

明 細 書

発明の名称：フェノール樹脂成形材料

技術分野

[0001] 本発明は、フェノール樹脂成形材料に関するものである。

本願は、2010年9月24日に、日本に出願された特願2010-213632号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] フェノール樹脂成形材料は、耐熱性、電気特性、機械特性、寸法安定性などのバランスに優れ、電気部品をはじめ広範囲の分野に利用されている。一般的に、これらは射出成形により成形される。フェノール樹脂成形材料は、射出成形機のシリンダー内で90～120℃に可塑化された熔融状態では、樹脂の硬化反応の進行によって粘度が増大し流動性を失う性質を有しており、熔融樹脂の熱安定性が低くなる。このため、従来のフェノール樹脂成形材料を射出成形する場合、射出成形機シリンダー内で熔融された成形材料の熱安定性が劣り、適正な条件幅が極めて狭いという問題がある。

[0003] また、一般のフェノール樹脂成形材料は、シリンダー内で90～120℃に可塑化された状態でも比較的粘度が高い。そして、硬化させるため160～200℃の金型に射出される段階では、硬化に伴いさらに粘度が急激に上昇する。そのために、フェノール樹脂成形材料の流動性が維持される時間は短い。従って、良好な成形物を得るためには、短時間に高い圧力で射出し金型に注入しなければならない。この場合、金型内で賦形された成形品中に残留応力が発生し、金型から取り出された後、冷却過程において応力が拡散する時に、成形品に反りや変形が生じる。また、金型に高圧で樹脂を射出注入する際に、金型間に隙間が生じ易く、バリの発生が避けられない。

従来、これらの問題を解決するために、成形材料の熔融粘度を低下させる、即ち流動性を高くして、射出圧力を低くして成形が行われている。しかし、この手法では、バリの発生は低減できるものの、硬化が遅くなるので成形

サイクルが長くなり、実用に供することは困難である。

[0004] 一方で、フェノール樹脂成形材料を用いた射出成形では、成形品寸法のバラツキが発生し易く、寸法が公差内に入らず、歩留まりの低下が問題となっている。それを補うために精密後加工が施されているが、最近はコスト低減のために、歩留まり向上及び後加工工程削減を求められている。そのため、射出成形品の寸法精度を高めることが要求されている。

[0005] フェノール樹脂成形材料のシリンダー内の熱安定性を向上させる技術としては、例えば、特許文献1に開示されているが、寸法精度を向上させるには、更なる改良が必要とされていた。

[0006] 一方、フェノール樹脂成形材料にタルクやクレーを配合して、射出成形品の寸法精度を向上させる技術は、例えば、特許文献2に開示されているが、シリンダー内の熱安定性を向上させるには更なる改良が必要とされていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開1997-176447号公報

特許文献2：特開2006-96778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、加熱シリンダー内における熱安定性を有し、且つ寸法精度に優れた成形品を得られるフェノール樹脂成形材料を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様のフェノール樹脂材料は、（A）オルソ／パラ結合比（o／p比という）が、0.7～0.9のノボラック型フェノール樹脂、（B）o／p比が、1.1～1.3のノボラック型フェノール樹脂、（C）タルク、及び（D）ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の4成分を含有し、成形材料全体に対する（D）ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の含有量が0.5～1.5重量%であること

を特徴とするフェノール樹脂成形材料である。

上記態様のフェノール樹脂材料では、前記成形材料全体に対する（A）及び（B）成分の合計含有量が20～40重量%、前記成形材料全体に対する（C）成分の含有量が5～15重量%であってもよい。

発明の効果

[0010] 本発明のフェノール樹脂成形材料は、従来のフェノール樹脂成形材料に比べて加熱シリンダー内での熱安定性に優れ、且つ金型内では急速に硬化するため、成形性に優れている。また、寸法精度に優れた成形品を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明のフェノール樹脂成形材料（以下、単に「成形材料」ということがある）について詳細に説明する。

本発明の成形材料は、（A） o/p 比が、0.7～0.9のノボラック型フェノール樹脂、（B） o/p 比が、1.1～1.3のノボラック型フェノール樹脂、（C）タルク、及び（D）ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の4成分を含有し、成形材料全体に対する（D）ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の含有量が0.5～1.5重量%であることを特徴とするフェノール樹脂成形材料である。

上記 o/p 比とは、 ^{13}C -NMRスペクトル法により求めたメチレン基結合量を次式に代入し算出したものである。

$$\text{o/p比} = (X + Y/2) / (Y/2 + Z)$$

X：フェノール核のオルソーオルソ位結合のメチレン基の数

Y：フェノール核のオルソーパラ位結合のメチレン基の数

Z：フェノール核のパラーパラ位結合のメチレン基の数

[0012] まず、本発明のフェノール樹脂成形材料に用いられるノボラック型フェノール樹脂について説明する。

ノボラック型フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸性触媒の存在下で反応させて得られる。そして、このノボラック型フェノール樹

脂は、フェノール類のフェノール性水酸基に対する、アルデヒド類に由来するメチレン基または置換メチレン基の結合位置の比率により、硬化特性が異なるという特徴を有する。

本発明のフェノール樹脂成形材料においては、ノボラック型フェノール樹脂として、 o/p 比が0.7～0.9のノボラック型フェノール樹脂（A）と、 o/p 比が1.1～1.3のノボラック型フェノール樹脂（B）を併用することを特徴とする。

[0013] 本発明のフェノール樹脂成形材料において、ノボラック型フェノール樹脂（A）とノボラック型フェノール樹脂（B）の割合は、その重量比が、 $(B)/(A) = 0.5 \sim 1$ であることが好ましい。

ノボラック型フェノール樹脂（B）の含有量を上記下限値以上とすることにより、金型内の硬化性を早めることができ、成形サイクルを短縮することができる。上記上限値以下とすることにより、加熱シリンダー内での熱安定性を好適な水準に保ち、連続成形性を良好にすることができる。

[0014] 本発明の成形材料は、（C）タルクを含有する。タルクは平板形状の無機充填材であり、低収縮化の性質を有することから、これを配合することにより、成形品の寸法精度を向上させることができる。

（C）タルクの含有量は成形材料全体に対して、5～15重量％である。好ましくは7～12重量％である。（C）タルクの含有量が上記下限値以上とすることにより、成形品の寸法精度を好適な水準にすることができる。上記上限値以下とすることにより、機械的強度を好適な水準にすることができる。

[0015] なお、本発明の成形材料は、（C）タルクに加え、さらに他の無機充填材を添加しても良い。無機充填材としては特に限定されないが、例えば、ガラス繊維、クレー、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、ロックウール、水酸化アルミニウムなどを用いることができる。

[0016] 本発明の成形材料は、（D）ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体を含有する。ここで用いるポリエチレンまたはポリエチレン

／ポリプロピレン共重合体は、特に限定されないが、数平均分子量が500～8000であることが好ましい。500未満では分子量が小さく、外観不良や不純物として溶出する可能性がある。また、8000以上では分散性が悪く成形品の欠陥の要因となり機械的強度低下や特性ばらつきを生じる可能性がある。

(D) ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の含有量は成形材料全体に対して、0.5～1.5重量%である。好ましくは0.7～1.2重量%である。(D) ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の含有量を上記下限値以上とすることにより、加熱シリンダー内の熱安定性を好適な水準にすることができる。さらに、上記含有量を上記上限値以下とすることにより、生産時の作業性を好適な水準に保ち、また、成形品の機械的強度の低下や外観不良を防ぐことができる。

[0017] 本発明の成形材料は、所望により、通常の熱硬化性樹脂成形材料に使用される各種添加剤、例えば硬化剤、若しくは硬化触媒、ステアリン酸、若しくはステアリン酸亜鉛などの離型剤、充填材と熱硬化性樹脂との接着性を向上させるための密着性向上剤、若しくはカップリング剤、着色顔料、若しくは着色染料、溶剤等を配合することができる。

[0018] 本発明の成形材料は、通常の方法により製造される。例えば、上記原材料の他、必要に応じて充填材、硬化剤、硬化触媒、離型剤、顔料、カップリング剤などを配合して均一に混合後、ロール、コニーダ、二軸押出し機等の混練装置単独またはロールと他の混合装置との組合せで加熱溶融混練した後、造粒または粉砕して得られる。

[0019] 本発明の成形材料は射出成形が適しているが、成形方法として特に射出成形のみに限定されず、その他の方法、例えば移送成形、圧縮成形、射出圧縮成形などいずれの方法でも成形できる。

成形条件としては特に限定されないが、例えば、射出成形を用いる場合は、金型温度170～190℃、成形圧力100～150MPa、硬化時間30～90秒間で成形を行うことができる。

実施例

[0020] 以下、実施例及び比較例により本発明のフェノール樹脂成形材料を説明する。

[0021] 表 1 に示す割合（重量％）で配合した材料混合物を回転速度の異なる加熱ロールで混練し、シート状に冷却したものを砕いて粉碎し、顆粒状の成形材料を得た。成形材料を製造する際の作業性、ならびにこの成形材料を成形してできた成形品の性能評価結果を表 1 に示す。

加熱ロールの混練条件は、回転速度は高速側／低速側＝25／17 rpm、温度は高速側／低速側＝90／20℃、混練時間は5～10分間とした。

[0022]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
配合 (重量%)	ノボラック型フェノール樹脂 (A) o/p比: 0.8	20	20	20	15	30	0	21	19	20	19
	ノボラック型フェノール樹脂 (B) o/p比: 1.1	10	10	10	15	0	30	10	10	10	10
	ヘキサメチレンテトラミン	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ガラス繊維	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	タルク	9	9	9	9	9	9	9	0	9	0
	クレー	9	9	9	9	9	9	9	18	9	18
	硬化助剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	着色剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ポリエチレン	0.8		0.5	0.8	0.8	0.8	0.0	2.0	0.8	
	ポリエチレン/ポリプロピレン共重合体		0.8							2.0	0.8
	離型剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
特性	圧縮強度 (MPa)	220	225	230	215	210	225	220	180	290	185
	寸法精度8σ (μm)	20	20	18	15	34	14	17	33	46	35
	硬化速度 (g・m/sec)	75	80	75	80	45	85	70	60	70	65
	熱安定性 (min)	10	8	7	6	12	3	4	12	10	10
	作業性	○	○	○	○	○	×	○	×	○	×

[0023] 実施例及び比較例に用いた各配合物は以下の通りである。

(1) ノボラック型フェノール樹脂A：住友ベークライト社製「A-1082G」、o/p比=0.8

(2) ノボラック型フェノール樹脂B：住友ベークライト社製「29834K」、o/p比=1.1

(3) ヘキサメチレンテトラミン：CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO. LTD社製「HEXAMINE」

(4) ガラス繊維：日東紡績社製「CS3E479S」

(5) タルク：富士タルク工業社製「タルクDS-34」

(6) クレー：FREEPORT KAORIN INC社製「SP33」

(7) 硬化助剤（酸化マグネシウム）：協和化学工業社製「キョーワマグ30」

(8) ポリエチレン：中国精油社製「ポリレッツOX-18P」

(9) ポリエチレン／ポリプロピレン共重合体：三井化学社製「ハイワックス4202E」

(10) 離型剤（ステアリン酸）：日本油脂社製「ステアリン酸桜」

(11) 着色剤（カーボンブラック）：三菱化学社製「カーボンブラック#750B」

[0024] 特性評価に使用した試験片の成形方法、及び評価方法は、以下の通りである。

(1) 圧縮強度：移送成形（金型温度175℃、硬化時間3分）により試験片を作製し、JIS K 6911に準拠して評価した。

(2) 寸法精度：射出成形（金型温度175℃、硬化時間25秒）により、外径40mm、内径34mm、厚み3mmの円筒形を有する試験片を作製し、円筒内径を測定し（n=18）、標準偏差σを求めた。

(3) 硬化速度：キュラストメーター（JSR社製）を用い、最大荷重に対し、10～90%硬化するまでに要した時間を評価した。

(4) 熱安定性：100トン射出成形機（東芝機械社製、スクリー径φ40mm）を用い、90mm³のテストピースを10ショット連続成形（シリンドー温度90℃、金型温度175℃、以下、成形は同条件）した後、計量した状態で放置し、ある時間経過後に射出を行う。この放置時間を変えて成形した時、熔融した材料が流動して金型内に十分充填することが出来る最長の放置時間を求めた。

(5) 作業性：材料製造時の作業性を確認した。符号は下記の通りである。

○：良好である

×：ロール混練が困難である

[0025] 表1の結果より、実施例1～4はいずれも本発明の成形材料であり、圧縮強度、寸法精度、硬化性、熱安定性に優れ、作業性においても良好であった。

比較例1の成形材料はo/p比が1.1～1.3のノボラック型フェノール樹脂を含有していないため、硬化速度が遅く、また型内の硬化が遅いため成形品の寸法精度が低下した。

比較例2の成形材料はo/p比が0.7～0.9のノボラック型フェノール樹脂を含有していないため、反応が早すぎることから熱安定性が低下し、また作業性も低下した。

比較例3の成形材料はポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体を含有していないため、スクリーとの摩擦熱が抑えられず、熱安定性が低下した。

比較例4、および6の成形材料はポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の含有量が多いため、圧縮強度、寸法精度及び作業性が低下した。

比較例5、および7の成形材料はタルクを含有していないため、寸法精度が低下した。

産業上の利用可能性

[0026] 本発明のフェノール樹脂成形材料は、加熱シリンダー内における熱安定性及び型内の硬化性を高次元でバランスすることができ、且つ寸法精度に優れた成形品を得られるフェノール樹脂成形材料である。従って、このような特性を要求される成形品、例えば自動車用部品（各種モーターギヤケース、モーターブラシホルダー、各種ブッシュ等モーター関連部品）、各種ギヤ部品、油圧バルブ部品等に用いられる成形材料として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) オルソ／パラ結合比（o／p比という）が、0.7～0.9のノボラック型フェノール樹脂、(B) o／p比が、1.1～1.3のノボラック型フェノール樹脂、(C) タルク、及び(D) ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の4成分を含有し、成形材料全体に対する(D) ポリエチレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン共重合体の含有量が0.5～1.5重量%であることを特徴とするフェノール樹脂成形材料。
- [請求項2] 前記成形材料全体に対する(A) 及び(B) 成分の合計含有量が20～40重量%、前記成形材料全体に対する(C) 成分の含有量が5～15重量%である請求項1記載のフェノール樹脂成形材料。