0.2以下であることが望ましい。より望ましくは0.17以下である。CV値が0.2を超えると焼成時の形状変化などを起こす可能性があるため好ましくない。

#### 【0028】

また、ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維の繊維長は0.01~1,000mmであることが好ましい。0.01mmを下回ると繊維としてのハンドリングが困難になる。一方1,000mmを超えると繊維の交絡が著しく増大し、やはりハンドリングが困難になる。より好ましくは1~900mm、さらに好ましくは10~800mmである。

本発明でピッチ系炭素短繊維と一緒に用いられる炭素短繊維の原料としてはピッチ系炭素繊維マットの原料として上記したと同じ縮合複素環化合物等が挙げられる。

ピッチ系炭素短繊維の製造方法としては従来から知られている製造方法で得られたピッチ系炭素繊維、また上記ピッチ系炭素繊維マットを粉碎することによっても得られる。

粉碎方法は特に限定されないが、例えばピクトリーミル、ジェットミル、高速回転ミル等の粉碎機、切断機等が好ましく使用され、粉碎を効率よく行うためには、ブレードを取付けたロータを高速に回転させることにより、繊維軸に対して直角方向に繊維を寸断する方法が適切である。粉碎によって生じる炭素繊維の平均長さは、ロータの回転数、ブレードの角度等を調整することにより制御される。さらに、篩により、20~6,000 $\mu$ m、より好ましくは、30~4,000 $\mu$ m、さらに好ましくは50~2,000 $\mu$ mの長さに分けられる。このようなサイズの調整は篩の目の粗さを組み合わせることによって達成することができる。また、上記篩分けを終えたピッチ繊維を2,300~3,500にさらに加熱し黒鉛化して最終的な炭素短繊維としてもよい。

#### 【0029】

次に、上記ピッチ系炭素短繊維の形状について述べる。炭素短繊維の長さは、上述した篩分けで決まるが、平均繊維径および繊維径分散度は紡糸工程によってほぼ一意的に決定

10

20

30

40

50

される。そして炭素短繊維の繊維径は紡糸された際の前系の繊維径より1～2 μm小さい値となる。一方、CV値は、紡糸された際の前系の値をそのまま反映する。そして、本発明で用いられる炭素短繊維は、平均繊維径が1 μm以上20 μm以下の範囲でありCVが0.05～0.2の範囲にあることが必要である。

1 μm未満の場合には、マットの形状が保持できなくなることがあり生産性が悪い。繊維径が20 μmを超えると、不融化工程でのムラが大きくなり部分的に融着が起こったりするところが発生する。より望ましくは3～17 μmであり、さらに望ましくは5～15 μmである。CV値は、0.2以下であることが望ましい。より望ましくは0.17以下である。CV値が0.2を超えると焼成時の形状変化などを起こす可能性があるため好ましくない。

10

ピッチ系炭素繊維マット対ピッチ系炭素短繊維の混合比は、重量で30：70～95：5の範囲である。好ましくは、50：50～90：10である。ピッチ系炭素繊維マットの混合比が30重量%未満であると特に厚み方向の熱伝導性が十分に発現せず、95重量%を超えると充填率が上げられないため好ましくない。

ピッチ系炭素繊維マットの真密度は、焼成温度に強く依存するが、1.5～2.5 g/ccの範囲が好ましく、より好ましくは、1.6～2.5 g/ccである。また、ピッチ系炭素繊維マットを構成するピッチ系炭素繊維の繊維軸方向の熱伝導率は、好ましくは200 W/(m・K)以上であり、より好ましくは、300 W/(m・K)以上である。

#### 【0030】

本発明の好ましい態様としては下記(i)、(ii)および(iii)を挙げることができる。

20

(i) ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維が平均繊維径が1～20 μmの範囲にありそして平均繊維径に対する繊維径分散度が0.05～0.2の範囲にある。

(ii) ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維およびピッチ系炭素短繊維がいずれも1.5～2.5 g/ccの真密度を有する。

(iii) ピッチ系炭素繊維マットを構成する炭素繊維およびピッチ系炭素短繊維がいずれも200 W/m・K以上の熱伝導率を有する。

本発明の上記した、ピッチ系炭素短繊維を含む炭素繊維マット(以下、ピッチ系短繊維強化材ということがある)は、それにマトリックス樹脂を含浸させて得られる炭素繊維強化複合材料を提供することができる。

30

マトリックス樹脂としては特に限定はなく、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーのいずれも使用しうるが、形状自由度や生産性の点から熱可塑性樹脂を好ましく使用しうる。

これらの具体例は、前記炭素繊維強化樹脂成形体について記載したものを同じである。

#### 【0031】

上記炭素繊維強化複合材料中のピッチ系炭素繊維強化材の割合は、好ましくは3～60体積%、より好ましくは5～50体積%である。ピッチ系炭素繊維強化材の割合が3体積%未満であると所望の熱伝導率を得ることができず、60体積%を超えると成型が極めて困難となるため好ましくない。

炭素繊維強化複合材料は、複合材料としての熱伝導率が高いものが望ましいが、表裏への熱拡散より算出される熱伝導率が1 W/(m・K)以上である。より望ましくは2 W/(m・K)以上、さらに望ましくは5 W/(m・K)以上である。

40

上記炭素繊維強化複合材料は、有利には、ピッチ系炭素短繊維をピッチ系炭素繊維マットもしくはマトリックス樹脂中にあらかじめ分散させ、その後マトリックス樹脂をピッチ系炭素繊維マット中に含浸させることにより得られる。

ピッチ系炭素繊維マット、ピッチ系炭素短繊維およびマトリックス樹脂はこれまでに説明したものと同様である。

#### 【0032】

ピッチ系炭素短繊維のピッチ系炭素繊維マットへの分散の方法としては特に限定はないが、ピッチ系炭素繊維マットヘドライブレンドする方法、炭素短繊維を溶剤へ分散させた

50

後に該溶剤へピッチ系炭素繊維マットを浸漬させ、その後溶剤を除去する方法等により実施しうる。

また、炭素短繊維のマトリックス樹脂中への分散の方法としては特に限定はないが、マトリックス樹脂が常温で液状の場合にはミキサー等の混練装置により実施しうる。またマトリックス樹脂が常温で固体の場合には加温により熔融状態として二軸押出機等の混練装置により実施しうる。

炭素繊維強化複合材料を得るための成形方法としては特に限定はなく、射出成形法、プレス成形法、カレンダー成形法、押出成形法、注型成形法、ブロー成形法などが挙げられるが、その他に下記の2つの方法で実施することができる。

第一の方法としては、

上記方法で炭素短繊維をマトリックス樹脂中へ分散し、その後炭素短繊維が分散されたマトリックス樹脂を、ピッチ系炭素繊維マット中へ導入する方法である。

#### 【0033】

マトリックス樹脂が常温で液状の場合には金型内にあらかじめ仕込まれたピッチ系炭素繊維マットに対し、RIM法、RTM法などにて導入し、マトリックス樹脂を硬化させることにより、炭素繊維強化複合材料を得ることができる。

またマトリックス樹脂が常温で固体の場合には、上記方法で炭素短繊維をマトリックス樹脂中への分散したのち、金型内にあらかじめ仕込まれたピッチ系炭素繊維マットに対し射出成形することにより炭素繊維強化複合材料を得る事ができる。

また炭素短繊維の分散されたマトリックス樹脂をあらかじめシート状などの形状に加工し、ピッチ系炭素繊維マットと積層させた状態でプレス成形することにより、炭素繊維強化複合材料を得ることができる。

また真空プレス成形時には、ボイドの発生を抑制する目的で真空状態にて成形することが好ましく実施される。

#### 【0034】

第二の方法としては、

上記方法で炭素短繊維をピッチ系炭素繊維マット中へ分散し、その後マトリックス樹脂をピッチ系炭素繊維マット中へ導入する方法である。

マトリックス樹脂が常温で液状の場合には金型内にあらかじめ仕込まれた炭素短繊維の分散されたピッチ系炭素繊維マットに対し、RIM法、RTM法などにて導入し、マトリックス樹脂を硬化させることにより、炭素繊維強化複合材料を得ることができる。

またマトリックス樹脂が常温で固体の場合には、金型内にあらかじめ仕込まれた炭素短繊維の分散されたピッチ系炭素繊維マットに対し射出成形する事により炭素繊維強化複合材料を得ることができる。

またマトリックス樹脂をあらかじめシート状などの形状に加工し、炭素短繊維の分散されたピッチ系炭素繊維マットと積層させた状態でプレス成形することにより、炭素繊維強化複合材料を得ることができる。

また真空プレス成形時には、ボイドの発生を抑制する目的で真空状態にて成形することが好ましく実施される。

また、ピッチ系炭素繊維マットおよび/または炭素短繊維は、表面処理したのちサイジング剤を添着させてもよい。

#### 【0035】

表面処理の方法としては電解酸化などによる酸化処理やカップリング剤やサイジング剤で処理することで、表面を改質させたものでもよい。また、無電解メッキ法、電解メッキ法、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理的蒸着法、化学的蒸着法、塗装、浸漬、微細粒子を機械的に固着させるメカノケミカル法などの方法によって金属やセラミックスを表面に被覆させたものでもよい。

サイジング剤はピッチ系炭素繊維マットおよび/または炭素短繊維に対し0.1~15重量%、好ましくは0.4~7.5重量%で用いられる。サイジング剤としては通常用いられる任意のものが使用でき、具体的にはエポキシ化合物、水溶性ポリアミド化合物、飽

10

20

30

40

50

和ポリエステル、不飽和ポリエステル、酢酸ビニル、水、アルコール、グリコール単独又はこれらの混合物を用いることができる。

上記炭素繊維強化複合材料は、電子部品用放熱板あるいは熱交換器に好ましく用いられる。

より具体的には半導体素子や電源、光源などの電子部品が発生する熱を効果的に外部へ放散させるための放熱部材、伝熱部材あるいはそれらの構成材料等として、放熱板、半導体パッケージ用部品、ヒートシンク、ヒートスプレッダー、ダイパッド、プリント配線基板、冷却ファン用部品、ヒートパイプ、筐体等に成形加工して用いることができる。

#### 【0036】

炭素繊維複合シートの熱伝導率は公知の方法によって測定することができるが、特に炭素繊維複合シートの厚み方向の熱伝導率を向上させることを目的としているので、レーザーフラッシュ法によるのが望ましい。レーザーフラッシュ法では、比熱容量  $C_p$  ( $J/g \cdot K$ ) と熱拡散率 ( $cm^2/sec$ ) を測定し、別に測定した密度 ( $g/cc$ ) から、熱伝導度 ( $W/cm \cdot K$ ) を  $= \cdot C_p \cdot$  で求め、単位換算を実施し得ることができる。一般に炭素繊維そのものの熱伝導度は数百  $W/(m \cdot K)$  であるが、成形体になると、欠陥の発生・空気の混入・予期せぬ空隙の発生により、熱伝導率は急激に低減する。よって、炭素繊維複合シートとしての熱伝導率は実質的に  $1 W/(m \cdot K)$  を超えることが困難であるとされてきた。しかし、本発明では炭素繊維マットを用いることでこれを解決し、炭素繊維複合シートとして  $1 W/(m \cdot K)$  以上にした。より望ましくは、 $2 W/(m \cdot K)$  以上であり、さらに望ましくは  $5 W/(m \cdot K)$  以上である。

このようにして得られた炭素繊維強化複合材料は、サーマルマネジメントの用途に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0037】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。ピッチ系炭素短繊維混合物およびそれを用いた成形体については下記(1)~(6)が適用される。

#### 【0038】

(1) ピッチ系炭素短繊維の平均繊維径および繊維径分散度は、黒鉛化を経た繊維を走査型電子顕微鏡下800倍で10視野撮影し求めた。

(2) 炭素繊維の熱伝導率は、焼成後の糸の抵抗率を測定し、特開平11-117143号公報に開示されている熱伝導率と電気比抵抗との関係を表す下記式(1)より求めた。

$$K = 1272.4 / ER - 49.4 \quad (1)$$

ここで、 $K$  は炭素繊維の熱伝導率  $W/(m \cdot K)$ 、 $ER$  は炭素繊維の電気比抵抗  $\mu m$  を表す。

(3) 成形体の熱伝導率は、1mm厚みのシート状に成形した炭素繊維強化プラスチック成形品をサンプルとし、レーザーフラッシュ法(NETZCH製LFA447使用)にて求めた。

(4) ピッチ系炭素短繊維の密度は比重法を用いて求めた。

(5) 成形は射出成形にて実施した。

(6) 炭素繊維の結晶サイズは、X線回折に現れる(110)面からの反射を測定し、学振法にて求めた。

炭素繊維マットおよびそれを用いた成形体については下記(7)~(9)および上記(2)、(6)が適用される。

(7) 三次元ランダムマット状炭素繊維の直径は、焼成を経た繊維を走査型電子顕微鏡下800倍で任意の10視野を抽出して撮影し求めた。

(8) 三次元ランダムマット状炭素繊維の糸長は、焼成を経た繊維を抜き取り測長器で測定した。

#### 【0039】

#### 実施例1

縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。このピッチの光学的異方性割

合は100%、軟化点が285であった。直径0.2mmの孔のキャップを使用し、スリットから加熱空気を毎分5,000mの線速度で噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均直径10 $\mu$ mのピッチ系短繊維を作製した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付250g/m<sup>2</sup>のピッチ系短繊維からなるウェブとした。

このウェブを空気中で170 から295 まで平均昇温速度7 /分で昇温して不融化を行った。不融化したウェブを800 で焼成した後、ミリングし、50~500 $\mu$ m長に篩い分けを行った。その後、非酸化性雰囲気としたアチソン炉で3,000 まで加熱することで黒鉛化した。平均繊維径は8.5 $\mu$ m、CVは15%であった。これをピッチ系炭素短繊維Aとした。熱伝導度は480W/(m $\cdot$ K)であった。

10

同様に、熔融ピッチを牽引して平均直径13 $\mu$ mのピッチ系短繊維を作製した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付300g/m<sup>2</sup>のピッチ系短繊維からなるウェブとした。このウェブを空気中で170 から295 まで平均昇温速度5 /分で昇温して不融化を行った。不融化したウェブを800 で焼成した後、ミリングし、50~500 $\mu$ m長に篩分けを行った。その後、非酸化性雰囲気としたアチソン炉で3,000 まで加熱することで黒鉛化した。平均繊維径は11.5 $\mu$ m、CVは13%であった。これをピッチ系炭素短繊維Bとした。熱伝導度は480W/(m $\cdot$ K)であった。

ピッチ系炭素短繊維AとBを重量比で50:50で混合したピッチ系炭素短繊維混合物を作製した。混合物の密度は、2.0g/ccであった。

20

当該混合物をポリカーボネート樹脂に対して体積比率で30%添加し、射出成形にて平板を作製した。平板の厚み方向の熱伝導率は1.5W/(m $\cdot$ K)であった。

【0040】

## 実施例2

実施例1で作製した炭素短繊維AとBを重量比で30:70で混合したピッチ系炭素短繊維混合物を作製し、ポリカーボネート樹脂に対して体積比率で30%添加し、射出成形で平板を作製した。混合物の密度は、2.0g/ccであり、平板の厚み方向の熱伝導率は1.7W/(m $\cdot$ K)であった。

【0041】

## 実施例3

実施例1で作製した炭素短繊維AとBを重量比で70:30で混合したピッチ系炭素短繊維混合物を作製し、ポリカーボネート樹脂に対して体積比率で30%添加し、射出成形で平板を作製した。混合物の密度は、2.0g/ccであり、平板の厚み方向の熱伝導率は1.6W/(m $\cdot$ K)であった。

30

【0042】

## 実施例4

実施例1で作製した炭素短繊維AとBを重量比で50:50で混合したピッチ系炭素短繊維混合物を作製し、ポリフェニレンスルフィド樹脂に対して体積比率で30%添加し、射出成形で平板を作製した。混合物の密度は、2.0g/ccであり、平板の厚み方向の熱伝導率は3.3W/(m $\cdot$ K)であった。

40

【0039】

## 実施例5

実施例1で作製した炭素短繊維AとBを重量比で30:70で混合したピッチ系炭素短繊維混合物を作製し、ポリフェニレンスルフィド樹脂に対して体積比率で30%添加し、射出成形で平板を作製した。混合物の密度は、2.0g/ccであり、平板の厚み方向の熱伝導率は3.5W/(m $\cdot$ K)であった。

【0043】

## 実施例6

実施例1で作製した炭素短繊維AとBを重量比で70:30で混合したピッチ系炭素短繊維混合物を作製し、ポリフェニレンスルフィド樹脂に対して体積比率で30%添加し、

50

射出成形で平板を作製した。混合物の密度は、 $2.0 \text{ g/cc}$ であり、平板の厚み方向の熱伝導率は $2.9 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

【0044】

比較例 1

実施例 1 で作製した炭素短繊維 A のみをピッチ系炭素短繊維とし、ポリカーボネート樹脂に対して体積比率で 30% 添加し、射出成形で平板を作製した。炭素短繊維 A の密度は、 $2.0 \text{ g/cc}$ であり、平板の厚み方向の熱伝導率は $0.8 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

【0045】

比較例 2

実施例 1 で作製した炭素短繊維 B のみをピッチ系炭素短繊維とし、ポリフェニレンスルフィド樹脂に対して体積比率で 30% 添加し、射出成形で平板を作製した。炭素短繊維 B の密度は、 $2.0 \text{ g/cc}$ であり、平板の厚み方向の熱伝導率は $0.6 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

【0046】

実施例 7

実施例 1 で作製した平板をポリカーボネートのみで作成した筐体の替りにし、熱源として  $80^\circ\text{C}$  に加熱したステンレスの塊を入れたところ、内部温度の上昇が抑制されたのを確認した。

【0047】

実施例 8

実施例 4 で作製した平板をポリカーボネートのみで作成した筐体の替りにし、熱源として  $80^\circ\text{C}$  に加熱したステンレスの塊を入れたところ、内部温度の上昇が抑制されたのを確認した。

【0048】

実施例 9

縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。このピッチの光学的異方性割合は 100%、軟化点が  $285^\circ\text{C}$  であった。直径  $0.2 \text{ mm}$  の孔のキャップを使用し、スリットから加熱空気を毎分  $5,000 \text{ m}$  の線速度で噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均直径  $11 \mu\text{m}$  のピッチ系短繊維を作製した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付  $250 \text{ g/m}^2$  の三次元ランダム形状を有するピッチ繊維マットとした。

このピッチ繊維マットを空気中で  $170^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  まで平均昇温速度  $5^\circ\text{C/分}$  で昇温して不融化を行った。不融化したピッチ繊維マットを  $3,000^\circ\text{C}$  で焼成して三次元ランダム形状を有するピッチ系炭素繊維マット A を得た。ピッチ系炭素繊維マット A を構成するピッチ系炭素繊維の平均繊維径は  $9 \mu\text{m}$ 、CV は 18% であった。平均繊維長は  $100 \text{ mm}$  であった。結晶子サイズは  $46 \text{ nm}$  であった。熱伝導率は  $595 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  であった。

一方、上記不融化処理の終了したピッチ繊維マットの一部を  $700^\circ\text{C}$  で焼成し、その後粉砕装置にて短繊維化し、その後さらに  $3,000^\circ\text{C}$  で焼成することにより炭素短繊維 B を得た。炭素短繊維 B の糸平均繊維径は  $9 \mu\text{m}$ 、CV は 18% であった。平均繊維長は  $0.5 \text{ mm}$  であった。

次にピッチ系炭素繊維マット A 100 重量部に対し、炭素短繊維 B 50 重量部を用い、ドライブレンドの要領でマット A の空隙中に炭素短繊維 B を分散させピッチ系炭素繊維強化材を得た。

次にマトリックス樹脂として (株) 三洋化成製マレイン酸変性ポリプロピレンフィルムを用い、ピッチ系炭素繊維強化材を成形体の体積比率として 40% になるようにセットし、北川精機 (株) 製真空プレス機にて、内径  $650 \text{ mm}$  の金型で  $1 \text{ mm}$  厚になるようにプレス成形を実施した。成形された炭素繊維強化複合材の熱伝導率を測定したところ、 $5.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  であった。

【0049】

10

20

30

40

50

## 実施例 10

縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。このピッチの光学的異方性割合は100%、軟化点が285であった。直径0.2mmの孔のキャップを使用し、スリットから加熱空気を毎分4,800mの線速度で噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均直径12 $\mu$ mのピッチ系短繊維を作製した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付250g/m<sup>2</sup>の三次元ランダム形状を有するピッチ繊維マットとした。

このピッチ繊維マットを空気中で170から300まで平均昇温速度5/分で昇温して不融化を行った。不融化したピッチ繊維マットを3,000で焼成して、三次元ランダム形状を有するピッチ系炭素繊維マットAを得た。ピッチ系炭素繊維マットAを構成するピッチ系炭素繊維の平均繊維径は10 $\mu$ m、CVは19%であった。平均繊維長は150mmであった。結晶子サイズは47nmであった。熱伝導率は610W/(m $\cdot$ K)であった。

一方、上記不融化処理の終了したピッチ繊維マットの一部を700で焼成し、その後粉碎装置にて短繊維化し、その後さらに3,000で焼成することにより炭素短繊維Bを得た。炭素短繊維Bの平均繊維径は10 $\mu$ m、CVは19%であった。平均繊維長は0.2mmであった。

## 【0050】

次にマトリックス樹脂として帝人化成(株)製ポリカーボネート樹脂を用い、製膜用ダイの具備された二軸押出機を用いてポリカーボネート樹脂100重量部に対して炭素短繊維B20重量部を熔融混練したのち、フィルム状成形物とした。

次に上記方法にて得られた炭素短繊維Bを含むポリカーボネートフィルムおよび帝人化成(株)製ポリカーボネートフィルムおよびピッチ系炭素繊維強化材を用い、ピッチ系炭素繊維強化材として使用されるピッチ系炭素繊維マットと炭素短繊維の重量比を100重量部:50重量部とし、炭素繊維強化材を成形体の体積比率として45%になるようにセットし、北川精機(株)製真空プレス機にて、内のり650mmの金型で1mm厚になるようにプレス成形を実施した。成形された炭素繊維強化複合材の熱伝導率を測定したところ、6.1W/(m $\cdot$ K)であった。

## 【0051】

## 比較例 3

縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。このピッチの光学的異方性割合は100%、軟化点が285であった。直径0.2mmの孔のキャップを使用し、スリットから加熱空気を毎分5,000mの線速度で噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均直径10 $\mu$ mのピッチ系短繊維を作製した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付250g/m<sup>2</sup>の三次元ランダム形状を有するピッチ繊維マットとした。

このピッチ繊維マットを空気中で170から295まで平均昇温速度7/分で昇温して不融化を行った。不融化した三次元ランダムマットを800で焼成した。焼成後のピッチ系炭素繊維マットを構成するピッチ系炭素繊維の平均繊維径は9 $\mu$ m、CVは18%であった。平均繊維長は40mmであった。結晶子サイズは3nmであった。熱伝導率は、35W/(m $\cdot$ K)であった。

マトリックス樹脂として(株)三洋化成製マレイン酸変性ポリプロピレンフィルムを用い、ピッチ系炭素繊維強化材を成形体の体積比率として30%になるようにセットし、北川精機(株)製真空プレス機にて、内のり650mmの金型で1mm厚になるようにプレス成形を実施した。成形された炭素繊維強化複合材の熱伝導率を測定したところ、1W/(m $\cdot$ K)未満であり、熱伝導率の小さい値となった。

## 【0052】

## 比較例 4

実施例9で炭素繊維強化複合材の替りにマレイン酸変性ポリプロピレン樹脂単体を成形体にし熱伝導率を測定したところ1W/(m $\cdot$ K)未満であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 伴 哲夫

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開平5 - 195396 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08- 9/32

D04H1/00-18/00