

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-210849

(P2014-210849A)

(43) 公開日 平成26年11月13日(2014.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06	4FO70
CO8K 9/04 (2006.01)	CO8K 9/04	4J002
CO8K 7/02 (2006.01)	CO8K 7/02	
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 C F G B	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-86973 (P2013-86973)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成25年4月17日 (2013.4.17)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	中島 雅 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノ繊維を含むポリアミド樹脂組成物、その製造方法、及び成形体

(57) 【要約】

【課題】疲労特性、機械特性、及び導電性に優れる、ポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】(A)ポリアミド樹脂と、(B)カーボンナノ繊維と、(C)繊維状強化材と、を含むポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂組成物中の(B)カーボンナノ繊維のアスペクト比(L/D)が、40以上である、ポリアミド樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリアミド樹脂と、(B) カーボンナノ繊維と、(C) 繊維状強化材と、を含むポリアミド樹脂組成物であって、

前記ポリアミド樹脂組成物中の(B) カーボンナノ繊維のアスペクト比(L/D)が、40以上である、ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリアミド樹脂組成物を、ペレットに成形し、マイクロームを用いて、前記ペレットを厚さ2 μmに切り出し、光学顕微鏡(400倍)で視野角200 μm×200 μmで観察した際に、前記(B) カーボンナノ繊維の凝集体が観察され、前記凝集体の長軸が、いずれも10 μm未満である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記(B) カーボンナノ繊維の、ラマン散乱スペクトルの1565~1600 cm⁻¹の間のバンドのピーク面積(G)に対する1335~1365 cm⁻¹の間のバンドのピーク面積(D)の比(D/G)が、1.0以上である、請求項1又は2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリアミド樹脂組成物中の前記(B) カーボンナノ繊維の含有量が、0.1~15質量%である、請求項1~3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリアミド樹脂組成物中の前記(C) 繊維状強化材の含有量が、10~50質量%である、請求項1~4のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記(A) ポリアミド樹脂が、ポリアミド66である、請求項1~5のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】

前記(A) ポリアミド樹脂と；(D) 前記(B) カーボンナノ繊維と(E) 変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種とを含み、下記式(1)及び式(2)の関係を満たす、カーボンナノ繊維造粒体と；前記(C) 繊維状強化材とを混練することにより得られる、請求項1~6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

30

$$0.01 \leq P1 \leq 1 \quad \dots (1)$$

$$0 < P1 / P2 \leq 3.3 \quad \dots (2)$$

P1：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径2,500 nm以上100,000 nm以下における最大空隙体積 (cm³/g)

P2：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径6 nm以上2,500 nm未満における最大空隙体積 (cm³/g)

【請求項 8】

前記(A) ポリアミド樹脂と、

(D) 前記(B) カーボンナノ繊維と、(E) 変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種とを含み、下記式(1)及び式(2)の関係を満たす、カーボンナノ繊維造粒体と、

前記(C) 繊維状強化材と、

を混練する工程を含む、請求項1~6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

40

$$0.01 \leq P1 \leq 1 \quad \dots (1)$$

$$0 < P1 / P2 \leq 3.3 \quad \dots (2)$$

50

P 1 : 水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 2 , 5 0 0 n m 以上 1 0 0 , 0 0 0 n m 以下における最大空隙体積 (c m ³ / g)

P 2 : 水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 6 n m 以上 2 , 5 0 0 n m 未満における最大空隙体積 (c m ³ / g)

【請求項 9】

前記 (D) カーボンナノ繊維造粒体が、下記式 (3) の関係を更に満たす、請求項 8 に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

$$0.75 \quad Q 2 / (Q 1 + Q 2) < 1 \quad \dots (3)$$

10

Q 1 : 水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 2 , 5 0 0 n m 以上 1 0 0 , 0 0 0 n m 以下における積算空隙体積 (c m ³ / g)

Q 2 : 水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 6 n m 以上 2 , 5 0 0 n m 未満における積算空隙体積 (c m ³ / g)

【請求項 10】

前記 (D) カーボンナノ繊維造粒体の総量における、J I S Z 8 8 0 1 - 1 に規定される公称目開きが 0 . 3 m m を超え 4 . 7 5 m m 以下である篩を通過する粒度を有するカーボンナノ繊維造粒体の含有率が、90 質量 % 以上である、請求項 8 又は 9 に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物を含む成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノ繊維を含むポリアミド樹脂組成物、その製造方法、及び成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド樹脂は、機械的特性及び耐熱性に優れるという特徴を活かして様々な産業分野で利用されている。特に、ガラス繊維等の繊維状強化材で強化することで、強度や剛性等の機械的特性を更に向上させた、いわゆる強化ポリアミド樹脂が、好適に用いられている。また、ガラス繊維等の繊維状強化材とカーボンナノ繊維を両方添加したポリアミド樹脂は、導電性、熱伝導性、高強度化を可能とする高性能複合材料として期待されている。

30

【0003】

このような複合材料においては、ガラス繊維等の繊維状強化材の添加による機械的特性の向上とカーボンナノ繊維の添加による導電性の向上を目的として、ガラス繊維等の繊維状強化材とカーボンナノ繊維の併用が検討されている。例えば、ガラス繊維とカーボンナノ繊維をポリアミド樹脂に添加した樹脂組成物に関する技術が開示されている (例えば、特許文献 1) 。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 1 7 1 2 0 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に開示された技術では長期の疲労特性が不十分である。さらに、機械強度においても更なる改善が求められている。本発明はこのような事情に鑑み込まれたものであって、疲労特性、機械特性、及び導電性に優れる、ポリアミド樹脂組成物

50

を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意研究した結果、ポリアミド樹脂に、特定のアスペクト比（L/D）を持つカーボンナノ繊維と、繊維状強化材とを配合することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

〔1〕

（A）ポリアミド樹脂と、（B）カーボンナノ繊維と、（C）繊維状強化材と、を含むポリアミド樹脂組成物であって、

前記ポリアミド樹脂組成物中の（B）カーボンナノ繊維のアスペクト比（L/D）が、40以上である、ポリアミド樹脂組成物。

〔2〕

前記ポリアミド樹脂組成物を、ペレットに成形し、ミクロトームを用いて、前記ペレットを厚さ2 μm に切り出し、光学顕微鏡（400倍）で視野角200 μm ×200 μm で観察した際に、前記（B）カーボンナノ繊維の凝集体が観察され、前記凝集体の長軸が、いずれも10 μm 未満である、〔1〕に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔3〕

前記（B）カーボンナノ繊維の、ラマン散乱スペクトルの1565～1600 cm^{-1} の間のバンドのピーク面積（G）に対する1335～1365 cm^{-1} の間のバンドのピーク面積（D）の比（D/G）が、1.0以上である、〔1〕又は〔2〕に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔4〕

前記ポリアミド樹脂組成物中の前記（B）カーボンナノ繊維の含有量が、0.1～15質量%である、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔5〕

前記ポリアミド樹脂組成物中の前記（C）繊維状強化材の含有量が、10～50質量%である、〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔6〕

前記（A）ポリアミド樹脂が、ポリアミド66である、〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔7〕

前記（A）ポリアミド樹脂と；（D）前記（B）カーボンナノ繊維と（E）変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種とを含み、下記式（1）及び式（2）の関係を満たす、カーボンナノ繊維造粒体と；前記（C）繊維状強化材とを混練することにより得られる、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

$$0.01 \leq P1 \leq 1 \quad \dots (1)$$

$$0 < P1 / P2 \leq 3.3 \quad \dots (2)$$

P1：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径2,500nm以上100,000nm以下における最大空隙体積（ cm^3/g ）

P2：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径6nm以上2,500nm未満における最大空隙体積（ cm^3/g ）

〔8〕

前記（A）ポリアミド樹脂と、

（D）前記（B）カーボンナノ繊維と、（E）変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種と、を含み、下

10

20

30

40

50

記式(1)及び式(2)の関係を満たす、カーボンナノ繊維造粒体と、
前記(C)繊維状強化材と、
を混練する工程を含む、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

$$0.01 \leq P1 \leq 1 \quad \dots (1)$$

$$0 < P1 / P2 \leq 3.3 \quad \dots (2)$$

P1：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径2,500nm以上100,000nm以下における最大空隙体積(cm^3/g)

10

P2：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径6nm以上2,500nm未満における最大空隙体積(cm^3/g)
〔9〕

前記(D)カーボンナノ繊維造粒体が、下記式(3)の関係を更に満たす、〔8〕に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

$$0.75 \leq Q2 / (Q1 + Q2) < 1 \quad \dots (3)$$

Q1：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径2,500nm以上100,000nm以下における積算空隙体積(cm^3/g)

20

Q2：水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径6nm以上2,500nm未満における積算空隙体積(cm^3/g)
〔10〕

前記(D)カーボンナノ繊維造粒体の総量における、JIS Z 8801-1に規定される公称目開きが0.3mmを超え4.75mm以下である篩を通過する粒度を有するカーボンナノ繊維造粒体の含有率が、90質量%以上である、請求項8又は9に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

〔11〕

〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物を含む成形体。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、疲労特性、機械特性、及び導電性に優れる、ポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(D)カーボンナノ繊維造粒体の一例を説明するための概念図である。

【図2】(D)カーボンナノ繊維造粒体の別の一例を説明するための概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態(以下、単に「本実施形態」という。)について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

40

【0011】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(A)ポリアミド樹脂と、(B)カーボンナノ繊維と、(C)繊維状強化材とを含むポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂組成物中の(B)カーボンナノ繊維のアスペクト比(L/D)が、40以上である、ポリアミド樹脂組成物である。

【0012】

〔(A)ポリアミド成分〕

50

本実施形態において、「(A)ポリアミド樹脂」とは、主鎖中にアミド結合(-NHCO-)を有する重合体を意味する。ポリアミドとしては、特に限定されず、例えば、ラクタムの開環重合で得られるポリアミド、 α -アミノカルボン酸の自己縮合で得られるポリアミド、ジアミンとジカルボン酸の縮合重合で得られるポリアミド、及びこれらのポリアミドを構成する2種以上の単量体の共重合で得られる共重合体等が挙げられる。これらのポリアミドは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】

以下、ポリアミド樹脂の原料について説明する。

まず、ラクタムの開環重合で得られるポリアミドについて説明する。ポリアミドの構成成分である単量体としてのラクタムは、特に限定されず、例えば、ピロリドン、カプロラクタム、ウンデカラクタム、ドデカラクタム等が挙げられる。ラクタムは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0014】

次に、 α -アミノカルボン酸の自己縮合で得られるポリアミドについて説明する。原料である α -アミノカルボン酸としては、特に限定されず、例えば、上記ラクタムの水による開環化合物である α -アミノ脂肪酸等が挙げられる。 α -アミノカルボン酸は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0015】

続いて、ジアミン及びジカルボン酸を縮合することで得られるポリアミドについて説明する。ジアミン単量体としては、特に限定されず、例えば、テトラジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン等の直鎖状の脂肪族ジアミン；2-メチルペンタンジアミン、2-エチルヘキサメチレンジアミン等の分岐状の脂肪族ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、シクロペンタンジアミン、シクロオクタンジアミン等の脂環式ジアミン等が挙げられる。

20

【0016】

ジカルボン酸単量体としては、特に限定されず、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、MXD(メタキシリレンジアミン)、PXD(パラメタキシリレンジアミン)等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位(ユニット)等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【0017】

ポリアミドとしての具体例としては、特に限定されないが、例えば、ポリアミド4(ポリ-ピロリドン)、ポリアミド6(ポリカプロアミド)、ポリアミド11(ポリウンデカンアミド)、ポリアミド12(ポリドデカンアミド)、ポリアミド46(ポリテトラメチレンアジパミド)、ポリアミド56(ポリペンタメチレンアジパミド)、ポリアミド66(ポリヘキサメチレンアジパミド)、ポリアミド610(ポリヘキサメチレンセバカミド)、ポリアミド612(ポリヘキサメチレンドデカミド)、ポリアミド116(ポリウンデカメチレンアジパミド)、ポリアミドTMHT(トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6T(ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド2Me-5T(ポリ2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド9T(ポリノナメチレンテレフタルアミド)、2Me-8T(ポリ2-メチルオクタメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6I(ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリアミド6

40

50

C (ポリヘキサメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド2Me-5C (ポリ2-メチルペンタメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド9C (ポリノナメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、2Me-8C (ポリ2-メチルオクタメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミドPACM12 (ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド)、ポリアミドジメチルPACM12 (ポリビス(3-メチル-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド)、ポリアミドMXD6 (ポリメタキシリレンアジパミド)、ポリアミド10T (ポリデカメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド11T (ポリウンデカメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド12T (ポリドデカメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド10C (ポリデカメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド11C (ポリウンデカメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド12C (ポリドデカメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)等のポリアミド等が挙げられる。

10

【0018】

これらの中でも、ポリアミド樹脂としては、ポリアミド6 (ポリカプロアミド)、ポリアミド66 (ポリヘキサメチレンアジパミド)、ポリアミド610 (ポリヘキサメチレンセバカミド)、ポリアミド612 (ポリヘキサメチレンドデカミド)、ポリアミド6T (ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド2Me-5T (ポリ2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド9T (ポリノナメチレンテレフタルアミド)、2Me-8T (ポリ2-メチルオクタメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6I (ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリアミド6C (ポリヘキサメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド2Me-5C (ポリ2-メチルペンタメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド9C (ポリノナメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、2Me-8C (ポリ2-メチルオクタメチレンシクロヘキサンジカルボキサミド)、ポリアミド6I (ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)が好ましい。

20

【0019】

ポリアミド樹脂としては、上記したポリアミドを構成する単位を2種以上共重合させて得られる、ポリアミド共重合体であってもよい。

【0020】

ポリアミド共重合体としては、特に限定されず、例えば、ポリアミド66/6I、PA66/6T、PA6T/2Me-5T、PA9T/2Me-8T、PA6C/2Me-5C、PA9C/2Me-8C等の共重合体等が挙げられる。

30

【0021】

これらの中でも、ポリアミド成分として、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド66/6、ポリアミド66/6I、ポリアミド6C/2Me-5C、ポリアミド2Me-5Cが好ましく、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド66/6、ポリアミド66/6Iがより好ましく、ポリアミド66が更に好ましい。

【0022】

ポリアミドの原料として、分子量調節や耐熱水性向上のために、末端封止剤を更に添加することができる。例えば、ポリアミドを重合する際に、公知の末端封止剤を更に添加することができる。

40

【0023】

末端封止剤としては、特に限定されず、例えば、モノアミン、ジアミン、モノカルボン酸、ジカルボン酸、無水フタル酸等の酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル、及びモノアルコール等が挙げられる。それらの中でも、製造コストの観点から、モノカルボン酸、モノアミンが好ましい。これらの末端封止剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】

上記のモノアミンとしては、特に限定されず、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等

50

の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン、並びにこれらの任意の混合物等が挙げられる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性や価格等の観点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】

上記のジアミンとしては、ポリアミドの原料として上述したジアミンの例示をそのまま引用することもできる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0026】

上記のモノカルボン酸としては、特に限定されず、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0027】

上記の酸無水物としては、特に限定されず、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水酢酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0028】

上記のモノイソシアネートとしては、特に限定されず、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0029】

上記のモノ酸ハロゲン化物としては、特に限定されず、例えば、安息香酸、ジフェニルメタンカルボン酸、ジフェニルスルホンカルボン酸、ジフェニルスルホキシドカルボン酸、ジフェニルスルフィドカルボン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、ベンゾフェノンカルボン酸、ピフェニルカルボン酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸等のモノカルボン酸等のハロゲン置換モノカルボン酸等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【0030】

上記のモノエステルとしては、特に限定されず、例えば、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノモンタネート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトールトリベヘネート、ソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0031】

上記のモノアルコールとしては、特に限定されず、例えば、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、エイコ

50

サノール、ドコサノール、トリコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、ヘプタコサノール、オクタコサノール、トリアコンタノール（以上、直鎖状、分岐状）、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、フェノール、クレゾール（*o*-体、*m*-体、*p*-体）、ピフェノール（*o*-体、*m*-体、*p*-体）、1-ナフトール、2-ナフトール等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0032】

ポリアミド重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、ヘキサメチレンジアミン、及び/又は他の成分との混合物の水溶液又は水の懸濁液を加熱し、熔融状態を維持したまま重合させる方法（熱熔融重合法）；熱熔融重合法で得られたポリアミド共重合体を融点以下の温度で固体状態を維持したまま重合度を上昇させる方法（熱熔融重合・固相重合法）；アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、ヘキサメチレンジアミン、及び/又は他の成分との混合物の水溶液又は水の懸濁液を加熱し、析出したプレポリマーをさらにニーダー等の押出機で再び熔融させて重合度を上昇させる方法（プレポリマー・押出重合法）；アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、ヘキサメチレンジアミン、及び/又は他の成分との混合物の水溶液又は水の懸濁液を加熱し、析出したプレポリマーをポリアミドの融点以下の温度で固体状態を維持したまま重合度を上昇させる方法（プレポリマー・固相重合法）；アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、ヘキサメチレンジアミン、及び/又は他の成分との混合物、固体塩又は重縮合物を、固体状態を維持したまま重合（固相重合法）させる方法等が挙げられる。

10

20

【0033】

重合形態としては、特に限定されず、バッチ式でも連続式でもかまわない。また、重合装置も特に限定されず、公知の装置、例えば、オートクレープ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダー等の押出機型反応器等を用いることができる。

【0034】

〔(B)カーボンナノ繊維〕

本実施形態のポリアミド樹脂組成物においては、含有されるカーボンナノ繊維のアスペクト比（ L/D ）は、40以上である。アスペクト比（ L/D ）は、カーボンナノ繊維の平均繊維径（ D ）に対するカーボンナノ繊維の平均繊維長（ L ）の比（ L/D ）である。また、ここでいうアスペクト比とは、ポリアミド樹脂組成物中に含まれている（B）カーボンナノ繊維のアスペクト比であり、（A）ポリアミド樹脂や（C）繊維状強化材と混練する前のカーボンナノ繊維のアスペクト比ではない。

30

【0035】

なお、ここでいう平均繊維長は、重量平均長さを指す。これらの平均繊維径及び平均繊維長は、以下の方法に準じて求めることができる。まず、測定対象である樹脂組成物を溶媒に投入し、その分散溶液又は樹脂のみが熱分解した残渣の分散溶液を作製する。この分散溶液をろ過して乾燥させて、測定試料を得る。この測定試料を、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡で観察し、その観察画像を統計解析することによって、求めることができる。

【0036】

ポリアミド樹脂組成物中における（B）カーボンナノ繊維のアスペクト比が40未満であると、高温での疲労特性（引張クリープ）と導電性が不十分である。従来カーボンナノ繊維を含有したポリアミド樹脂組成物について本発明者らが鋭意研究した結果、樹脂組成物中におけるカーボンナノ繊維のアスペクト比は低い値であり、そのために所望の物性が得られないのではないかと考えた。この推測に基づき、本発明者らは、添加材料としてのカーボンナノ繊維について検討するだけでなく、ポリアミド樹脂組成物中に存在するカーボンナノ繊維の状態についても詳細に検討した。その結果、意外にも、ポリアミド樹脂組成物中に存在するカーボンナノ繊維のアスペクト比を40以上とすることで、ポリアミド樹脂組成物としての物性が大幅に向上されることを見出し、この知見に基づき本実施形態のポリアミド樹脂組成物を実現するに至った。

40

50

【0037】

(B)カーボンナノ繊維のアスペクト比の下限は、40以上であればよいが、好ましくは42以上であり、より好ましくは45以上である。(B)カーボンナノ繊維のアスペクト比の上限は、好ましくは1000以下であり、より好ましくは800以下であり、更に好ましくは500以下である。アスペクト比の上限を上記値とすることで、ポリアミド樹脂組成物中における(B)カーボンナノ繊維の分散状態が一層分散したものとなる。

【0038】

ここでいうアスペクト比は、(A)ポリアミド樹脂と、(C)繊維状強化材と、後述する(D)カーボンナノ繊維の造粒体とを配合することによって大きくなる傾向にある。また、熔融加工時の混練せん断力を小さくすること、混練の履歴を少なくすることによっても、アスペクト比は大きくなる傾向にあるとともに、ポリアミド樹脂組成物中での(B)カーボンナノ繊維の分散性は低下する傾向にある。また、熔融加工時のせん断力を大きくすること、混練の履歴を多くすることによって、アスペクト比は小さくなる傾向にあるとともに、ポリアミド樹脂組成物中での(B)カーボンナノ繊維の分散性は向上する傾向にある。本実施形態のポリアミド樹脂組成物では、このような指針等に基づくことで、従来では達成できなかったレベルで、高いアスペクト比と分散性を両立させることが可能となる。

10

【0039】

ポリアミド樹脂組成物中のカーボンナノ繊維の分散性(分散状態)としては、ポリアミド樹脂組成物から成形されたペレット10個について、ペレットを、マイクロームを用いて厚み2 μm で1枚ずつ切り出し、光学顕微鏡(400倍)で視野角200 μm ×200 μm で観察した際に、光学顕微鏡の観察領域で観察されるカーボンナノ繊維の凝集体の長軸が、いずれも10 μm 未満であることが好ましい。ポリアミド樹脂組成物中のカーボンナノ繊維がこのような分散状態をとることにより、ポリアミド樹脂とカーボンナノ繊維の複合材料として、高温での引張強度、疲労特性(引張クリープ)を向上させることができる。なお、ここでいうカーボンナノ繊維の凝集体とは、複数のカーボンナノ繊維が凝集したものをいう。

20

【0040】

(B)カーボンナノ繊維は、単層、2層以上の多層のカーボンナノ繊維のいずれであってもよい。カーボンナノ繊維の層構造は、それぞれ目的に応じて選択することができる。製造コストや樹脂に対する分散性の観点から、2層以上の多層のカーボンナノ繊維であることが好ましい。2層以上の多層のカーボンナノ繊維は、樹脂に対する分散性が良好であるため、強度等を一層向上させることができる。

30

【0041】

カーボンナノ繊維の製造方法に関しては、特に限定されるものではなく、触媒を用いる気相成長法、アーク放電法、レーザー蒸発法及びHiPco法(High-pressure carbon monoxide process)等、従来公知のいずれの製造方法でもよい。

【0042】

気相成長法で多層カーボンナノ繊維を作製する方法を以下に示す。具体的には、フェロセン、ニッケルセン等の有機遷移金属化合物を金属系触媒として、炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解して繊維構造体(以下、「未黒鉛化カーボンナノ繊維」という)を得る方法、浮遊状態でカーボンナノ繊維を生成させる方法、あるいはカーボンナノ繊維を反応炉壁に成長させる方法等を用いることができる。また、あらかじめアルミナ、炭素等の耐火性支持体に担持された金属含有粒子を炭素含有化合物と高温で接触させて、カーボンナノ繊維を得ることもできる。

40

【0043】

有機化合物からカーボンナノ繊維を作製する方法の一例について説明する。カーボンナノ繊維の原料となる有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、一酸化炭素、エタノール等のアルコール類といった炭素化合物が使用される。これらの

50

中でも、炭素源として分解温度の異なる2種以上の炭素化合物を用いることが好ましい。なお、少なくとも2種以上の炭素化合物とは、必ずしも原料である有機化合物として2種以上のものを使用する場合だけでなく、原料である有機化合物としては1種のものを使用した場合であっても、カーボンナノ繊維の合成過程において、例えば、トルエンやキシレンの水素脱アルキル化等のような反応が起こり、その後の熱分解反応によって分解温度の異なる2種以上の炭素化合物が生じる場合等も含む。熱分解を行う雰囲気ガスとしては、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用いることができ、触媒としては、鉄、コバルト、モリブデン等の遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩等の遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄等の硫黄化合物の混合物を使用することができる。

10

【0044】

通常行われている炭化水素等のCVD法を用い、原料となる炭化水素及び触媒の混合液を蒸発させ、水素ガス等をキャリアガスとして反応炉内に導入し、400~1300の温度で熱分解することで中間体カーボンナノ繊維が生成する。このような熱分解を経て、外径10~500nm程度の繊維同士が、触媒粒子を核として成長した集合体を中心に、絡まった、疎なカーボンナノ繊維が形成される。そして、この集合体がさらに複数集まって、数センチ~数十センチの、カーボンナノ繊維を含む集合体を形成することができる。

【0045】

これらの表面形状の性質は、各種製造方法によっても違いが生じる。特に、カーボンナノ繊維の表面のアニール温度を低くした場合には、欠陥が生じやすい。本実施形態では、カーボンナノ繊維を含有するポリアミド樹脂組成物に所望する物性やその用途等を考慮して、未黒鉛化カーボンナノ繊維を使用することが好ましい。一般に未黒鉛化カーボンナノ繊維のアニール温度を調整することにより、上記した中間体カーボンナノ繊維を得ることができる。具体的には、アニール温度を、900~1500程度に調整することが好ましい。

20

【0046】

カーボンナノ繊維の表面の欠陥の程度を評価する指標としては、例えば、カーボンナノ繊維のラマン散乱スペクトルが挙げられる。具体的には、 $1565 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の間に少なくとも1つのピークトップを有するスペクトル(以下、「スペクトルA」という。)はグラファイトである物質に共通して現れるスペクトルであり、 $1335 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の間に少なくとも1つのピークトップを有するスペクトル(以下、「スペクトルB」という。)はカーボンナノ繊維の欠陥に起因するスペクトルである。カーボンナノ繊維の点欠陥や、結晶の端等に欠陥がある場合には、スペクトルBの強度が強くなるので、スペクトルAとの相対強度が欠陥度の目安となる。

30

【0047】

したがって、カーボンナノ繊維のラマン散乱スペクトルの $1565 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の間のバンドのピーク面積(G)に対する $1335 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の間のバンドのピーク面積(D)の比(D/G)が大きければ、それだけカーボンナノ繊維表面の欠陥度が大きいといえる。

【0048】

(B)カーボンナノ繊維のラマン散乱スペクトルの $1565 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の間のバンドのピーク面積(G)に対する $1335 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の間のバンドのピーク面積(D)の比(D/G)は、特に限定されないが、好ましくは1.0以上であり、より好ましくは1.0~1.8であり、更に好ましくは1.0~1.6であり、より更に好ましくは1.0~1.4である。カーボンナノ繊維の上記比(D/G)が上記範囲であることにより、カーボンナノ繊維の分散性が向上する。ここでいう比(D/G)は、(A)ポリアミド樹脂や(C)繊維状強化材と混練する前のカーボンナノ繊維の比であり、ポリアミド樹脂組成物中に含まれている(B)カーボンナノ繊維の比ではない。この比(D/G)は後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。

40

【0049】

50

カーボンナノ繊維は、本実施形態の効果の範囲内で、強固な凝集体（繊維同士の絡み合いが密である凝集体）を形成しない程度に分岐したカーボンナノ繊維であってもよい。表面処理前のカーボンナノ繊維の分岐度は、少ない方が好ましく、具体的には1本の繊維から分岐する繊維の数が5本以下であることが好ましく、3本以下であることがより好ましい。

【0050】

(B)カーボンナノ繊維の平均繊維径は、通常、1nm～500nmであり、好ましくは5nm～200nmであり、より好ましくは8nm～150nmである。平均繊維径の下限を上記値とすることで、カーボンナノ繊維の分散性を一層向上させることができる。平均繊維径の上限を上記値とすることで、ポリアミド樹脂組成物の機械的物性を一層向上させることができる。ここでいう平均繊維径は、走査型電子顕微鏡によって測定される。ここでいう平均繊維径は、(A)ポリアミド樹脂や(C)繊維状強化材と混練する前のカーボンナノ繊維の平均繊維径であり、ポリアミド樹脂組成物中に含まれている(B)カーボンナノ繊維の平均繊維径ではない。

10

【0051】

(B)カーボンナノ繊維の平均繊維長は、通常、数十nm～数千μmであり、好ましくは0.8μm～500μmであり、より好ましくは1～100μmである。平均繊維長の下限を上記値とすることで、ポリアミド樹脂組成物の機械的物性や導電性を一層向上させることができる。平均繊維長の上限を上記値とすることで、ポリアミド樹脂組成物中のカーボンナノ繊維の分散性を一層向上させることができる。ここでいう平均繊維長は、(A)ポリアミド樹脂や(C)繊維状強化材と混練する前のカーボンナノ繊維の平均繊維径であり、ポリアミド樹脂組成物中に含まれている(B)カーボンナノ繊維の平均繊維径ではない。

20

【0052】

(B)カーボンナノ繊維と反応する添加剤として、例えば、過酸化水素等の無機酸、無水マレイン酸等の有機酸を添加してもよい。これらは(B)カーボンナノ繊維と事前に処理してもよいし、押出機混練時に添加してもよい。

【0053】

[(C) 繊維状強化材]

本実施形態の(C)繊維状強化材は、特に限定されるものではなく、種々の材質、繊維直径、繊維長を有する繊維状強化材を用いることができる。(C)繊維状強化材の具体例としては、特に限定されず、例えば、ガラス繊維、金属繊維、炭素繊維、その他の無機繊維等が挙げられる。これらの中でもガラス繊維が好ましい。

30

【0054】

(C)繊維状強化材がガラス繊維である場合、各種成分の混練時におけるハンドリング性の観点から、ガラス繊維長さが1～10mmであり、平均ガラス繊維直径が8～25μmであるものが好ましい。また、(C)繊維状強化材がガラス繊維である場合、補強効果と分散性の観点から、ガラス繊維長さが2～7mmであり、平均ガラス繊維直径が8～15μmであるものが好ましい。また、各種成分の混練時におけるハンドリング性の観点から、ガラス繊維としては、チョップドタイプの短繊維が好ましい。

40

【0055】

上記したガラス繊維長さや平均ガラス繊維直径は、(A)ポリアミド樹脂や(B)カーボンナノ繊維と混練する前の(C)繊維状強化材の値であり、ポリアミド樹脂組成物中に含まれている(C)繊維状強化材の値ではない。

【0056】

(C)繊維状強化材はポリアミド樹脂用の集束剤（これはいわゆるサイジングを目的とした集束成分とポリアミド樹脂との接着性を目的とした表面処理成分を含む）で表面処理されているものが好ましい。ここで用いる集束剤としては、例えば、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体、シラン系カップリング剤、アクリル酸系共重合体、及びウレタン系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを主たる構成成分とするもの等が挙

50

げられる。これらの中でも、特に振動疲労特性への改善効果の観点から、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体と、アミノ基含有シランカップリング剤と、を含む集束剤が好ましい。

【0057】

上記した、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体の具体例としては、スチレン、
-メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエン等の不飽和単量体と、無水マレイン酸との共重合体等が挙げられる。それらの中でも、ブタジエン又はスチレンと、無水マレイン酸との共重合体が特に好ましい。

【0058】

上記した不飽和単量体は、1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。あるいは、2種以上の共重合体をブレンドしてもよい。例えば、無水マレイン酸とブタジエンの共重合体と、無水マレイン酸とスチレンの共重合体とをブレンドしてもよい。

【0059】

上記した、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体の平均分子量は、2,000以上であることが好ましい。共重合体中の無水マレイン酸と不飽和単量体との割合は、特に限定されない。さらに、無水マレイン酸共重合体に加えて、アクリル酸系共重合体やウレタン系ポリマーを併用してもよい。

【0060】

上記したシラン系カップリング剤としては、通常、ガラス繊維の表面処理に用いられるシラン系カップリング剤がいずれも使用できる。具体的には、
-アミノプロピルトリメトキシシラン、
-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-
アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-
アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-
アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤；
-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤；
-メタクリロキプロピルメチルジメトキシシラン、
-メタクリロキプロピルトリメトキシシラン、
-メタクリロキプロピルメチルジエトキシシラン、
-メタクリロキプロピルトリエトキシシラン等のメタクロキシシラン系カップリング剤；
ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン等のビニルシラン系カップリング剤等が挙げられる。これらカップリング剤は2種以上併用して用いることもできる。これらの中でも、特にポリアミド樹脂との親和性からアミノシラン系カップリング剤が好ましく、その中でも
-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-
アミノプロピルトリエトキシシランがより好ましい。

【0061】

上記したアクリル酸系共重合体としては、アクリル酸単独重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-ブチル共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、及びそれらの変性体等が挙げられる。

【0062】

上記したウレタン系ポリマーとしては、通常、ガラス繊維の表面処理に用いられるウレタン系ポリマーがいずれも使用できる。

【0063】

ポリアミド樹脂組成物における(A)ポリアミド樹脂の含有量は、高温時の引張特性の観点から、60~97質量%であることが好ましく、65~96質量%であることがより好ましく、70~95質量%であることが更に好ましい。

【0064】

ポリアミド樹脂組成物における(B)カーボンナノ繊維の含有量は、0.1~15質量%であることが好ましい。0.1質量%以上とすることでポリアミド樹脂組成物の高温での疲労特性が向上し、15質量%以下とすることで安定した押出性が確保できる。より好

10

20

30

40

50

ましくは1～10質量%であり、より更に好ましくは2～5質量%である。

【0065】

ポリアミド樹脂組成物における(C)繊維状強化材の含有量は、10～50質量%であることが好ましい。10質量%以上とすることでポリアミド樹脂組成物の引張強度が向上し、50質量%以下とすることで安定した押出性が確保できる。より好ましくは10～35質量%であり、より更に好ましくは10～25質量%である。

【0066】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、必要に応じて、更に、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、特に限定されず、本実施形態の目的を損なわない範囲で各種の添加剤を用いることができる。添加剤の具体例としては、成形性改良剤、着色剤、難燃剤、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

10

【0067】

成形性改良剤としては、特に限定されず、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0068】

高級脂肪酸の具体例としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、ラウリン酸、及びモンタン酸等の炭素数8～40の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐状の脂肪族モノカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、ステアリン酸、モンタン酸が好ましい。

【0069】

高級脂肪酸金属塩とは、高級脂肪酸の金属塩である。金属塩の金属元素としては、元素周期律表の第1、第2、第3族元素、亜鉛、及びアルミニウム等が好ましく、カルシウム、ナトリウム、カリウム、及びマグネシウム等の、第1、第2族元素、並びにアルミニウム等がより好ましい。高級脂肪酸金属塩の具体例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、パルミチン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

20

【0070】

高級脂肪酸エステルとは、高級脂肪酸とアルコールとのエステル化物である。これらの中でも、炭素数8～40の脂肪族カルボン酸と、炭素数8～40の脂肪族アルコールとのエステルが好ましい。ここで、高級脂肪酸としては、上述したものを使用できる。脂肪族アルコールとしては、例えば、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ラウリルアルコール等が挙げられる。高級脂肪酸エステルの具体例としては、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等が挙げられる。

30

【0071】

高級脂肪酸アミドとは、高級脂肪酸のアミド化合物である。高級脂肪酸アミドの具体例としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、N-ステアリルステアリルアミド、N-ステアリルエルカ酸アミド等が挙げられる。これらの中でも、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、N-ステアリルエルカ酸アミドが好ましく、エチレンビスステアリルアミド及びN-ステアリルエルカ酸アミドがより好ましい。

40

【0072】

これら的高级脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、及び高級脂肪酸アミドは、それぞれ1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0073】

着色剤の具体例としては、ニグロシン等の染料；酸化チタン、カーボンブラック等の顔料；アルミニウム、着色アルミニウム、ニッケル、スズ、銅、金、銀、白金、酸化鉄、ステンレス、及びチタン等の金属粒子；マイカ製パール顔料、カラーグラファイト、カラーガラス繊維、カラーガラスフレーク等のメタリック顔料等が挙げられる。

50

【0074】

難燃剤としては、非ハロゲン系難燃剤、臭素系難燃剤が好ましい。

【0075】

非ハロゲン系難燃剤の具体例としては、赤リン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズ、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛等の金属水酸化物あるいは無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム等のホウ酸化合物等の無機化合物系難燃剤、メラミン、メラム、メレム、メロン（300以上でメレム3分子から、3分子のアンモニアが脱離した生成物）、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂等のトリアジン系難燃剤、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカ等のシリコーン系難燃剤等が挙げられる。

10

【0076】

臭素系難燃剤としては、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、臭素系架橋芳香族重合体等が挙げられる。

【0077】

可塑剤としては、脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪族ビスアミド、ビス尿素化合物、ポリエチレンワックス、p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

20

【0078】

安定剤としては、熱劣化、熱時の変色防止、耐熱エージング性、耐候性の向上を目的として、劣化抑制剤を添加してもよい。劣化抑制剤は、酢酸銅やヨウ化銅等の銅化合物やヒンダードフェノール化合物等のフェノール系安定剤、ホスファイト系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、トリアジン系安定剤、イオウ系安定剤等が挙げられる。これらの中でも有機リン化合物や無機リン化合物が好ましく、具体的には次亜リン酸の金属塩が好ましい。

【0079】

酸化防止剤としては、アルキルフェノール、アルキレンビスフェノール、アルキルフェノールチオエーテル等が挙げられる。

30

【0080】

紫外線吸収剤としては、サリチル酸エステル、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0081】

上記以外にも、ポリアミド樹脂又は表面処理されたカーボンナノ繊維と反応する添加剤として、カルボジイミド基含有化合物、無機酸、有機酸、有機酸を共重合した重合体等を添加してもよい。これらはカーボンナノ繊維と事前に処理してもよいし、押出機混練時に添加してもよい。

【0082】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物には、本実施形態の目的に損なわない範囲で、必要に応じて、ポリアミド樹脂以外の樹脂やゴム成分を含んでもよい。具体的には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム成分の中から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、表面処理カーボンナノ繊維の添加効果に優れるという観点から、熱可塑性樹脂、ゴム成分が好ましい。

40

【0083】

熱可塑性樹脂としては、成形分野で使用し得る樹脂であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアセタール、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、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、シクロオレフィンポリマー、液晶ポリマー、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、

50

熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリベンズイミダゾール等が挙げられる。これらは共重合体や変性体であってもよい。また、これら 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0084】

熱硬化性樹脂としては、成形分野で使用し得る樹脂であれば特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂及びアリエステル樹脂等が挙げられる。これらは共重合体や変性体であってもよい。また、これら 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0085】

ゴム成分としては、特に限定されず、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソブレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンランダム共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンランダム共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)、エチレン-(1-ブテン)共重合体、エチレン-(1-ヘキセン)共重合体、エチレン-(1-オクテン)共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)や、ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシエルゴム(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアシエルゴム(MAS)、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレンコアシエルゴム(AABS)、ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(SBR)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレートシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシエルゴム等のコアシエルタイプ、シリコン系エラストマー、ニトリル系エラストマー、ブタジエン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ナイロン系エラストマー、エステル系エラストマー、フッ素系エラストマー、及びそれらの共重合体並びにエラストマーに反応部位(二重結合、無水カルボキシル基等)を導入した変性物等が挙げられる。これらのゴム成分は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0086】

ポリアミド樹脂組成物における、ポリアミド樹脂以外の樹脂及びゴム成分の含有量の総量は、特に限定されないが、20 質量%以下であることが好ましく、15 質量%以下であることがより好ましく、10 質量%以下であることが更に好ましい。ポリアミド樹脂以外の樹脂及びゴム成分の含有量の総量を 20 質量%以下とすることで、表面処理カーボンナノ繊維の添加効果を一層向上させることができ、所望する物性を一層優れたものにできる。

【0087】

以下、本実施形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法の好適な一例について説明する。

本実施形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、(A)ポリアミド樹脂と；(D)(B)カーボンナノ繊維と(E)変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを含み、下記式(1)及び式(2)の関係を満たすカーボンナノ繊維造粒体と；(C)繊維状強化材とを混練する工程を有する製造方法が好ましい。

10

20

30

40

50

$$0.01 P_1 \quad 1 \quad \dots (1)$$

$$0 < P_1 / P_2 \quad 3.3 \quad \dots (2)$$

P₁ : 水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 2,500 nm 以上 100,000 nm 以下における最大空隙体積 (cm³/g)

P₂ : 水銀ポロシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 6 nm 以上 2,500 nm 未満における最大空隙体積 (cm³/g)

【0088】

このような製造方法を採用することで、ポリアミド樹脂組成物中における (B) カーボンナノ繊維のアスペクト比の制御が容易となる。加えて、ポリアミド樹脂組成物中における (B) カーボンナノ繊維の分散性が向上する。

10

【0089】

[(D) カーボンナノ繊維造粒体]

(D) カーボンナノ繊維造粒体は、(B) カーボンナノ繊維と、(E) 変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを含み、上記した式 (1) 及び式 (2) の関係を満たすものである。このような (D) カーボンナノ繊維造粒体を用いることにより、(B) カーボンナノ繊維のアスペクト比を大きくすることができる。なお、好適な態様としては、(E) 成分を用いた (D) カーボンナノ繊維造粒体としては、(B) カーボンナノ繊維を顆粒状で含むことが好ましい。

20

【0090】

最大空隙体積 P₁ 及び最大空隙体積 P₂ は、後述する水銀ポロシメータを用いることによって測定することができる。最大空隙体積 P₁ 及び最大空隙体積 P₂ は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

【0091】

本発明者らは、(A) ポリアミド樹脂中における (B) カーボンナノ繊維の分散性等を向上させるため、カーボンナノ繊維のマクロ的な構造だけでなくミクロ的な構造についても検討したところ、水銀ポロシメータ測定で得られる細孔径分布で構成される空隙構造を制御することに知見を得た。さらに、上記した P₁ 及び P₂ が式 (1) 及び式 (2) の関係を満たすような空隙構造をとるように制御された (D) カーボンナノ繊維造粒体を、(A) ポリアミド樹脂と溶融混練することで、(B) カーボンナノ繊維のアスペクト比 (L/D) を大きくすることができ、かつ、ポリアミド樹脂組成物中において (B) カーボンナノ繊維同士がよく分散した状態を形成できることも見出した。

30

【0092】

これらの理由としては、定かでないが、以下のように推定される。上記した P₁ 及び P₂ が、式 (1) 及び式 (2) の関係を満たすような空隙構造をとることで、(D) カーボンナノ繊維造粒体と (A) ポリアミド樹脂を溶融混練する際に、繊維の 1 本 1 本が解きほぐされた状態で (A) ポリアミド樹脂に分散することができる。さらに、溶融混練時に発生するせん断力も加わることで、分散性を一層優れたものにできる。またさらに、(D) カーボンナノ繊維造粒体を溶融混練することで、混練時に (B) カーボンナノ繊維が折れて繊維長が短くなってしまいうことも防止できる。(B) カーボンナノ繊維が一層分散性よく高充填された複合材料とするためには、(D) カーボンナノ繊維造粒体を (A) ポリアミド樹脂に添加してもよいし、(D) カーボンナノ繊維造粒体を (A) ポリアミド樹脂に高濃度で添加したマスターバッチを作製し、得られたマスターバッチを添加してもよい。これらは用途に応じて、複合材料の種々の物性を向上させることも期待できる(但し、本実施形態の作用はこれらに限定されない。)

40

【0093】

(D) カーボンナノ繊維造粒体を構成する (B) カーボンナノ繊維の絡み合い構造としては、特に限定されないが、3 次元的に組み立てられた構造を有することが好ましい。ここでいう 3 次元的に組み立てられた構造とは、後述する複数の 1 次凝集体 (カーボンナノ

50

繊維 1 本 1 本の絡み合いの構造) が接触したり、絡み合ったりすることで集合構成された 2 次凝集体の構造 (2 次凝集構造); 及び複数の 2 次凝集体により更に集合構成された 3 次凝集体の構造 (3 次凝集構造) といった高次の凝集構造を包含する。本実施形態のカーボンナノ繊維の分散状態は、後述する実施例に記載の測定方法によっても観察することができる。

【0094】

(D) カーボンナノ繊維造粒体は、下記式 (3) の関係を更に満たすことが好ましい。

$$0.75 \leq Q_2 / (Q_1 + Q_2) < 1 \quad \dots (3)$$

Q₁: 水銀ポリシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 2,500 nm 以上 100,000 nm 以下における積算空隙体積 (cm³/g)

Q₂: 水銀ポリシメータにて測定される細孔分布データにおいて、細孔直径 6 nm 以上 2,500 nm 未満における積算空隙体積 (cm³/g)

【0095】

ここでいう積算空隙体積とは、水銀ポロシメータにて測定した細孔分布の各細孔直径領域の体積の積算値をいう。積算空隙体積 Q₁ 及び Q₂ は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

【0096】

ここで、積算空隙体積 Q₁ 及び Q₂ が上記式 (3) の関係を満たす場合の好適例について、図 1 を参照しつつ説明する。図 1 は、(D) カーボンナノ繊維造粒体の一例を説明するための概念図である。図 1 は、好適な形態例の構造の一例を模式的に例示した図であり、(D) カーボンナノ繊維造粒体の構造が図示の内容に限定されるものでないことはいうまでもない。(D) カーボンナノ繊維造粒体において、細孔直径 2,500 ~ 100,000 nm における積算空隙体積 Q₁ は、図 1 で示す 3 次凝集体間で構成された大きな空隙に対応しているものと考えられる。細孔直径が 6 nm 以上 2,500 nm 未満における積算空隙体積 Q₂ は、(i) 1 本 1 本の繊維が絡み合って形成された 1 次凝集体の内部の空隙、(ii) 1 次凝集体が複数集まって構成された 2 次凝集体の内部の空隙、(iii) 2 次凝集体が複数集まって構成された 3 次凝集体の内部の空隙、に対応しているものと考えられる。積算空隙体積 Q₁ 及び Q₂ を上記式 (3) の関係を満たすように制御することで、(D) カーボンナノ繊維造粒体と (A) ポリアミド樹脂を熔融混練する際に、(i) 1 次凝集体の内部の空隙や、(ii) 2 次凝集体の内部の空隙等といった微細な空隙にも溶解した樹脂が入り込むことができ、分散性を一層向上させることができる。従来では、このような積算空隙体積等といったミクロな構造制御までは検討されておらず、かかる観点からも、本実施形態では、分散性を始めとする種々の物性改良を、従来にない程度に優れたものにできるものと考えられる (但し、本実施形態の作用はこれらに限定されない)。

【0097】

また、積算空隙体積 Q₁ 及び Q₂ が上記式 (3) の関係を満たすことにより、(D) カーボンナノ繊維造粒体の導電性が一層優れる。このような (D) カーボンナノ繊維造粒体とする観点から、原料となるカーボンナノ繊維の平均繊維径は、好ましくは 30 nm 以下であり、より好ましくは 25 nm 以下である。

【0098】

(D) カーボンナノ繊維造粒体は、(B) カーボンナノ繊維と、(E) 変性ロジン、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びアクリル酸系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、を含むものである。このような (D) カーボンナノ繊維造粒体の製造方法としては、例えば、粉末状の (B) カーボンナノ繊維と (E) 成分を湿式混合した後、乾燥させる方法が好ましい。かかる方法によれば、カーボンナノ繊維同士の絡み合いに関して、空隙構造が制御しやすくなる。

【0099】

10

20

30

40

50

本実施形態の製造方法では、(D)カーボンナノ繊維造粒体を用いることで、ポリアミド樹脂組成物中における(B)カーボンナノ繊維同士の凝集構造・空隙構造を効率よく制御できる。その際、上記した1次凝集体、2次凝集体、及び3次凝集体を、図1にて例示したような構成に制御することで、ポリアミド樹脂組成物として一層優れた物性を発揮することができるが、このような構成を形成・維持する観点からは、3次凝集体同士が(E)成分によって強固に連結された構成をとることがより好ましい。このような好ましい構成の一例について、例示として図2を挙げて説明する。

【0100】

図2は、(D)カーボンナノ繊維造粒体の別の一例の構造を説明するための概念図である。図2は、好適な形態例の構造の一例を模式的に例示した図であり、(D)カーボンナノ繊維造粒体の構造が図示の内容に限定されるものでないことはいうまでもない。図2では、3次凝集体同士が(E)成分によってより強固に連結された構造を有しているため、図1等において説明したような特定の凝集構造を一層しっかりと維持することができる。さらに、(E)成分が3次凝集体の境界のみに配置され、それよりも微細な空隙等に入り込まないことで、(i)1次凝集体の内部の空隙や、(ii)2次凝集体の内部の空隙等といった微細な空隙に、溶融樹脂が、より高充填率で入り込むことができる。その結果、分散性をより一層向上させることができるものと推定される(但し、本実施形態の作用はこれらに限定されない。)

10

【0101】

上述したように、(E)成分のような有機物は、カーボンナノ繊維同士を化学的結合や物理的結合によって結び合わせる役割を果たしているものと推定される。かかる観点から、(E)成分としては、その分子鎖両末端において(B)成分と共有結合を形成するものは用いないことが好ましい。例えば、(E)成分としては、その分子鎖両末端にパーオキサイドやアゾ化合物を実質的に有しないものが好ましい。

20

【0102】

変性ロジンとしては、特に限定されず、例えば、トールロジン、ガムロジン、及びウッドロジンからなる群より選択される1種以上のロジンを、変性剤と反応させたものが挙げられる。変性剤としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸類、多価アルコール類、フェノール類等が挙げられる。これらの中でも、 α 、 β -不飽和カルボン酸類が好ましい。これらの変性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸類だけでなく、多価アルコール類やフェノール類等も併用する場合、これらを同時又は順次に反応させてもよい。

30

【0103】

α 、 β -不飽和カルボン酸類としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

【0104】

多価アルコール類としては、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンタジオール、テトラメチレングリコール、1,3-ブタンジオール等の2価アルコール；グリセリン、ペンタエリストール等の3価アルコール；トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン等のアミノアルコール等が挙げられる。

40

【0105】

スチレン系樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリスチレン、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリレート共重合体、スチレン-ブタジエン-メタクリレート共重合体、及びそれらの変性物等が挙げられる。なお、スチレン以外の他の単量体を含有する共重合体の場合、スチレンの含有量が50質量%以上であるものが好ましい。

【0106】

オレフィン系樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、エチレン-マレ

50

イン酸共重合体、エチレン - 無水マレイン酸共重合体、エチレン - マレイミド共重合体、エチレン - アクリレート共重合体、エチレン - エチルアクリレート共重合体、マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。なお、オレフィン以外の他の単量体を含有する共重合体の場合、オレフィンの含有量が総量で50質量%以上であるものが好ましい。

【0107】

アクリル酸系樹脂としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸単独重合体、アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸 - ブチル共重合体、アクリル酸 - マレイン酸共重合体、及びそれらの変性体等が挙げられる。なお、アクリル酸以外の他の単量体を含有する共重合体の場合、アクリル酸の含有量が総量で50質量%以上であるものが好ましい。

10

【0108】

(B)カーボンナノ繊維の造粒化、及び(A)ポリアミド樹脂に対する(B)カーボンナノ繊維の分散性の観点から、(B)カーボンナノ繊維100質量部に対する(E)変性ロジンの含有量の総和は、好ましくは0.1~50質量部であり、より好ましくは0.1~40質量部であり、更に好ましくは0.5~30質量部である。

【0109】

(E)変性ロジンとしては、エマルジョン化されていることが好ましい。(E)変性ロジンがエマルジョン化されていることで、上述した1次~3次凝集体同士をより強固に連結することができるものと推定される。(E)変性ロジンをエマルジョン化する方法としては、特に限定されないが、界面活性剤を用いて(E)変性ロジンをエマルジョン化する方法が好ましい。かかる観点から、(E)成分として変性ロジンを用いる場合、(E)変性ロジンだけでなく、界面活性剤も更に含むことが好ましい。

20

【0110】

エマルジョン化の方法としては、特に限定されず、例えば、溶剤型乳化法、無溶剤型乳化法、転相乳化法等が挙げられる。(D)カーボンナノ繊維造粒体は、例えば、(B)カーボンナノ繊維と、(E)変性ロジンのエマルジョンと、を混合(湿式混合等)することにより製造されることが好ましい。(E)変性ロジンのエマルジョンとしては、界面活性剤によって(E)変性ロジンがエマルジョン化されたものがより好ましい。

30

【0111】

界面活性剤としては、特に限定されず、例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性乳化剤、両性乳化剤、合成高分子系乳化剤等が挙げられる。

【0112】

アニオン性界面活性剤としては、特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪酸類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0113】

ノニオン性界面活性剤としては、特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル類、ポリエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、グリセリン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック重合体等が挙げられる。

40

【0114】

両性界面活性剤としては、特に限定されず、例えば、アミノカルボン酸、イミダゾリンペントイン、カルボキシペントイン、スルホペタイン、(エチレノキシド又はポロピレノキシド)と(アルキルアミン又はジアミン)との生成縮合物の硫酸化・スルホン酸化付加物等が挙げられる。

【0115】

合成高分子系界面活性剤としては、特に限定されず、例えば、重合性モノマー(例えば

50

、スチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、マレイン酸、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等を2種以上重合させて得られる重合体を、アルカリ類(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等)で塩形成させて、水に分散又は可溶化させた水分散性重合体等が挙げられる。

【0116】

(E)変性ロジンをエマルジョン化する観点から、(D)カーボンナノ繊維造粒体は、(B)カーボンナノ繊維100質量部と、(E)変性ロジン0.1~50質量部と、界面活性剤0.01~30質量部とを含むことが好ましく、(B)カーボンナノ繊維100質量部と、(E)変性ロジン0.1~40質量部と、界面活性剤0.01~20質量部とを含むことがより好ましい。(B)カーボンナノ繊維、(E)変性ロジン、界面活性剤の含有量を上記範囲とすることにより、(E)変性ロジンと界面活性剤からなる粒子を効率よくつなぎ合せて、(D)カーボンナノ繊維造粒体を得ることができる。また、(A)ポリアミド樹脂と(D)カーボンナノ繊維造粒体の溶融混練時において、溶融ポリアミド樹脂が(D)カーボンナノ繊維造粒体の上記空隙に一層浸透することもできる。またさらに、溶融混練時に発生するせん断力も加わって、カーボンナノ繊維1本1本が解きほぐされた状態で、ポリアミド樹脂に対して分散することも可能となる。その結果、溶融混練時に(B)カーボンナノ繊維のアスペクト比の低下を防ぐことができる。

10

【0117】

(E)変性ロジンのエマルジョンの平均粒子径は、好ましくは0.05~5 μ mであり、より好ましくは0.1~1 μ mである。このような平均粒子径とするためには、エマルジョンを準備する際に使用する界面活性剤の種類、量、溶液の攪拌力等の条件を適宜調整すればよい。ここでいう平均粒子径は、体積平均粒子径を指す。体積平均粒子径は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定器を用いて測定することができる。(E)変性ロジンのエマルジョン粒子は略球状であることが好ましい。

20

【0118】

本実施形態において、例えば、エマルジョンの平均粒子径を調整することによっても、式(1)におけるP1の値を一層制御することができる。例えば、平均粒子径が小さいエマルジョンを用いることにより、P1の値を大きくすることができる傾向にあり、平均粒子径が大きいエマルジョンを用いることにより、P1の値を小さくできる傾向にある。なお、(E)成分のエマルジョンの平均粒子径が5 μ m以下とすると、P1の値は大きくなる傾向にあり、カーボンナノ繊維の3次凝集体同士の空隙にのみ(E)成分のエマルジョンの粒子を配置されることができる。そして、積算空隙体積Q2に相当する2次凝集体同士で形成される空隙、1次凝集体同士で形成される空隙、及び1次凝集体の空隙に(E)成分のエマルジョン粒子が入り込んでしまうことを抑制できる。その結果、より好適なカーボンナノ繊維の空間配置を実現することができる。これにより、本実施形態の(D)カーボンナノ繊維造粒体を(A)ポリアミド樹脂と溶融混練した際には、(A)ポリアミド樹脂に対する(B)カーボンナノ繊維の分散性が一層向上させることができる(但し、本実施形態の作用はこれに限定されない。)

30

40

【0119】

そして、エマルジョンの平均粒子径及び(B)カーボンナノ繊維の平均繊維径や、(E)成分の配合量を調整することにより、式(2)におけるP1/P2の値を一層制御することができる。例えば、平均粒子径が小さいエマルジョンを用いることにより、P1/P2の値を大きくすることができる傾向にあり、平均粒子径が大きいエマルジョンを用いることにより、P1/P2の値を小さくすることができる傾向にある。また、(B)カーボンナノ繊維100質量部に対する(E)成分の含有量を50質量部以下にすることで、積算空隙体積Q2に相当する2次凝集体同士で形成される空隙、1次凝集体同士で形成される空隙、及び1次凝集体の空隙に、(E)成分のエマルジョン粒子が入り込むことを抑制できる。その結果、より好適なカーボンナノ繊維の空間配置を実現することができる。こ

50

れにより、(D)カーボンナノ繊維造粒体を(A)ポリアミド樹脂と熔融混練した際には、(A)ポリアミド樹脂に対する(B)カーボンナノ繊維の分散性が一層向上させることができる(但し、本実施形態の作用はこれに限定されない。)

【0120】

また、エマルジョンの平均粒子径及び(E)成分の配合量を調整することにより、式(3)における $Q2 / (Q1 + Q2)$ の値を一層制御することができる。例えば、平均粒子径が小さいエマルジョンを用いることにより、 $Q2 / (Q1 + Q2)$ の値を大きくすることができる傾向にあり、平均粒子径が大きいエマルジョンを用いることにより、 $Q2 / (Q1 + Q2)$ の値を小さくすることができる傾向にある。また、(B)カーボンナノ繊維100質量部に対する(E)成分の含有量を、50質量部以下とすることで、積算空隙体積 $Q2$ に相当する2次凝集体同士で形成される空隙、1次凝集体同士で形成される空隙及び1次凝集体の空隙に、(E)成分が入り込むことを抑制できる。そのため、 $Q1$ の値が小さくなり、 $Q2$ の値を原料カーボンナノ繊維の $Q2$ の値に維持できる傾向にある。また、エマルジョンの平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 以上であると $Q1$ の値が小さくなる傾向にある。これにより、(D)カーボンナノ繊維造粒体を(A)ポリアミド樹脂と熔融混練した際には、(A)ポリアミド樹脂に対する(B)カーボンナノ繊維の分散性が一層向上させることができる(但し、本実施形態の作用はこれに限定されない。)

10

【0121】

(D)カーボンナノ繊維造粒体は、例えば、カーボンナノ繊維と、変性ロジンと界面活性剤からなるエマルジョンとの湿式混合法により製造されることが好ましい。カーボンナノ繊維、変性ロジン、界面活性剤を含む(D)カーボンナノ繊維造粒体を製造する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。カーボンナノ繊維、変性ロジン、界面活性剤等の原料を、ヘンシェル型ミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌機；ボールミル；ペイントシェーカー；ローラー式混練機、一軸押出機、二軸押出機といった多軸押出機等のブレンダー；ミキサー；媒体ミル等を使用して湿式混合する。得られた混合物を、押出成形機、圧縮成形機、攪拌機、流動層造粒機等で造粒・成形し、乾燥機やヒーターで乾燥して(D)カーボンナノ繊維造粒体が製造される。特に、ヘンシェル型ミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌機、及び二軸押出機等の多軸押出機といった、高せん断力が得られる混合機を用いることが好ましい。

20

【0122】

(D)カーボンナノ繊維造粒体は、その総量における、JIS Z 8801-1に規定される公称目開きが 0.3mm を超え 4.75mm 以下である篩を通過する粒度を有するカーボンナノ繊維造粒体の含有率が、90質量%以上であることが好ましく、93質量%以上であることがより好ましい。具体的には、(D)カーボンナノ繊維造粒体を上記した篩にかけて分級して、上記粒度を有するカーボンナノ繊維造粒体の含有率を上記範囲とすることで、ポリアミド樹脂組成物中におけるカーボンナノ繊維の分散性が一層向上する。かかる観点から、特に、(B)カーボンナノ繊維と、(E)変性ロジン成分と、を含み、かつ、(D)カーボンナノ繊維凝集体の総量における、JIS Z 8801-1に規定される公称目開きが 0.3mm を超え 4.75mm 以下である篩を通過する粒度を有するカーボンナノ繊維造粒体の含有率が、90質量%以上であることがより好ましい。

30

40

【0123】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、より大きなアスペクト比(L/D)を得るために、まず(D)カーボンナノ繊維造粒体と(A)ポリアミド樹脂とを熔融混練する工程を有することが好ましい。具体例としては、上記(D)カーボンナノ繊維造粒体と(A)ポリアミド樹脂を、混合機や袋内での手混合にて混合した後、ニーダー；バンバリー型ミキサー等のパッチ式混練機；ロール式混練機；一軸押出機；及び二軸押出機等の多軸押出機にて加熱熔融混練する方法等が挙げられる。従来、カーボンナノ繊維とポリアミド樹脂との複合材料では、ポリアミド樹脂中におけるカーボンナノ繊維の良好な分散状態を形成することは困難であるが、本実施形態では、意外にも、(D)カーボンナノ繊維造粒体を用いることで、簡便な混練方法で熱可塑性樹脂と混練するだけで、上述した優

50

れた分散状態を構成できる。本実施形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、ニードル等のバッチ式混練機や、二軸押出機等の多軸押出機を用いて、加熱溶融混練することが好ましい。

【0124】

ポリアミド樹脂組成物は、例えば、二軸押出機を用いて、最も上流側に位置するフィード孔（トップフィード）より、所定量の（A）ポリアミド樹脂を供給する。そして、（A）ポリアミド樹脂が溶融状態に到達した時点で、（D）カーボンナノ繊維造粒体、（C）繊維状強化材、及びペレット形状の新たな（A）ポリアミド樹脂を、所定量だけサイドフィードし、押出機の下流側先端に取り付けられた紡孔等でストランド状に成形した後、冷却し切断することで得られる。ペレット形状の（A）ポリアミド樹脂をサイドフィードすることで、溶融状態のポリアミド樹脂の溶融粘度を上げ、せん断力を大きくする。これによってカーボンナノ繊維の分散性が向上する。また、（D）カーボンナノ繊維造粒体を使用することで、溶融混練によるカーボンナノ繊維自体の折損を抑制し、樹脂組成物中のカーボンナノ繊維のアスペクト比（ L/D ）を保持することが可能である。また（D）カーボンナノ繊維造粒体と（C）繊維状強化材をサイドフィードする位置は特に限定されないが、（C）繊維状強化材の繊維折損を抑えることを目的に、（C）繊維状強化材を最も下流側からサイドフィードすることが好ましい。

10

【0125】

（A）ポリアミド樹脂、（B）カーボンナノ繊維（あるいは（D）カーボンナノ繊維凝集体）、（C）繊維状強化材及びその他成分を溶融混練する温度（溶融混練温度）は、特に限定されないが、融点があるポリアミド樹脂を用いる場合は、溶融混練温度が、ポリアミド樹脂の融点以上であることが好ましく、（ポリアミド樹脂の融点+50）以下であることがより好ましい。融点がないポリアミド樹脂を用いる場合は、溶融混練温度は、（ポリアミド樹脂のガラス転移温度+50）以上であることが好ましく、（ポリアミド樹脂のガラス転移温度+150）以下であることが好ましい。ポリアミドの融点及びガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用いることで測定できる。

20

【0126】

カーボンナノ繊維、ポリアミド樹脂及びその他成分を溶融混練する際に用いる押出機のせん断速度は、通常、 $10 \sim 10000 \text{ sec}^{-1}$ 程度であればよい。せん断履歴時間は、通常10～1200秒程度であればよい。

30

【0127】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、これを成形し、各種部材として用いることができる。ポリアミド樹脂組成物を成形し、成形体を得る方法としては、例えば、押出成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、射出圧縮成形、加飾成形、他材質成形、ガスアシスト射出成形、発砲射出成形、低圧成形、超薄肉射出成形（超高速射出成形）、金型内複合成形（インサート成形、アウトサート成形）等の公知の成形方法を用いることができる。

【0128】

ポリアミド樹脂組成物の成形体は、用途等に応じて、種々の形状に成形できる。例えば、ペレット状、繊維状、糸状、シート状、フィルム状、板状、棒状、繊維状等の各種形状に成形できる。

40

【0129】

ポリアミド樹脂組成物の成形体は、引張強度や導電性に優れるため、自動車部品、電気部品、電子部品、携帯電子機器部品、機械・工業部品、事務機器部品、航空・宇宙部品等といった幅広い用途に用いることができる。また、高温時の疲労特性（引張クリープ）に優れるため、部品の長期寿命が要求される用途（例えば、自動車部品、航空・宇宙部品等）に好適に用いることができる。

【実施例】

【0130】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、含有量は質量基準

50

に基づくものである。本実施例では、以下の原料を使用した。

【0131】

〔(A) ポリアミド樹脂〕

(A-1) ポリアミド66 (旭化成ケミカルズ社製、商品名「レオナ 1300S」)

【0132】

〔(B) カーボンナノ繊維〕

(B-1) カーボンナノ繊維(a)：平均繊維径15nm、触媒化学気相成長法、 $1565 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するスペクトルのピーク面積(G)に対する $1335 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するスペクトルのピーク面積(D)の比(D/G) = 1.2 (昭和電工社製、商品名「VGC F-X」)

10

(B-2) カーボンナノ繊維(b)：ハイペリオン・キャタリシス社製、カーボンナノ繊維を20質量%含有するポリアミド66マスターバッチ(商品名「MB4620-00」)(この内80質量%は(A)成分であるポリアミド66である)

(B-3) カーボンナノ繊維(c)：平均繊維径15nm、触媒化学気相成長法、 $1565 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するスペクトルのピーク面積(G)に対する $1335 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するスペクトルのピーク面積(D)の比(D/G) = 0.2 (昭和電工社製、商品名「VGC F-X」を2500以上で黒鉛化処理)

【0133】

〔(C) 繊維状強化材〕

(C-1) ガラス繊維：ガラス繊維平均径 $10 \mu\text{m}$ 、ガラス繊維平均長さ3mm (CPI社製、商品名「301HP」)

20

【0134】

〔(D) カーボンナノ繊維造粒体〕

(D-1) (B-1)を用いて作製したカーボンナノ繊維造粒体(カーボンナノ繊維95質量%、変性ロジン5質量%)

(D-3) (B-3)を用いて作製したカーボンナノ繊維造粒体(カーボンナノ繊維95質量%、変性ロジン5質量%)

【0135】

(評価方法)

〔混練前の(B)カーボンナノ繊維のラマン散乱スペクトル(D/G)〕

顕微レーザーラマン分析装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、「Almega XR」)を用いた。まず、ポリアミド樹脂組成物の作製に使用する前(混練前)の(B)カーボンナノ繊維を、真空乾燥オーブンで80、12時間乾燥させて、測定試料とした。そして、ラマン散乱分光法によって、測定試料における $1565 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するスペクトルのピーク面積(G)に対する $1335 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するスペクトルのピーク面積(D)の比(D/G)を測定した。ピーク面積は、当該ピーク強度のカーブフィッティングを行って算出した。測定は計3回行い、3回の算術平均値を測定値とした。

30

【0136】

〔ポリアミド樹脂組成物中の(B)カーボンナノ繊維のアスペクト比(L/D)〕

ポリアミド樹脂組成物中に含まれるカーボンナノ繊維のアスペクト比(L/D)の測定は、以下の方法によって行った。まず、ポリアミド樹脂組成物0.1gを50mLのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に投入し、静置し、ポリアミド樹脂成分を溶解させて、溶液を得た。

得られた溶液を、超音波バスで20分攪拌した後、 $0.025 \mu\text{m}$ のセルロースフィルター上に滴下して物を得た。この物を自然乾燥させて測定試料を得た。得られた測定試料を、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-4700」)又は透過型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「H-600」)を適宜用いて観察した。その撮像画像を、「Image-pro plus」を用いて統計解析した(測定数20

40

50

0)。そして、カーボンナノ繊維の直径(D)に対する重量平均長さ(L)の比を、アスペクト比(L/D)として求め、測定数200についての算術平均を求め、測定値とした。

【0137】

[(B) カーボンナノ繊維の分散性]

各実施例及び各比較例において作製したペレット10個を用いて評価を行った。ペレット10個について、マイクロトームを用いて厚さ2 μm で1枚ずつ切り出して、10個の測定試料とした。測定試料を光学顕微鏡(200 μm ×200 μm ;倍率400倍)で観察し、以下の基準に基づき分散性を評価した。

10

A: 光学顕微鏡の観察領域において、長軸の長さが10 μm 未満のカーボンナノ繊維凝集体しか観察されなかった。(光学顕微鏡の観察領域で観察されたカーボンナノ繊維凝集体の長軸が、いずれも10 μm 未満であった。)

B: 光学顕微鏡の観察領域において、長軸の長さが10 μm 以上30 μm 未満のカーボンナノ繊維凝集体が10個以下であった。

C: 光学顕微鏡の観察領域において、長軸の長さが30 μm 以上50 μm 未満のカーボンナノ繊維凝集体が5個以下であった。

D: 光学顕微鏡の観察領域において、長軸の長さが50 μm 以上のカーボンナノ繊維凝集体が1個以上確認された。

20

【0138】

[物性評価用成形体の作製]

ISO 37に準拠したType 3のダンベル成形体を作製し、物性評価用成形体とした。具体的には、以下の方法に準拠して、ダンベル成形体を作製した。

まず、上記したラボ用小型混練機のストランド出口に、小型射出成形機ジャケット(DSM社製、「Xplore」)を接続した。そして、小型射出成形機ジャケット内に2分間溶融したポリアミド樹脂組成物を注入した。小型射出成形機ジャケットにポリアミド樹脂組成物を注入した場合は、ジャケット温度を300に設定した。

次に、ラボ用小型混練機から小型射出成形機ジャケットを取り外し、この小型射出成形機ジャケットをISO 37に準拠したType 3のダンベルの金型にセットした。そして、小型射出成形機ジャケット後部に接続された圧力シリンダを用いて、小型射出成形機ジャケットの内部にある樹脂組成物を金型内に押し出した。射出条件は、以下の通りであった。このようにして得られたダンベル成形体を、物性評価用成形体として用いた。

30

- ・射出圧力11 bar、射出時間30秒間
- ・ポリアミド樹脂組成物の金型温度: 80

【0139】

[120 引張破断強度]

まず、ISO 37 Type 3 (ダンベルのチャック間の中央部の平行部の長さ16 mm×幅4 mm×厚み2 mm)のダンベル試験片を用意した。引張試験機(島津製作所社製、「オートグラフAG-5000D」)を用いて、120まで昇温した後、そこにダンベルを投入し、30分間静置した。そして、チャック間距離25 mm、引張速度50 mm/分で、ダンベルの引張強度と引張伸度を測定した。また、引張伸度は、チャック間の距離に対しての破断時の伸度(変位)の割合で算出した。

40

【0140】

[疲労特性(120 引張クリープ)]

クリープ試験機(エー・アンド・ディ社製、「CP6-L-250」)を用いて、120まで昇温した後、そこにダンベルを投入し、2時間静置した。そして、チャック間25 mm、48 MPa応力下で、ダンベルの伸びが20%変形するまでに要した時間(秒)を測定した。

【0141】

50

[導電性]

上記において得られたダンベル成形体を凍結切断し、切断面を銀ペースト剤（日新EM社製、「シルベストP-255」）にてペーストした。80℃で20分間真空乾燥した試験片の体積抵抗値を測定して、導電性を評価した。シールド板上に配置し、測定プローブを抵抗測定器（アドバンテスト社製、「R8340A型」）に接続し、直流二端子法により体積抵抗値を測定した。測定値は、試験片それぞれについて6点測定し、平均値を算出した。

【 0 1 4 2 】

[空隙体積の測定 (P 1、P 2、Q 1、Q 2)]

測定試料の空隙体積 (P 1、P 2、Q 1、Q 2) は、水銀ポロシメータ (Quantachrom社製、PoreMaster PM-33GT) を用いて測定した。容積3mLのセルに測定試料を充填し、前処理として脱気を行った後、測定した。

測定データ点数は細孔直径3~100,000nmの範囲で70点~75点測定した。得られたデータはQuantachrom社製、「Quantachrom Poremaster for Windows (登録商標) version 3.0」で解析した。

P 1は細孔直径2,500nm以上100,000nm以下の領域の最大ピーク値である。P 2は細孔直径6nm以上2,500nm未満の領域の最大ピーク値である。Q 1は細孔直径2,500nm以上100,000nm以下の範囲における積算細孔体積であり、この範囲における空隙体積を示している。Q 2は細孔直径6nm以上2,500nm未満の範囲における積算細孔体積であり、この範囲における空隙体積を示す。

【 0 1 4 3 】

[製造例 1] カーボンナノ繊維造粒体 (D - 1)

変性ロジン（ハリマ化成社製、商品名「135GN」）100gをトルエン300gに溶解させ、変性ロジンのトルエン溶液を用意した。また、界面活性剤（日本乳化剤工業社製、商品名「ニューコール2320-SN」）中の有効成分濃度が10質量%である水溶液900mLを別途用意した。そして、これらを、トルエン溶液に添加して攪拌混合して乳化させた。さらに、これを、高圧乳化機（マントンガウリン社製）を用いて微細乳化物とした。得られた微細乳化物を100mmHgの条件下で加熱減圧蒸留することでトルエンを除去し、体積平均粒子径0.3μmの有機物エマルジョンを得た。なお、体積平均粒子径は、レーザー回折散乱法に準拠して測定した。具体的には、島津製作所製、「SALD-300V」を用いて、粒度分布のD50として求めた。

次に、容量20Lのヘンシェルミキサーに（B-1）カーボンナノ繊維100gと水を加えて、ヘンシェルミキサーの容量の半分程度の容量とした。

これに、上記で用意した有機物エマルジョンを、（B-1）カーボンナノ繊維100質量部に対する有機物エマルジョン中の固形分の割合が10質量部となる割合で有機エマルジョンを添加し、2000rpmで2分間、高速回転で攪拌混合した。

得られた混合物はスラリー状であり、これをダルトン社製の湿式押出造粒機に投入し、円柱状の造粒物を得た。得られた造粒物を、ヤマト科学社製の送風式乾燥機で90℃、2時間の条件で乾燥させ、カーボンナノ繊維造粒物を得た。得られたカーボンナノ繊維造粒物を、JIS Z8801-1に規定される公称目開きが2.36mmである篩を用いて分級した。この篩を通過したカーボンナノ繊維造粒物を公称目開きが1.18mmである篩を用いて更に分級した。そしてこの篩に残ったカーボンナノ繊維造粒物を80℃で真空乾燥することによって、目的とする（D-1）カーボンナノ繊維造粒物を得た。

得られた（D-1）カーボンナノ繊維造粒体の空隙体積を、水銀ポロシメータにて測定したところ、P 1は0.25であり、P 1 / P 2は2.0であり、Q 2 / (Q 1 + Q 2)は0.80であった。

【 0 1 4 4 】

[製造例 2] カーボンナノ繊維造粒体 (D - 3)

カーボンナノ繊維（B-1）をカーボンナノ繊維（B-3）に代えた以外は、製造例 1

と同様にして、(D-3)カーボンナノ繊維造粒体を得た。

得られた(D-3)カーボンナノ繊維造粒体の空隙体積を、水銀ポロシメータにて測定したところ、P1は0.27であり、P1/P2は2.1であり、Q2/(Q1+Q2)は0.85であった。

【0145】

[実施例1]

表1に記載の(A-1)成分88質量%、(B-1)成分1.95質量%、(C-1)成分10質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が溶解状態に到達した時点で、上記で得られた(D-1)成分2質量%、(C-1)成分10質量%、さらに(A-1)成分38質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることにより、ポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

10

このペレットについて、樹脂組成物中の(B-1)カーボンナノ繊維のアスペクト比(L/D)と分散性を評価した。更に、このペレットについて、120引張試験、120引張クリープ試験、及び導電性の測定を実施した。これらの結果を表1に示す。

【0146】

[実施例2]

(A-1)成分、(D-1)成分、(C-1)成分を全てトップフィードから供給することに変更したこと以外は実施例1と同様にポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

20

このペレットの成分組成及び物性評価を表1に示す。

【0147】

[比較例1]

表1に記載の(A-1)成分80質量%、(B-2)成分10質量%(この内8質量%(樹脂組成物中の含有量)は(A)成分に該当)、(C-1)成分10質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が溶解状態に到達した時点で、上記で得られた(B-2)成分10質量%、(C-1)成分10質量%、さらに(A-1)成分30質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによりポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

30

このペレットの成分組成及び物性評価を表1に示す。

【0148】

[実施例3]

表1に記載の(A-1)成分73質量%、(B-1)成分1.95質量%、(C-1)成分25質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が溶解状態に到達した時点で、上記で得られた(D-1)成分2質量%、(C-1)成分25質量%、さらに(A-1)成分23質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表1に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

40

このペレットの成分組成及び物性評価を表1に示す。

【0149】

[比較例2]

表1に記載の(A-1)成分73質量%、(B-2)成分10質量%(この内8質量%(樹脂組成物含有量)は(A)成分に該当)、(C-1)成分25質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L

50

／D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(B-2)成分10質量%、(C-1)成分25質量%、さらに(A-1)成分23質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表1に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットの成分組成及び物性評価を表1に示す。

【0150】

[実施例4]

表1に記載の(A-1)成分93質量%、(B-1)成分1.95質量%、(C-1)成分5質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(D-1)成分2質量%、(C-1)成分5質量%、さらに(A-1)成分43質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表1に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットの成分組成及び物性評価を表1に記載した。

【0151】

[比較例3]

表2に記載の(A-1)成分85質量%、(B-2)成分10質量%(この内8質量%(樹脂組成物中の含有量)は(A)成分に該当)、(C-1)成分5質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(B-2)成分10質量%、(C-1)成分5質量%、さらに(A-1)成分35質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表2に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットの成分組成及び物性評価を表2に示す。

【0152】

[実施例5]

表2に記載の(A-1)成分72質量%、(B-1)成分2.85質量%、(C-1)成分25質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(D-1)成分3質量%、(C-1)成分25質量%、さらに(A-1)成分22質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表2に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットの成分組成及び物性評価を表2に示す。

【0153】

[比較例4]

表2に記載の(A-1)成分60質量%、(B-2)成分15質量%(この内12質量%(樹脂組成物中の含有量)は(A)成分に該当)、(C-1)成分25質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(B-2)成分15質量%、(C-1)成分25質量%、さらに(A-1)成分10質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200

10

20

30

40

50

r p mで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表2に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットの成分組成及び物性評価を表2に示す。

【0154】

[比較例5]

表2に記載の(A-1)成分70質量%、(B-2)成分10質量%(この内8質量%(樹脂組成物中の含有量)は(A)成分に該当)、(C-1)成分20質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(B-2)成分10質量%、(C-1)成分20質量%、さらに(A-1)成分20質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表2に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

10

このペレットの成分組成及び物性評価を表2に示す。

【0155】

[実施例6]

表2に記載の(A-1)成分87質量%、(B-1)成分2.85質量%、(C-1)成分10質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(D-1)成分3質量%、(C-1)成分10質量%、さらに(A-1)成分37質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表2に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

20

このペレットの成分組成及び物性評価を表2に示す

【0156】

[実施例7]

表2に記載の(A-1)成分88質量%、(B-1)成分1.95質量%、(C-1)成分10質量%を含むポリアミド樹脂組成物を作製した。テクノベル社製、「KZW15」(スクリュ直径15mm、L/D比45)を用いて、上流側に位置するフィード孔(トップフィード)より、(A-1)成分50質量%の割合で供給し、当該(A-1)成分が熔融状態に到達した時点で、上記で得られた(D-1)成分2質量%、(C-1)成分10質量%、さらに(A-1)成分38質量%の割合でサイドフィードから供給し、温度300、回転数200rpmで混練し、ストランドを得て、これを水冷、カットすることによって、表2に記載の成分組成のポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。

30

このペレットの成分組成及び物性評価を表2に示す。

【0157】

【表1】

40

		実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2	実施例4
(A)ポリアミド	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	PA含有量(質量%)	88	88	73	73	93	93
	内トップフィード(質量%)	50	88	50	50	50	50
(B)カーボンナノ繊維	種類	B-1	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1
	添加形態	D-1(95%造粒)	D-1(95%造粒)	20%MB	D-1(95%造粒)	20%MB	D-1(95%造粒)
	添加量(質量%)	2	2	10 (内A成分8)	2	10 (内A成分8)	2
	添加位置	サイドフィード	トップフィード	サイドフィード	サイドフィード	サイドフィード	サイドフィード
(C)繊維状強化材	CNT含有量(質量%)	1.95	1.95	2	1.95	2	1.95
	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
樹脂組成物中の(B)カーボンナノ繊維	添加量(%)	10	10	10	25	5	5
	アスペクト比(L/D)	58	45	35	53	30	55
	分散性	A	A	B	A	B	A
疲労特性(120°C引張クリープ)	引張特性	120°C引張破断強度(MPa)	65	63	59	72	66
	引張応力:48(MPa)での破断時間(s)	2.5E+05	1.8E+05	2.2E+04	1.7E+05	1.5E+04	4.7E+04
	導電性	体積固有抵抗(Ω・cm)	4.9E+04	4.2E+04	3.2E+06	1.3E+03	1.5E+03

【0158】

【表 2】

	比較例3	実施例5	比較例4	比較例6	実施例6	実施例7	
(A)ポリアミド	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	PA含有量(質量%)	85	72	60	70	88	
	内トップフィード(質量%)	50	50	50	50	50	
(B)カーボンナノ繊維	種類	B-2	B-1	B-2	B-2	B-1	
	添加形態	20%MB	D-1(95%遠投)	20%MB	20%MB	D-1(95%遠投)	
	添加量(質量%)	10 (内A成分8)	3	15 (内A成分12)	10 (内A成分8)	3	2
	添加位置	サイドフィード	サイドフィード	サイドフィード	サイドフィード	サイドフィード	サイドフィード
(C)繊維状強化材	CNT含有量(質量%)	2	2.85	3	2	2.85	
	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	
樹脂組成物中の(B)カーボンナノ繊維	添加量(%)	5	25	25	20	10	
	アスペクト比(L/D)	37	52	32	36	57	
	分散性	B	A	B	B	A	
引張特性	120°C引張破断強度(MPa)	53	68	62	61	67	
	疲労特性(120°C引張クリープ)	引張応力:48(MPa)での破断時間(s)	4.3E+03	1.8E+05	1.3E+04	3.3E+03	2.7E+04
導電性	体積固有抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.2E+08	9.1E+02	9.2E+02	1.7E+03	1.8E+04	5.1E+04

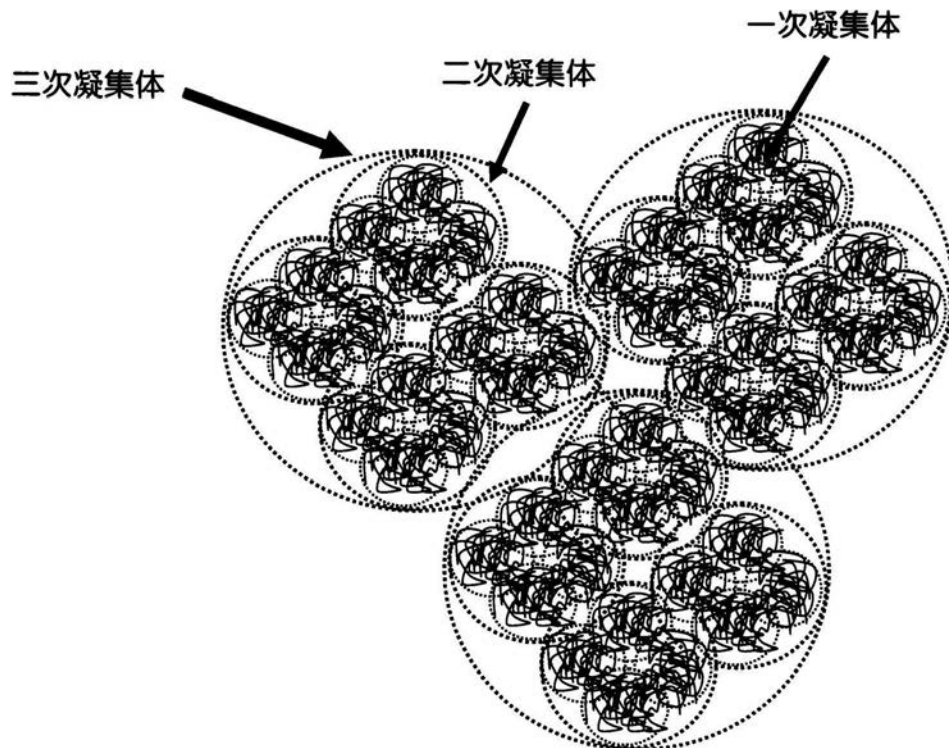
【産業上の利用可能性】

【0159】

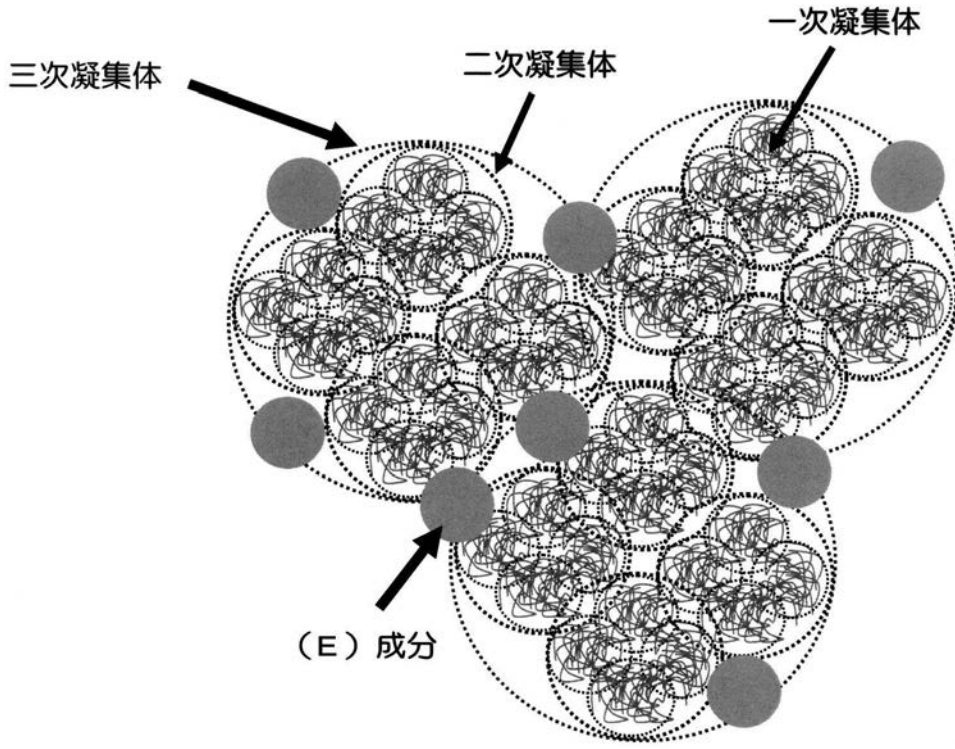
本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、自動車用部品等をはじめとする幅広に利用することができる。

10

【図 1】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 鹿野 泰和

千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 野田 和弥

千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 永田 員也

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 3 番 1 号 旭化成ケミカルズ株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA54 AC04 AC28 AD02 AD06 AE01 AE06 FA03 FA15 FB07
FC05

4J002 CL011 CL031 CL051 DA016 DA017 DA067 DL007 FA046 FA047 FB266
FB267 GM00 GN00 GQ00