

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5738374号
(P5738374)

(45) 発行日 平成27年6月24日 (2015. 6. 24)

(24) 登録日 平成27年5月1日 (2015. 5. 1)

(51) Int. Cl.	F I				
CO8J 5/08 (2006.01)	CO8J	5/08	CES		
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8J	5/08	CET		
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8J	5/08	CFD		
CO8L 25/04 (2006.01)	CO8J	5/08	CFG		
CO8L 55/02 (2006.01)	CO8K	7/14			

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-201860 (P2013-201860)
 (22) 出願日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)
 (65) 公開番号 特開2015-67685 (P2015-67685A)
 (43) 公開日 平成27年4月13日 (2015. 4. 13)
 審査請求日 平成27年2月26日 (2015. 2. 26)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000219602
 住友理工株式会社
 愛知県小牧市東三丁目1番地
 (74) 代理人 100079382
 弁理士 西藤 征彦
 (72) 発明者 中野 正義
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 淳一朗
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 日比野 委茂
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体およびその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状構造を有するガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体であって、上記成形体中に、下記(A)～(D)に示す繊維長のガラス繊維が下記(A)～(D)に示す割合(繊維状フィラー全体数に対する割合)で分散されており、かつガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の表層部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長よりも、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の内部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長の方が長く、その差が0.1mm以上であることを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

(A) 0.05mm以上0.5mm未満：40～80%。

(B) 0.5mm以上1.0mm未満：15～40%。

(C) 1.0mm以上3.0mm未満：5～30%。

(D) 3.0mm以上：1%以下。

【請求項2】

ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体中の全てのガラス繊維の含有割合が25～60重量%の範囲である請求項1記載のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

【請求項3】

ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の表層部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長が0.4～1.5mmの範囲であり、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の内部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長が0.5～2.8mmの範囲である請求項1または2記載のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

【請求項 4】

上記熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、およびポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

【請求項 5】

上記ガラス繊維強化樹脂の材料中に、テルペンフェノールを含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

【請求項 6】

自動車用軸受け部品である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

【請求項 7】

下記の()に示すガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の製法であって、ガラス繊維と、熱可塑性樹脂とを、射出成形機にそれぞれ直接投入し、その射出成形により、目的とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を得ることを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の製法。

()環状構造を有するガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体であって、上記成形体中に、下記(A) ~ (D)に示す繊維長のガラス繊維が下記(A) ~ (D)に示す割合(繊維状フィラー全体数に対する割合)で分散されていることを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

(A) 0.05 mm以上 0.5 mm未満: 40 ~ 80%。

(B) 0.5 mm以上 1.0 mm未満: 15 ~ 40%。

(C) 1.0 mm以上 3.0 mm未満: 5 ~ 30%。

(D) 3.0 mm以上: 1%以下。

【請求項 8】

上記射出成形機に、さらにテルペンフェノールを直接投入し、射出成形する請求項 7 記載のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス繊維を分散させて強度を向上させたガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体およびその製法に関するものであり、詳しくは、マウント、ブッシュ、トルクロッド等の、環状構造を有する成形体として優れた性能を発揮するガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体およびその製法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車のエンジンルーム内に使用される部品には、高温多湿条件下での強度、耐水性、耐熱性、耐塩化カルシウム性(塩化カルシウムが融雪剤に使用されているため)などの特性が求められる。このような部品は、従来、金属製のものが一般的であったが、近年、軽量化のニーズから、金属に代替するものとして繊維強化樹脂(FRP)を用いた自動車用部品が検討されている。なかでも、熱可塑性樹脂にガラス繊維を分散させてなるガラス繊維強化熱可塑性樹脂は、汎用性、加工性、成形性等に優れており、コスト面でも優れていることから、上記のような用途への適用が期待されている。ガラス繊維強化熱可塑性樹脂からなる成形体は、通常、熱可塑性樹脂とガラス繊維とを熔融混練してペレット化し、それを再熔融して射出成形等することにより製造される(例えば、特許文献1~3参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-25844号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2003-285323号公報

【特許文献3】特開2010-189637号公報

【特許文献4】WO2012/124060号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記のように一旦ペレット化して目的とする成形体を作製する場合、そのペレット作製時に際して熔融混練機内でガラス繊維がせん断応力を受けて折損し、上記ガラス繊維が微細化（繊維長は0.5mm以下）し、さらに、射出成形時のせん断応力を受けて、上記ガラス繊維がより微細化する。そのため、このようにして得られた成形体内のガラス繊維は微細になり過ぎて、成形体の強度向上効果が小さいといった問題がある。

10

【0005】

そこで、長繊維強化樹脂ペレット（引抜き製法で作製した繊維長の長いガラス繊維を含有するペレット）を用いることが検討されている。しかしながら、このようにすると、成形性に悪影響をおよぼし、さらに、マウント、ブッシュ、トルクロッド等の、環状構造を有する成形体を作製する場合、その長い繊維による残留応力が大きくなり、さらに樹脂のガラス繊維への浸透性を高めるため分子量の低い樹脂を使用しなければならなくなることから、成形体に十分な強度が得られないといった問題がある。また、先の特許文献2、3のように、長繊維強化樹脂ペレットと短繊維強化樹脂ペレットを混合して成形する方法も提案されているが、そのようにすると、成形性は改善されるものの、繊維長分布が二極化

20

【0006】

また、上記のような従来のガラス繊維強化熱可塑性樹脂からなる環状構造を有する成形体は、薄肉に成形した際、特に高温雰囲気中や吸水時の機械的強度が低下する問題がある。このような場合、従来、厚肉に成形してその問題を解消してきたが、このようにすると、軽量化効果が小さいといった問題が生じる。

【0007】

また、特許文献4のように、繊維強化樹脂からなるスキン層とコア層とを、双方の曲げ弾性率が異なるようそれぞれの材料を調整し、サンドイッチ成形により、目的とする成形体を得、上記問題を解消する方法も提案されている。しかしながら、サンドイッチ成形体には層界面が存在するため、十分な強度が得られない懸念がある。また、サンドイッチ成形を行うには、専用の成形機も必要であるため、製造コストの増大も懸念される。

30

【0008】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、厚肉に成形する等の対処を行わなくとも、高温雰囲気中や吸水時の機械的強度に優れ、環状構造を有する成形体に求められる歪み耐性等の強度を十分に備えた、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体およびその製法の提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するため、本発明は、環状構造を有するガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体であって、上記成形体中に、下記(A)～(D)に示す繊維長のガラス繊維が下記(A)～(D)に示す割合（繊維状フィラー全体数に対する割合）で分散されており、かつガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の表層部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長よりも、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の内部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長の方が長く、その差が0.1mm以上であることを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を第一の要旨とする。

40

(A) 0.05mm以上0.5mm未満：40～80%。

(B) 0.5mm以上1.0mm未満：15～40%。

(C) 1.0mm以上3.0mm未満：5～30%。

(D) 3.0mm以上：1%以下。

50

【0010】

また、本発明は、下記の()に示すガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の製法であって、ガラス繊維と、熱可塑性樹脂とを、射出成形機にそれぞれ直接投入し、その射出成形により、目的とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を得る、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の製法を第二の要旨とする。

()環状構造を有するガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体であって、上記成形体中に、下記(A)～(D)に示す繊維長のガラス繊維が下記(A)～(D)に示す割合(繊維状フィラー全体数に対する割合)で分散されていることを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体。

(A) 0.05mm以上0.5mm未満：40～80%。

(B) 0.5mm以上1.0mm未満：15～40%。

(C) 1.0mm以上3.0mm未満：5～30%。

(D) 3.0mm以上：1%以下。

10

【0011】

すなわち、本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、本発明者らは、環状構造を有するガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体において、成形体中の強化繊維の長さに注目し、上記(A)～(D)に示すように特定のガラス繊維長分布を持つことで、厚肉設計等の対処を行わなくとも、高温雰囲気中や吸水時の機械的強度に優れ、環状構造を有する成形体に求められる歪み耐性等の強度を十分に備えるようになることを突き止め、本発明に到達した。

20

【0012】

なお、ガラス繊維と熱可塑性樹脂との混合物を一旦ペレット化したものを材料として射出成形等を行い、成形体を得るといった従来の方法では、上記のような特定のガラス繊維長分布を得ることは困難である。そこで、ガラス繊維と、熱可塑性樹脂とを、射出成形機にそれぞれ直接投入し、その射出成形により、目的とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を得る製法を適用したところ、上記(A)～(D)に示すように特定のガラス繊維長分布を持つ成形体を製造することが容易になることを、本発明者らは突き止めた。

【発明の効果】

【0013】

以上のように、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体は、環状構造を有しており、熱可塑性樹脂中の繊維状フィラーとして、前記(A)～(D)に示す繊維長のガラス繊維が前記(A)～(D)に示す割合で分散されている。そのため、厚肉設計等の対処を行わなくとも、高温雰囲気中や吸水時の機械的強度に優れ、環状構造を有する成形体に求められる歪み耐性等の強度を十分に備えることができる。そして、上記成形体は、例えば、エンジンマウント、プッシュ、トルクロッド等の自動車用軸受け部品とすることにより、優れた性能を発揮することができる。

30

【0014】

また、ガラス繊維と、熱可塑性樹脂とを、射出成形機にそれぞれ直接投入し、その射出成形により、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を得るといった特殊な製法により、前記(A)～(D)に示すように特定のガラス繊維長分布を持つ本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を、良好に製造することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例で作製したテストピースの構造図であり、(a)は上面図、(b)は側面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0017】

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体は、環状構造を有している。ここで、「環

50

状構造を有する」とは、その成形体の一部に環状構造を有するものであっても、その成形体全体が環状構造を示すものであってもよい。さらに、環状とは、円環状以外にも、五角形や六角形等の角形の環状のものであってもよい。

【0018】

そして、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体は、その成形体中に、下記(A)～(D)に示す繊維長のガラス繊維が下記(A)～(D)に示す割合(繊維状フィラー全体数に対する割合)で分散されている。このように調整することで、繊維長の差による残留応力が小さくなる。なお、繊維長3.0mm以上(D)のガラス繊維が多く残存すると、環状構造を有する成形体に必要とされる靱性が失われると共に応力集中が起こり、破壊強度が低下する。また、繊維長0.05以上0.5mm未満(A)の割合が多すぎると、繊維強化による優位性がなくなる。残留応力を抑えるためには、繊維長0.5mm以上1.0mm未満(B)の割合と、繊維長1.0mm以上3.0mm未満(C)の割合とが、下記に示す範囲で含むことが最適であり、このようにすることにより、高温雰囲気中や吸水時においても繊維強化の効果が大きく、成形体の強度が向上するようになる。

(A) 0.05mm以上0.5mm未満: 40～80%。

(B) 0.5mm以上1.0mm未満: 15～40%。

(C) 1.0mm以上3.0mm未満: 5～30%。

(D) 3.0mm以上: 1%以下。

【0019】

特に、高温雰囲気中や吸水時の機械的強度により優れることから、上記(A)に示す繊維長のガラス繊維の割合が50～70%、上記(B)に示す繊維長のガラス繊維の割合が20～40%、上記(C)に示す繊維長のガラス繊維の割合が10～30%、上記(D)に示す繊維長のガラス繊維の割合が1%以下であることが好ましい。

【0020】

上記(A)～(D)に示すガラス繊維の割合は、上記のように繊維状フィラー全体数に対する割合であり、例えば、特開2002-5924号公報に開示のガラス繊維長分布測定方法に従い測定することができる。すなわち、上記成形体を、500～700の温度で灰化させ、灰化後のガラス繊維の重量の1000倍以上の重量の水中に均一分散させ、その均一分散液からガラス繊維の重量が0.1～2mgの範囲になるように均一分散液の一部を取り出し、ろ過または乾燥により上記均一分散液の一部からガラス繊維を取り出し、ガラス繊維の全数について繊維長を測定し、その全数に対し、上記(A)～(D)に該当するものの割合(%)が求められる。なお、上記のように水中に分散させずに、灰化させた残渣の繊維塊からランダムに繊維を選び、それをもとに上記測定を行ってもよい。また、上記公報に開示のガラス繊維長分布測定方法では、成形体のポリマーである熱可塑性樹脂を高温で溶融・灰化させて、成形体中のガラス繊維を取り出しているが、上記熱可塑性樹脂を溶剤で溶かして、成形体中のガラス繊維を取り出すといった方法をとってもよい。なお、上記公報に開示のガラス繊維長分布測定方法からも明らかなように、上記(A)～(D)に示すガラス繊維長分布は、上記成形体の材料(樹脂組成物)中の分布状態を示すものではなく、上記成形体(樹脂硬化体)中の分布状態を示すものである。また、上記繊維長や繊維数の測定は、例えば、顕微鏡にて撮影した画像をもとに行われる。

【0021】

一方、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体中の全てのガラス繊維の含有割合は、25～60重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは40～55重量%の範囲である。すなわち、このように設定することにより、所望の補強効果が得られるからである。なお、この割合は、繊維長は関係ないため、成形体材料の段階で測定することができる。

【0022】

また、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の表層部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長よりも、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の内部に分散されたガラス繊維

10

20

30

40

50

維の重量平均繊維長の方が長く、その差が0.1mm以上であることが求められる。すなわち、このようにすることにより、変位が大きい表層部（スキン層）では靱性が得られ、最終的に破壊する成形体内部（コア層）の剛性を上げることができ、高い破壊強度が得られるようになるからである。ここで、表層部（スキン層）とは、成形体表面から厚み方向に、その箇所の成形体厚みの15%までの深さの部分をいい、成形体内部（コア層）とは、それより深い部分のことをいう。なお、上記成形体を、射出成形により成形し、かつ前記（A）～（D）に示すような特定のガラス繊維長分布を持つことで、このような構造になりやすくなる。

【0023】

そして、上記観点から、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の表層部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長が0.4～1.5mmの範囲であり、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の内部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長が0.5～2.8mmの範囲であることが好ましく、より好ましくは、上記表層部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長が0.5～1.0mmの範囲であり、上記成形体内部に分散されたガラス繊維の重量平均繊維長が0.6～1.5mmの範囲である。このようにすることにより、変位が大きい表層部（スキン層）ではより靱性が得られ、最終的に破壊する成形体内部（コア層）の剛性をより上げることができ、より高い破壊強度が得られるようになる。

【0024】

なお、上記スキン層およびコア層のガラス繊維の重量平均繊維長は、例えば、次のようにして測定される。すなわち、各層からのサンプル3g程度を採取し、それを、500～700の温度で熱処理し、灰化させ、その残渣の繊維塊からランダムに繊維を選び、マイクロスコープにて撮影し、その画像をもとに、下記の式（1）に従い、各層の重量平均繊維長を測定する。なお、不鮮明な繊維（0.05mm未満）や、画像から切れている繊維は測定から除外する。

【0025】

【数1】

$$\text{重量平均繊維長 (Lw)} = (\sum qi \times Li^2) / (\sum qi \times Li) \quad \dots (1)$$

上記式（1）において、Liは繊維長であり、qiは繊維長Liの本数である。

【0026】

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の数平均分子量（Mn）は、18000～27000の範囲であることが好ましく、より好ましくは22000～25000の範囲である。成形後の数平均分子量（Mn）は、例えば、その成形体を1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）により溶解させて得られた0.1重量%の樹脂溶液を、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定器により測定し、求めることができる。

【0027】

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体に用いられる熱可塑性樹脂としては、その数平均分子量（Mn）が19000～28000の範囲であることが好ましく、より好ましくは22000～26000の範囲である。すなわち、樹脂の分子量と靱性には相関があるため、靱性の影響が大きい環状製品では最低限の分子量が必要だからである。また、分子量は溶融粘度とも相関があり、分子量が高すぎると流動性が悪く、上記成形体における環状部の成形安定性が悪くなる。さらに、分子量が高すぎると、直接成形において、樹脂と繊維との反応性が低下する懸念がある。

【0028】

10

20

30

40

50

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂（ABS樹脂）、ポリエチレンテレフタレート樹脂、およびポリブチレンテレフタレート樹脂等があげられる。なかでも、高温雰囲気中での強度、弾性、熔融粘度等の観点から、ポリアミド樹脂が好ましい。

【0029】

上記ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド92、ポリアミド99、ポリアミド912、ポリアミド1010、ポリアミド6I、ポリアミド6T、ポリアミド9T、ポリアミド10T、ポリアミド11T、ポリアミドMXD6、ポリアミド6T/6I、ポリアミド6/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド66/6I、およびこれらのポリアミドを構成するポリアミド成分の内の少なくとも2種類の構造が異なった成分を含むポリアミド共重合体を用いられる。

10

【0030】

また、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体に用いられるガラス繊維としては、Eガラス（Electrical glass）、Cガラス（Chemical glass）、Aガラス（Alkali glass）、Sガラス（High strength glass）、及び耐アルカリガラス等のガラスを熔融紡糸して得られるフィラメント状の繊維があげられる。ガラス繊維の繊維径は、好ましくは3～25μm、より好ましくは8～20μmである。

【0031】

20

なお、上記成形体中には、ガラス繊維の他、アラミド繊維（AF）、カーボン繊維（CF）等の繊維状フィラーを含有させることもできる。但し、その割合は、繊維状フィラー全体数から前記（A）～（D）に示すガラス繊維を除いた範囲内に限られる。

【0032】

また、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の材料には、その他、テルペンフェノールを含有することが好ましい。すなわち、テルペンフェノールは極性が高く、特にポリアミド樹脂のアミド基中に水素結合によって取り込まれるため、樹脂の分子鎖が広がり、粘度が低下するようになり、射出成形時の成形性改善（繊維長の微細化を防ぎ、前記（A）～（D）に示すような特定の繊維長分布を得やすくする）に寄与するようになるからである。また、テルペンフェノールは、ポリアミド樹脂のアミド基と水との反応量を低下させることができるため、成形体の吸水性が抑えられるとともに、耐塩化カルシウム性が向上するようになる。

30

【0033】

熱可塑性樹脂にポリアミド樹脂を用いる場合、テルペンフェノールの含有量を、組成物全体の1～10重量%とすることにより、上記のような、射出成形時の成形性改善効果や、成形体の耐吸水性、耐塩化カルシウム性の改善効果が、より得られるようになる。

【0034】

なお、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体の材料には、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、無機充填剤、結晶核剤、顔料、耐候材、可塑剤、潤滑材等を適宜添加してもよい。

40

【0035】

つぎに、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体は、例えば以下のようにして作製される。

【0036】

すなわち、ガラス繊維と、熱可塑性樹脂とを、1ショット毎に、その必要量を射出成形機にそれぞれ直接投入し、その射出成形により、目的とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。なお、ガラス繊維と熱可塑性樹脂との混合物を一旦ペレット化したものを材料として射出成形等を行い、成形体を得るといった従来の方法では、本発明のような特定のガラス繊維長分布を得ることは非常に困難である。つまり、上記のような直接成形は、混練工程を省略することから、ガラス繊維の繊維長の微細化を防ぎ、前記

50

(A) ~ (D) に示すような特定の繊維長分布を得やすくすることができるからである。また、この製法では、従来のペレット製法に比べ、熱履歴が1回少ないことから、成形時の分子量低下が小さく、得られる環状製品の強度向上に大きく寄与することができる。

【0037】

特に、上記の本発明の製法において、その射出成形機に、さらにテルペンフェノールを直接投入し、射出成形することが、粘度の低下による射出成形時の成形性改善がよりなされるようになるため、好ましい。

【0038】

上記の本発明の製法に用いられるガラス繊維の繊維長は、通常、2 ~ 6 mmのものが用いられ、3 mmの繊維長のものが好ましい。

10

【0039】

上記のようにして得られた本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体は、厚肉に成形する等の対処を行わなくとも、高温雰囲気中や吸水時の機械的強度に優れ、環状構造を有する成形体に求められる歪み耐性等の強度を十分に備えていることから、例えば、自動車用軸受け部品として好ましく用いられる。自動車用軸受け部品とは、支軸用途に用いるものや、回転軸の軸受け用途に用いるものがあげられる。具体的には、自動車等の車両用のミッションマウント、ボディマウント、キャブマウント、メンバーマウント、デフマウント、コンロッド、トルクロッド、トーションダンパー、ステアリングラバーカップリング、テンションロッドブッシュ、ブッシュ、パウンドストッパー、FFエンジンロールストッパー、マフラーハンガー、スタビライザーリンクロッド、ラジエーターサポート、コ

20

【実施例】

【0040】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、その要旨を超えない限り、これら実施例に限定されるものではない。

【0041】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

【0042】

〔PA(i)〕

数平均分子量(Mn)が25000のポリアミド66(PA66)ペレット(旭化成ケミカルズ社製、レオナ1402S)

30

【0043】

〔PA(ii)〕

数平均分子量(Mn)が21000のポリアミド66(PA66)ペレット(東レ社製、アミランCM3007)

【0044】

〔PP(i)〕

ポリプロピレン(PP)ペレット(住友化学社製、住友ノーブレンAZ564)

【0045】

〔GF(i)〕

17 μmのガラスローピング(日本電気硝子社製、T-429N)をカット長3mmにカットしたもの。

40

【0046】

〔GF(ii)〕

17 μmのガラスローピング(日本電気硝子社製、T-429N)をカット長10mmにカットしたもの。

【0047】

〔GF(iii)〕

カット長3mmにカットされた、13 μmのガラスチョップドスラント(日本電気硝

50

子社製、T - 480)

【0048】

〔短繊維強化PA〕

短繊維強化PA66GF50 (Mn: 25000) (旭化成ケミカルズ社製、レオナ14G50B)

【0049】

〔長繊維強化PA〕

長繊維強化PA66GF50 (Mn: 18500) (ダイセルポリマー社製、プラストロンPA66-GF50-01)

【0050】

〔短繊維強化PP〕

短繊維強化PP66GF50 (住友化学社製、スミストランPG5003)

【0051】

〔長繊維強化PP〕

長繊維強化PPGF50 (ダイセルポリマー社製、プラストロンPP-GF50-02)

【0052】

〔テルペンフェノール〕

ヤスハラケミカル社製、Y SポリスターK125

【0053】

〔実施例1~4、比較例1~6〕

上記各材料を、後記の表1および表2に示す割合で、射出成形機にそれぞれ直接投入し、下記に示す成形条件で射出成形し、図1の上面図(a)および側面図(b)に示される形状および寸法のテストピース(トルクロッド)を得た。

《成形条件》

- ・射出成形機: 東洋精機社製、TM-280HW (68mm)
- ・シリンダー温度: 310 ± 10
- ・金型温度: 80 ± 20
- ・射出速度: 39 ± 5 cm²/sec
- ・保圧: 80 MPa
- ・スクリュウ背圧: 5 MPa

【0054】

上記のようにして得られた実施例および比較例のテストピースに関し、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1および表2に併せて示した。

【0055】

〔繊維長分布〕

テストピースを、電気炉(ヤマト科学社製、Muffle Furnace FO810)にて600で3時間熱処理し、灰化させた。そして、その残渣の繊維塊からランダムに繊維を選び、マイクロスコープ(KEYENCE社製、VHW-1000)にて、50~100倍率で撮影し(撮影枚数は3~5枚、合計繊維本数は300~500本観察されている)、そのガラス繊維の全数について繊維長を測定し、その全数に対し、下記の(A)~(D)に該当するものの割合(%)を求めた。なお、不鮮明な繊維(0.05mm未満)や、画像から切れている繊維は測定から除外した。

- (A) 0.05mm以上0.5mm未満
- (B) 0.5mm以上1.0mm未満
- (C) 1.0mm以上3.0mm未満
- (D) 3.0mm以上

【0056】

〔重量平均繊維長〕

テストピースのスキン層(テストピース表面から厚み方向に、その箇所の成形体厚みの

10

20

30

40

50

15%までの部分)およびコア層(テストピース表面から厚み方向に、その箇所の成形体厚みの15~85%の内部部分)から、3g程度を採取し、電気炉(ヤマト科学社製、Muffle Furnace FO810)にて600℃で3時間熱処理し、灰化させた。そして、その残渣の繊維塊からランダムに繊維を選び、マイクロスコープ(KEYENCE社製、VHW-1000)にて、50~100倍率で撮影し(撮影枚数は3~5枚、合計繊維本数は300~500本観察されている)、その画像をもとに、下記の式(1)に従い、スキン層およびコア層の重量平均繊維長を測定した。なお、不鮮明な繊維(0.05mm未満)や、画像から切れている繊維は測定から除外した。

【0057】

【数2】

10

$$\text{重量平均繊維長}(L_w) = (\sum q_i \times L_i^2) / (\sum q_i \times L_i) \quad \dots (1)$$

上記式(1)において、 L_i は繊維長であり、 q_i は繊維長 L_i の本数である。

【0058】

〔成形後の平均分子量〕

テストピースを1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)により溶解させて得られた0.1重量%の樹脂溶液を、GPC測定器(TOSOH社製: EcoSEC HLC-8320GPC)により測定し、テストピースの数平均分子量(M_n)を求めた。

【0059】

〔破壊強度〕

テストピースの両端の環状部分(図1に示す および)に、内径20mm、外径25mm、長さ45mmの管状パイプが中央に入ったゴム製の治具をそれぞれ取り付けた後、引張り試験機(島津製作所社製、オートグラフAG-IS)を、上記管状パイプの穴に固定し、5mm/minで引張り試験を行い、テストピースの破壊強度(kN)を測定した。上記測定は、常温中(25℃)または高温雰囲気中(100℃)で行った。

【0060】

20

30

【表 1】

(重量%)

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
PA (i)		50	47.5	—	—	—	—	50
PA (ii)		—	—	50	—	—	—	—
GF (i)		50	50	50	—	—	—	—
GF (ii)		—	—	—	—	—	—	50
短繊維強化PA		—	—	—	100	—	50	—
長繊維強化PA		—	—	—	—	100	50	—
テルペンフェノール		—	2.5	—	—	—	—	—
繊維長分布 (%)	A	64	62	50	90	40	65	46
	B	22	22	31	10	35	25	24
	C	14	16	19	0	22	8	28
	D	0	0	0	0	3	2	2
重量平均繊維長 (mm)	スキン層	0.8	0.9	1.3	0.3	1.7	1.2	1.6
	コア層	1.1	1.2	1.6	0.3	2	1.6	1.8
成形後の平均分子量 (Mn)		24000	24000	20000	24000	17500	21000	24000
破壊強度 (kN)	25°C	28	27	26	23	18	22	22
	100°C	20	20	19	15	16	15	15

10

20

30

【 0 0 6 1 】

【表 2】

(重量%)

		実施例	比較例	
			4	5
PP (i)		50	—	—
GF (iii)		50	—	—
短繊維強化PP		—	100	—
長繊維強化PP		—	—	100
繊維長分 布 (%)	A	46	89	43
	B	35	11	30
	C	19	0	23
	D	0	0	4
重量平 均繊維 長 (mm)	スキン層	1.1	0.3	1.8
	コア層	1.3	0.3	2.1
破壊強 度 (kN)	25°C	16	12	12
	100°C	8	5	6

10

20

【0062】

上記結果より、実施例 1 ~ 3 のテストピースは、比較例 1 ~ 4 のテストピースに比べ、常温中でも、高温雰囲気中でも、破壊強度が高いことがわかる。同じく、実施例 4 のテストピースも、比較例 5 , 6 のテストピースに比べ、常温中でも、高温雰囲気中でも、破壊強度が高いことがわかる。

30

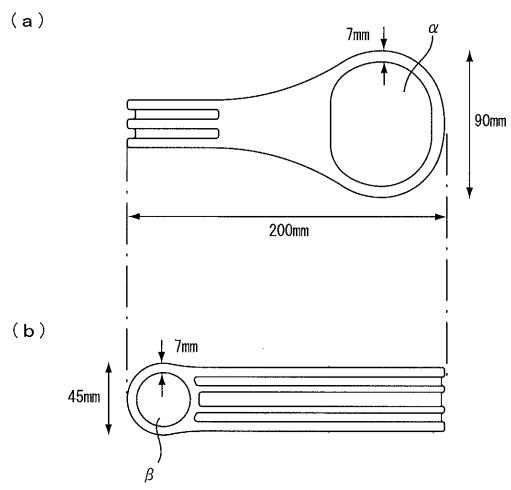
【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体は、厚肉に成形する等の対処を行わなくとも、高温雰囲気中や吸水時の機械的強度に優れ、環状構造を有する成形体に求められる歪み耐性等の強度を十分に備えていることから、例えば、自動車等の車両用のミッションマウント、ボディマウント、キャブマウント、メンバーマウント、デフマウント、コンロッド、トルクロッド、トーションナルダンパー、ステアリングラバーカップリング、テンションロッドブッシュ、ブッシュ、バウンドストッパー、FFエンジンロールストッパー、マフラーハンガー、スタビライザーリンクロッド、ラジエーターサポート、コントロールアーム、サスペンションアームといった、環状構造を有する自動車用軸受け部品として好適に用いられる。

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 69/00 (2006.01) C 0 8 L 23/10
C 0 8 L 67/02 (2006.01) C 0 8 L 25/04
C 0 8 L 65/00 (2006.01) C 0 8 L 55/02
C 0 8 L 69/00
C 0 8 L 67/02
C 0 8 L 65/00

(72)発明者 奥村 圭
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
(72)発明者 道山 和佳子
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
(72)発明者 小宮 康宏
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

審査官 村松 宏紀

(56)参考文献 特開2001-179738(JP,A)
特開2002-3691(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0 ; 5 / 2 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4