

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成24年5月31日(2012.5.31)

【公表番号】特表2011-519986(P2011-519986A)
 【公表日】平成23年7月14日(2011.7.14)
 【年通号数】公開・登録公報2011-028
 【出願番号】特願2011-505400(P2011-505400)
 【国際特許分類】

C 0 8 F 283/01 (2006.01)

C 0 1 B 31/02 (2006.01)

C 0 8 G 63/20 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 283/01

C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

C 0 8 G 63/20

【手続補正書】

【提出日】平成24年4月5日(2012.4.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ（以下、省略のためCNTとも称する）で強化され、および少なくとも1つの不飽和ポリエステル樹脂（省略のためUP樹脂と称する）および少なくとも1つのラジカル重合性ビニルモノマーを含み、該カーボンナノチューブが不飽和ポリエステル樹脂に共有結合している硬化性成形性組成物に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

カーボンナノチューブを、完成化合物中に、特に、ポリマーおよびカーボンナノチューブの混合物を基準として0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で用いる。マスターバッチ中では、カーボンナノチューブの濃度は必要に応じてより高い。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

ジオール中に分散した、工程1において変性したCNT、および不飽和カルボン酸またはその無水物からなる、反応混合物（工程2）の縮合反応による不飽和ポリエステルの製造（これは、カーボンナノチューブを不飽和ポリエステルに共有的に結合する働きをする）。このような結合は、成形性組成物中でCNTのより良好な分布をもたらす、硬化成形体のポリマーネットワーク中にCNTのしっかりした結合をもたらす。これらは、成形体の機械特性において実質的な向上を得るための最良の条件である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

反応混合物の全重量を基準として、0.001～1重量%の量で変性工程1において変性したCNTを、ジオール中に、例えば超音波粉碎機（例えばBranson製）を用いて極めて微細に懸濁する。超音波への暴露を特にいくつかの工程において行い、この粉碎は分散体を冷却する働きをする。超音波に暴露する間、分散体の連続的な冷却をさらに確保する。不十分な量、特に5%の不十分な量の不飽和二価カルボン酸の無水物を、得られる安定性懸濁液に添加し、これは窒素で特に80℃にてフラッシュする。次いで、例えば100℃での16時間までの予備縮合後、懸濁液を、水分離器を用いて特に数時間、高温で、例えば5時間、190℃で攪拌する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和ポリエステル、1以上のラジカル硬化性ビニル化合物、重合開始剤およびカーボンナノチューブに基づく反応樹脂であって、該カーボンナノチューブが該不飽和ポリエステルに共有結合していることを特徴とする、反応樹脂。

【請求項2】

不飽和ポリエステルは、

- a) 不飽和酸成分、
 - b) 1以上の多価アルコール、および
 - c) 1以上のカルボン酸基またはアルコール基を有する変性カーボンナノチューブ
- の単位から構成されることを特徴とする、請求項1に記載の反応樹脂。

【請求項3】

ラジカル硬化性ビニル化合物は、群：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、ジアリルフタレートおよび/またはジアリルイソフタレートから選択される少なくとも1つの化合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載の反応樹脂。

【請求項4】

樹脂は、5～70重量%、好ましくは30～60重量%のラジカル硬化性ビニル化合物を含有することを特徴とする、請求項3に記載の反応樹脂。

【請求項5】

不飽和ポリエステルは、群：シトラコン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸およびマレイン酸またはこれらの無水物またはアルキルエステル、好ましくはフマル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からの少なくとも1つの α -不飽和酸成分から構成されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項6】

カーボンナノチューブの含量は、3重量%以下、好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下、さらに特に好ましくは0.05重量%以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項7】

多価アルコールは、群：直鎖および/または分枝状の脂肪族および/または脂環式および/または芳香族ジオールおよび/またはポリオール、特にエチレングリコール、1,2

- および/または 1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - および/または 1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブチルエチルプロパンジオール、1, 3 - メチルプロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレン、トリエチレン、テトラエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、グリセロール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ビスフェノール A、ビスフェノール B、ビスフェノール C、ビスフェノール F、ネオボルニレングリコール、1, 4 - ベンジルジメタノールおよび 1, 4 - ベンジルジエタノール、特に好ましくはブタンジオールから選択されることを特徴とする、請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項 8】

カーボンナノチューブは、ポリエステルと少なくとも部分的に共有結合する、基 - OH および - COOH からの酸素含有基で官能基化されていることを特徴とする、請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項 9】

カーボンナノチューブの官能基 - OH および/または - COOH の割合は、少なくとも 5 モル%、好ましくは少なくとも 10 モル%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項 10】

樹脂は、0.1 ~ 4 重量%、好ましくは 0.2 ~ 2 重量%の重合開始剤を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項 11】

樹脂は、20 ~ 90 重量%、好ましくは 30 ~ 80 重量%、特に好ましくは 50 ~ 75 重量%の、共有結合カーボンナノチューブを含有する不飽和ポリエステルを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の反応樹脂。

【請求項 12】

カーボンナノチューブが、1 以上のカルボン酸基またはアルコール基により酸化によって官能基化され、該官能基化カーボンナノチューブを、不飽和酸成分、特にマレイン酸、フマル酸または無水マレイン酸と混合した 1 以上の多価アルコール、特にジオール中に分散し、不飽和ポリエステルに凝縮し、該官能基化カーボンナノチューブを該ポリエステル中に共有結合し、該ポリエステルに、以下の群：スチレン、メチルスチレン、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、ジアリルフタレートおよびジアリルイソフタレートから選択された 1 以上のビニルモノマー、ならびにラジカル開始剤を添加することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の反応樹脂の製造方法。

【請求項 13】

カーボンナノチューブの分散を超音波照射により補助し、縮合を水の除去により高温で行うことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

被覆物のための、フォームとしての、および充填組成物および接着組成物としての、成形体の製造における、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の反応樹脂の使用。