

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月20日(20.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/166482 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 69/36 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004553

(22) 国際出願日: 2020年2月6日(06.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-024787 2019年2月14日(14.02.2019) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 玉津島 誠(TAMATSUSHIMA Makoto);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 津村 隆
嗣(TSUMURA Takatsugu); 〒5200292 滋賀県大
津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会
社内 Shiga (JP). 中尾 順一(NAKAO Junichi);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CARBON FIBER-REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物およびその成形品

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a carbon fiber-reinforced polyamide resin composition which ensures excellent strength, appearance of a molded article thereof, and strength retention after water absorption, and contains few poorly-dispersed aggregates of foreign matter. The carbon fiber-reinforced polyamide resin composition is characterized by containing 50-90 parts by mass of polyamide resin (A), and 10-50 parts by mass of carbon fiber (B), wherein the polyamide resin (A) includes 70-99 mass% of a semi-aromatic crystalline polyamide resin (A1) containing terephthalic acid as a constituent, and 1-30 mass% of an amorphous polyamide resin (A2), and the number of poorly-dispersed agglomerates of foreign matter on a flat plate test piece is at least 15, the flat plate test piece having a length of 100 mm, a width of 100 mm, and a thickness of 1 mm and being obtained by injection molding the carbon fiber-reinforced polyamide resin composition.

(57) 要約: 本発明は、強度、成形品外観、吸水後の強度保持率に優れ、分散不良凝集異物の少ない、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物であり、ポリアミド樹脂(A) 50~90質量部、および炭素繊維(B) 10~50質量部を含有し、前記ポリアミド樹脂(A)が、テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1) 70~99質量%と非結晶性ポリアミド樹脂(A2) 1~30質量%を含み、該炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られる長さ100mm、幅100mm、厚み1mmの平板試験片における分散不良凝集異物数が15個以下であることを特徴とする炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物である。

WO 2020/166482 A1

明 細 書

発明の名称：

炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物およびその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、高融点かつ低吸水性の特定のポリアミド樹脂に炭素繊維を添加することによって得られる、軽くて強い炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物に関する。特に非常に低い吸水率であって吸水時のガラス転移温度の低下が少なく、成形品が吸水しても強度低下せず、成形品外観や強靱性に優れるポリアミド樹脂組成物に関する。本発明のポリアミド樹脂組成物は、従来は金属が使用されてきたような部品、例えば、電子電機部品の筐体や、自動車内装および外装に使用される車両用部品や、スポーツ・レジャー用部品として好適に使用できるものである。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、炭素繊維を押出機で混練し強化することによって、高い強度、剛性だけでなく高い荷重たわみ性を発現することができる。そのため、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、電子電機機器や自動車・二輪車・自転車等の車輛分野において内部部材および外部部材として広く用いられている。近年、特に電子電機部材における製品肉厚の薄肉化や、車輛用部品の小サイズ化・金属からの代替による軽量化の観点からより軽く、より強いものへの要求が高まっており、強度／比重で示される比強度のより高い熱可塑性樹脂組成物が求められている。しかし、ポリアミド樹脂組成物は、一般的に吸水率が大きく、吸水すると強度、弾性率の低下を引き起こすため、例えばポリアミド6、ポリアミド66成分をベースとしたガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、吸水時に強度が低下するという欠点がある。また、ポリアミド種によっては吸水率が小さいが炭素繊維の充填量が多くなると、溶融混練時に繊維の破壊、短繊維化が激しく、比重（密度）が高くなる割に強度が不十分で、加えて成形品外観も炭素繊維添加量に比して悪化するため、

品質が劣る。また、吸水率が小さいが吸水時のガラス転移温度の低下が大きく、強度、弾性率の低下を引き起こすポリアミド種も多い。従って、電子電機部品の筐体や、自動車内装および外装に使用される車両用部品や、スポーツ・レジャー用部品としての使用が制限される。

[0003] また、近年、特に電気電子部品の実装においては、製品サイズの小型化に伴う部品の小型化、実装の高密度化、工程の簡略化や低コスト化により表面実装方式（フロー方式、リフロー方式）が急速に浸透している。表面実装方式では、工程雰囲気温度が半田熔融温度以上（240～260℃）になることから、使用される樹脂にも必然的に上記雰囲気温度での耐熱性が求められる。また、表面実装工程においては、樹脂の吸水に由来する実装部品のふくれ、変形が問題となることもあり、使用される樹脂には低吸水性が求められる。これらの特性を満足する樹脂としては、6T系ポリアミドや9Tポリアミドがあり、例えば特許文献1や特許文献2などで、これらの芳香族系ポリアミドが表面実装型電気電子部品に使用できることが示されている。

[0004] 特許文献3では、軽量化、高剛性化を行う目的でポリアミド6に特定の炭素繊維を添加する手法が提案されている。しかし、ポリアミド6は吸水による弾性率や強度の低下が大きいと言う問題点がある。

[0005] 特許文献4では、特定のポリアミド樹脂と特定の炭素繊維を使うことによって、機械特性と外観に優れた炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物が提案されている。しかしながら炭素繊維の添加量のわりに発現強度が低く、十分に軽くて強い炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を提案できていないといえない。

[0006] 特許文献5では、特定のポリアミド樹脂と特定の炭素繊維を比較的少ない範囲の特定の添加量で組合せることにより、機械特性と外観に優れた炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物が提案されている。しかしながら、分散不良凝集異物の無い、十分に強くて軽く、吸水後も高い物性を有する高充填量の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を提案できていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平3－88846号公報

特許文献2：特許第3474246号公報

特許文献3：特開2006－1964号公報

特許文献4：特開2012－255063号公報

特許文献5：特許第6210217号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を作製する際、炭素繊維はガラス繊維よりも、均一に分散・解繊させて、かつ安定な分散状態を確保するのが難しく、繊維分散が悪くて、良好な成形品の表面状態を得るのが困難であった。また、良好な成形品の表面状態を得るために、混練を過度に強めると繊維の破壊、短繊維化が激しくなり、十分な強度が得られなくなることから、炭素繊維の均一分散と強度を両立することは重要な課題となっている。本発明は、上記従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、分散不良凝集異物の無い、十分に強くて軽く、吸水時の物性低下が少なく、成形品外観の良好な、炭素繊維の充填量が高いポリアミド樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、種々のポリアミド樹脂の中でも特定の結晶性ポリアミド樹脂と、非結晶性ポリアミド樹脂とを用い、炭素繊維を一定範囲量添加して溶融混練する際に、上流側からサイドフィード供給することで、成形品外観が良好で、十分に強くて軽く、吸水後も高い物性を有する炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得た。

[0010] すなわち、本発明は、以下の(1)～(6)の構成を採用するものである。

(1) ポリアミド樹脂(A)50～90質量部、および炭素繊維(B)1

0～50質量部を含有する炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂（A）が、テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）70～99質量%と非結晶性ポリアミド樹脂（A2）1～30質量%を含み、該炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られる長さ100mm、幅100mm、厚み1mmの平板試験片における分散不良凝集異物数が15個以下である、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

（2） テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の末端カルボキシル基濃度（CEG）が40eq／ton以上である、（1）に記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

（3） さらに、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計100質量部に対して、酸化防止剤（C）を0.01～2.0質量部含むことを特徴とする（1）または（2）に記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

（4） さらに、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計100質量部に対して、銅化合物（D）を0.01～0.5質量部含むことを特徴とする（1）～（3）のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

（5） （1）～（4）のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物からなる成形品。

発明の効果

[0011] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂と炭素繊維の種類と量を特定の種・量に規定し、かつ炭素繊維を一定範囲量添加して溶融混練する際に、ガラス繊維などの繊維系強化材の標準的な供給位置よりも上流側からサイドフィード供給することで、成形品外観が良好で、強くて軽く、吸水率が極めて低く、吸水による強度低下が極めて少ない、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物となっている。電子電機部品の筐体や、自動車内装および外装に使用される車両用部品や、スポーツ・レジャー用部品として極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）を含有する。炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の各成分の含有量（配合量）は、特に但し書きをしない限り、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計を100質量部としたときの量で表している。ポリアミド樹脂（A）は、テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）と非結晶性ポリアミド樹脂（A2）を含み、（A1）と（A2）の含有割合（配合割合）は、特に但し書きをしない限り、ポリアミド樹脂（A）が100質量%としたときの割合（質量%）で表している。本発明において、非結晶性ポリアミド樹脂とは、ポリアミド樹脂をJIS K 7121：2012に準じて昇温速度20℃/分でDSC測定した場合に、明確な融点ピークを示さないものを非結晶性ポリアミド樹脂とする。逆に、明確な融点ピークを示すものを結晶性ポリアミド樹脂とする。本発明において、各成分の配合量（配合比率）は、そのまま炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の含有量（含有比率）となる。

[0013] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（A）を50～90質量部含有する。ポリアミド樹脂（A）の含有量は、55～85質量部が好ましい。ポリアミド樹脂（A）の含有量が上記の範囲にあることで、成形品として高い強度、優れた成形品外観を発現できる他、分散不良凝集異物物数を低減できるため、好ましい。

[0014] 本発明で用いられる半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）は、テレフタル酸を構成成分とする以外は、特に限定はされず、分子中に酸アミド結合（—CONH—）を有する半芳香族ポリアミドである。

テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）（以下、単に半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）と記す場合がある）の一例としては、6T系ポリアミド（例えば、テレフタル酸／イソフタル酸／ヘキサメチレンジアミンからなるポリアミド6T6I、テレフタル酸／アジピン酸／ヘキサメチレンジアミンからなるポリアミド6T66、テレフタル酸／イソフタル酸／アジピン酸／ヘキサメチレンジアミンからなるポリアミド

6 T 6 I 6 6、テレフタル酸／ヘキサメチレンジアミン／2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミンからなるポリアミド6 T／M-5 T、テレフタル酸／ヘキサメチレンジアミン／ε-カプロラクタムからなるポリアミド6 T 6、テレフタル酸／ヘキサメチレンジアミン／テトラメチレンジアミンからなるポリアミド6 T／4 T)、9 T系ポリアミド(テレフタル酸／1, 9-ノナンジアミン／2-メチル-1, 8-オクタンジアミン)、10 T系ポリアミド(テレフタル酸／1, 10-デカンジアミン)、12 T系ポリアミド(テレフタル酸／1, 12-ドデカンジアミン)などが挙げられる。

[0015] 本発明で用いられる半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A 1)は、末端カルボキシル基濃度(CEG)が20 eq／ton以上であることが好ましい。また、本発明の効果を顕著に発現させるためには、CEGは40 eq／ton以上であることがより好ましく、50 eq／ton以上であることがさらに好ましく、60 eq／ton以上であることが特に好ましい。CEGが上記下限を下回る場合、炭素繊維との相溶性が低下し、強度の低下や炭素繊維の分散不良が生じる傾向がある。CEGの上限については特に限定されないものの、製造上の安定性の観点から200 eq／ton以下が好ましく、190 eq／ton以下がより好ましく、180 eq／ton以下がさらに好ましい。

[0016] 本発明で用いられる半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A 1)は、下記実施例の項目で説明する方法で測定した最も低温側に位置するDSC融解ピーク温度(T_m)が280℃以上であることが好ましい。また、290℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましい。T_mが上記下限を下回る場合、本発明の成形体をハンダリフロー工程にて加工した場合、成形体の溶融や変形が生じる可能性がある。T_mの上限としては、340℃以下が好ましく、330℃以下がより好ましく、320℃以下がさらに好ましい。T_mが上記上限を超える場合、成形加工時の加工温度が極めて高くなり、熱による樹脂の分解が生じる可能性がある。

[0017] 本発明で用いられる半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A 1)としては、融

点（ T_m ）、ガラス転移温度（ T_g ）の観点から、以下の半芳香族ポリアミド樹脂であることが好ましい。

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）は、炭素数6～12のジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を50～100モル%、炭素数10以上のアミノカルボン酸またはラクタムからなる繰り返し単位を0～50モル%含む半芳香族ポリアミド樹脂であることが好ましく、炭素数6～12のジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を50～98モル%、炭素数10以上のアミノカルボン酸またはラクタムからなる繰り返し単位を2～50モル%含む半芳香族ポリアミド樹脂であることがより好ましく、炭素数6～12のジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を55～98モル%、炭素数10以上のアミノカルボン酸またはラクタムからなる繰り返し単位を2～45モル%含む、半芳香族ポリアミド樹脂であることがさらに好ましい。

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）中の炭素数6～12のジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位の割合が50モル%を下回る場合、結晶性の低下に伴う成形性の低下、 T_m の低下によるハンダリフロープロセスでの成形体の溶融や変形、 T_g の低下による使用環境での成形体の軟化による不具合が生じる可能性がある。一方で、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）中の炭素数6～12のジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位の割合を55モル%以上とすることで、 T_m 、 T_g を適度に向上させることができるため、より好ましい。

[0018] 半芳香族ポリアミド樹脂（A1）を構成する炭素数6～12のジアミン成分としては、1，6-ヘキサメチレンジアミン、1，7-ヘプタメチレンジアミン、1，8-オクタメチレンジアミン、1，9-ノナメチレンジアミン、2-メチル-1，8-オクタメチレンジアミン、1，10-デカメチレンジアミン、1，11-ウンデカメチレンジアミン、1，12-ドデカメチレンジアミンが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、複数用いても良い。

[0019] 半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）を構成する炭素数10以上のアミ

ノカルボン酸または炭素数10以上のラクタムとしては、炭素数11～18のアミノカルボン酸またはラクタムが好ましい。中でも、11-アミノウンデカン酸、ウンデカンラクタム、12-アミノドデカン酸、12-ラウリルラクタムが好ましい。

[0020] 本発明で用いられる半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)には、構成単位中50%モル以下で他の成分を共重合することができる。共重合可能なジアミン成分としては、1,13-トリデカメチレンジアミン、1,16-ヘキサデカメチレンジアミン、1,18-オクタデカメチレンジアミン、2,2,4(または2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジン、シクロヘキサレンジアミン、ビス(3-メチル-4-アミノヘキシル)メタン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、イソホロレンジアミンのような脂環式ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンなどの芳香族ジアミンおよびこれらの水添物等が挙げられる。

[0021] 共重合可能な酸成分としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホン酸ナトリウムイソフタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族や脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。

また、共重合可能な成分として、 ϵ -カプロラクタムなどが挙げられる。

[0022] 上記成分の中でも、 T_m 、 T_g の観点から、共重合成分としては、炭素数

11～18のアミノカルボン酸もしくは炭素数11～18のラクタムのうちの一種もしくは複数種を共重合していることが好ましい。

[0023] 本発明で用いられる半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)は、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を50～100モル%、アミノウンデカン酸またはウンデカンラクタムからなる繰り返し単位を0～50モル%含む、半芳香族ポリアミド樹脂であることが好ましく、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を50～98モル%、アミノウンデカン酸またはウンデカンラクタムからなる繰り返し単位を2～50モル%含む、半芳香族ポリアミド樹脂であることがより好ましく、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を55～80モル%、アミノウンデカン酸またはウンデカンラクタムからなる繰り返し単位を20～45モル%含む、半芳香族ポリアミド樹脂であることがさらに好ましく、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位を60～70モル%、アミノウンデカン酸またはウンデカンラクタムからなる繰り返し単位を30～40モル%含む、半芳香族ポリアミド樹脂であることが特に好ましい。

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)中のヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位の割合が50モル%を下回る場合、結晶性の低下に伴う成形性の低下、 T_m の低下によるハンダリフロープロセスでの成形体の溶融や変形、 T_g の低下による使用環境での成形体の軟化による不具合が生じる可能性がある。一方で、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)中のヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位の割合を55～80モル%とすることで、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)の結晶性、分子運動性を制御することが可能であり、 T_m 、 T_g を適度に向くさせることができるため、より好ましい。また、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)中のヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる繰り返し単位の割合を60～70モル%とすることで、 T_m を300℃～320℃、 T_g を70～100℃にすることができ、成形加工を容易にするだけでな

く、ハンダリフロープロセスや使用環境での成形体の安定性に繋がり、さらに好ましい。

[0024] 半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）を製造する際に使用する触媒としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸もしくはその金属塩やアンモニウム塩、エステルが挙げられる。金属塩の金属種としては、具体的には、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどが挙げられる。エステルとしては、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアрилエステル、フェニルエステルなどが挙げられる。また、溶融滞留安定性向上の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ化合物を添加することが好ましい。

[0025] 半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の96%濃硫酸中20℃で測定した相対粘度（RV）は0.4～4.0であることが好ましく、より好ましくは1.0～3.0、さらに好ましくは1.5～2.8である。ポリアミドの相対粘度を一定範囲とする方法としては、分子量を調整する手段が挙げられる。

[0026] 半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）は、アミノ基とカルボキシル基とのモル比を調整して重縮合する方法や末端封止剤を添加する方法によって、ポリアミドの末端基量および分子量を調整することができる。

[0027] 末端封止剤を添加する時期としては、原料仕込み時、重合開始時、重合後期、または重合終了時が挙げられる。末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基との反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、モノカルボン酸またはモノアミン、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、モノエステル類、モノアルコール類などを使用することができる。末端封止剤としては、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、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサン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、無水マレイン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、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等が挙げられる。

[0028] 半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）は、従来公知の方法で製造することができ、例えば、原料モノマーを共縮合反応させることによって容易に合成することができる。共縮重合反応の順序は特に限定されず、全ての原料モノマーを一度に反応させてもよいし、一部の原料モノマーを先に反応させ、続いて残りの原料モノマーを反応させてもよい。また、重合方法は特に限定されないが、原料仕込みからポリマー作製までを連続的な工程で進めても良いし、一度オリゴマーを作製した後、別工程で押出し機などにより重合を進める、もしくはオリゴマーを固相重合により高分子量化するなどの方法を用いても良い。原料モノマーの仕込み比率を調整することにより、合成される共重合ポリアミド中の各構成単位の割合を制御することができる。

[0029] 本発明で用いられる非結晶性ポリアミド樹脂（A2）は、 T_g が 100°C ～ 200°C であることが好ましい。また、 T_g は 120°C ～ 180°C であることがより好ましく、 120°C ～ 160°C であることがさらに好ましい。非結晶性ポリアミド樹脂（A2）の T_g が上記下限を下回る場合、使用環境によっては樹脂の剛性低下が生じ、製品としての不具合が生じる可能性がある。また、 T_g が上記上限を超える場合、射出成形時の金型内部での樹脂の流動を阻害し、成形品の外観低下や充填不良に繋がる可能性がある。

- [0030] 非結晶性ポリアミド樹脂（A2）の一例としては、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とイソフタル酸からなるPA6T6I、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンとテレフタル酸からなるPAMACMT、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンとイソフタル酸からなるPAMACMI、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンとイソフタル酸と12-アミノドデカン酸からなるPA12/MACMI、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンとドデカン二酸からなるPAMACM12、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンとテトラデカン二酸からなるPAMACM14が挙げられる。これらのポリアミドは単独で用いても良いし、共重合あるいはブレンドにより二種以上を使用しても良い。
- [0031] 非結晶性ポリアミド樹脂（A2）としては、PA6T6Iが好ましい。PA6T6IはTgが125℃の非結晶性ポリアミド樹脂であり、射出成形時の金型温度において樹脂の流動を阻害することが少なく、容易に成形加工ができる他、良好な成形品外観を得ることができる。
- [0032] 本発明で用いられる非結晶性ポリアミド樹脂（A2）は、96%硫酸溶液における20℃の相対粘度（RV）が、1.4～3.0であることが好ましい。また、1.6～2.8であることがより好ましく、1.8～2.6であることがさらに好ましい。
- [0033] ポリアミド樹脂（A）中、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）は70～99質量%、非結晶性ポリアミド樹脂（A2）は1～30質量%含まれる。半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）は73～98質量%、非結晶性ポリアミド樹脂（A2）は2～27質量%であることが好ましく、半芳香族ポリアミド樹脂（A1）は75～97質量%、非結晶性ポリアミド樹脂（A2）は3～25質量%であることがより好ましい。非結晶性ポリアミド樹脂（A2）の量が上記下限を下回る場合、成形品の外観が低下するので好ましくない。また、非結晶性ポリアミド樹脂（A2）の量が上記上限を超える場合、使用環境での剛性低下を招く可能性があり好ましくない。

[0034] 本発明で用いられる炭素繊維（Ｂ）は、繊維径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ で、かつ引張強度 3.0 GPa 以上のものであれば特に制限はない。製造方法に関しても一般的に開示されている手法であれば制限はないが、機械特性を向上させるためにはPAN系炭素繊維が好ましい。炭素繊維の強度として 4.5 GPa 以上、繊維径が $4.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ のものがより好ましい。炭素繊維の強度の上限は特に制限はないが、 6.0 GPa 以下のものが好ましく使用できる。

[0035] 炭素繊維（Ｂ）は樹脂との濡れ性改善、取り扱い性の向上を目的として、炭素繊維（Ｂ）の表面にカップリング剤や収束剤を付着させたものを用いてもよい。カップリング剤の一例としてはアミノシラン系、エポキシシラン系、メルカプトシラン系が挙げられるが、ポリアミドに対してはアミノシラン系のカップリング剤が好ましい。また、収束剤についてはウレタン系やアクリル系が好ましい。上記のカップリング剤、収束剤の処理量としては、炭素繊維 100 質量部に対して、 $0.1 \sim 5$ 質量部が好ましいが、特に制限されない。ポリアミドとの混練加工を行う上で、炭素繊維は上記カップリング剤、集束剤で処理された繊維束を $3 \sim 8 \text{ mm}$ にカットしたチョップドストランドであることが好ましい。

[0036] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、炭素繊維（Ｂ）を $10 \sim 50$ 質量部含有する。炭素繊維（Ｂ）の含有量は、 $15 \sim 45$ 質量部が好ましい。炭素繊維（Ｂ）の含有量が上記の範囲にあることで、成形品として高い強度、優れた成形品外観を発現できる他、分散不良凝集異物物数を低減できるため、好ましい。

[0037] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、酸化防止剤（Ｃ）を $0.01 \sim 2.0$ 質量部含むことが好ましい。また、 $0.05 \sim 1.5$ 質量部含むことがより好ましく、 $0.1 \sim 1.2$ 質量部含むことがさらに好ましい。酸化防止剤（Ｃ）の量が上記下限を下回る場合、所望の耐熱老化性の向上効果が得られない可能性がある。また、酸化防止剤（Ｃ）の量が上記上限を超える場合、ブリードアウトによる成形品外観の低下や成形時のアウトガスの

増加の可能性がある。

[0038] 酸化防止剤（C）としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いても良い。

[0039] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、銅化合物（D）を0.01～0.5質量部含むことが好ましい。また、0.01～0.4質量部含むことがより好ましく、0.02～0.3質量部含むことがさらに好ましい。銅化合物（D）を含まなくとも炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は一定以上の耐熱老化性を有するが、特に耐熱老化性を必要とする場合には銅化合物（D）を配合することが好ましい。一方で、銅化合物（D）の量が上記上限を超える場合、機械特性の低下につながる可能性がある。

[0040] 銅化合物（D）としては、塩化銅、臭化銅、沃化銅、酢酸銅、銅アセチルアセトナート、炭酸銅、ホウフッ化銅、クエン酸銅、水酸化銅、硝酸銅、硫酸銅、稼酸銅などが挙げられる。

[0041] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、本発明の特性を阻害しない範囲で、他の成分（E）を配合することができる。一例としては、ハロゲン化アルカリ化合物を含む安定剤、無機充填材、衝撃改良材、摺動材、カーボンプラックを含む耐候性改良剤、離型剤、結晶核剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料、染料等から選ばれる各種添加剤が挙げられる。各種添加剤は合計で、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計100質量部に対して、最大20質量部の量で含有（配合）することができる。本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、必須成分であるポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計で80質量%以上を占めることが好ましく、90質量%以上を占めることがより好ましく、95質量%以上を占めることがさらに好ましい。

[0042] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物の分散不良凝集異物数は、下記実施例の項目で説明される方法で測定される。分散不良凝集異物数は良好な成形品を製造するために、15個以下であることが必要である。また、1

0個以下であることが好ましく、5個以下であることがより好ましく、1個以下であることがさらに好ましい。分散不良凝集異物数が上記上限を超える場合、成形品の外観低下につながるため好ましくない。分散不良凝集異物数が5個以下であると、成形品中の凝集異物はかなり少ないと判断できる。

[0043] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造手法としては、特に制限は無く、各成分を従来公知の混練方法により溶融混練して得ることができる。具体的な混練装置には制限はなく、例えば単軸または二軸の押出機、混練機、ニーダーなどが挙げられるが、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。ただし、各成分をより均一に分散させ、分散不良凝集異物数が無い炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を製造するため、混練装置のメインフィード位置からダイスまでのバレルの長さを100とした時に、最上流のメインフィードを混練開始位置として0とした場合、ガラス繊維などの繊維系強化材の標準的な供給方法である50～80のバレル位置からのサイドフィード供給により1か所のニーディングゾーンのみで溶融混練するのではなく、炭素繊維（B）を、より上流側の30～45のバレル位置からサイドフィード供給し、2か所以上のニーディングゾーンで溶融混練することが好ましい。具体的な方法としては、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）、非結晶性ポリアミド樹脂（A2）、酸化防止剤（C）、銅化合物（D）、その他の添加成分（E）をブレンダーでプリブレンドし、ホッパーから単軸や二軸の押出機に投入した後、（A1）及び（A2）の少なくとも一部が溶融した状態で、溶融混合物中に炭素繊維（B）を上記のバレル位置のフィーダーで単軸や二軸の押出機に投入し、溶融混練後ストランド状に吐出し、冷却、カットする方法が好ましい。

[0044] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形などの従来公知の方法で成形することができる。形成された成形品は、強度、外観、吸水後の強度保持率、低凝集異物性に優れたものであり、種々の用途に使用することができる。具体的には、コネクタやスイッチなどの各種電気電子部品、筐体部品、自動車部品、スポーツ部品などが挙げられ

るが、これらに限定されるものではない。

- [0045] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、優れた強度、外観、吸水後の強度保持率に加えて、分散不良凝集異物数を抑制しており、ユーザーニーズを高度に満足する成形品を提供することが可能となる。

実施例

- [0046] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は、以下の方法によって測定したものである。

- [0047] (1) 相対粘度 (RV)

ポリアミド樹脂0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、オストワルド粘度計を用いて20℃で測定した。

- [0048] (2) 末端カルボキシル基濃度 (CEG)

半芳香族ポリアミド樹脂(A1)を、重クロロホルム(CDCI₃)／ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)＝1／1(容量比)の溶媒に溶解し、重蟻酸を滴下後、¹H-NMRにて末端カルボキシル基濃度を測定した。

- [0049] (3) 融点 (T_m)

105℃で15時間減圧乾燥した半芳香族結晶性ポリアミド樹脂(A1)をアルミニウム製パン(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、品番170421S)に10mg計量し、アルミニウム製蓋(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、品番170420)で密封状態にして測定試料を調製した後、高感度型示差式走査熱量計DSC7020(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いて室温から20℃/分で昇温し、350℃で3分間保持した後に測定試料パンを取り出し、液体窒素に漬け込み、急冷させた。その後、液体窒素からサンプルを取り出し、室温で30分間放置した後、再び、高感度型示差式走査熱量計DSC7020(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いて室温から20℃/分で昇温し、350℃で3分間保持した。昇温時の融解による吸熱のピーク温度を融点(T_m)とした。

- [0050] (4) ガラス転移温度 (T_g)

105℃で15時間減圧乾燥したポリアミド樹脂（A）をアルミニウム製パン（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、品番170421S）に10mg計量し、アルミニウム製蓋（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、品番170420）で密封状態にして測定試料を調製した後、高感度型示差式走査熱量計DSC7020（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて室温から20℃/分で昇温し、350℃で3分間保持した後に測定試料パンを取り出し、液体窒素に漬け込み、急冷させた。その後、液体窒素からサンプルを取り出し、室温で30分間放置した後、再び、高感度型示差式走査熱量計DSC7020（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて室温から20℃/分で昇温し、350℃で3分間保持した。昇温時のベースラインの変曲点をガラス転移温度（T_g）とした。

[0051] （5）曲げ強度、吸水時曲げ強度保持率

東芝機械製射出成形機IS-80を用い、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の融点+20℃、金型温度は140℃に設定し、ISO-178に準拠し、評価用試験片を作製し、物性評価を実施した結果を絶乾時の曲げ強度とした。また、試験片を80℃95%RH（相対湿度）の雰囲気下に1000時間静置した後に、ISO-178に準拠し、曲げ物性評価を実施した結果を飽和吸水時の曲げ強度とした。なお、以下の式より吸水時曲げ強度保持率を求めた。

$$\text{吸水時曲げ強度保持率（\%）} = \left(\text{飽和吸水時の曲げ強度} / \text{絶乾の曲げ強度} \right) \times 100$$

[0052] （6）成形品の表面外観

東芝機械製射出成形機IS-80を用い、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の融点+20℃、金型温度は140℃、射出速度は40%に設定し、長さ100mm、幅100mm、厚み2mmの試験用テストピースを射出成形により作製した。この試験用テストピースを目視で外観を評価して、繊維浮きがないものを○、繊維浮きのあるものを×とした。

[0053] （7）成形品分散不良凝集異物数

東芝機械製射出成形機 I S-80 を用い、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1) の融点 + 20℃、金型温度は 140℃、射出速度は 60%、保圧は 25%、射出保圧時間は 10 秒、冷却時間は 12 秒に設定し、長さ 100 mm、幅 100 mm、厚み 1 mm の試験用テストピースを射出成形により作製した。この試験用テストピース 10 枚を用い、分散不良凝集異物を数えた。分散不良凝集異物数は、テストピース 10 枚あたりの数である。なお、分散不良凝集異物が混入している場合は 0.5 mm 以上のサイズで成形品表面に浮き出て見えるため、目視で確認が可能である。

[0054] 本実施例は、以下に例示するように合成された半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1) を使用して行われたものである。合成した半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1) の物性を表 1 に示す。

[0055] [表1]

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂		A1-1	A1-2	A1-3
構成モノマー	テレフタル酸 (モル%)	65.1	64.8	64.9
	1,6-ヘキサメチレンジアミン (モル%)	65.1	64.8	64.9
	11-アミノウンデカン酸 (モル%)	34.9	35.2	35.1
相対粘度 (RV)		2.1	2.1	2.1
融点 (Tm) (°C)		314	315	315
末端カルボキシル基濃度 (CEG) (eq/ton)		140	30	70

[0056] <半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1-1) ・合成例1>

1,6-ヘキサメチレンジアミン 8.55 kg、テレフタル酸 12.25 kg、11-アミノウンデカン酸 8.00 kg、触媒として次亜リン酸ナトリウム 9 g、末端調整剤として酢酸 140 g およびイオン交換水 16.20 kg を 50 リットルのオートクレーブに仕込み、常圧から 0.05 MPa まで N₂ で加圧し、放圧させ、常圧に戻した。この操作を 3 回行い、N₂ 置換を行った後、攪拌下 135℃、0.3 MPa にて均一溶解させた。その後、溶解液を送液ポンプにより、連続的に供給し、加熱配管で 240℃ まで昇温させ、1 時間、熱を加えた。その後、加圧反応缶に反応混合物が供給され、290℃ に加熱され、缶内圧を 3 MPa で維持するように、水の一部を留出させ、低次縮合物を得た。その後、この低次縮合物を、熔融状態を維持したま

ま直接二軸押出し機（スクリー径 37 mm、 $L/D=60$ ）に供給し、樹脂温度を 335℃、3 箇所のベントから水を抜きながら熔融下で重縮合を進め、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-1）を得た。得られた半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-1）は、1, 6-ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる構成単位が 65.1 モル%、11-アミノウンデカン酸からなる構成単位が 34.9 モル%で構成され、相対粘度 2.1、融点 314℃、 $^1\text{H-NMR}$ により分析した AEG（末端アミノ基濃度）= 20 eq / ton、CEG = 140 eq / ton であった。

[0057] <半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-2）・合成例 2>

1, 6-ヘキサメチレンジアミンの量を 9.20 kg に変更し、テレフタル酸の量を 12.25 kg に変更し、11-アミノウンデカン酸の量を 8.00 kg、触媒として次亜リン酸ナトリウム 9 g、末端封鎖剤として酢酸 330 g およびイオン交換水 16.20 kg に変更し、ポリアミド（A1-1）と同様にして、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-2）を得た。得られた半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-2）は、1, 6-ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる構成単位が 64.8 モル%、11-アミノウンデカン酸からなる構成単位が 35.2 モル%で構成され、相対粘度 2.1、融点 315℃、 $^1\text{H-NMR}$ により分析した AEG = 30 eq / ton、CEG = 30 eq / ton であった。

[0058] <半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-3）・合成例 3>

1, 6-ヘキサメチレンジアミンの量を 9.00 kg に変更し、テレフタル酸の量を 12.25 kg に変更し、11-アミノウンデカン酸の量を 8.00 kg、触媒として次亜リン酸ナトリウム 9 g、末端封鎖剤として酢酸 255 g およびイオン交換水 16.20 kg に変更し、ポリアミド（A1-1）と同様にして、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-3）を得た。得られた半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1-3）は、1, 6-ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなる構成単位が 64.9 モル%、11-アミノウンデカン酸からなる構成単位が 35.1 モル%で構成され、相対粘度 2

、融点 315°C 、 $^1\text{H-NMR}$ により分析した $\text{AEG} = 30\text{ eq} / \text{ton}$ 、 $\text{CEG} = 70\text{ eq} / \text{ton}$ であった。

[0059] 本実施例及び比較例は、以下の原料を用いた。

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1-1) : 上記の合成例1に基づいて作製された半芳香族結晶性ポリアミド樹脂

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1-2) : 上記の合成例2に基づいて作製された半芳香族結晶性ポリアミド樹脂

半芳香族結晶性ポリアミド樹脂 (A1-3) : 上記の合成例3に基づいて作製された半芳香族結晶性ポリアミド樹脂

非結晶性ポリアミド樹脂 (A2-1) : PA6T6I、EMS社製「Gri-vory (R) G21」、 $T_g 125^{\circ}\text{C}$

非結晶性ポリアミド樹脂 (A2-2) : PA12/MACMI、EMS社製「Grilamide (R) TR55」、 $T_g 160^{\circ}\text{C}$

ポリアミド樹脂 (A3) : PAMXD6 (ポリメタキシリレンアジパミド)、東洋紡社製「東洋紡ナイロン (R) T600」、 $T_m 237^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g 80^{\circ}\text{C}$

炭素繊維 (B-1) : 日本ポリマー産業社製「CFUW-LC-HS」、繊維径 $5.5\mu\text{m}$ 、カット長 6mm 、引張強度 5.5GPa

炭素繊維 (B-2) : 日本ポリマー産業社製「CFUW-MC」、繊維径 $7\mu\text{m}$ 、カット長 6mm 、引張強度 4.9GPa

酸化防止剤 (C) : BASF社製「Irganox (R) 1010」、ペンタエリスリチル・テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

銅化合物 (D) : 臭化銅 (II)

離型剤 (E) : ステアリン酸マグネシウム

ガラス繊維 (F) : 日本電気硝子社製ガラス繊維「T-275H」、繊維径直径 $11\mu\text{m}$

[0060] <実施例1～10>

表 2 に示す配合割合で、炭素繊維（B）以外の成分をドライブレンドし、コペリオン社製ベント式二軸押出機「STS 35 mm」（バレル 12 ブロック構成）を用いてシリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の $T_m + 15^\circ\text{C}$ に設定し、スクリー回転数 250 rpm の押出条件で熔融混合し、次いで炭素繊維（B）をサイドフィード方式で、メインフィード位置からダイスまでのバレルの長さを 100 とした時に上流側から 42 の位置より供給し熔融混練を行った。二軸押出機から押出されたストランドは急冷してストランドカッターを用いてペレット化した。得られたペレットを 100°C で 12 時間乾燥した後、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS-80）で、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の $T_m + 20^\circ\text{C}$ 、金型温度 140°C にて各種試験用試験片を成形して評価に供した。

[0061]

[表2]

	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	実施例 8	実施例 9	実施例 10
A1-1 質量部	54	54	63	72	72	57	48	63	9	10
A1-2 質量部									54	
A1-3 質量部										54
A2-1 質量部	6	6	7	8	8	3	12		6	6
A2-2 質量部								7		
B-1 質量部	40				20				40	40
B-2 質量部		40	30	20		40	40	30		
C 質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D 質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
E 質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
組成	製造押出工程での炭素繊維 (B) の供給位置									
	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	485	421	350	330	373	481	493	347	480	482
	431	377	310	289	335	426	438	313	425	433
	89	90	89	88	90	89	89	90	89	90
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	0	0	0	0	0	0	0	0	12	5
分散不良凝集異物数 (個/10枚)										

[0062] 表2から明らかなように、実施例1～10の炭素繊維強化ポリアミド樹脂

組成物は、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A 1）、非結晶性ポリアミド樹脂（A 2）の配合と共に、製造工程における炭素繊維（B）の供給位置を工夫することで、飽和吸水後の強度保持率、成形品の表面外観、炭素繊維分散不良凝集物に優れることがわかる。また、実施例 9、10 においては、分散不良凝集異物数がそれぞれ 12 個、5 個となっているが、半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A 1）の CEG を変更することで、実施例 1 の通り、分散不良凝集異物数を抑制することができる。

[0063] <比較例 1、2>

表 3 に示す配合割合で、炭素繊維（B）以外の成分をドライブレンドし、コペリオン社製ベント式二軸押出機「STS 35 mm」（バレル 12 ブロック構成）を用いてシリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A 1）の $T_m + 15^\circ\text{C}$ に設定し、スクリー回転数 250 rpm の押出条件で熔融混合し、次いで炭素繊維（B）をサイドフィード方式で、メインフィード位置からダイスまでのバレルの長さを 100 とした時に上流側から 67 の位置より供給し熔融混練を行った。二軸押出機から押出されたストランドは急冷してストランドカッターを用いてペレット化した。得られたペレットを 100°C で 12 時間乾燥した後、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS-80）で、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A 1）の $T_m + 20^\circ\text{C}$ 、金型温度 140°C にて各種試験用試験片を成形して評価に供した。

[0064] <比較例 3～5>

表 3 に示す配合割合で、炭素繊維（B）以外の成分をドライブレンドし、コペリオン社製ベント式二軸押出機「STS 35 mm」（バレル 12 ブロック構成）を用いてシリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A 1）の $T_m + 15^\circ\text{C}$ に設定し、スクリー回転数 250 rpm の押出条件で熔融混合し、次いで炭素繊維（B）をサイドフィード方式で、メインフィード位置からダイスまでのバレルの長さを 100 とした時に上流側から 42 の位置より供給し熔融混練を行った。二軸押出機から押出されたストランドは急冷してストランドカッターを用いてペレット化した。得られたペレットを 10

0℃で12時間乾燥した後、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS-80）で、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の $T_m + 20^\circ\text{C}$ 、金型温度 140°C にて各種試験用試験片を成形して評価に供した。

[0065] <参考例1、2>

表3に示す配合割合で、ガラス繊維（F）以外の成分をドライブレンドし、コペリオン社製ベント式二軸押出機「STS35mm」（バレル12ブロック構成）を用いてシリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の $T_m + 15^\circ\text{C}$ に設定し、スクリー回転数 250rpm の押出条件で熔融混合し、次いでガラス繊維（F）をサイドフィード方式で、メインフィード位置からダイスまでのバレルの長さを100とした時に上流側から67（参考例1）または42（参考例2）の位置より供給し熔融混練を行った。二軸押出機から押出されたストランドは急冷してストランドカッターを用いてペレット化した。得られたペレットを 100°C で12時間乾燥した後、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS-80）で、シリンダー温度は半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の $T_m + 20^\circ\text{C}$ 、金型温度 140°C にて各種試験用試験片を成形して評価に供した。

[0066]

[表3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	参考例 1	参考例 2
組成	A1-1 質量部	72	63	70	60	54	65	65
	A2-1 質量部	8						
	A2-2 質量部		7					
	A3 質量部					6		
	B-1 質量部	20			40	40		
	B-2 質量部		30	30				
	C 質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D 質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	E 質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	F 質量部						35	35
製造押出工程での炭素繊維 (B) の供給位置		67	67	42	42	42		
製造押出工程でのガラス繊維 (F) の供給位置							67	42
絶乾時の曲げ強度 (MPa)		382	359	357	488	521	283	244
飽和吸水時の曲げ強度 (MPa)		343	328	318	435	377	259	226
吸水後の強度保持率 (%)		90	91	89	89	72	92	93
表面外観		○	○	×	×	○	○	○
分散不良凝集異物数 (個/10枚)		39	59	0	0	0	0	0

[0067] 比較例 1、2 においては、製造工程における炭素繊維 (B) の供給位置が

適正でないことにより、炭素繊維分散不良凝集物が多量に発生し、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物として不十分である。比較例 3、4 においては、非結晶性ポリアミド樹脂（A 2）を配合しないことで、表面外観の悪化が生じ、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物として不十分である。比較例 5 においては、非結晶性ポリアミド樹脂（A 2）をポリアミド樹脂（A 3）に変更したことにより、飽和吸水後の強度保持率が低下し、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物として不十分である。

[0068] 参考例 1、2 から分かるように、ガラス繊維（F）を用いた場合は、その供給位置がどちらであっても、分散不良凝集物は発生しない。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、強度、外観、吸水後の強度保持率、分散不良異物凝集数に優れており、本炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は電子電機部品の筐体や、自動車内装および外装に使用される車両用部品や、スポーツ・レジャー用部品として好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド樹脂（A）50～90質量部、および炭素繊維（B）10～50質量部を含有する炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂（A）が、テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）70～99質量%と非結晶性ポリアミド樹脂（A2）1～30質量%を含み、該炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られる長さ100mm、幅100mm、厚み1mmの平板試験片における分散不良凝集異物数が15個以下である、炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] テレフタル酸を構成成分とする半芳香族結晶性ポリアミド樹脂（A1）の末端カルボキシル基濃度（CEG）が40eq／ton以上である、請求項1に記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計100質量部に対して、酸化防止剤（C）を0.01～2.0質量部含むことを特徴とする請求項1または2に記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] さらに、ポリアミド樹脂（A）と炭素繊維（B）の合計100質量部に対して、銅化合物（D）を0.01～0.5質量部含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物からなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/36(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08J 5/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i
 FI: C08L77/06; C08K7/06; C08K3/04; C08K5/00; C08G69/36; C08J5/00 CFG

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/36; C08K5/00; C08K7/06; C08L77/06; C08J5/00; C08K3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-124287 A (TOYOBO CO., LTD.) 06.07.2015 (2015-07-06) claims, paragraphs [0001], [0028], [0033]-[0034], [0041], examples, tables 1-2	1-5
A	JP 2017-186496 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 12.10.2017 (2017-10-12)	1-5
A	JP 2013-67705 A (UNITIKA LTD.) 18.04.2013 (2013-04-18)	1-5
P, A	JP 2019-178231 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 17.10.2019 (2019-10-17)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 07 April 2020 (07.04.2020)

Date of mailing of the international search report
 21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004553

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-124287 A	06 Jul. 2015	(Family: none)	
JP 2017-186496 A	12 Oct. 2017	(Family: none)	
JP 2013-67705 A	18 Apr. 2013	(Family: none)	
JP 2019-178231 A	17 Oct. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 69/36(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08J 5/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i FI: C08L77/06; C08K7/06; C08K3/04; C08K5/00; C08G69/36; C08J5/00 CFG		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G69/36; C08K5/00; C08K7/06; C08L77/06; C08J5/00; C08K3/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-124287 A（東洋紡株式会社）06.07.2015（2015-07-06） 特許請求の範囲、段落0001、0028、0033～0034、0041、実 施例、表1～2	1-5
A	JP 2017-186496 A（東レ株式会社）12.10.2017（2017-10-12）	1-5
A	JP 2013-67705 A（ユニチカ株式会社）18.04.2013（2013-04-18）	1-5
P, A	JP 2019-178231 A（三井化学株式会社）17.10.2019（2019-10-17）	1-5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 土橋 敬介 4J 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/004553

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-124287	A	06.07.2015	(ファミリーなし)	
JP	2017-186496	A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
JP	2013-67705	A	18.04.2013	(ファミリーなし)	
JP	2019-178231	A	17.10.2019	(ファミリーなし)	