

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5605364号
(P5605364)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00	
CO8L 71/12	(2006.01)	CO8L 71/12	
CO8K 7/04	(2006.01)	CO8K 7/04	
HO1B 1/24	(2006.01)	HO1B 1/24	Z

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-525942 (P2011-525942)	(73) 特許権者	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(86) (22) 出願日	平成22年8月5日(2010.8.5)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/063333	(74) 代理人	100129610 弁理士 小野 暁子
(87) 国際公開番号	W02011/016536	(72) 発明者	中村 賢 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
(87) 国際公開日	平成23年2月10日(2011.2.10)		
審査請求日	平成25年6月4日(2013.6.4)	審査官	久保 道弘
(31) 優先権主張番号	特願2009-183962 (P2009-183962)		
(32) 優先日	平成21年8月7日(2009.8.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ポリアミド樹脂、

(b) ポリフェニレンエーテル樹脂、及び

(c) 前記樹脂中に分散され、炭素原子のみから構成されるグラファイト網面が、閉じた頭頂部と、下部が開いた胴部とを有する釣鐘状構造単位を形成し、前記釣鐘状構造単位が、中心軸を共有して2~30個積み重なって集合体を形成し、前記集合体が、Head-tail様式で間隔をもって連結して繊維を形成している微細な炭素繊維を含有する導電性樹脂組成物。

【請求項2】

前記微細な炭素繊維が、Fe、Co、Ni、Al、Mg及びSiからなる群より選ばれる元素を含む触媒を用いた気相成長法により製造され、前記微細な炭素繊維中の灰分が4質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の導電性樹脂組成物。

【請求項3】

前記微細な炭素繊維が、100個以下の前記集合体が連結して構成されている微細な炭素短繊維であることを特徴とする請求項1または2記載の導電性樹脂組成物。

【請求項4】

前記微細な炭素短繊維が、ずり応力を加えて短繊維化されて製造されたことを特徴とする請求項3記載の導電性樹脂組成物。

【請求項5】

前記 (b) ポリフェニレンエーテル樹脂が、
、
 - 不飽和カルボン酸またはその誘導
体で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のい
ずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (a) ポリアミド樹脂が、脂肪族ポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項 1
~ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記 (a) ポリアミド樹脂が、シュウ酸と炭素数 4 ~ 12 のジアミンとの重縮合により
得られるポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の導
電性樹脂組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な導電性樹脂組成物に関する。詳しくは、ポリアミド樹脂とポリフェニ
レンエーテル樹脂を含有する樹脂成分に、微細な炭素繊維及び / 又は微細な炭素短繊維を
導電性付与材として配合した導電性樹脂組成物に関する。本発明の導電性樹脂組成物は、
安定した導電性を有し、低吸水性で寸法安定性と成形加工性に優れ、かつ衝撃特性をはじ
めとした機械物性や耐薬品性、耐加水分解性にも優れていることから、自動車部品、工業
部品、産業資材、電気電子部品などの広範な用途に使用することができる。

【背景技術】

20

【0002】

ナイロン 6、ナイロン 66 に代表される結晶性ポリアミド樹脂は、その優れた機械的特
性と溶融成形の容易さからエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、
耐熱性不足や吸水による寸法安定性不良が指摘されている。一方、ポリフェニレンエー
テル樹脂は、耐熱性や寸法安定性には優れたものの、溶融時の粘性が高く成形加工性や耐薬
品性が著しく劣るなどの問題点があることも指摘されている。そこで従来から、ポリアミ
ド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とをブレンドする技術が提案され (特許文献 1 : 特
開昭 62 - 270654)、それぞれが本来有する優れた特性を兼ね備えた新しい材料を
生み出そうという検討がなされてきた。

【0003】

30

さらにポリアミド - ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の持つ優れた成形加工性、機械
的特性、耐薬品性、寸法安定性を生かすために導電性付与剤を添加して自動車外装部品
のような大型で静電塗装工程を要する用途などへの検討も行われている (特許文献 2 : 特開
平 02 - 201811)。

【0004】

また、ジカルボン酸成分としてシュウ酸を用いて製造されるポリアミド樹脂を用いると
、同じアミノ基濃度の他のポリアミドと比較して融点が高く、吸水率も低いことから (特
許文献 3 : 特開 2006 - 57033)、耐熱性や吸水時の寸法安定性において欠点を有
する従来のポリアミドが使用困難な分野での活用が期待される。

【0005】

40

電気絶縁性の樹脂に帯電防止その他の目的で導電性を付与するため導電性フィラーを混練
分散して導電性樹脂とすることは良く知られている。樹脂に混練する導電性フィラーとし
ては、一般にイオン導電性の有機系界面活性剤、金属繊維及び粉末、導電性金属氧化物粉
末、カーボンブラック、炭素繊維、黒鉛粉末などが利用され、これを樹脂中に溶融混練し
、分散させた導電性樹脂組成物を成形加工することによって $10^{-1} \sim 10^{12} \text{ } \cdot \text{cm}$
の体積抵抗値を有する成形品を得ることができる。

【0006】

また、導電性フィラーとしては、アスペクト比 (長さ / 外径) の大きいフレーク状、ウ
ィスカー状、繊維状の材料を使用することにより、比較的少量の配合で樹脂に導電性を付
与することができる。これはアスペクト比が大きな導電性フィラーの方が、同じ配合量で

50

フィラー間の繋がりが効果的に形成されるため、より少量で導電性を得ることが可能となるからである。

【0007】

しかし、金属系フィラーは耐食性、耐薬品性に劣る。無機系の導電性フィラーは、一般に粒状であるため組成物総質量に対して50質量%を超える多量の配合が必要となり、そのため樹脂物性が低下し、成形が困難となる。カーボンブラックは、鎖状構造の導電回路を形成するケッチェンブラック及びアセチレンブラックが利用できるため、15質量%以下の配合で高い導電性が得られるが、これらは樹脂への分散制御が難しく、安定した導電性を得るためには独特な配合、混合技術が必要とされる。また十分な導電性が得られたとしても、加工性が著しく低下するのみならず、導電性樹脂組成物の引張り強度、曲げ強度、耐衝撃強度等の物性は、導電性フィラーを含有しない樹脂本来の物性に比べ著しく低下する。

10

【0008】

繊維径の異なる炭素繊維が同質量配合された場合、繊維径が細かい方が繊維間の導電回路網の形成が容易になるため導電性付与に優れる。近年、従来の炭素繊維より繊維径が2~3桁程細い中空の極細炭素繊維いわゆるカーボンナノチューブが開示され、導電性フィラーとして各種樹脂、ゴム等に配合することも提案され(特許文献4:特開平01-131251、特許文献5:特開平03-74465、特許文献6:特開平02-235945)、従来の導電性フィラーの欠点を解消する有効な導電性フィラーとして考えられている。

20

【0009】

これらのいわゆるカーボンナノファイバーまたはカーボンナノチューブと総称される極細炭素繊維は、その形状、形態、構造から、

(1) 多層カーボンナノチューブ(グラファイト層が多層同心円筒状)(非魚骨状)

特公平3-64606、同3-77288

特開2004-299986

(2) カップ積層型カーボンナノチューブ(魚骨状(フィッシュボーン))

USP 4,855,091

M.Endo, Y.A.Kim etc.: Appl.Phys.Lett., vol80(2002)1267~

特開2003-073928

特開2004-360099

30

(3) プレートレット型カーボンナノファイバー(トランプ状)

H.Murayama, T.maeda:Nature, vol345[No.28](1990)791~793

特開2004-300631

の3つのナノ構造炭素材料に大別される。

【0010】

(1) 多層カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ長さ方向の導電性はグラファイト網面(C軸)方向の電子の流れとなるため良好である。一方、カーボンナノチューブ繊維間の導電性は、グラファイト網面(C軸)方向と垂直となり繊維同士が直接接触することにより電子が流れるが、樹脂中においては、繊維同士の接触がゆるいため繊維自体の電子の流れよりむしろ導電性フィラー表面層からの電子の飛び出しによる電子の流れが重要な役割を果たすとされる。電子の飛び出し易さがフィラーの導電性能に関わる。カーボンナノチューブにおいては、グラファイト網面が円筒状に閉じているため電子の飛び出しによるジャンピング効果(トンネル効果説)があまり期待できないことが推定される。

40

【0011】

(2) 魚骨状構造、および(3)トランプ状構造の極細炭素繊維は、側周面にグラファイト網面の開放端が露出するため、隣接する繊維間の導電性はカーボンナノチューブに比べ向上する。しかしながら、グラファイト網面のC軸が繊維軸方向に対し傾斜あるいは直交して積層した構造であるため、単独の繊維における繊維軸長軸方向の導電性は低下してしまい、組成物全体としての導電性が低下する。

50

【 0 0 1 2 】

また、上記のいわゆるカーボンナノチューブは、樹脂への均一分散が困難であり、カーボンナノチューブの非分散部分は樹脂中に凝集体として残るため、紡糸不能（糸切れ）、成形機吐出部分のフィルター閉塞、耐衝撃性等の成形品の機械的強度、表面外観が損なわれる等の問題があり、満足のできるものではない。このため、カーボンナノチューブの表面改質処理（特許文献7：特開2004-323738）等の特別な組成物の配合及び混合、特殊な表面改質処理を必要とし、樹脂の種類、組成等が制約され、更なる改良が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 1 3 】

【特許文献1】特開昭62-270654号公報

【特許文献2】特開平02-201811号公報

【特許文献3】特開2006-57033号公報

【特許文献4】特開平01-131251号公報

【特許文献5】特開平03-74465号公報

【特許文献6】特開平02-235945号公報

【特許文献7】特開2004-323738号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、低吸水性で寸法安定性と成形加工性に優れ、かつ衝撃特性をはじめとした機械物性や耐薬品性、耐加水分解性にも優れた導電性樹脂組成物を提供することである。さらに、特別な混練・混合手法や配合処方を用いなくても、樹脂中への極細炭素繊維の混合・分散が達成され、樹脂本来の物性を維持しながら、安定した導電性を有する樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明は、以下の事項に関する。

【 0 0 1 6 】

30

1. (a) ポリアミド樹脂、

(b) ポリフェニレンエーテル樹脂、及び

(c) 前記樹脂中に分散され、炭素原子のみから構成されるグラファイト網面が、閉じた頭頂部と、下部が開いた胴部とを有する釣鐘状構造単位を形成し、前記釣鐘状構造単位が、中心軸を共有して2~30個積み重なって集合体を形成し、前記集合体が、Head-to-Tail様式で間隔をもって連結して繊維を形成している微細な炭素繊維を含有する導電性樹脂組成物。

【 0 0 1 7 】

2. 前記微細な炭素繊維が、Fe、Co、Ni、Al、Mg及びSiからなる群より選ばれる元素を含む触媒を用いた気相成長法により製造され、前記微細な炭素繊維中の灰分が4質量%以下であることを特徴とする項1記載の導電性樹脂組成物。

40

【 0 0 1 8 】

3. 前記微細な炭素繊維が、100個以下の前記集合体が連結して構成されている微細な炭素短繊維であることを特徴とする項1または2記載の導電性樹脂組成物。

【 0 0 1 9 】

4. 前記微細な炭素短繊維が、ずり応力を加えて短繊維化されて製造されたことを特徴とする項3記載の導電性樹脂組成物。

【 0 0 2 0 】

5. 前記(b)ポリフェニレンエーテル樹脂が、 C_6H_4 -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂であることを特徴とする項1~4のいずれ

50

れかに記載の導電性樹脂組成物。

【0021】

6. 前記(a)ポリアミド樹脂が、脂肪族ポリアミド樹脂であることを特徴とする項1～5のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【0022】

7. 前記(a)ポリアミド樹脂が、シュウ酸と炭素数4～12のジアミンとの重縮合により得られるポリアミド樹脂であることを特徴とする項1～6のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂本来の物性を維持しながら、高い成形性と導電性を有する樹脂組成物が提供される。本発明の導電性樹脂組成物では、少ない量の微細な炭素繊維及び/または微細な炭素短繊維の添加により、高い導電性が達成される。そのため、樹脂本来の性質、例えば成形性や機械的特性等が大きく損なわれることなく、導電性樹脂組成物が得られる。

10

【0024】

上記効果は、本発明の組成物に含有される微細な炭素繊維が、前述のいわゆるカーボンナノチューブ(1)～(3)の三つの分類に属さない導電性炭素繊維であり、後述するように、繊維自体の長さ方向の電子流れは、外側に僅かに傾斜した釣鐘状胴部が担い、また繊維間の電子の流れは釣鐘状胴部の開放端からの電子の飛び出しが担うことが可能であり、これらにより樹脂中での導電性能が向上していることによると推定される。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】(a)微細な炭素繊維を構成する最小構造単位(釣鐘状構造単位)を模式的に示す図である。(b)釣鐘状構造単位が、2～30個積み重なった集合体を模式的に示す図である。

【図2】(a)集合体が間隔を隔てて連結し、繊維を構成する様子を模式的に示す図である。(b)集合体が間隔を隔てて連結する際に、屈曲して連結した様子を模式的に示す図である。

【図3】製造例A1で製造した微細な炭素繊維のTEM写真像である。

30

【図4】微細な炭素繊維が、ずり応力により微細な炭素短繊維に引き抜かれる様子を模式的に示す図である。

【図5】短繊維化された微細な炭素短繊維のTEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、「微細な炭素短繊維」は「微細な炭素繊維」に包含される概念であり、「微細な炭素繊維」の中でも後述するように繊維長が短い短繊維を意味する。以下の説明では、「微細な炭素繊維」は、通常、短繊維化されていない「微細な炭素繊維」を意味する。また、「微細な炭素繊維」及び「微細な炭素短繊維」は、明示的に示さない限り、以下に説明される特定構造の炭素繊維を意味し、公知の構造の炭素繊維を意味しない。

40

【0027】

<<導電性樹脂組成物>>

本発明の導電性樹脂組成物は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂中、微細な炭素繊維(微細な炭素短繊維を包含する)が分散されている。本発明に用いる微細な炭素繊維、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等については、後で詳細に説明する。

【0028】

本発明においては、微細な炭素繊維(微細な炭素短繊維を包含する)の優れた分散性のため、「従来の極細炭素繊維」に比べて、微細な炭素繊維の配合量を広範囲で変化させることができる。微細な炭素繊維の配合量は、目的の導電性が得られる範囲で、かつ成形性

50

の低下、成形品の機械的特性の低下を招かない範囲で適宜変更することができるが、一般的には、配合量は、組成物総質量に対して、0.1～40質量%、好ましくは0.5～20質量%、より好ましくは1～15質量%である。

【0029】

本発明の導電性樹脂組成物では、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂に微細な炭素繊維を配合することにより、以下の各用途においてメリットが得られる。成形加工用途では、加工性が向上し、変形及び収縮が抑制される。電気及び電子用途では、帯電が防止され、導電性付与及び電磁波遮蔽が発現される。補強用途では、弾性率、剛性、引張強度及び耐衝撃性が改善される。熱的用途では、低膨張性、熱伝導及び耐熱性が改善される。音響及び振動用途では、振動減衰性及びスピーカー等振動子特性が改善される。トライボロジー用途では、耐摩耗性、摺動性及び粉落ち防止性が改善される。難燃用途では、ドロップ防止効果が付与できる。

10

【0030】

< 導電性樹脂組成物の製造方法 >

本発明の導電性樹脂組成物は、(a)ポリアミド樹脂成分、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂成分、(c)微細な炭素繊維及び任意成分として付加成分を、公知の混合方法によって混合して調製される。特に、微細な炭素繊維(微細な炭素短繊維を包含する)は、分散性に優れるため、公知の混練方法、混練機で製造することができる。

【0031】

例えば、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂に、微細な炭素繊維及び必要に応じて付加成分を加えた後、ロールミル、溶融ブレンダー(パンパリーミキサー、ブラベンダー、コニーダー)、一軸または二軸押出混練機を用いて、溶融または軟化状態のポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂へ分散させることにより実施できる。微細な炭素繊維及び付加成分の供給方法は、一括でもよく多段でも良い。

20

【0032】

上記のように混練する際、微細な炭素繊維は活性な部位である開放端が存在するため、樹脂との親和性が高く、混練での分散性が向上し、同時に樹脂物性の維持、向上に寄与するものと推察される。

【0033】

また、後述するように、微細な炭素繊維において、ファンデルワールス力の弱い力で結合している釣鐘状構造単位の集合体の連結部は、混練における剪断力によりその接合部で容易に分離する。一般に、大量生産を行う方式として現在最も有望とされる触媒気相成長方法では、1 μ m以上の糸状の長い繊維が複雑に絡み合った凝集体(数 μ mから1mmの毛玉)で生成する。しかし、本発明で使用される微細な炭素繊維は、剪断力を調節することにより適度な長さに切断されて繊維集合体の短繊維化と開繊が進むことから、特殊な分散技術、分散装置を用いることなく導電性樹脂組成物を得ることができる。

30

【0034】

微細な炭素短繊維は、後述するように、接合部で繊維が切断されて短繊維化されており、さらに分散性に優れる。

【0035】

<< 微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維 >>

本発明の組成物中に配合される微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維の代表的な特徴及び代表的な製造方法は、次の項目にまとめられる。

40

【0036】

1. 好ましくは気相成長法により製造される微細な炭素繊維であって、炭素原子のみから構成されるグラファイト網面が、閉じた頭頂部と、下部が開いた胴部とを有する釣鐘状構造単位を形成し、好ましくは前記胴部の母線と繊維軸とのなす角が15°より小さく、前記釣鐘状構造単位が、中心軸を共有して2～30個積み重なって集合体を形成し、前記集合体が、Head-to-Tail様式で間隔をもって連結して繊維を形成して

50

いることを特徴とする微細な炭素繊維。

【0037】

2. 前記集合体胴部の端の外径Dが5~40nm、内径dが3~30nmであり、該集合体のアスペクト比(L/D)が2から30であることを特徴とする上記1記載の微細な炭素繊維。

【0038】

3. 含有する灰分が4質量%以下であることを特徴とする上記1または2記載の微細な炭素繊維。

【0039】

4. X線回折法により測定される微細な炭素繊維の002面のピーク半価幅W(単位: degree)が、2~4であることを特徴とする上記1~3のいずれか1項に記載の微細な炭素繊維。

10

【0040】

5. X線回折法により測定される微細な炭素繊維のグラファイト面間隔(d002)が0.341~0.345nmであることを特徴とする上記1~4のいずれか1項に記載の微細な炭素繊維。

【0041】

6. Fe、Co、Ni、Al、Mg及びSiからなる群より選ばれる元素を含む触媒、より好ましくはマグネシウムが置換固溶したコバルトのスピネル型酸化物を含む触媒上に、CO及びH₂を含む混合ガスを供給して反応させ、微細な炭素繊維を成長させることを特徴とする微細な炭素繊維の製造方法。

20

【0042】

7. 前記スピネル型酸化物を、Mg_xCo_{3-x}O_yで表したとき、マグネシウムの固溶範囲を示すxの値が、0.5~1.5であることを特徴とする上記6記載の微細な炭素繊維の製造方法。

【0043】

8. 前記スピネル型酸化物のX線回折測定による結晶格子定数a(立方晶系)が0.811~0.818nmであることを特徴とする上記6または7記載の微細な炭素繊維の製造方法。

【0044】

9. 前記混合ガス中のCO/H₂の容積比が、70/30~99.9/0.1の範囲であり、反応温度が400~650の範囲であることを特徴とする上記6~8のいずれか1項に記載の微細な炭素繊維の製造方法。

30

【0045】

10. 好ましくは気相成長法により製造される微細な炭素繊維を短繊維化した微細な炭素短繊維であって、グラファイト網面が、閉じた頭頂部と、下部が開いた胴部とを有する釣鐘状構造単位を形成し、前記釣鐘状構造単位が、中心軸を共有して2~30個層状に積み重なって集合体を形成し、前記集合体が、Head-to-Tail様式で1個ないし数十個連結していることを特徴とする微細な炭素短繊維。

【0046】

11. 前記胴部の母線と繊維軸とのなす角が15°より小さいことを特徴とする上記10記載の微細な炭素短繊維。

40

【0047】

12. 前記集合体胴部の端の外径Dが5~40nm、内径dが3~30nmであり、該集合体のアスペクト比(L/D)が2から30であることを特徴とする上記10または11記載の微細な炭素短繊維。

【0048】

13. 含有する灰分が4質量%以下であることを特徴とする上記10~12のいずれか1項に記載の微細な炭素短繊維。

【0049】

50

14. X線回折法により測定される微細な炭素繊維の002面のピーク半価幅 W (単位: degree)が、2~4であることを特徴とする上記10~13のいずれか1項に記載の微細な炭素短繊維。

【0050】

15. X線回折法により測定される微細な炭素繊維のグラファイト面間隔(d_{002})が0.341~0.345 nmであることを特徴とする上記10~14のいずれか1項に記載の微細な炭素短繊維。

【0051】

16. 上記1~5のいずれか1項に記載の炭素繊維にずり応力を加えて短繊維化して製造される微細な炭素短繊維。

10

【0052】

17. 上記6~9のいずれか1項に記載の製造方法により微細な炭素繊維を製造した後、ずり応力を加えてさらに短繊維化することを特徴とする微細な炭素短繊維の製造方法。

【0053】

上記事項を以下に詳細に説明する。

【0054】

微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維は、図1(a)に示すような釣鐘状構造を最小構造単位として有する。釣鐘(temple bell)は、日本の寺院で見られ、比較的円筒形に近い胴部を有しており、円錐形に近いクリスマスベルとは形状が異なる。図1(a)に示すように、構造単位11は、釣鐘のように、頭頂部12と、開放端を備える胴部13とを有し、概ね中心軸の周囲に回転させた回転体形状となっている。構造単位11は、炭素原子のみからなるグラファイト網面により形成され、胴部開放端の円周状部分はグラファイト網面の開放端となる。なお、図1(a)において、中心軸および胴部13は、便宜上直線で示されているが、必ずしも直線ではなく、後述する図3及び図5のように曲線の場合もある。

20

【0055】

胴部13は、開放端側に緩やかに広がっており、その結果、胴部13の母線は釣鐘状構造単位の中心軸に対してわずかに傾斜し、両者のなす角 θ は、 15° より小さく、より好ましくは $1^\circ < \theta < 15^\circ$ 、更に好ましくは $2^\circ < \theta < 10^\circ$ である。 θ が大きくなりすぎると、該構造単位から構成される微細繊維が魚骨状炭素繊維様の構造を呈してしまい、繊維軸方向の導電性が損なわれてしまう。一方 θ が小さいと、円筒チューブ状に近い構造となり、構造単位の胴部を構成するグラファイト網面の開放端が繊維外周面に露出する頻度が低くなるため、隣接繊維間の導電性が悪化する。

30

【0056】

微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維には、欠陥、不規則な乱れが存在するが、このような不規則性を排除して、全体としての形状を捉えると、胴部13が開放端側に緩やかに広がった釣鐘状構造を有していると言える。本発明の微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維は、すべての部分において θ が上記範囲を示すことを意味しているのではなく、欠陥部分や不規則な部分を排除しつつ、構造単位11を全体的に捉えたときに、総合的に θ が上記範囲を満たしていることを意味している。そこで、 θ の測定では、胴部の太さが不規則に変化していることもある頭頂部12付近を除くことが好ましい。より具体的には、例えば、図1(b)に示すように釣鐘状構造単位集合体21(下記参照)の長さを L とすると、頭頂側から $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 及び $(3/4)L$ の3点において θ を測定してその平均を求め、その値を、構造単位11についての全体的な θ としてもよい。また、 L については、直線で測定することが理想であるが、実際は胴部13が曲線であることも多いため、胴部13の曲線に沿って測定した方が実際の値に近い場合もある。

40

【0057】

頭頂部の形状は、微細な炭素繊維(微細な炭素短繊維においても同じ)として製造される場合、胴部と滑らかに連続し、上側(図において)に凸の曲面となっている。頭頂部の

50

長さは、典型的には、釣鐘状構造単位集合体について説明するD(図1(b))以下程度であり、d(図1(b))以下程度であるときもある。

【0058】

さらに、後述するように活性な窒素を原料として使用しないため、窒素等の他の原子は、釣鐘状構造単位のグラファイト網面中に含まれない。このため繊維の結晶性が良好である。

【0059】

本発明の微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維においては、図1(b)に示すように、このような釣鐘状構造単位が中心軸を共有して2~3個積み重なって釣鐘状構造単位集合体21(以下、単に集合体という場合がある。)を形成している。積層数は、好ましくは2~25個であり、より好ましくは2~15個である。

10

【0060】

集合体21の胴部の外径Dは、5~40nm、好ましくは5~30nm、更に好ましくは5~20nmである。Dが大きくなると形成される微細繊維の径が大きくなるため、ポリマーとのコンポジットにおいて導電性能等の機能を付与するためには、多くの添加量が必要となってしまう。一方、Dが小さくなると形成される微細繊維の径が細くなって繊維同士の凝集が強くなり、例えばポリマーとのコンポジット調製において、分散させることが困難になる。胴部外径Dの測定は、集合体の頭頂側から、 $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 及び $(3/4)L$ の3点で測定して平均することが好ましい。なお、図1(b)に胴部外径Dを便宜上示しているが、実際のDの値は、上記3点の平均値が好ましい。

20

【0061】

また、集合体胴部の内径dは、3~30nm、好ましくは3~20nm、更に好ましくは3~10nmである。胴部内径dの測定についても、釣鐘状構造単位集合体の頭頂側から、 $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 及び $(3/4)L$ の3点で測定して平均することが好ましい。なお、図1(b)に胴部内径dを便宜上示しているが、実際のdの値は、上記3点の平均値が好ましい。

【0062】

集合体21の長さLと胴部外径Dから算出されるアスペクト比(L/D)は、2~150、好ましくは2~30、より好ましくは2~20、更に好ましくは2~10である。アスペクト比が大きいと、形成される繊維の構造が円筒チューブ状に近づき、1本の繊維における繊維軸方向の導電性は向上するが、構造単位胴部を構成するグラファイト網面の開放端が繊維外周面に露出する頻度が低くなるため、隣接繊維間の導電性が悪化する。一方、アスペクト比が小さいと構造単位胴部を構成するグラファイト網面の開放端が繊維外周面に露出する頻度が高くなるため、隣接繊維間の導電性は向上するが、繊維外周面が、繊維軸方向に短いグラファイト網面が多数連結して構成されるため、1本の繊維における繊維軸方向の導電性が損なわれる。

30

【0063】

微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維は、釣鐘状構造単位及び釣鐘状構造単位集合体については、本質的に同じ構成を有しているが、以下のように繊維長が異なる。

【0064】

まず、微細な炭素繊維は、図2(a)に示すように、前記集合体がさらにHead-tailの様式で連結することにより形成される。Head-tailの様式とは、微細な炭素繊維の構成において、隣り合った前記集合体どうしの接合部位が、一方の集合体の頭頂部(Head)と他方の集合体の下端部(Tail)の組合せで形成されていることを意味する。具体的な接合部分の形態は、第一の集合体21aの下端開口部において、最内層の釣鐘状構造単位の更に内側に、第二の集合体21bの最外層の釣鐘状構造単位の頭頂部が挿入され、さらに、第二の集合体21bの下端開口部に、第三の集合体21cの頭頂部が挿入され、これがさらに連続することによって繊維が構成される。

40

【0065】

微細な炭素繊維の1本の微細繊維を形成する各々の接合部分は、構造的な規則性を有し

50

ておらず、例えば第一の集合体と第二の集合体の接合部分の繊維軸方向の長さは、第二の集合体と第三の集合体の接合部分の長さと同じではない。また、図2(a)のように、接合される二つの集合体が中心軸を共有して直線状に連結することもあるが、図2(b)の釣鐘状構造単位集合体21bと21cのように、中心軸が共有されずに接合して、結果として接合部分において屈曲構造を生じることもある。前記釣鐘状構造単位集合体の長さLは繊維ごとにおおむね一定である。しかしながら、気相成長法では、原料及び副生のガス成分と触媒及び生成物の固体成分が混在するため、発熱的な炭素析出反応の実施においては、前記の気体及び固体からなる不均一な反応混合物の流動状態によって一時的に温度の高い局所が形成されるなど、反応器内に温度分布が生じ、その結果、長さLにある程度のばらつきが生じることもある。

10

【0066】

このようにして構成される微細な炭素繊維は、前記釣鐘状構造単位下端のグラファイト網面の開放端の少なくとも一部が、前記集合体の連結間隔に応じて、繊維外周面に露出する。この結果、1本の繊維における繊維軸方向の導電性を損なうことなく、前記電子の飛び出しによるジャンピング効果(トンネル効果)によって隣接する繊維間の導電性を向上させることができる。以上のような微細な炭素繊維の構造は、TEM画像によって観察できる。また、微細な炭素繊維の効果は、集合体自体の曲がり、集合体の連結部分における屈曲が存在しても、ほとんど影響がないと考えられる。従って、TEM画像の中で、比較的直線に近い形状を有する集合体を観察して、構造に関する各パラメータを求め、その繊維についての構造パラメータ(θ 、D、d、L)としてよい。

20

【0067】

次に、微細な炭素短繊維は、このようにして構成される微細な炭素繊維をさらに短繊維化して得られる。具体的には、微細な炭素繊維にずり応力を加えることにより、集合体接合部で黒鉛基底面間の滑りを生じ、微細な炭素繊維が前記集合体接合部の一部で切断されて短繊維化される。このような短繊維化により得られる微細な炭素短繊維は、集合体が1個から数十個程度(即ち100個以下、80個程度まで、好ましくは70個程度まで)、好ましくは、1個から20個連結した繊維長さに短繊維化されている。この微細な炭素短繊維の集合体のアスペクト比は2ないし150程度である。混合に適する微細な炭素短繊維の集合体のアスペクト比は2ないし50である。ずり応力を加えても、集合体の炭素SP₂結合から成る繊維直胴部分では、繊維の切断が起こらず、集合体よりも小さく切断することはできない。

30

【0068】

微細な炭素短繊維においても、グラファイト網の端面が露出する結果、1本の繊維における繊維軸方向の導電性を損なうことなく、前記電子の飛び出しによるジャンピング効果(トンネル効果)によって隣接する繊維間の導電性は短繊維化前の微細な炭素繊維と同様に良好である。以上のような短繊維化後の微細な炭素短繊維の構造は、TEM画像によって観察できる。また、微細な炭素短繊維の効果は、集合体自体の曲がり、集合体の接合部分における屈曲が存在しても、ほとんど影響がないと考えられる。図5の微細な炭素短繊維は、釣鐘状構造単位集合体が、図に示したように4-a~4-dの4個連結されており、それぞれの およびアスペクト比(L/D)は、4-a: $\theta = 4.8^\circ$ 、(L/D) = 2.5、4-b: $\theta = 0.5^\circ$ 、(L/D) = 2.0、4-c: $\theta = 4.5^\circ$ 、(L/D) = 5.0、4-d: $\theta = 1.1^\circ$ 、(L/D) = 5.5である。

40

【0069】

微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維の学振法によるXRDにおいて、測定される002面のピーク半価幅W(単位: degree)は、2~4の範囲である。Wが4を超えると、グラファイト結晶性が低く導電性も低い。一方、Wが2未満ではグラファイト結晶性は良いが、同時に繊維径が大きくなり、ポリマーに導電性等の機能を付与するためには多くの添加量が必要となってしまう。

【0070】

微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維の学振法によるXRD測定によって求められるグ

50

ラファイト面間隔 d_{002} は、 0.350 nm 以下、好ましくは $0.341 \sim 0.348 \text{ nm}$ である。 d_{002} が 0.350 nm を超えるとグラファイト結晶性が低くなり、導電性が低下する。一方、 0.341 nm 未満の繊維は、製造の際に収率が低い。

【0071】

微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維に含有される灰分は、4質量%以下であり、通常の用途では、精製を必要としない。通常、0.3質量%以上4質量%以下であり、より好ましくは0.3質量%以上3質量%以下である。尚、灰分は、繊維を0.1グラム以上燃焼して残った酸化物の重量から決定される。

【0072】

また、微細な炭素短繊維は、好ましくは $100 \sim 1000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ nm}$ の繊維長を有する。このような長さを有し、且つ上述の d_{002} 面のピーク半価幅 W (単位: degree) が $2 \sim 4$ 、且つグラファイト面間隔 d_{002} が、 0.350 nm 以下、好ましくは $0.341 \sim 0.348 \text{ nm}$ であるような微細な炭素短繊維は従来存在しなかった新規な繊維である。

【0073】

次に、微細な炭素繊維及び微細な炭素短繊維の製造方法について説明する。微細な炭素短繊維は、微細な炭素繊維を短繊維化して製造される。

【0074】

< 微細な炭素繊維の製造方法 >

まず、微細な炭素繊維の製造方法は、次のとおりである。微細な炭素繊維は、触媒を用いて、気相成長法により製造される。触媒としては、好ましくは Fe、Co、Ni、Al、Mg 及び Si からなる群より選ばれる元素を含む触媒が使用され、供給ガスは、好ましくは CO 及び H_2 を含む混合ガスである。最も好ましくは、コバルトのスピネル型結晶構造を有する酸化物に、マグネシウムが固溶置換した触媒を用いて、CO 及び H_2 を含む混合ガスを触媒粒子に供給して気相成長法により、微細な炭素繊維を製造する。

【0075】

Mg が置換固溶したコバルトのスピネル型結晶構造は、 $\text{Mg}_x \text{Co}_{3-x} \text{O}_y$ で表される。ここで、 x は、Mg による Co の置換を示す数であり、形式的には $0 < x < 3$ である。また、 y はこの式全体が電荷的に中性になるように選ばれる数で、形式的には4以下の数を表す。即ち、コバルトのスピネル型酸化物 Co_3O_4 では、2価と3価の Co イオンが存在しており、ここで、2価及び3価のコバルトイオンをそれぞれ Co^{II} および Co^{III} で表すと、スピネル型結晶構造を有するコバルト酸化物は $\text{Co}^{\text{II}} \text{Co}^{\text{III}} \text{Co}^{\text{III}} \text{O}_4$ で表される。Mg は、 Co^{II} と Co^{III} のサイトの両方を置換して固溶する。Mg が Co^{III} を置換固溶すると、電荷的中性を保つために y の値は4より小さくなる。但し、 x 、 y 共に、スピネル型結晶構造を維持できる範囲の値をとる。

【0076】

触媒として使用できる好ましい範囲として、Mg の固溶範囲は、 x の値が $0.5 \sim 1.5$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 1.5$ である。 x の値が 0.5 未満の固溶量では、触媒の活性は低く、生成する微細な炭素繊維の量は少ない。 x の値が 1.5 を超える範囲では、スピネル型結晶構造を調製することが困難である。

【0077】

触媒のスピネル型酸化物結晶構造は、XRD測定により確認することが可能であり、結晶格子定数 a (立方晶系) は、 $0.811 \sim 0.818 \text{ nm}$ の範囲であり、より好ましくは $0.812 \sim 0.818 \text{ nm}$ である。 a が小さいと Mg の固溶置換が充分でなく、触媒活性が低い。また、 0.818 nm を超える格子定数を有する前記スピネル型酸化物結晶は調製困難である。

【0078】

このような触媒が好適である理由として、本発明者らは、コバルトのスピネル構造酸化物にマグネシウムが置換固溶した結果、あたかもマグネシウムのマトリックス中にコバルトが分散配置された結晶構造が形成されることにより、反応条件下においてコバルトの凝

10

20

30

40

50

集が抑制されていると推定している。

【 0 0 7 9 】

また、触媒の粒子サイズは、適宜選ぶことができるが、例えばメジアン径として、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 8 0 】

触媒粒子は、一般に基板または触媒床等の適当な支持体に、散布するなどの方法により載せて使用する。基板または触媒床への触媒粒子の散布は、触媒粒子を直接散布して良いが、エタノール等の溶媒に懸濁させて散布し、乾燥させることにより所望の量を散布しても良い。

【 0 0 8 1 】

触媒粒子は、原料ガスと反応させる前に、活性化させることも好ましい。活性化は通常、 H_2 または CO を含むガス雰囲気下で加熱することにより行われる。これらの活性化操作は、必要に応じて、 He や N_2 などの不活性ガスで希釈することにより実施することができる。活性化を実施する温度は、好ましくは $400 \sim 600$ 、より好ましくは $450 \sim 550$ である。

【 0 0 8 2 】

気相成長法の反応装置に特に制限はなく、固定床反応装置や流動床反応装置といった反応装置により実施することができる。

【 0 0 8 3 】

気相成長の炭素源となる原料ガスは、 CO 及び H_2 を含む混合ガスが利用される。

【 0 0 8 4 】

H_2 ガスの添加濃度 $\{ (\text{H}_2 / (\text{H}_2 + \text{CO})) \}$ は、好ましくは $0.1 \sim 30 \text{ vol} \%$ 、より好ましくは $2 \sim 20 \text{ vol} \%$ である。添加濃度が低すぎると円筒状のグラファイト質網面が繊維軸に平行したカーボンナノチューブ様の構造を形成してしまう。一方、 $30 \text{ vol} \%$ を超えると釣鐘状構造体の炭素側周面の繊維軸に対する傾斜角が大きくなり、魚骨形状を呈するため繊維方向の導電性の低下を招く。

【 0 0 8 5 】

また、原料ガスは不活性ガスを含有していてもよい。不活性ガスとしては、 CO_2 、 N_2 、 He 、 Ar 等が挙げられる。不活性ガスの含有量は、反応速度を著しく低下させない程度が好ましく、例えば $80 \text{ vol} \%$ 以下、好ましくは $50 \text{ vol} \%$ 以下の量である。また、 H_2 及び CO を含有する合成ガスまたは転炉排出ガス等の廃棄ガスを、必要により適宜処理して使用することもできる。

【 0 0 8 6 】

気相成長を実施する反応温度は、好ましくは $400 \sim 650$ 、より好ましくは $500 \sim 600$ である。反応温度が低すぎると繊維の成長が進行しない。一方、反応温度が高すぎると収量が低下してしまう。反応時間は、特に限定されないが、例えば2時間以上であり、また12時間程度以下である。

【 0 0 8 7 】

気相成長を実施する反応圧力は、反応装置や操作の簡便化の観点から常圧で行うことが好ましいが、Boudouard平衡の炭素析出が進行する範囲であれば、加圧または減圧の条件で実施しても差し支えない。

【 0 0 8 8 】

この微細な炭素繊維の製造方法によれば、触媒単位重量あたりの微細な炭素繊維の生成量は、従来の製造方法に比べて格段に大きいことが示された。この微細な炭素繊維の製造方法による微細な炭素繊維の生成量は、触媒単位重量あたり40倍以上であり、例えば40～200倍である。その結果、前述のような不純物、灰分の少ない微細な炭素繊維の製造が可能である。

【 0 0 8 9 】

この微細な炭素繊維の製造方法により製造される微細な炭素繊維に特有な接合部の形成過程は明らかではないが、発熱的なBoudouard平衡と原料ガスの流通による除熱

10

20

30

40

50

とのバランスから、前記触媒から形成されたコバルト微粒子近傍の温度が上下に振幅するため、炭素析出が断続的に進行することにより形成されるものと考えられる。即ち、[1] 釣鐘状構造体頭頂部形成、[2] 釣鐘状構造体の胴部成長、[3] 前記[1]、[2] 過程の発熱による温度上昇のため成長停止、[4] 流通ガスによる冷却、の4過程が触媒微粒子上で繰り返されることにより、微細な炭素繊維構造特有の接合部が形成されると推定される。

【 0 0 9 0 】

< 微細な炭素短繊維の製造方法 >

以上により、微細な炭素繊維を製造することができる。次に、微細な炭素短繊維は、微細な炭素繊維を分離して短繊維とすることで製造することができる。好ましくは、微細な炭素繊維にずり応力を加えることにより製造する。具体的な短繊維化処理方法としては播潰機、回転ボールミル、遠心ボールミル、遠心遊星ボールミル、ピーズミル、マイクロビーズミル、アトライタータイプ的高速ボールミル、回転ロッドミル、振動ロッドミル、ロールミル、3本ロールミルなどが好適である。微細な炭素繊維の短繊維化は乾式でも、湿式でも行うことが可能である。湿式で行う場合、樹脂を共存させて、或は樹脂とフィラーを共存させて行うことも出来る。また短繊維化前の微細な炭素繊維は凝集した毛玉のような状態を構成しているため、このような状態を解きほぐす微小なメディアを共存させると解砕、短繊維化が進みやすい。また、微細なフィラーを共存させることで、微細な炭素繊維の短繊維化と、フィラーの混合および分散とを同時に行うことも出来る。乾式短繊維化における雰囲気は不活性雰囲気も酸化雰囲気も目的によって選択することが出来る。

【 0 0 9 1 】

ずり応力を加えることにより容易に微細な炭素繊維が短繊維化する理由は、微細な炭素繊維の構造に由来する。つまり、微細な炭素繊維は、その釣鐘状構造単位集合体が Head - tail 様式で間隔をもって連結して繊維を形成しているためである。繊維にずり応力が加わると、繊維は図4の矢印方向の繊維軸方向に引っ張られて、接合部を構成する炭素基底面間で滑りが生じ(図4のA:カタカナの「八」形部分)、Head - tail 接続部で釣鐘状構造単位集合体が1個から数十個の単位で引き抜かれ、短繊維化が起きる。即ち、Head - tail 接合部は同心円状微細炭素繊維のように繊維軸方向に連続した炭素の二重結合で形成されているのではなく、結合エネルギーの低いファンデルワールス力を主体とする結合で形成されているからである。微細な炭素繊維と、これを短繊維化した微細な炭素短繊維の結晶性を炭素層間隔および真比重で比較すると、両者の炭素結晶性に差異は認められない。しかしながら、微細な炭素繊維と比較して、短繊維化後の微細な炭素短繊維は、2~5%程度表面積が増加する。この程度の表面積の増加は短繊維化に起因するものと考えられ、微細な炭素繊維の短繊維化は微細な炭素繊維の釣鐘状構造単位集合体の炭素結晶性を損なうことなく、釣鐘状構造単位集合体を単にその接合部位で引き抜くように分離したものであることが分かる。

【 0 0 9 2 】

< 樹脂成分 >

本発明において、微細な炭素繊維または微細な炭素短繊維が分散される樹脂成分は、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂を含むことが好ましい。

【 0 0 9 3 】

< ポリアミド樹脂 >

本発明に用いるポリアミド樹脂は、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、 α -アミノカルボン酸の自己縮合、ラクタム類の開環重合などによって得られ、十分な分子量を有するものである。

【 0 0 9 4 】

本発明に用いるポリアミド樹脂の数平均分子量に特別の制限はなく、通常10000~50000、好ましくは13000~30000の範囲内にあるものを任意に用いることができる。ポリアミド樹脂の分子量が小さすぎると最終的に得られる樹脂組成物の機械的特性が悪くなり、また、大きすぎると熔融粘度が高くなり、成形加工性が悪くなる。

【0095】

特に本発明で用いられるポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン4、ナイロン6,6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6,10、ナイロン6,12、ナイロン6/6,6、ナイロン6/6,6/12、ナイロン6, MXD (MXDはm-キシリレンジアミン成分を表す)、ナイロン6,6T (Tはテレフタル酸成分を表す)、ナイロン6,6I (Iはイソフタル酸成分を表す)などが挙げられるが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0096】

ポリアミド樹脂をジアミンとジカルボン酸の重縮合によって得る場合、前記ジアミンの具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタレンジアミン、イソホロレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンなどの脂肪族、脂環族および芳香族ジアミンが挙げられる。また、前記ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸、シュウ酸、シュウ酸エステル等の脂肪族、脂環族、芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

10

【0097】

ジアミンとジカルボン酸とを重縮合させてポリアミド樹脂を得る際の1つの態様として、ジアミン成分として炭素数4~12のジアミンを用い、ジカルボン酸成分としてシュウ酸を用いる場合が挙げられ、以下各成分について説明する。該化合物を重縮合して得られたポリアミド樹脂は、従来のポリアミド樹脂に比べて吸水性や耐薬品性が改善されるという特徴がある。

20

【0098】

炭素数4~12のジアミンとしては、炭素数4~12の脂肪族ジアミン、脂環ジアミン、芳香族ジアミンが好ましく、中でもノナンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン及びその異性体がより好ましい。これらは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

【0099】

2種類以上のジアミンを混合して用いる場合として、たとえば、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタレンジアミンとの混合物を用いる場合を挙げることができる。このとき、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタレンジアミンとのモル比は、1:99~99:1であり、より好ましくは5:95~40:60又は60:40~95:5、特に好ましくは5:95~30:70又は70:30~90:10である。

30

【0100】

製造に用いられるシュウ酸源としては、シュウ酸ジエステルが用いられ、これはアミノ基と反応性を有するものであれば特に制限はなく、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ*n*- (または*i*-)プロピル、シュウ酸ジ*n*- (または*i*-、または*t*-)ブチル等の脂肪族1価アルコールシュウ酸ジエステル、シュウ酸ジシクロヘキシル等の脂環式アルコールのシュウ酸ジエステル、シュウ酸ジフェニル等の芳香族アルコールのシュウ酸ジエステル等が挙げられ、上記のシュウ酸ジエステルの中でも炭素原子数が3を超える脂肪族1価アルコールのシュウ酸ジエステル、脂環式アルコールのシュウ酸ジエステル、芳香族アルコールのシュウ酸ジエステルが好ましく、その中でもシュウ酸ジブチル及びシュウ酸ジフェニルが特に好ましい。

40

【0101】

また、 ϵ -アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。ラクタムとしては、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ラウロラクタム等が挙げられる。本発明においては、これ

50

らのジアミン、ジカルボン酸、または - アミノカルボン酸、あるいはラクタム類は単独あるいは二種以上の混合物の形で重縮合などに供され、このようにして得られるポリアミドホモポリマー、コポリマー、およびホモポリマー及び/またはコポリマーの混合物のいずれも使用することができる。

【0102】

<ポリフェニレンエーテル樹脂>

本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテルなどが挙げられ、また当業界で周知のごとく、市販品としてのスチレン系重合体を含んだポリフェニレンエーテル樹脂を用いてもよい。

10

【0103】

<ポリフェニレンエーテル樹脂の性状及び物性>

本発明において、これらのポリフェニレンエーテル樹脂の25℃クロロホルム中で測定した極限粘度[η]は、0.2~1.0dl/g、好ましくは0.3~0.7dl/gである。この極限粘度が小さすぎると、得られる樹脂組成物の耐熱性改善効果が十分でなく、また、大きすぎると成形加工性が低下する。

【0104】

上述したポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリアミド樹脂との相溶性を発現させるために、 - 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性して使用することができる。 - 不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸などの一塩基性不飽和カルボン酸、アレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの二塩基性不飽和カルボン酸、クエン酸などの三塩基性不飽和カルボン酸などが挙げられる。また、 - 不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば酸ハラミド、アミド、イミド、無水物、塩及びエステルなどが挙げられ、具体的には無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

20

【0105】

ポリフェニレンエーテル樹脂の変性方法としては、特に制限はなく、ポリフェニレンエーテル樹脂に、 - 不飽和カルボン酸を溶融状態でグラフト反応させる方法や、溶液状態でグラフト反応させる方法など公知の種々の方法を採用することができる。

【0106】

<ポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂>

本発明においては、上記ポリアミド樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂を混合して用いる。これらの混合方法においては、特に制限はなく、あらかじめポリフェニレンエーテル樹脂を、 - 不飽和カルボン酸により変性した後、ポリアミド樹脂と混合してもよいし、ポリフェニレンエーテル樹脂を、 - 不飽和カルボン酸で変性する工程で、逐次ポリアミド樹脂と混合してもよい。ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合比は、用途に応じて適宜調整できるが、例えば1/99~99/1の範囲、好ましくは30/70~95/5、さらに好ましくは50/50~90/10の範囲である。

30

【0107】

<その他の樹脂成分>

本発明の導電性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂やエラストマーなどを混合することができ、これらは単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

40

【0108】

混合される好適な熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル・コポリマー樹脂、エチレン・ビニル・コポリマー樹脂、エチレン・アクリル酸エチル・コポリマー樹脂、アイオノマー等)、ポリビニル系樹脂(ポリ塩化ビニル、スチレン、ABS樹脂等)、ポリエステル系樹脂(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、ポリカーボネート、液晶ポリマー等)、ポリエーテル系樹脂(ポリオキシメチレン、芳香族ポリサルホン、ポリエーテル・ケトン類、ポリフェニレン・サルファイド、ポリエーテル・イミド等

50

)、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等)が挙げられる。なかでもポリビニル系樹脂、とりわけ芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体、特にスチレン-ブタジエン共重合体やスチレン-イソプレン共重合体の水素添加または非水素添加物が好ましく使用される。

【0109】

<付加成分>

本発明の導電性樹脂組成物は、目的とする機能をさらに効果的に発現するために、付加成分を併用することができる。このような付加成分としては、各種顔料、銅化合物などの耐熱剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤、フィラー等が挙げられる。

10

【0110】

顔料としては、体質顔料(硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、酸化アルミニウム等の透明性白色顔料)、黒色顔料(カーボンブラック、マグネタイト等)、白色顔料(二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化錫、酸化ジルコニウム等)、黒色及び有色顔料(コバルトブルー、チタンイエロー等)が挙げられる。

【0111】

フィラーとしては、導電性フィラー{金属系(銀、銅、ニッケル、ステンレス繊維等)、酸化物系フィラー(ZnO, ITO, ATO、窒化物、炭化物、ホウ化物)、炭素、有機系}、磁性フィラー(フェライト、Sm/Co、Nd/Fe/B等)、圧電性フィラー、熱伝導性フィラー(Ag, h-BN, AlN, Al₂O₃)、補強性フィラー(ガラス繊維、炭素繊維、MOS、タルク、雲母等)、成形加工性フィラー、耐衝撃フィラー、耐摩耗性フィラー、耐熱性フィラー(粘土鉱物、タルク、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム等)、難燃性フィラー(ホウ酸亜鉛、赤燐、リン酸アンモニウム、水酸化マグネシウム等)、防音防振性フィラー(鉄粉、硫酸バリウム、雲母、フェライト等)、固体潤滑剤フィラー(黒鉛、二硫化モリブデン、フッ素樹脂粉末、タルク等)、熱線輻射フィラー(ハイドロタルサイト、酸化アルミニウム、木炭、酸化マグネシウム等)等が挙げられる。

20

【0112】

また、フィラーの形状は、粒状、真球状(易加工性、破壊靱性の向上)、扁平状(薄片状)(剛性、制振、表面潤滑性)、針状(機械的熱的補強、導電効率、制振)があり、目的に応じ利用できる。これらの付加成分は、導電性樹脂組成物の使用目的に合わせて適宜添加することができる。典型的には、付加成分は、導電性樹脂組成物の総質量の2質量%から40質量%の範囲で添加される。

30

【0113】

好ましい補強性フィラーはガラス繊維や炭素繊維であるが、特にガラス繊維を配合することで、本発明の導電性ポリアミド樹脂組成物の強度や耐クリープ性などの物性が改良される効果が顕著である。ガラス繊維は特に限定はされず、ガラス繊維径も限定されないが、5~15 μ mのものが好ましい。繊維長は、用途により短繊維のもののほか、長繊維でもよいが、5~1000 μ mが好ましい。

【0114】

ガラス繊維の配合割合は、導電性樹脂組成物の全質量に対して3~50質量%が好ましく、より好ましくは5~35質量%である。ガラス繊維の配合割合が少ないと、強度や耐クリープ性の改善効果が小さく、一方ガラス繊維の配合割合が多くなると、成形加工性や表面平滑性が悪化する恐れがある。

40

【0115】

<導電性樹脂組成物の成形>

本発明の導電性樹脂組成物の成形法及び成形品の形状は、特に限定されない。成形法としては、溶融紡糸、押出成形、ブロー成形、射出成形、プレス成形等各種方法が利用でき、成形品の形状及び組成物に応じて適宜選択する。成形品の形状としては、フィルム、シート、フィラメント、棒、チューブ、ベルト、立体成形品などが挙げられる。

【0116】

50

本発明の導電性組成物から得られる導電性成形加工品は、電気電子分野や自動車分野、土木建築分野、医療分野、情報通信分野、家庭用品などの広範な用途に使用できる。とりわけ自動車分野において、エンジンルーム内のエアインテークマニホールドやエアクリナーなどの吸気部品、オイルポンプ、オイルクーラー、オイルパン、ラジエター、ウォータポンプ、インペラーなどのエンジン及びエンジン冷却系部品、燃料ポンプ、燃料タンク及びその周辺部品、燃料タンクバルブ、燃料チューブ及び燃料チューブコネクターなどの燃料系部品、トランスミッションやステアリング部に用いられるギヤ類やその他トランスミッション部品、ブレーキ、クラッチ部品、さらには電磁波遮蔽部材、帯電防止部品、自動車ボディ外板などの静電塗装用部材等の用途が挙げられる。

【0117】

10

また、民生機器や自動車用の電池、キャパシタ及び電気化学キャパシタ等の非水溶媒系蓄電デバイスの電極や電極用導電バインダー、集電材、その他電気電子分野における電磁波遮蔽部材、帯電防止部品等、さらには、半導体デバイスの製造、搬送工程におけるトレイ、包装材料、クリーンルーム用の建材、無塵衣、また、電子機器導電部材（ベルト、鞘、ロール、コネクター、ギヤ、チューブ等）、などの用途に有用である。

【実施例】

【0118】

以下に実施例を比較例と共に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定は以下の方法により行った。

【0119】

20

(1) 相対粘度 (r):

r はポリアミドの96%硫酸溶液(濃度: 1.0 g/dl)を使用してオストワルド型粘度計を用いて25 で測定した。

【0120】

(2) 吸水率:

実施例及び比較例により得られたポリアミド樹脂ペレットを、23 65% Rh 雰囲気中に放置し、飽和吸水率をカールフィッシャー型水分計を用いてJIS規格に準拠して測定した。

【0121】

(3) 機械的物性:

30

以下に示す[1]~[4]の測定は、下記の試験片を樹脂温度260 (ナイロン12を用いた場合は230)、金型温度80 で射出成形した試験片を用いて行った。

[1] 引張降伏点強度及び破断点伸び: ISOタイプA試験片を用い、ISO527-1, 2に準拠して測定した。測定は23 50% Rh 雰囲気下で行った。

[2] 曲げ弾性率: ISOタイプB試験片を用い、ISO178に準拠して測定した。測定は23 50% Rh 雰囲気下で行った。

[3] 吸水時曲げ弾性率: ISOタイプB試験片を23 50% Rh 雰囲気下中に放置し、飽和吸水率まで吸水した試験片をISO178に準拠して測定した。測定は23 50% Rh 雰囲気下で行った。

[4] シャルピー衝撃試験: ISOタイプB試験片を用い、ISO179/1eAに準拠してノッチ付きの衝撃試験を23 50% Rh 雰囲気下で行った。

40

【0122】

(4) 体積抵抗値:

樹脂組成物の体積抵抗値は、低抵抗率計ロレスタGP(MCP-T610)及び高抵抗率計ハイレスタUP(MCP-HT450)((株)ダイヤインスツルメンツ製)で測定した。

【0123】

製造例A1: 微細な炭素繊維の製造

< 製造例A1 >

イオン交換水500 mLに硝酸コバルト[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]: 分子量291

50

. 03] 115 g (0.40モル)、硝酸マグネシウム〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 分子量256.41〕102 g (0.40モル)を溶解させ、原料溶液(1)を調製した。また、重炭酸アンモニウム〔 $(NH_4)HCO_3$: 分子量79.06〕粉末220 g (2.78モル)をイオン交換水1100 mLに溶解させ、原料溶液(2)を調製した。次に、反応温度40 で原料溶液(1)と(2)を混合し、その後4時間攪拌した。生成した沈殿物のろ過、洗浄を行い、乾燥した。

【0124】

これを焼成した後、乳鉢で粉碎し、43 gの触媒を取得した。本触媒中のスピネル構造の結晶格子定数a(立方晶系)は0.8162 nm、置換固溶によるスピネル構造中の金属元素の比はMg : Co = 1.4 : 1.6であった。

10

【0125】

石英製反応管(内径75 mm、高さ650 mm)を立てて設置し、その中央部に石英ウール製の支持体を設け、その上に触媒0.9 gを散布した。He雰囲気中で炉内温度を550 に加熱した後、CO、 H_2 からなる混合ガス(容積比: $CO/H_2 = 95.1/4.9$)を原料ガスとして反応管の下部から1.28 L/分の流量で7時間流し、微細な炭素繊維を合成した。

【0126】

収量は53.1 gであり、灰分を測定したところ1.5質量%であった。生成物のXRD分析で観察されたピーク半価幅W(degree)は3.156、d002は0.3437 nmであった。またTEM画像から、得られた微細な炭素繊維を構成する釣鐘状構造単位及びその集合体の寸法に関するパラメータは、 $D = 12$ nm、 $d = 7$ nm、 $L = 114$ nm、 $L/D = 9.5$ 、 θ は0から7°であり、平均すると約3°であった。また、集合体を形成する釣鐘状構造単位の積層数は4乃至5であった。尚、D、d及び θ については、集合体の塔頂から(1/4)L、(1/2)L及び(3/4)Lの3点について測定した。

20

【0127】

得られた微細な炭素繊維のTEM像を図3に示す。

【0128】

以上により得られた微細な炭素繊維を直径2 mmのセラミックボールミルで所定時間処理して微細な炭素短繊維を調製した。20時間後の微細な炭素短繊維のTEM画像を図5に示す。また、図5のTEM画像から、得られた微細な炭素短繊維を構成する釣鐘状構造単位及びその集合体の寸法に関するパラメータは、 $D = 10.6 \sim 13.2$ nm、 $L/D = 2.0 \sim 5.5$ 、 $\theta = 0.5^\circ \sim 10^\circ$ であった。なお、ここに示す θ はTEM画像の繊維軸中心に対して左右の炭素層傾斜の平均値を記載した。集合体を形成する釣鐘状構造単位の積層数は10~20であった。

30

【0129】

製造例B1: ジカルボン酸成分としてシュウ酸を用いるポリアミド樹脂の製造

<製造例B1>

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、ダイアフラムポンプを直結した原料投入口、窒素ガス導入口、放圧口、圧力調整装置及びポリマー放出口を備えた内容積が150リットルの圧力容器にシュウ酸ジブチル28.40 kg (140.4モル)を仕込み、圧力容器の内部の純度が99.9999%の窒素ガスで0.5 MPaに加圧した後、次に常圧まで窒素ガスを放出する操作を5回繰返し、窒素置換を行った後、封圧下、攪拌しながら系内を昇温した。約30分間かけてシュウ酸ジブチルの温度を100 にした後、1,9-ノナンジアミン18.89 kg (119.3モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン3.34 kg (21.1モル)の混合物(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル比が85:15)をダイアフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は、重縮合反応によって生成したブタノールによって0.35 MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170 まで上昇した。その後、1時間かけて温度を2

40

50

35 まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を 0.5 MPa に調節した。重縮合物の温度が 235 に達した直後から放圧口よりブタノールを約 20 分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧にしたところから、1.5 リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約 1 時間かけて重縮合物の温度を 260 にし、260 で 4.5 時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で 1 MPa に加圧して約 10 分間静置した後、内圧 0.5 MPa まで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重縮合物は直ちに冷却し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.20$ であった。

【0130】

<材料>

実施例、比較例で使用した材料は次のとおりである。

【0131】

・樹脂

(1) ポリアミド 66 : 相対粘度 2.75 のポリアミド 66 樹脂 (宇部興産 (株) 製 2020B)

(2) ポリアミド 6 : 相対粘度 2.70 のポリアミド 6 樹脂 (宇部興産 (株) 製 1015B)

(3) ポリフェニレンエーテル樹脂 : 25 クロロホルム中におけるポリマー濃度 0.5 質量%の相対粘度が 0.45 であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)樹脂で、当該ポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸とを 280 で溶融混練した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂 (前もって作成した赤外吸収スペクトルの検量線より求めた無水マレイン酸量が 0.2%のもの)

(4) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体 : 水素添加のスチレン-イソプレンブロック共重合体 (クラレ製セプトン 2104)

【0132】

<実施例 1~7>

ポリアミド 66 樹脂 (1) 及びポリフェニレンエーテル樹脂 (3) に、製造例 A1 と同様に製造した微細な炭素繊維を所定量配合し、ヘンシェルミキサーで予備混合した後、配合物を二軸押出機により 260 で溶融混合し、溶融混合物をペレット化して導電性ポリアミド樹脂組成物を得た。このペレットを 260 にて溶融プレス成形し、体積抵抗値 ($\cdot \text{cm}$) (印加電圧 10 V) を測定した。結果を配合組成と共に表 1 に示す。

【0133】

<比較例 1>

微細な炭素繊維のかわりに、ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル製 EC600JD) を用いた以外は、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0134】

10

20

30

【 冊 1 】

		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
a	ポリアミド66	質量部	80	80	80	80	80	90	70	80
b	ポリエーテル	質量部	20	20	20	20	20	10	30	20
	a+b	質量%	94.0	98.5	97.0	92.0	87.0	94.0	94.0	94.0
c	微細な炭素繊維	質量%	6.0	1.5	3.0	8.0	13.0	6.0	6.0	
	ケッチェンブラック	質量%								6.0
	体積抵抗値	Ωcm	9×10^1	7×10^7	9×10^1	9×10^0	3×10^0	5×10^1	6×10^1	5×10^4
	吸水率	質量%	1.9	2.0	1.9	1.8	1.7	2.1	1.6	1.9
評価	引張強さ	MPa	82	78	80	86	89	78	86	72
	降伏強さ	MPa	17.2	28.3	24.6	13.9	8.2	19.3	15.4	3.9
	破断伸び	%	3,200	3,100	3,100	3,400	4,100	3,000	3,400	3,000
	曲げ弾性率	MPa	1,800	1,800	1,700	2,000	2,400	1,400	2,200	1,800
	吸水時曲げ弾性率	MPa	4.4	4.9	4.7	4.0	3.6	4.5	4.4	1.5
	シャルピー衝撃強さ	KJ/m^2								

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

50

表 1 の実施例、比較例に示すとおり、本発明の特徴である微細な炭素繊維を用いた実施例 1 ~ 7 は、比較例 1 に示すケッチェンブラックを用いた組成物より導電性や機械的特性、特に引張破断伸びと衝撃強さに優れる。

【 0 1 3 6 】

< 実施例 8 >

ポリアミド 6 樹脂 (2) を用いた以外は、実施例 1 と同様に評価した。結果を配合組成と共に表 2 に示す。

【 0 1 3 7 】

< 比較例 2 >

微細な炭素繊維のかわりに、ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル製 EC 6 0 0 J D) を用いた以外は、実施例 2 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 3 8 】

< 実施例 9 >

製造例 B 1 と同様に製造したポリアミド樹脂を用いた以外は、実施例 2 と同様に評価した。結果を配合組成とともに表 2 に示す。

【 0 1 3 9 】

< 比較例 3 >

微細な炭素繊維のかわりに、ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル製 EC 6 0 0 J D) を用いた以外は、実施例 9 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

20

【 0 1 4 0 】

< 実施例 1 0 >

ポリアミド 6 6 樹脂 (1)、ポリフェニレンエーテル樹脂 (3) 及び芳香族ビニル化合物 - 脂肪族炭化水素共重合体 (4) に、製造例 A 1 と同様にして製造した微細な炭素繊維を所定量配合し、ヘンシェルミキサーで予備混合した後、配合物を二軸押出機により 2 6 0 で熔融混合し、熔融混合物をペレット化して導電性ポリアミド樹脂組成物を得た。このペレット 2 6 0 にて熔融プレス成形し体積抵抗値 ($\cdot \text{cm}$) (印加電圧 1 0 V) を測定した。結果を配合組成とともに表 2 に示す。

【 0 1 4 1 】

< 比較例 4 >

微細な炭素繊維のかわりに、ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル製 EC 6 0 0 J D) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 4 2 】

【 表 2 】

	単位	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
a	ポリアミド66			75			75	
	ポリアミド6	80			80			
	製造例B1のポリアミド		80			80		
b	ポリフェニレンエーテル	20	20	20	20	20	20	
d	芳香族ビニル化合物			5			5	
	a+b+d	94.0	98.5	97.0	94.0	94.0	94.0	
c	微細な炭素繊維	6.0	6.0	6.0				
	ケッチェンブラック				6.0	6.0	6.0	
	体積抵抗値	6×10^1	2×10^1	8×10^1	5×10^4	3×10^4	5×10^3	
評価	吸水率	2.6	0.2	1.8	2.6	0.2	1.8	
	引張強さ	MPa	72	68	69	65	60	64
		%	20.2	16.3	35.6	6.6	5.2	9.7
	曲げ弾性率	MPa	2,900	3,400	2,700	3,000	3,700	2,900
		MPa	1,400	3,300	1,600	1,400	3,100	1,700
	シャルピー衝撃強さ	KJ/m ²	4.6	3.6	8.9	1.5	2.8	3.9
	降伏強さ							
	破断伸び							

【 0 1 4 3 】

表2の実施例、比較例に示すとおり、本発明の特徴である微細な炭素繊維を用いた実施例8～10は、比較例2～4に示すケッチェンブラックを用いた組成物より導電性や機械的特性、特に引張破断伸びと衝撃強さに優れる。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0144】

本発明の導電性樹脂組成物は、ポリアミド - ポリフェニレンエーテル樹脂本来の物性を維持しながら、安定した導電性を有し、低吸水性で寸法安定性と成形加工性に優れ、かつ衝撃特性をはじめとした機械物性や耐薬品性、耐加水分解性にも優れる。従って、本発明の導電性樹脂組成物から得られる導電性成形加工品は、電気電子分野や自動車分野、土木建築分野、医療分野、情報通信分野、家庭用品などの広範な用途に使用できる。とりわけ自動車分野において、エンジンルーム内のエアインテークマニホールドやエアクリーナーなどの吸気部品、オイルポンプ、オイルクーラー、オイルパン、ラジエター、ウォータポンプ、インペラーなどのエンジン及びエンジン冷却系部品、燃料ポンプ、燃料タンク及びその周辺部品、燃料タンクバルブ、燃料チューブ及び燃料チューブコネクターなどの燃料系部品、トランスミッションやステアリング部に用いられるギヤ類やその他トランスミッション部品、ブレーキ、クラッチ部品、さらには電磁波遮蔽部材、帯電防止部品、自動車ボディ外板などの静電塗装用部材等の用途が挙げられる。電気電子分野や自動車分野における電磁波遮蔽部材、帯電防止部品、静電塗装用部材として、さらには、半導体デバイスの製造、搬送工程におけるトレイ、包装材料、クリーンルーム用の建材、無塵衣、また、電子機器導電部材（ベルト、鞘、ロール、コネクター、ギヤ、チューブ等）、などの用途に有用である。

10

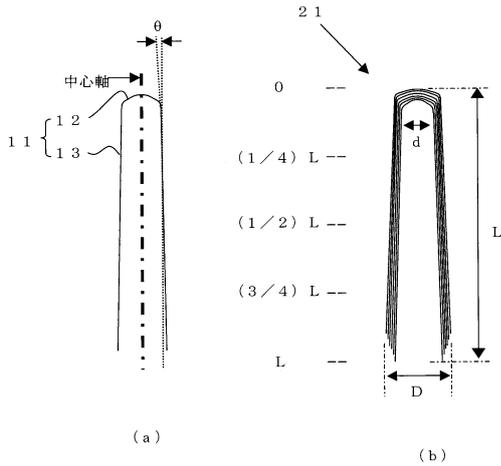
【符号の説明】

【0145】

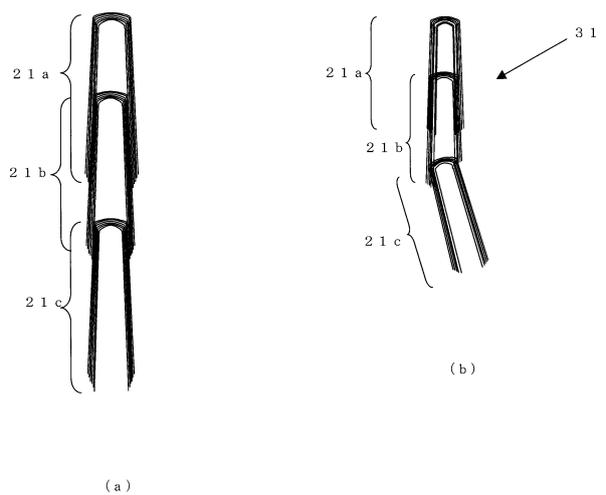
- 1 1 構造単位
- 1 2 頭頂部
- 1 3 胴部
- 2 1、2 1 a、2 1 b、2 1 c 集合体

20

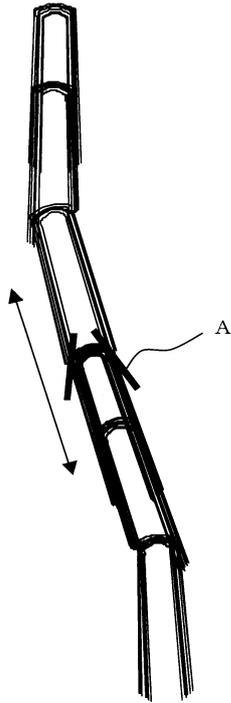
【図1】



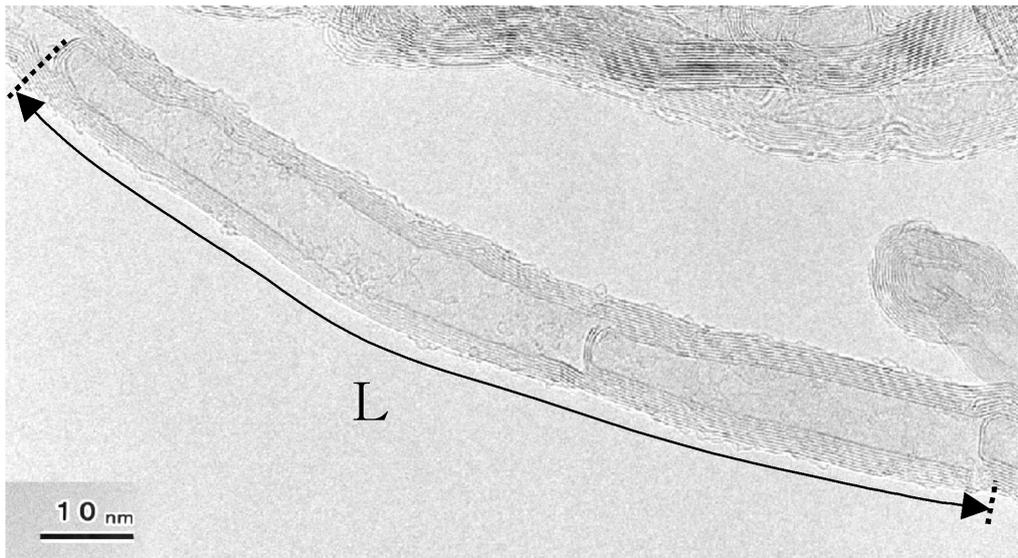
【図2】



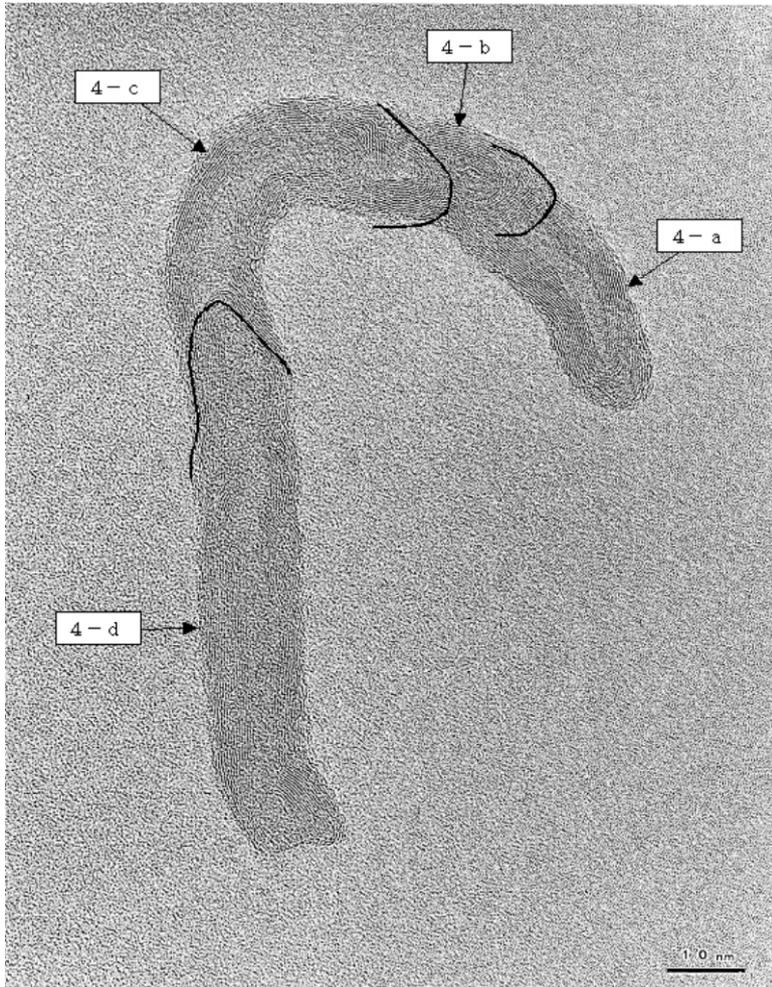
【 図 4 】



【 図 3 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-89572(JP,A)
特開2006-103996(JP,A)
特開2003-221217(JP,A)
特開2004-238791(JP,A)
国際公開第2010/114089(WO,A1)
国際公開第2009/110570(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08G 69/00 - 69/50
C08K 7/00 - 7/28
H01B 1/00 - 1/24