

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-500458

(P2012-500458A)

(43) 公表日 平成24年1月5日 (2012. 1. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00 (2006. 01)	H O 1 B 13/00 Z	4 G 1 4 6
C O 1 B 31/02 (2006. 01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 Z	5 G 3 0 1
H O 1 B 1/24 (2006. 01)	H O 1 B 1/24 Z	
B 8 2 Y 30/00 (2011. 01)	B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011. 01)	B 8 2 Y 40/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2011-523332 (P2011-523332)
 (86) (22) 出願日 平成21年8月7日 (2009. 8. 7)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年4月20日 (2011. 4. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/005731
 (87) 国際公開番号 W02010/020360
 (87) 国際公開日 平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
 (31) 優先権主張番号 102008038523. 9
 (32) 優先日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 Bayer Material Science AG
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフ
 エルクレーゼン
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを含有し、減少した抵抗を有する複合材料の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、減少した表面抵抗を有しおよびカーボンナノチューブを含む複合材料を製造するための方法に関する。

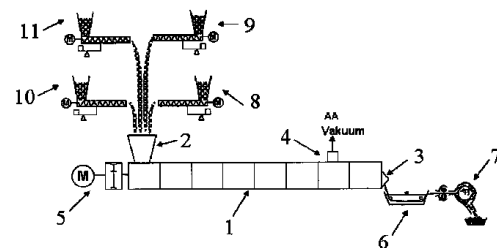


Fig. 1

AA Vacuum

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

減少した電気抵抗を有し、および予備決定可能な寸法分布を有するカーボンナノチューブ（CNT）を含む複合材料の製造方法であって、CNTおよび液体材料を少なくとも含む混合物に、分散機中において、予備決定した寸法分布の関数として実験的に決定した最小応力を与え、好ましくは、該応力は、分散機中において生じる最大せん断応力であることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

1 平方ミリメートルあたり 20 μm を越える等価球径を有する CNT 凝集体の数は、複合材料中において、パーセントにおける CNT 濃度の 20 倍未満であり、特に好ましくは、表面積の 1 平方ミリメートルあたり 20 μm を越える等価球径を有する CNT 凝集体の数は、パーセントにおける濃度の 2 倍未満となることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

分散機中に生じる最大せん断応力は、少なくとも 75000 Pa であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

用いる分散機中に生じる最大せん断速度 Y での混合物の粘度は、少なくとも 75000 Pa を Y で割って得られたものであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 5】

用いる分散機中のせん断速度は、少なくとも 75000 Pa を Z で割って得られたものであり、Z は、前記せん断速度での混合物の粘度であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

混合物の最小滞留時間は、分散機中において、6 秒～90 秒の範囲、好ましくは 8 秒～30 秒の範囲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方法。

【請求項 7】

特定の機械エネルギー入力は、分散機中において、0.1 kWh/kg～1 kWh/kg、好ましくは 0.2 kWh/kg～0.6 kWh/kg の範囲の値を有することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 8】

混合物に、分散機中において複数回、応力を与えることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

混合物に、少なくとも 75000 Pa の第 1 応力を第 1 段階において与え、応力を受けた該混合物を、等しいかまたはより低い粘度の混合物と第 2 段階において混合し、およびさらなる応力を与え、該さらなる応力は前記第 1 応力より低いことを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載の方法に従って製造された複合材料。

40

【請求項 11】

請求項 10 に記載の複合材料の、電気伝導性材料、電気遮蔽性材料または帯電を奪う材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、減少した表面抵抗を有し、カーボンナノチューブを含む複合材料の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

カーボンナノチューブは、以下、「CNT」と称する。CNTは、炭素から構成される微視的に小さなチューブ状構造（分子ナノチューブ）である。チューブの直径は通常、1～200nmの範囲である。構造の詳細に応じて、管内の電気伝導性は、金属的または半導体的である。電気特性の他に、カーボンナノチューブは機械特性にも優れている：CNTは、 $1.3 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ の密度および45GPaの引張強度を有する。電子工業にとって、送電能力および熱伝導性は、特に興味深い：前者は、予想として、導線の場合より1000倍高く、後者は、室温で6000W/(m・K)であり、ダイヤモンドの熱伝導性(3320W/(m・K))の高さの約2倍である。

【0003】

CNTは、物質の電気特性および／または機械特性および／または熱特性を向上させるために物質に添加することができる。こうしたCNTを含む複合材料は、先行技術から知られている。

【0004】

WO-A2003/079375は、CNTの添加の結果、機械的および電氣的に向上した特性を示すポリマー材料を特許請求する。

【0005】

WO-A2005/015574は、ロープ状凝集体を形成する有機ポリマーおよびCNTを含有し、少なくとも0.1%の不純物を含有する組成物を開示する。該組成物は、減少した電気抵抗並びに耐ノッチ衝撃性の最低水準を示す。

【0006】

ナノ粒子は、凝集体を形成することが知られており、これは、複合材料中においてナノ粒子の極めて均質な分布を得るために分散することが必要である(A. Kwade、C. Schilde、Dispersing Nanosized Particles、CHEManager Europe 4(2007年)、第7頁；WO-A94/23433)。CNT凝集体は、分散体中にせん断力の導入により分散することができる(WO-A94/23433)。

【0007】

プラスチックに添加して機械特性および熱特性を向上させるガラス繊維は、例えばせん断力の導入により生じる応力の結果、短くなることが知られている(F. Johanna ber、W. Michaeli、Handbuch Spritzgießen、第2版、Carl Hanser Verlag 2004年、第5.8.6章)。

【0008】

好ましいのは、その良好な電気特性のため、直径dに対する長さLの比率(アスペクト比)が高いCNTである(Zhu等、Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays、Carbon、第44巻、第2号、2006年2月、第253～258頁)。短縮化は、ガラス繊維の場合の通り、CNTへの高い応力により生じることが懸念される。従って、刊行物WO-A05/23937では、エネルギー入力、押出機において、CNTを短くしないように明確に限定される(例えば第6頁第8～34行または第11頁第7～13行参照)。

【0009】

当技術分野における有力な意見によれば、十分なせん断だけでなくCNT凝集体の内部への媒体の貫通(浸透)もまた、CNT凝集体を分散するのに必要であると考えられる(G. Kasaliwal、A. Goeldel、P. Poetschke、Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites、Proceedings of the Polymer Processing Society、24th Annual Meeting、PP

10

20

30

40

50

S 2 4、6月15日～19日、2008年、サレルノ、イタリア；WO-A 94/23433）。必要であると考えられる浸透法のため、高粘度は、CNT凝集体の大きさを小さくするのに不利であることが、Kasaliwal等により上記の刊行物に明確に記載されている。刊行物WO-A 94/23433では、押出機における温度は、湿潤挙動およびCNT凝集体の内部への媒体の浸透を向上させるために、分散の開始時に上昇させることが推奨される。同じ理由のために、低粘度または処理粘度を有するポリマーは、CNTを含有するマスターバッチのために好ましいと推奨される（例えばWO-A 94/23433、第13頁、第11～24行）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0010】

【特許文献1】国際公開第2003/079375号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2005/015574号パンフレット

【特許文献3】国際公開第05/23937号パンフレット

【特許文献4】国際公開第94/23433号パンフレット

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】A. Kwade、C. Schilde、「Dispersing Nanosized Particles」、CHEManager Europe 4、2007年、第7頁

20

【非特許文献2】F. Johannaber、W. Michaeli、「Handbuch Spritzgießen」、第2版、Carl Hanser Verlag 2004年、第5.8.6章

【非特許文献3】Zhu、「Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays」、Carbon、2006年2月、第44巻、第2号、第253～258頁

【非特許文献4】G. Kasaliwal、A. Goeldel、P. Poetschke、「Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites」、Proceedings of the Polymer Processing Society、第24回大会、PPS24、6月15日～19日、2008年、サレルノ、イタリア；

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

先行技術を考慮すれば、本発明の目的は、カーボンナノチューブ（CNT）凝集体を、CNTが3次元ネットワークを物質中に形成するような方法で、液体物質中に分散し、および物質中に均質に分布させる、CNTを含みおよび低下した抵抗を有する複合材料の製造方法を提供することである。特に、複合材料中において、1平方ミリメートルあたり20 μ mを越える等価球径を有するCNT凝集体の数は、パーセントでのCNT濃度の20倍未満となる（従って、5%のCNT含量については、100未満）。平方ミリメートルあたり20 μ mを越える等価球直径を有するCNT凝集体の数は、複合材料中において、特に好ましくはパーセントでの濃度の2倍未満となる。

40

【0013】

さらに、該方法は、工業規模でのスループットについて問題を伴わずに変更（使用）できる、すなわちメートルトン規模での大きいスループットにまで拡大することができる。さらに、該方法は、CNTの短縮をほとんど生じさせない。

【課題を解決するための手段】

50

【0014】

意外にも、本発明の課題は、液体媒体における分散の間にCNTをほとんど短縮させることなくCNT凝集体の分割を生じさせる最小応力を、CNT凝集体に与えることにより達成することができ、該最小応力は、選択された液体物質に依存しないが複合材料中においてCNTの要求寸法分布に依存することを見出した。

【0015】

従って、本発明は、カーボンナノチューブ（CNT）および液体材料を少なくとも含む混合物に、分散機中において、予備決定可能な寸法分布の関数として実験的に決定された最小応力を与え、該応力が分散機中で生じる最大せん断応力であることを特徴とする、減少した電気抵抗を有し、および予備決定可能な寸法分布を有するCNTを含む複合材料を製造するための方法を提供する。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明の方法を行うための設備の工程系統図を示す。

【図2】図2は、図1に示される設備に用いる2軸押出機の概略縦断面図を示す。

【図3】図3は、CNT複合材料の電気表面抵抗を決定するための測定配置を示す。

【図4】図4は、実施例1からのCNTの顕微鏡写真を示す（未処理、実験番号1）。

【図5】図5は、実施例1からのCNTの顕微鏡写真を示す（酸処理（HCL）、実験番号2）。

【図6】図6は、CNT凝集体の光学顕微鏡写真を示す。

20

【図7】図7は、実施例3に用いるPE等級の粘度を示す。

【図8】図8は、実施例3、実験番号4からのmLLDPE-CNT化合物の顕微鏡写真を示す。

【図9】図9は、実施例3、実験番号5からのLLDPE-CNT化合物の顕微鏡写真を示す。

【図10】図10は、実施例3、実験番号6からのHDPE-CNT化合物の顕微鏡写真を示す。

【図11】図11は、実施例3、実験番号7からのLDPE-CNT化合物の顕微鏡写真を示す。

【発明を実施するための形態】

30

【0017】

本発明の目的のために、「カーボンナノチューブ」は、主に炭素からなる本質的に円筒状の化合物である。本質的に円筒状の化合物は、単一壁（単一壁カーボンナノチューブ、SWNT）または多壁（多壁カーボンナノチューブ、MWNT）を有してよい。該化合物は、直径 d が1～200nmの範囲で、および長さ L が直径の数倍である。 L/d 比（アスペクト比）は、好ましくは少なくとも10、特に好ましくは少なくとも30である。本発明の目的のために、用語「カーボンナノチューブ」とは、完全にまたは主に炭素からなる化合物のことである。従って、「外来原子」（例えばH、O、N）を含有するカーボンナノチューブも、用語炭素原子に含まれる。このような本発明によるカーボンナノチューブは、本明細書では、省略のためにCNTと称する。

40

【0018】

好ましくは、用いるCNTは、3～100nm、好ましくは5～80nm、特に好ましくは6～60nmの平均径を有する。

【0019】

CNTを製造するための従来法は、例えば電気アーク法（アーク放電）、レーザーアブレーション法、気相からの化学蒸着（CVD法）および気相からの触媒化学蒸着法（CCVD法）である。

【0020】

触媒法から得られるCNTは通常、例えばグラファイト状またはすす状不純物の割合がより低いので、触媒法から得られるCNTを用いることは好ましい。CNTを製造するの

50

に特に好ましく用いる方法は、WO-A 2 0 0 6 / 0 5 0 9 0 3 から知られている。

【0021】

CNTは、通常、0.05～2mmの範囲の等価球径を有する凝集体の形態で得られる。

【0022】

本発明に従って複合材料に組み込まれたCNTは、材料の電気抵抗を減少させ、すなわち、伝導性が増加する。本発明の目的のために、「減少した電気抵抗」は、107オーム/sq (Ω/sq) 未満の表面抵抗を意味する（表面抵抗の測定について、図XXを参照されたい）。

【0023】

本発明の目的のために、「液体」材料は、粘性材料、粘弾性材料、粘塑性材料、塑性材料または降伏点を有する材料である。とりわけ、用語「液体」材料とは、懸濁液、ペースト、液体および溶融物のことである。従って、「液体」状態で存在する材料、「液体」状態に変換できる材料、または「液体」前駆体を有する材料は、本発明によるCNT複合材料の製造に用いる。

【0024】

用いることができる材料は、例えば懸濁液、ペースト、ガラス、セラミック組成物、溶融物の形態での金属、プラスチック、ポリマー溶融物、ポリマー溶液およびゴム組成物である。好ましいのは、プラスチックおよびポリマー溶液、特に好ましくは熱可塑性ポリマーを用いることである。熱可塑性ポリマーとして、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、特にポリブチレンテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレート、ポリエーテル、熱可塑性ポリウレタン、ポリアセタール、フッ素化ポリマー、特にポリビニリデンフルオライド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、特にポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリイミド、ポリアクリレート、特にポリ（メチル）メタクリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、スチレンポリマー、特にポリスチレン、スチレンコポリマー、特にスチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレンブロックコポリマーおよびポリ塩化ビニルからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを好ましく用いる。好ましいのは、記載のプラスチックのブレンドを用いることであり、当業者は、2以上のプラスチックの組み合わせを理解するであろう。

【0025】

さらに好ましい出発物質は、ゴムである。ゴムとして、好ましいのは、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム、ブタジエン、イソプレングム、エチレンプロピレンジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、ブチルゴム、ハロ淵、クロロブレン語句、エチレン酢酸ビニルゴム、ポリウレタンゴム、熱可塑性ポリウレタン、グッタペルカ、アクリレートゴム、フルオログム、シリコーンゴム、スルフィドゴム、クロロスルホンループリエチレンゴムからなる群から選択される少なくとも1つのゴムを用いることである。上記のゴムの2以上の組み合わせ、または1以上のゴムと1以上のプラスチックとの組み合わせは、当然に可能である。

【0026】

本発明による低減した抵抗を有する複合材料を製造するために、CNTは、凝集体の形態で、少なくとも1つのさらなる材料と混合する。該材料は、適切な場合には、材料を「液体」に変換するために、CNTの添加前、添加中、または添加後に加熱する。機械エネルギーの導入により「液体」状態を得ることも考えられる。

【0027】

本発明によれば、CNT凝集体は、最小応力を、CNTおよび液体材料を少なくとも含む混合物に適用することにより分散させる。最小応力は、混合物中にエネルギーの導入により達成される。これは、CNTを材料中に分散させるための分散機を用いて達成される。

【0028】

分散機として、例えば以下の機械を用いることができる：1軸押出機、共回転または二重反転2軸または多軸押出機、特に共回転2軸押出機、例えばCoperion Werner & PfleidererからのZSK26等、遊星歯車押出機、内部押出機、リング押出機、ニーダー、カレンダー、Ko-Kneadersまたは上記の機械の少なくとも2つの組み合わせ。

【0029】

分散機は、CNTおよび液体材料を少なくとも含む混合物中にエネルギーを導入し、CNT凝集体を分割し、CNTを液体材料中に分散する。多くの分散機では、この所望の効果を生じさせる好ましいせん断応力が存在する。しかしながら、混合物の応力が、せん断応力により、圧縮または引張応力、または任意の応力の所望の組み合わせにより達成できることは、当業者に明らかである。従って、せん断応力は、せん断応力に類似する効果を有する、すなわち、CNT凝集体の分割および材料中にCNTの分散をもたらす応力として通常理解される（方程式1および2を参照）。好ましい実施態様では、最小応力は、用いる分散機械中に生じる最大せん断応力により表される。

10

【0030】

最小応力は、好ましくは、実験的に決定される。本発明では、微視的または巨視的に測定可能な特徴目標パラメーターを定義することができる。例えば、所定のCNT濃度での最小伝導性を定義することができる。当業者に理解される通り、CNT複合材料の伝導性は、CNT凝集体が減少し、材料中に分散した非凝集CNTの量が増加する場合に増加する。従って、最小応力で確立した最小伝導性を設定することは有利である。要求される最小伝導性を得るのに必要な最小応力は、実験的に決定することができる。伝導性または抵抗（好ましくは表面抵抗）の逆数は、巨視的に測定可能なパラメーターであると考えられる。

20

【0031】

CNT凝集体の分割の後に、計測して目標パラメーターとしてCNT凝集体の特徴寸法分布を定義することも可能である。CNT凝集体の寸法分布の測定は、例えば顕微鏡により行うことができるが、これは、特徴パラメーターが、顕微鏡により測定可能なパラメーターであると考えられるからである。

【0032】

可能な特徴目標パラメーターは、例えばパーセントでのCNT濃度の20倍未満の、複合材料中において1平方ミリメートルあたり20 μ m未満（5%のCNT含量について、従って100未満）の等価球直径CNTを有するCNT凝集体の数である。特に好ましい目標パラメーターは、パーセントでの濃度の2倍未満の、複合材料中において1平方ミリメートルあたり20 μ m未満の等価球径CNTを有するCNT凝集体の数である。このようなCNTのサイズ分布は複合材料中において、減少した電気抵抗をもたらすことが実験的に見出された。CLSM（共焦点レーザー顕微鏡）像は、特定のサイズを越えるまたは未満のCNT凝集体の数を決定するのに極めてよく適している。

30

【0033】

Kasaliwal等（G. Kasaliwal, A. Goeldel, P. Poetschke, Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites, Proceedings of the Polymer Processing Society, 第24回大会, PPS 24, 6月15日～19日, 2008 サレルノ, イタリア）は、分散体品質DG（マクロ分散体指数）を定義する。分散体品質DQは、CNT複合材料の顕微鏡写真を用いて決定される。

40

【0034】

以下の方程式：

【数 1】

$$DQ = \left(1 - f \frac{A/A_0}{v} \right) \cdot 100\% \quad (\text{方程式12})$$

で示される、CNT 複合材料の評価写真の全面積 A_0 に対する特定の閾値（Kasaliwal 等は、 $1 \mu\text{m}^2$ を閾値とする）を越える面積を有する凝集体により作られた面積 A の割合として計算される。ここで、 f は、フィラーの実際の体積と相関する要素であり、CNT の場合、Kasaliwal 等は $f = 0.25$ を示す。値 v は、パーセントでの CNT の体積により割合を示す。これは、CNT の質量分率から容易に計算することができるが、Kasaliwal 等によれば、CNT の密度は約 1.75 g/cm^3 である。100% の分散体品質の値は、選択制限値を超える凝集体が化合物中に存在しないことを意味する。これは、極めて良好な分散の状態を示す。Kasaliwal 等は、大きい CNT 凝集体の面積による割合が大きいため、計算式による DQ が負になる場合、 DQ を正の値に限定し、分散体品質の値を 0 に設定する。従って、 DQ の小さい値により、低い分散度が記載される。分散体品質 DQ はまた、微視的に測定可能な特徴パラメーターとして用いることができ、対応する目標パラメーターを定義することができる。

【0035】

意外にも、最小応力は、例えば最小せん断応力の形態で、最大伝導性を所定の CNT 含量で得るのに必要であることを見出した。応力（せん断応力）を、最小応力（最小せん断応力）を越える値に増加させることは、増加した伝導性を生じさせない。意外にも、CNT および液体材料を含む混合物内の応力が、最大伝導性を得るのに重要なパラメーターであることを見出した。さらに、見出された用いる材料と最大伝導性との間の関係が用いる材料から独立していることは、予期しないことであった。

【0036】

CNT 凝集体は、分散機械へのエネルギーの導入により分割される。本発明によれば、CNT および少なくとも 1 つのさらなる材料の混合物に最小応力をかける。当業者に理解され、流動および連続体力学についてのテキストブックから誘導することができるとして、応力状態は液体中において、形態：

【数 2】

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{yz} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{方程式1})$$

を有する応力テンソルにより記載することができる。上記のテンソルは、対称的、すなわち $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ 、およびそれに対応して、主対角線から離れる全ての他の成分について対称的である。CNT 凝集体を分割するために本発明に従って用いる応力は、方程式 2：

【数 3】

$$\tau = \sqrt{\frac{\text{tr}(\underline{T}^2)}{2}} \quad (\text{方程式2})$$

で示される典型的な応力 τ で示すことができる。ここで、 tr は、トレースオペレーター、すなわちテンソルの対角線の要素の合計である。テンソル $\underline{T}^2$ の二乗は、一般に知られているマトリックス乗算の公式に従って得られる。当業者は、例えば G. Boehme、Stroemungsmechanik nicht-newtonscher Fluide、Stuttgart Teubner、1981 年、第 1 版、ISBN 3-519-02354-7 から、応力テンソル $\underline{T}$ は、ニュートン流体の場合に、変形速度テンソルに直線的に依存する：

【数 4】

$$\underline{D} = \frac{1}{2} (\text{grad } \vec{v} + (\text{grad } \vec{v})^T) \quad (\text{方程式3})$$

【数 5】

$$\underline{T} = 2\eta \underline{D} \quad (\text{方程式4})$$

ことを知る。

【0037】

10

非ニュートン媒体の場合には、応力テンソルを変形に関係付ける物理法則は、より複雑であり、変形速度テンソルについての粘度の依存および液体の既往歴における変形についての依存をいずれも含むことができる (G. G. Boehme, *Stroemungsmechanik nicht-newtonscher Fluide*, Stuttgart Teubner, 1981年、第1版、ISBN 3-519-02354-7)。

【0038】

種々の材料のレオロジー特性および種々の粘度測定法は、例えば Gleisler (M. Pahl, W. Gleisler, H. -M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoff- und Elastomere*, 第1版, VDI-Verlag 1991年) において当業者により見出され得る。粘度は、例えば毛管レオメーターにより決定することができる。

20

【0039】

当業者に理解されるように、Cox-Merzの法則は、振動レオメーターにより測定された粘度を、毛細管またはコーンプレートレオメーターにより測定されたせん断粘度に関連させ、厳密には、無充填ポリマーへのみ適用される。それにもかかわらず、振動条件下で測定された粘度は、CNTおよび液体材料を少なくとも含む混合物のせん断粘度についての指針値として働き得る。

【0040】

当業者は、機械パラメーターに基づいていくつかの分散機械についての最大せん断応力を容易に確立することができる。栓流の場合には、長さLおよび半径Rを有する管、および圧力損失 Δp において、該壁での最大せん断応力は、

30

【数 6】

$$\tau = \frac{\Delta p R}{L 2} \quad (\text{方程式5})$$

である。

【0041】

流れを生じさせる高さHと長さLを有するスリットの場合には、最大せん断応力は、

【数 7】

40

$$\tau = \frac{\Delta p H}{L 2} \quad (\text{方程式6})$$

【0042】

薄板状吸入口の領域での長さLを有するオリフィスの場合には、該壁でのせん断応力は、

【数 8】

$$\tau = \frac{1.328}{\sqrt{\text{Re}}} p_{\text{dyn}} \quad (\text{方程式7})$$

50

〔式中、 Re は、レイノルズ数であり、 p_{dyn} は動圧である〕
である。動圧は、以下の式：

【数 9】

$$p_{dyn} = \frac{1}{2} \rho u^2 \quad (\text{方程式8})$$

〔式中、 ρ は、液体の密度であり、 u は速度である〕
により示される。レイノルズ数は、

【数 10】

$$Re = \frac{u L \rho}{\eta} \quad (\text{方程式9})$$

である。

【0043】

高さ h を有する壁速度 u により移動したギャップの壁の場合には（他の壁は固定されている）、生じる最大せん断応力は、

【数 11】

$$\tau = \frac{u}{h} \eta \quad (\text{方程式10})$$

により示される。

【0044】

上記の方程式に用いる粘度 η は、処理温度および分散機中での実際のせん断速度での、CNT および液体材料を少なくとも含む混合物の実際の粘度である。

【0045】

上記の方程式に用いる粘度 η は、処理温度および分散機中における実際のせん断速度で分散中に生じる CNT および液体材料を少なくとも含む混合物の実際の粘度である。当業者には、全ての材料の要素に、生じる最大せん断応力を与えることができない場合があることが理解される。材料の要素が分散機中で経験する応力は、分布関数を有する。ニュートン液体の場合には、材料の全粒子の 50% は、せん断ギャップにおいて、最大応力の少なくとも半分を経験する。共回転 2 軸押出機（例えば Coperion Werner & Pfleiderer からの ZSK）の場合には、Kirchhoff (K. Kohlgrueber, Der gleichläufige Doppelschnecken extruder, Carl Hanser Verlag, 第 1 版、ミュンヘン 2007 年、第 9.3 章) は、実際のパラメーターについて、10 の L/D 比（ L = 押出機の軸方向における長さ、 D = バレル系）でさえ、各液体要素は、平均 3.5 回、せん断の強くかみ合ったギャップを越えて流動することを示す。10 を大きく越える L/D 比を有する実際の押出機の場合、統計的に 50% を著しく越える液体粒子、すなわち材料の粒子のほとんどの部分は、最大応力の少なくとも半分を経験する。

【0046】

2 回以上繰り返される応力の結果（例えば CNT 複合材料に何度も同一機械により首尾良く応力をかけることにより）、特定のせん断応力にわたり経験した CNT 複合材料の割合は、通過毎に増加する。このことは、CNT 凝集体について実験的に確認することができた（実施例 2 を参照）。

【0047】

分散機中での最小応力は、上に示したおり、容易に計算することが可能であり、分散機中において容易に変化させることができるので、最大せん断応力により好ましく表される。分散機中に生じる最大せん断応力は、凝集体を分割するのに不可欠であることは当業者には明らかである。CNT 凝集体を分割するのに実際に必要なせん断応力は、分散機中に生じる最大せん断応力よりも幾分小さいが、容易に決定／報告することができない。この

10

20

30

40

50

ため、最小応力は、分散機中に生じる最大せん断応力により好ましく表される。

【0048】

本発明の方法の好ましい実施態様では、CNT濃度の20倍未満の、表面積の1平方ミリメートルあたり20 μ mを越える等価球直径を有するCNT凝集体の数を有するCNT含有組成物（すなわち、5%のCNT含量の場合に、20 μ mを越える等価球直径を有するCNT凝集体の数は100未満となる）を製造する。組成物中の表面積の1平方ミリメートルあたり20 μ mを越える等価球直径を有するCNT凝集体の数は、特に好ましくは、パーセントでの濃度の2倍未満となる。

【0049】

本発明の方法は、CNTおよび液体材料を少なくとも含む混合物に75000Paの最小応力に与えることを特徴とし、該応力は好ましくは分散機中に生じる最大せん断応力である。最小応力は、好ましくは90000Paを越え、特に好ましくは100000Paを越える。上限は、CNTポリマー複合材料への不可逆的な損傷が予期されたので応力について課される。2000000Paの上限応力限界が適切であるように見える。

【0050】

生じる最大応力が容易に計算できない装置の場合（例えば流れが乱流であるダイにおける分散の場合）には、方程式11の取り組み方が用いられ、すなわち生じる最大せん断応力に代えて、所望のパラメーターを得るのに必要な平均せん断応力が計算される。

【0051】

一般に、力Pが体積Vを有する装置中において散逸される場合、平均せん断応力は、以下の式：

【数12】

$$\tau = \sqrt{\frac{P\eta}{V}} \quad (\text{方程式11})$$

で示される。

【0052】

好ましい方法では、分散機への特定の機械エネルギー入力は、0.1kWh/kg～1kWh/kgの範囲、好ましくは0.2kWh/kg～0.6kWh/kgの範囲の値に設定し、最小滞留時間は、6秒～90秒、好ましくは8秒～30秒の範囲の値に設定する。

【0053】

当業者には、例えば、カーボンブラックの材料への組み込みにおいて、短い滞留時間についての大きいせん断応力は、長い滞留時間についての小さいせん断応力と同じ効果を有することが知られている。CNT凝集体の場合には、CNTを分散するのに必要なせん断応力は、従来法による充填剤（例えばカーボンブラック）の場合より著しく高いが、この理由のため、CNTが低粘性ポリマー溶融物中に首尾良く容易に分散されない。従って、CNTの分散体は、十分に高いせん断応力を用いない場合には経済的に行うことができない。本発明の好ましい実施態様では、CNTおよび液体材料を少なくとも含む混合物の分散機中での最小滞留時間は、6秒～90秒、好ましくは8秒～30秒の範囲である。より高い滞留時間は、通常経済的ではない。従って、高い応力は、CNT凝集体が効率的に分割されることを確保するのに必要である。好ましい実施態様では、本発明の方法は、最小応力を、適切な大きさのせん断速度および／または適切な高さの粘度により達成される。

【0054】

分散機中に生じる最大せん断応力の形態での最小応力は、混合物（CNTおよび液体材料を少なくとも含む）のせん断速度（分散機中に生じる最小せん断速度）および粘度（分散機中における処理温度および実際のせん断速度での分散中に混合物に生じる実際の粘度）の積として表すことができる。生じる最大せん断速度を分散機の装置パラメーターにより予備決定する本発明の方法の好ましい実施態様では、混合物の粘度は粘度およびせん断速度の積が最小応力以上であるように選択され、最小応力は、好ましくは75000Pa

以上、特に好ましくは90000Paを越え、極めて好ましくは100000Paを越える。混合物の粘度を決定するさらなる好ましい本発明の方法の実施態様では、分散機のせん断速度は分散機中に生じる最大せん断速度および粘度の積が最小応力を越えるように選択され、最小応力は、好ましくは75000Pa以上、特に好ましくは90000Paを越え、極めて好ましくは100000Paを越える。

【0055】

先行技術によれば、CNT凝集体を分割するための高せん断力の導入が知られている。しかしながら、先行技術によれば、低い粘度は、凝集体の良好な湿潤および液体の凝集体への浸透を確保するために奨められる。意外にも、高粘度は凝集体の分割に有利であることが見出された。

10

【0056】

さらに、エネルギー入力を増加させると、CNTはより良好に分離されるが、CNTの長さは着実に減少することが予想される。一般に認められる理論によれば、電気伝導性は、一定のCNT含量および分散度で長さ／直径比（アスペクト比）を減少させると低下するので、CNTの良好な分離のためにエネルギー入力を増加させてまず増加させるが、次いでCNTのL／d比を減少させるので再度低下させる。意外にも、高いエネルギー入力でさえ、工業的な連続分散機において、電気伝導性は再度低下しないことが見出された。

【0057】

このことは、6～90秒の分散機中における従来法による滞留時間について見出された。Kasaliwal等（G. Kasaliwal、A. Goeldel、P. Poetschke、Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites、Proceedings of the Polymer Processing Society、第24回大会、PPS 24、6月15日～19日、2008年、サレルノ、イタリア）は、CNT凝集体は高回転速度でより良好に分散されるので、伝導性はより良好になるにも拘わらず、高い回転速度での微細調剤機中において部分的な減少を報告した。本明細書では、CNTの短縮化は、マイクロ調剤機において5分の長い滞留時間を選択したので生じることあった。連続的に操作される工業的分散機（例えば2軸押出機）における滞留時間は、非常に短い。例えば20kg／時のスループットで36のL／D比を有するCoperion Werner & Pfleidererからの共回転2軸押出機ZSK 26Mcにおける平均滞留時間は、約30秒である。一定の充填度において、押出機は、5分の滞留時間の少なくとも半分で達するために、5倍長い（L／D＝180）必要がある。従来法による工業的調剤押出機は、20～40のL／D比を有する。

20

30

【0058】

分散体の高い粘度は、例えば材料の選択により得ることができる。材料が例えばポリマーである場合には、より高い粘度が比較的長鎖の分子のより高い含有量を有する種類を選択することにより得ることができる。

【0059】

さらなる材料を添加することにより、例えば充填剤、例えば（ナノサイズ）焼成シリカ、カーボンブラック、グラファイト、石灰、タルク、（ガラス）繊維、マイカ、カオリン、CaCO₃、ガラスフレーク、染料および顔料（例えば二酸化チタンまたは酸化鉄）または他の材料等を添加することにより、分散体の粘度を増加させることも考えられる。高い粘度は、充填剤（CNTおよび／または他の充填剤）の量により影響を受けることもあり、粘度は、充填剤含量が増加すると通常増加する。

40

【0060】

粘度は通常、温度が増加すると減少するので（例えば、ポリマー溶融物の粘度）、粘度は、本発明の方法の好ましい実施態様において低処理温度により増加させる。熱可塑性ポリマーの場合には、最も高い粘度は、分散機の均質化区域において生じることが当業者に

50

明らかである。本発明の方法の好ましい実施態様は、分散機（例えば２軸押出機）の低い温度の値の設定を、とりわけ均質化区域の領域において含む。通常、熱可塑性ポリマーの分散機中における温度は開始時に最も低いので、粘度は、低い温度のため、そこより高い。

【００６１】

本発明の方法の好ましい実施態様は、特に経済的であるので、CNT凝集体を、分散機への単一通過において分散させることを含む。化合物中に残存するCNT凝集体の所望の大きさは小さくなると、必要な応力は高くなる。要求応力（せん断応力）およびこれに関連する所望のCNT凝集体の大きさが分散機への最初の通過において得られない場合（例えば低い粘度を有するポリマーの場合）には、分散機への最初の通過により得られたCNT化合物は、好ましい実施態様では、再度（２回以上）、分散機中において処理する。本発明によれば、CNT化合物の粘度は、分散CNTの高い割合のため、通過毎に増加し、これは、応力（せん断応力）を順に増加させるので、次の通過において分散品質を向上させる。

【００６２】

本発明の方法のさらなる好ましい実施態様では、将来の組成物に意図されるより多いCNTの濃度を、第１段階において材料中に組み込み、さらなる材料の量を、第２段階中においてCNT濃度を「希釈」するために分散体に添加する。第２段階は、下流で同じ分散機により実施することができるが、特別な工程段階として同一の分散機または他の分散機により実施することもできる。CNTのより高い濃度の添加は、第１段階において、充填剤の添加と同じ効果を有し、分散体の粘度が増加する。次いで、せん断力を分散体に導入してCNT凝集体を分割する場合、せん断応力は、より少量のCNTを分散体中に導入した場合より高い。従って、最小せん断応力は、より低いせん断速度で得られるか、またはせん断応力は、より高度に濃縮されたCNT分散体の場合、より高い。本発明によれば、CNT凝集体を、CNTの大幅な短縮化が起こることなく効率的に分割する。第２段階では、所望のCNT濃度を有する組成物に達するのに必要な同一の材料および／または異なった材料の量を添加する。さらに、第２段階で添加される材料は、粘度が異なってもよい。本発明の方法の好ましい実施態様では、同一またはより低い粘度を有する材料は、より低い粘度は、CNT化合物のさらなる処理について有利であるので第２段階において添加する。粘度の他に、せん断速度は、要求最小応力を得るために増加させることもできる。

【００６３】

分散機中（例えば１軸スクリュウ押出機、共回転または二重反転２軸スクリュウまたは多軸スクリュウ押出機、特に共回転２軸スクリュウ押出機、例えばCoperion Werner & PfleidererからのZSK 26等、遊星歯車押出機、内部押出機、リング押出機、ニーダー、カレンダー、Koo-Kneaders）におけるせん断応力を増加させる可能な方法は、例えば高い回転速度を用いることである。せん断速度を増加させるさらなる可能な方法として、機械中におけるギャップ幅を小さくすることができる。例えば、カレンダーは、極めて高いせん断速度を生じさせる特に狭いギャップを有する。

【００６４】

本発明の方法のさらなる好ましい実施態様では、CNTは、熱可塑性ポリマーと共に固体状態で１軸押出機または共回転もしくは二重反転２軸もしくは多軸押出機（ここで挙げる例は、Coperion Werner & Pfleidererからの共回転２軸押出機ZSK 26 Mcである）、遊星歯車押出機、内部押出機またはリング押出機、またはニーダーまたはカレンダーまたはKoo-Kneadersの主供給域へ供給する。CNTは、供給帯域において固体状態摩擦により予備分散して固体状態混合物を形成する。供給帯域に続く均質化区域では、ポリマーを溶融し、次いでCNTを水力学により大部分は均質化区域においてさらに分散し、ポリマー溶融物中にさらなる帯域において均質に分布させる。

【００６５】

室温でゼロせん断速度での粘度が $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である低粘度乃至中粘度媒体または 500 Pa までの降伏点を有する材料の場合には、CNTは、例えば、本発明に従って処理して1つまたは1を越える組み合わせの以下の装置により複合材料を製造する：ジェット分散機、高圧ホモジナイザー、ローターステーター系（ギアリング分散機、コロイドミル等）、攪拌機、ノズル系、超音波。

【0066】

低粘性媒体（CNTを含有）の場合には、高い応力を、例えば超音波により生じさせることができる。ここで生じるキャビテーションは、CNT凝集体を効率的に分割させる 1000 bar を越える脈圧を生成させる。定粘性媒体（CNTを含有）は、例えば、高圧（例えば $10\text{ bar} \sim 1000\text{ bar}$ ）下で、狭ギャップ（例えば $0.05 \sim 2\text{ mm}$ ）または対応する小孔または対応する小スリットを（成分を固定または成分を移動させて）通過させてもよく、その結果、高い応力が生じる。せん断応力は、このような流れについて、これらが例えば乱流である場合でさえ、方程式7または方程式10に従って計算することができることが当業者に明らかである。

【0067】

本発明の方法は、均質に分散されたCNTおよび減少した電気抵抗、高い熱伝導性および極めて良好な機械特性を有するCNT複合材料を、工業規模において経済的に効率の良い方法で製造することができる利点を提供する。本発明の方法は、連続的または回分式に操作することが可能であり、好ましくは連続的に操作される。

【0068】

本発明はまた、本発明の方法により得られたCNT複合材料を提供する。

【0069】

本発明は、本発明の方法により得られたCNT複合材料の、電気伝導性材料、電気遮蔽性材料または帯電を奪う材料としての使用を提供する。

【0070】

本発明は、以下、実施例および図を用いて以下に説明されるがこれらに制限されない。

【実施例】

【0071】

図1に示す設備は、本質的に、供給ホッパー2、生成物排出ダイ3およびベント4を有する2軸押出機1からなる。押出機1の2本の共回転軸（示されていない）は、モーター5により動かす。CNT複合材料の成分（例えばポリマー1、添加剤（例えば抗酸化剤、UV安定剤、離型剤）、CNT、必要に応じてポリマー2）を、供給軸8～11により、押出機1の供給ホッパー2へ運ぶ。ダイプレート3から排出される溶融物のストランドを冷却し、水浴6中で固化し、次いでペレタイザー7により細断する。

【0072】

2軸押出機1（図2参照）は、とりわけ、10個の部品から構成されるバレルを有し、互いにかみ合った共回転軸（示されていない）が配置される。CNT凝集体を含む配合すべき成分は、押出機1へ、バレル区域12に配置される供給ホッパー2により供給される。

【0073】

バレル区域12～13の領域では、供給域は、好ましくは、スクリー径の2倍（ $2D$ と略す）～ $0.9D$ のピッチを有するねじ山を含む。該ねじ山は、CNT凝集体をCNT複合材料の他の成分と共に均質化区域14、15に搬送し、激しく混合し、固体ポリマーペレットと、同じく固体状態のCNTパウダーとの間の摩擦力により予備分散する。

【0074】

バレル区域14～15の領域では、均質化区域は、好ましく、ニーディングブロックを含み、その代替として、ポリマーに応じて、ニーディングブロックとギア混合要素の組み合わせを選択的に用いることもできる。均質化区域14、15において、ポリマー成分を溶融し、予備分散CNTおよび添加剤をさらに分散し、複合材料の他の成分と激しく混合

10

20

30

40

50

する。押出機バレルを均質化区域 14、15 の領域において加熱する温度は、ポリマーの融点を超える値（部分結晶質熱可塑性プラスチックの場合）、またはガラス転移温度の値（非晶質熱可塑性プラスチックの場合）に設定する。

【0075】

バレル区域 16～19 の領域では、後分散帯域を、スクリュウの搬送要素の間に均質化区域 14、15 の下流で設ける。該後分散帯域は、溶融物流の頻繁な再配置および広い滞留時間分布を生じさせるニーディングおよび混合要素を有する。このようにして、CNT の特に均質な分布をポリマー溶融物中に得る。非常に良好な結果を、ギア混合要素を用いて得た。さらに、スクリュウ混合要素、偏心ディスク、逆搬送要素等を、CNT 中に混合するために用いることもできる。その代替として、複数の後分散帯域を、微細な分散を増大させるために直列に配置することもできる。いずれの場合にも、固相における予備分散、ポリマーの溶融中の主分散、および引き続きの液相において行う微細分散の組み合わせは、非常に均質な CNT 分布をポリマー中に得るために重要である。

【0076】

揮発性物質の除去は、バレル区域 20 における液化区域において、真空設備（示されていない）へ接続したベント 4 により行う。液化区域は、少なくとも 1 D のピッチを有するねじ山を含む。

【0077】

最終バレル区域 21 は、圧力増強帯域を含み、その末端で配合および脱気した生成物を押出機から出す。圧力増強区域 21 は、0.5 D～1.5 D のピッチを有するねじ山を有する。

【0078】

次いで、得られた CNT 複合材料（ペレットの形態）は、全ての既知の熱可塑性プラスチックの処理法によりさらに処理することができる。特に、成形品を、射出成形により製造することができる。

【0079】

電気表面抵抗の計測は図 3 に示されるように行った。2 つの導電性銀ストリップ 23、24 は、射出成形により製造され、80 mm の直径および 2 mm の厚みを有する円形試験試料 22 上へ適用し、これらストリップ 23、24 の長さ B は、正方形領域 s_q を定義するために隙間 L と同じである。次いで、抵抗計測装置 25 の電極を、導電性銀ストリップ 23、24 上にプレスし、抵抗を計測機器 25 により読み取る。9 ボルトの計測電圧を、 3×10^{-7} オーム/ s_q までの抵抗で用い、100 ボルトを 3×10^{-7} オーム/ s_q を越える抵抗で用いた。

【0080】

実施例 1

多壁カーボンナノチューブ（WO 2006/050903 A2 に記載の触媒気相堆積法により製造された CNT、例えば市販生成物 Bay tubes（登録商標）C 150 P、製造業者：Bayer Material Science AG として入手可能）の、ポリカーボネート（PC）（市販生成物：Makrolon（登録商標）2805、製造業者：Bayer Material Science AG）への組み込みを、2 軸スクリュウ押出機 ZSK 26 Mc（Coperion Werner & Pfleiderer）により行った。試験 1 では、ポリマーペレットおよび CNT はいずれも、主供給区域または供給ホッパー 2 により押出機中に供給した。試験 2 では、CNT を酸洗浄（HCl）により精製した。

【0081】

プロセスパラメーターを以下の表 1 に示す。用いた軸配置は、ニーディング要素の 23.6 % を有した。

【0082】

融点は、市販の温度センサーにより、ダイプレート 3 から出る溶融物のストランド中で直接に計測した。

10

20

30

40

50

【0083】

特定機械エネルギー入力は、以下の方程式：

特定機械エネルギー入力 = $2 \times P_i \times \text{回転速度} \times \text{軸のトルク} / \text{スループット}$

(P_i = 円の直径に対する円周の割合)

により算出した。

【0084】

カーボンナノチューブ／ポリマー複合材料に存在する不完全分散CNT凝集体の数および直径は、CNTポリマー複合材料の5cmの長さのストランドにより光学顕微鏡を用いて計測する。

【0085】

【表1】

表1

		実験No. 1 (PC380)	実験No. 2 (CNT009)
CNT含量	重量%	5	5
スループット	kg/時間	24	24
回転速度	1/分	400	400
特定機械エネルギー入力	kWh/kg	0.289	0.296
ダイヘッドでの圧力	MPa	1.3	1.6
均質化区域におけるバレル温度	°C	280	280
融点	°C	298	341
直径範囲による粒子数(評価面積=1mm×1mm)	20~40 μm	3	4
直径範囲による粒子数(評価面積=1mm×1mm)	>40 μm	0	0
直径範囲による粒子数(評価面積=150mm×150mm)	5~10 μm	10	5
直径範囲による粒子数(評価面積=150mm×150mm)	>10 μm	1	0
射出成形プレートφ80mmにより計測した表面抵抗 (射出成形方向において/射出成形方向に対して垂直)	Ω/sq	5 250/ 2 930	20 150/ 14 430
押出機中のせん断速度(ギャップ0.08mm、新要素)	1/s	6 807	6 807
6807 /1秒のせん断速度および上記の融点での純粋 ポリカーボネートの粘度(真の粘度はより高い)	Pas	119.6	74.5
せん断ギャップにおける最大せん断応力(ギャップ 0.08mm、新要素)	Pa	813 972	506 805
押出機中のせん断速度(真のギャップ1mm)	1/s	544.5	544.5
6807 /1秒のせん断速度および上記の融点での純粋 ポリカーボネートの粘度(真の粘度はより高い)	Pas	421.8	154.6
せん断ギャップにおける最大せん断応力(真のギャッ プ1mm)	Pa	229 675	84 167

【0086】

2つの実験1および2の間でCNT凝集体寸法における顕著な差異は観測することができない。要素はかなりの摩耗を既に受け、真のギャップは、約1mmである。表面抵抗は、せん断応力が増加すると減少し、これは、個々のCNTの分離の得られる増加割合へ寄与することができる。

【0087】

実施例2

200gのカルボキシメチルセルロース(Walocel CRT 30G)および200gのMWNT(WO2006/050903A2に記載の触媒気相堆積法により製造されたCNT、例えば市販生成物Baytubes(登録商標)C150P、製造業者:Bayer Material Science AGとして入手可能)を、9600gの水へ室温で投入攪拌する。該混合物を、ジェット分散機により60バールで一旦分散する。ジェット分散機の通常の配置は、EP0101007Bに記載されている。用いるジ

10

20

30

40

50

ジェット分散機は、1 mmの直径を有する孔を有した。W a g n e rからのダイアフラムポンプ（型：F i n i s c h 1 0 6 B - E X、最大圧：2 5 0 バール）を実験に用いた。分散後、約 8 0 μ mの最大粒度を、光学顕微鏡下で観測した。

【0088】

さらなる分散を1 0 0 バールでB o e l l h o f fからのピストンポンプ（型：0 6 0 . 0 2 0 . D P、最大圧：4 2 0 バール）を用いて行った。0 . 6 mmの直径を有する孔を有するジェット分散機を用いた。スループットは、約 7 2 k g / 時間であった。ジェット分散機を通過後、懸濁液を収集し、分散工程を繰り返した。分散を、1 0 0 バールで合計 1 0 回の通過により行った。次いで、約 2 0 μ mの最大粒度を、光学顕微鏡下で観測した（図 6、第 1 番）。

10

【0089】

さらなる分散を2 0 0 バールでB o e l l h o f fからの同一のピストンポンプ（型：0 6 0 . 0 2 0 . D P、最大圧：4 2 0 バール）を用いて再度行った。分散は、0 . 3 5 mmの直径を有する孔を有するジェット分散機を用いて行った。スループットは、約 4 7 k g / 時間であった。次いで、約 1 0 μ mの最大粒度を、光学顕微鏡下で観測した（図 6、第 2 番）。

【0090】

次いで、分散を2 0 0 バールで0 . 3 5 mmの直径を有する孔を有するジェット分散機を用いて行った。これは、循環させて行った。これは、分散がジェット分散機を通過した後に収集されないが、ポンプにより直接供給されることを意味する。該分散は、分散が約 4 5 $^{\circ}$ Cの温度を有するまで継続した。経過時間は、約 5 回の通過に相当した。次いで、2 0 0 バールでの他の 1 5 回の通過を行った。これは、また、分散を収集し、次いでポンプに供給する「真」の通過であった。

20

【0091】

このようにして処理した 2 リットルの分散体を、容器に入れ、1 0 0 0 バールで均質化した。分散は、空気圧で操作されるM a x i m a t o r（型：G S F 2 5 0 - 3 L V E S - 4 9 4、最大静圧：4 5 0 0 バール、最大動圧：2 5 0 0 バール）からの高圧ピストンポンプおよび0 . 2 mmの孔径を有するオリフィスプレートを用いて行った。スループットは、約 2 1 k g / 時間であった。各通過後、分散体を冷却容器中で収集した。5 回の通過後、約 4 μ mの最大粒度を光学顕微鏡下で観測した（図 6、第 3 番）。

30

【0092】

さらなる 5 回の通過後（合計 1 0 回の通過）、約 3 μ mの最大粒度を光学顕微鏡下で観測した（図 6、第 4 番）。

【0093】

さらなる 5 回の通過後（合計 1 5 回の通過）、約 2 μ mの最大粒度を光学顕微鏡下で観測した（図 6、第 5 番）。

【0094】

さらなる 5 回の通過後（合計 2 0 回の通過）、約 1 μ mの最大粒度を光学顕微鏡下で観測した（図 6、第 6 番）。

【0095】

40

ジェット分散機の乱流流出帯域についての代表的（平均）せん断応力は、方程式 1 0 に従って算出することができる。これは、乱流流出帯域の体積をさらに必要とし、以下の通り確率することができる：流出帯域は、ノズルで D の直径および末端で 3 D の直径および 9 D の長さを有する先端を切り取った錐体として記載することができる。0 . 4 mm のノズル直径、2 0 k g / 時間のスループット、1 0 0 0 バールの圧力低下（吸入および排出圧低下はここでは無視する）および 1×10^{-1} P a s の粘度で、方程式 1 0 に従う代表的せん断応力は、 1.76×10^4 P a である。1 P a s の真の粘度の実際的前提のために、 5.57×10^5 P a の代表的（平均）せん断応力を得る。

【0096】

実施例 3

50

多壁カーボンナノチューブ（WO2006/050903A2に記載の触媒気相堆積法により製造されたCNT、例えば市販生成物Baytubes（登録商標）C150P、製造業者：Bayer Material Science AGとして入手可能）の、4つの異なったポリエチレン等級（mLLDPE、LLDPE、HDPE、LDPE）（市販生成物：LF18P FAX（mLLDPE）、LX18 K FATE（LLDPE）、HS GD 95555（HDPE）、LP 3020 F（LDPE）、製造業者：Basell）への組み込みを、共回転2軸スクリー押出機型：ZSK 26Mc（Coperion Werner & Pfleiderer）により行った。全試験において、ポリマーペレットおよびCNTはいずれも、主供給区域または供給ホッパー2により押出機中に供給した。

10

【0097】

プロセスパラメーターを以下の表2に示す。

【0098】

用いた軸配置は、ニーディング要素の28.3%を有した。

【0099】

融点は、市販の温度センサーにより、ダイプレート3から出る溶融物のストランド中で直接に計測した。

【0100】

特定機械エネルギー入力は、以下の方程式：

特定機械エネルギー入力 = $2 \times P_i \times \text{回転速度} \times \text{軸のトルク} / \text{スループット}$

20

（ P_i = 円の直径に対する円周の割合）

により算出した。

【0101】

カーボンナノチューブ／ポリマー複合材料に存在する不完全分散CNT凝集体の数および直径は、CNTポリマー複合材料の5cmの長さのストランドにより光学顕微鏡を用いて計測する。

【0102】

【表2】

表2

		試験番号4 (CWP11)	試験番号5 (CWP8)	試験番号6 (CWP2)	試験番号7 (CWP5)
ポリマー		mLLDPE	LLDPE	HDPE	LDPE
機械		ZSK18	ZSK18	ZSK18	ZSK18
CNT含量	重量%	5	5	5	5
スループット	kg/時間	8	8	8	8
回転速度	1/分	900	900	900	900
特定機械エネルギー入力	kWh/kg	0.469	0.497	0.422	0.422
ダイヘッドでの圧力	MPa	5.3	5	3	3.3
均質化区域におけるバレル温度	°C	200	200	200	200
溶融温度	°C	193	192	195	193
直径範囲による粒子数 (評価面積 = 1mm × 1mm)	20~40 μm	64	112	208	112
直径範囲による粒子数 (評価面積 = 1mm × 1mm)	>40 μm	4	7	26	23
直径範囲による粒子数 (評価面積 = 150mm × 150mm)	5~10 μm	7	9	10	11
直径範囲による粒子数 (評価面積 = 150mm × 150mm)	>10 μm	3	14	6	12
表面抵抗	Ω/sq	1.89E2	4.77E3	1.0E11	1.0E11

30

40

【0103】

50

先行技術では、CNTとPE等級との種々の化合物の異なった伝導性は、異なった結晶化度に寄与する (Effects of Crystallization on Dispersion of Carbon Nanofibers and Electrical Properties of Polymer Nanocomposites、S. C. Tjong、G. D. Liang、S. P. Bao、Polymer Engineering and Science 2008、第 177～183 頁、DOI 10.1002/pen)。この説明は、純粋な現象論学である。行った実験では、意外にも、種々のPE等級CNT化合物の異なった伝導性についてより良い説明が存在することを示すことができた。実施例 3 は、極めて異なった伝導性、PE 等級についてCNT凝集体の異なった分布および同一の配合条件を示す。プロセス条件下でのPE等級の粘度が高くなると（押出機中の典型的せん断速度は、1000～数千逆秒のオーダーである）、CNT複合材料についての応力はより高く、およびCNT凝集体の分散はより良好となる。より良好な分散品質はまた、伝導性において増加を生じさせる。実施例 3 は、特定の応力が得るべき良好な伝導性および特定の寸法未満へとするCNT凝集体に必要であることを明確に示す。せん断応力が高いと、残存するCNT凝集体は小さくなる。CNTの分散を向上させる場合、CNTのより小さい割合が、CNT-PE化合物を導電性にするのに必要であり、浸透限界はより低いCNT含量へとシフトする。これらの試験はZSK18により行った。この機械寸法は、特に高い体積に対する表面積比を有し、この結果、溶融物は、強く冷却する。この機械寸法のために、押出機排出口で測定した溶融温度は、機械における実際の溶融温度について何も言われていないので、生じるせん断応力の計算は省略する。

10

20

【0104】

最初の2つの実施例について、CNTを分散するための応力は、完全に異なった材料系が存在するが同じ程度の大きさであるので、処理中に生じる最も高いせん断応力がCNT複合材料の電気伝導性のためのおよびCNTを分散させるための重要なパラメーターであるという前提は正当性を有する。この考察はまた、第3の実施例により裏付けられる。

【図 1】

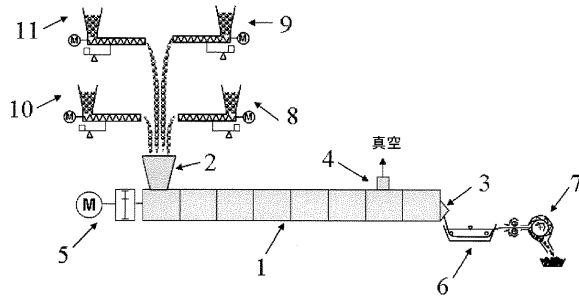


Fig.1

【図 2】

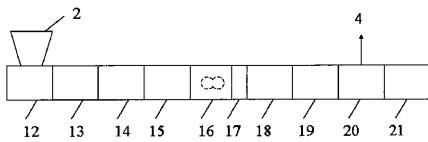


Fig. 2

【図 3】

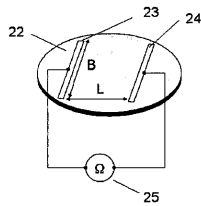


Fig. 3

【図 5】

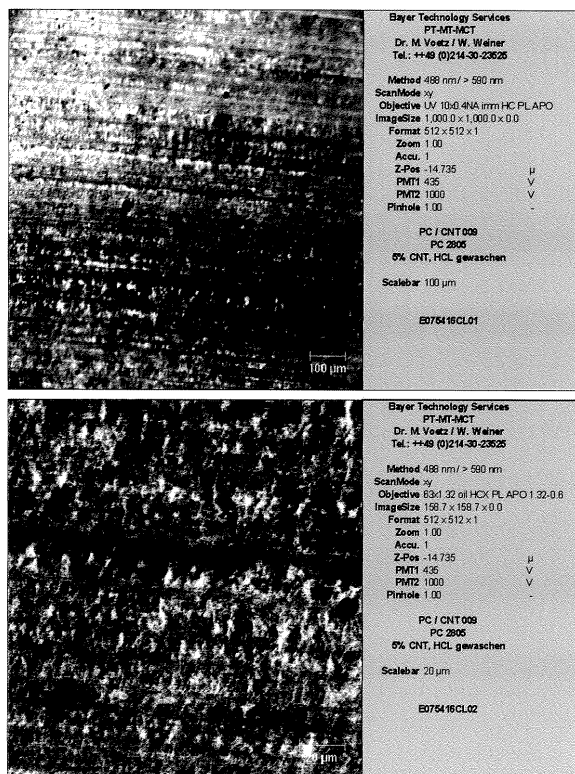


Fig. 5 CNT (酸処理、実験番号2)

【図 4】

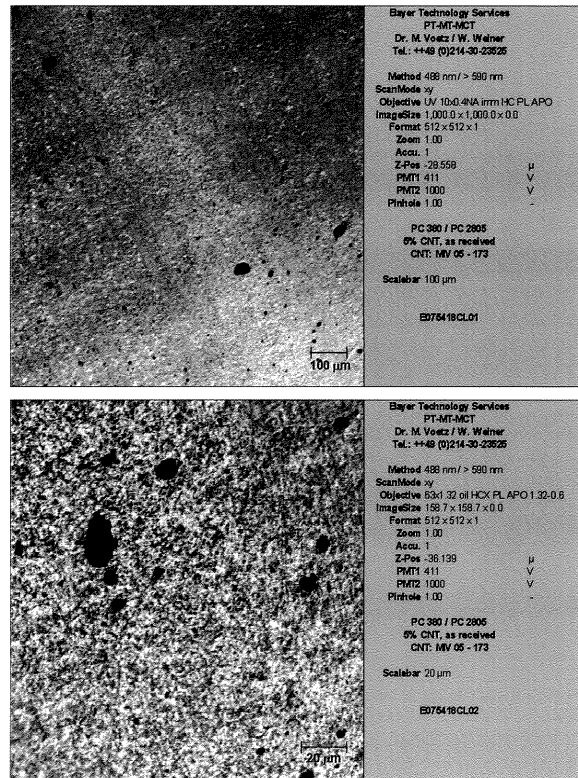


Fig. 4 CNT (未処理、実験番号1)

【図 6】

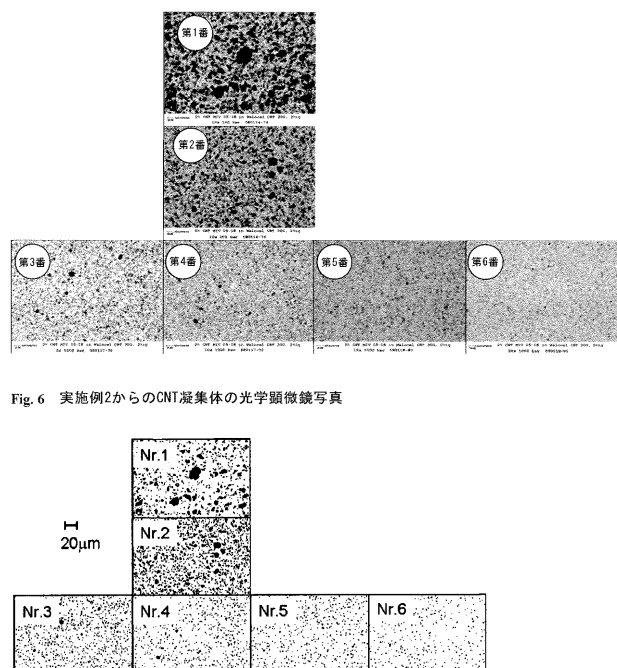


Fig. 6 実施例2からのCNT凝集体の光学顕微鏡写真

Fig. 6 lichtmikroskopische Aufnahmen der CNT-Agglomerate aus Beispiel 2

【図 7】

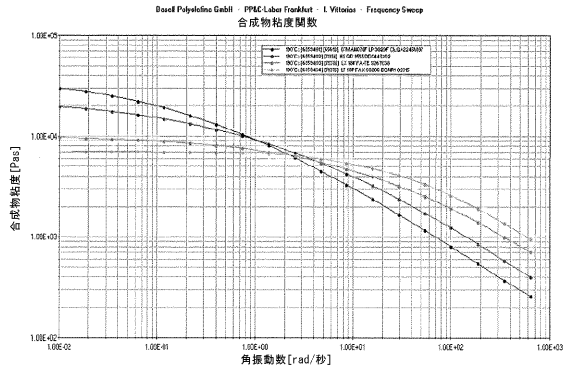


Fig. 7 実施例 3 に用いた PE 等級の粘度

【図 8】

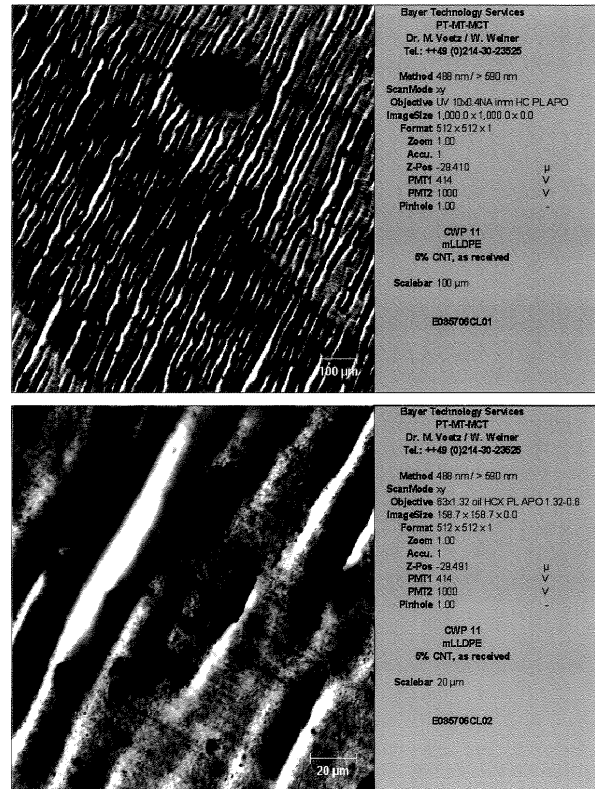


Fig.8 mLLDPE-CNT化合物、実験番号4

【図 9】

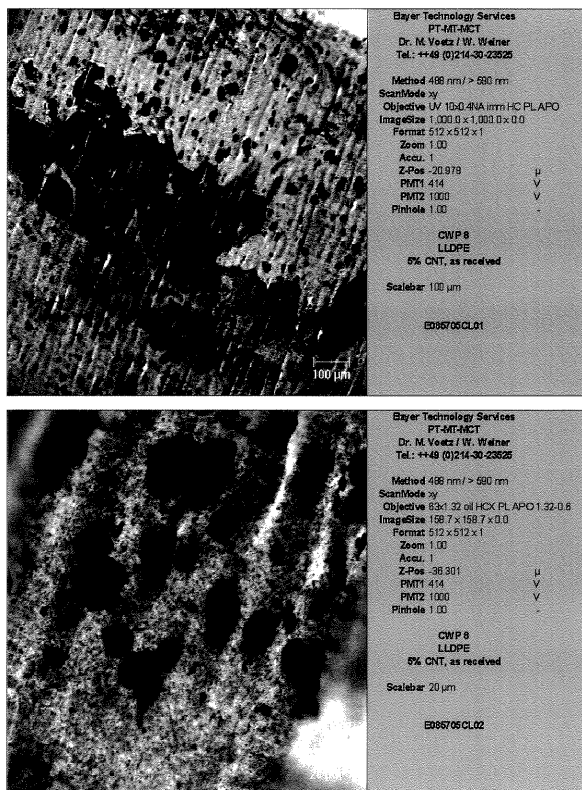


Fig.9 LLDPE-CNT化合物、実験番号5

【図 10】

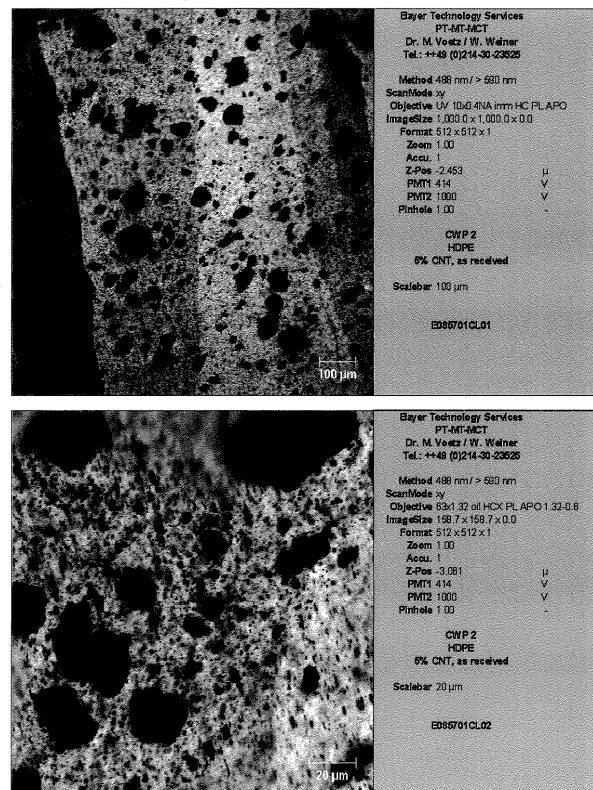


Fig. 10 HDPE-CNT化合物、実験番号6

【 図 1 1 】

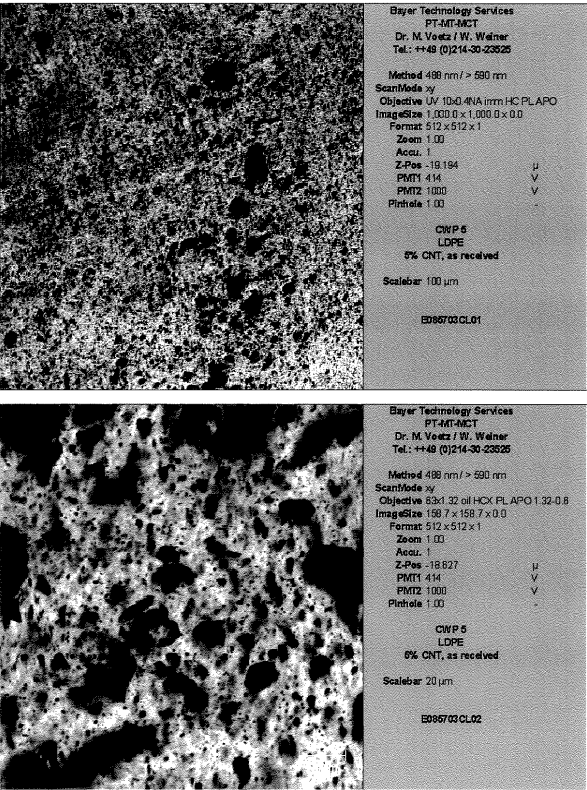


Fig.11 LDPE-CNT化合物、実験番号7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C47/00 C08J5/00		
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) B29C C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/176319 A1 (THOSTENSON ERIK T [US] ET AL) 2 August 2007 (2007-08-02) paragraph [0006] paragraph [0048] - paragraph [0050] paragraph [0053]	1-11
X	EP 1 659 158 A2 (NISSIN KOGYO KK [JP]) 24 May 2006 (2006-05-24) paragraph [0051] paragraph [0057] - paragraph [0065] paragraph [0089] - paragraph [0090] ----- -/--	1-11
☒ 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 document 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. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 November 2009		17/11/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Attalla, Giancarlo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005731

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YONGJIN L. ET AL: "High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer" POLYMER, vol. 48, 2007, pages 2203-2207, XP002553653 Absatz 3. Results and discussion und insbesondere Seite 2204, rechte Spalte, Zeilen 37-44 -----	1-11
X	RAHATEKAR S. S. ET AL: "Effect of Aggregation on the Rheological Properties of Carbon Nanotube Dispersions" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 953, 2007, pages G01-09-G01-14, XP002553654 pages G01-13, line 3 - line 14 figure 4 -----	1-11
A,P	WO 2009/000408 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BIERDEL MICHAEL [DE]; BUCHHOLZ SIGURD []) 31 December 2008 (2008-12-31) claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/005731

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007176319	A1	02-08-2007	NONE	
EP 1659158	A2	24-05-2006	JP 2006167710 A KR 20060056871 A US 2006214560 A1	29-06-2006 25-05-2006 28-09-2006
WO 2009000408	A1	31-12-2008	DE 102007029008 A1 US 2009023851 A1	24-12-2008 22-01-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005731

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B29C47/00 C08J5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B29C C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/176319 A1 (THOSTENSON ERIK T [US] ET AL) 2. August 2007 (2007-08-02) Absatz [0006] Absatz [0048] - Absatz [0050] Absatz [0053]	1-11
X	EP 1 659 158 A2 (NISSIN KOGYO KK [JP]) 24. Mai 2006 (2006-05-24) Absatz [0051] Absatz [0057] - Absatz [0065] Absatz [0089] - Absatz [0090]	1-11
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, Giancarlo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/005731

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YONGJIN L. ET AL: "High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer" POLYMER, Bd. 48, 2007, Seiten 2203-2207, XP002553653 Absatz 3. Results and discussion und insbesondere Seite 2204, rechte Spalte, Zeilen 37-44 -----	1-11
X	RAHATEKAR S. S. ET AL: "Effect of Aggregation on the Rheological Properties of Carbon Nanotube Dispersions" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 953, 2007, Seiten G01-09-G01-14, XP002553654 Seiten G01-13, Zeile 3 - Zeile 14 Abbildung 4 -----	1-11
A,P	WO 2009/000408 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BIERDEL MICHAEL [DE]; BUCHHOLZ SIGURD []) 31. Dezember 2008 (2008-12-31) Ansprüche -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005731

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007176319 A1	02-08-2007	KEINE	
EP 1659158 A2	24-05-2006	JP 2006167710 A	29-06-2006
		KR 20060056871 A	25-05-2006
		US 2006214560 A1	28-09-2006
WO 2009000408 A1	31-12-2008	DE 102007029008 A1	24-12-2008
		US 2009023851 A1	22-01-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 カルステン・コンツェン

ドイツ 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、リッヒシュトラッセ 1 9 番

(72)発明者 ミヒャエル・ビールデル

ドイツ 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、ヘンリーテーフォンベッティンガーシュトラッセ 1 6 番

(72)発明者 ウード・デュンガー

ドイツ 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ルピネンヴェーク 1 5 番

(72)発明者 マーレン・ハイネマン

ドイツ 5 1 4 6 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、ロイヒター・ゲマルク 2 番

(72)発明者 トーマス・ケーニッヒ

ドイツ 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、ハイドンシュトラッセ 1 5 番

(72)発明者 ビェルン・ヴァルター

ドイツ 7 0 4 3 7 シュトゥットガルト、フライナー・シュトラッセ 1 0 番

(72)発明者 イェルク・メッツガー

ドイツ 6 6 3 4 6 ピュットリンゲン、アム・マルクトプラッツ 2 番

(72)発明者 ペーター・ハイデマイヤー

ドイツ 7 0 8 0 6 コルンヴェストハイム、ネヴァダシュトラッセ 2 5 番

(72)発明者 ヴェルナー・ヴィートマン

ドイツ 7 0 4 9 9 シュトゥットガルト、レンゲフェルトヴェーク 2 3 番

Fターム(参考) 4G146 AA11 AD17 AD22 CB10 CB11 CB19 CB35 DA07 DA23 DA26

DA27 DA28 DA43 DA46

5G301 DA20 DA42 DD05