

(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
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/133207 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054912
- (22) 国際出願日: 2016年2月19日(19.02.2016)
- (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 2015-031162 2015年2月19日(19.02.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阿多 誠介(ATA Seisuke); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 畠賢治(HATA Kenji); 〒3058565 茨城県つくば市東

1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 友納 茂樹(TOMONOH Shigeki); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

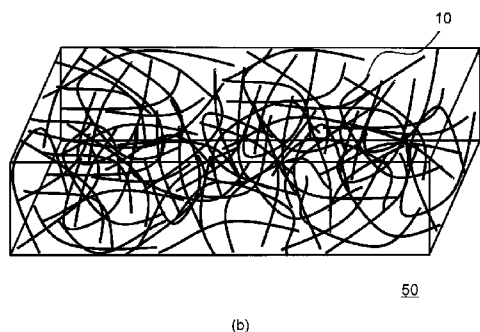
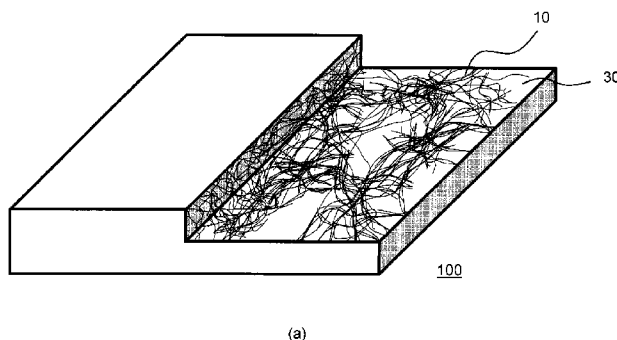
(74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ(TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル9階 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE-ELASTOMER COMPOSITE MATERIAL, SEAL MATERIAL AND SEALING MATERIAL EACH PRODUCED USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE-ELASTOMER COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a carbon nanotube-elastomer composite material having excellent tear strength and chemical resistance; a seal material and a sealing material each produced using the carbon nanotube-elastomer composite material; and a method for producing a carbon nanotube-elastomer composite material. The carbon nanotube-elastomer composite material according to the present invention is produced by dispersing carbon nanotubes in an elastomer, wherein each of the carbon nanotubes has a diameter of 20 nm or less, the number of layers in each of the carbon nanotubes is 10 or less, the carbon nanotubes are contained in an amount of 0.1 to 20 parts by weight inclusive relative to the total weight of the carbon nanotubes and the elastomer, the elastomer is thermally decomposed and the remaining carbon nanotubes form a structure when the composite material is maintained at a temperature of 400°C or higher for 6 hours while introducing nitrogen, and a continuous network having a V_a/V_0 value of 0.5 or more is formed in the elastomer wherein V_0 represents the initial volume of the composite material and V_a represents the volume of the structure formed from the remaining carbon nanotubes.

(57) 要約:

[続葉有]



(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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

引き裂き強度や耐薬品性に優れるカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の製造方法を提供する。本発明に係るカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料は、エラストマーにカーボンナノチューブを分散してなり、カーボンナノチューブは、20 nm以下の直径と、10層以下の層数を備え、カーボンナノチューブとエラストマーとの総重量に対して、カーボンナノチューブを0.1重量部以上20重量部以下含み、400℃以上の温度において窒素導入下で6時間保持したときに、エラストマーが熱分解し、残留したカーボンナノチューブが構造体を成し、複合材料の初期の体積を V_0 、残留したカーボンナノチューブの構造体の体積を V_a とすると、 V_a/V_0 が0.5以上である連続ネットワークをエラストマー内に備える。

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブーエラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エラストマーは柔らかく、ゴム弾性を示すため、シーリング材や吸収材等種々の用途に幅広く用いられている。しかし、エラストマーは酸、アルカリ、紫外線等への暴露により、例えば加水分解などに起因する解重合反応により分子量が低下し、物性が劣化する。また、用途によっては、より高い機械強度（引き裂き強度、ヤング率など）、導電特性などが必要となる。

[0003] エラストマーに、例えばカーボンナノチューブ（以下、CNTとも称す）のようなナノスケールの直径を有するフィラーを複合化することで、機械強度や導電特性などを向上させる試みがなされている。例えば、特許文献1においては、分子中にフッ素原子を含む2元系又は3元系の合成ゴムに多層カーボンナノチューブを分散させ、含フッ素エラストマーとカーボンブラックとを混練した際にカーボンブラックの周囲に形成されるバウンドラバーに類似する気相成長炭素繊維の表面に吸着した含フッ素エラストマーの分子の凝集体と考えられる界面相が形成された炭素繊維複合材料が報告されている。特許文献1においては、気相成長炭素繊維の量が増えるにつれて界面相同士が連鎖して微小なセルを形成し、炭素繊維複合材料中における多層カーボンナノチューブが最適割合にあると、連鎖した界面相によって炭素繊維複合材料のセル内への酸素の浸入が減少し、熱劣化し難くなり、高い弾性率を維持す

ることが記載されている。

- [0004] また、特許文献2には、単層カーボンナノチューブもしくは多層カーボンナノチューブと、天然繊維または金属繊維とを、エラストマーに分散させた繊維複合材料が報告されている。特許文献2においては、マトリクスであるエラストマーを繊維及びカーボンナノファイバーによって囲むことによって、拘束領域を形成し、繊維及びカーボンナノファイバーによって拘束を受けたエラストマー分子の運動性は、繊維及びカーボンナノファイバーの拘束を受けない場合に比べて小さくなることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許5 3 7 4 0 4 7号公報
特許文献2：特許5 1 9 7 2 8 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、従来は、耐熱性や加熱時での粘弾性の検討はされたものの、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の引き裂き強度や耐薬品性についての検討がなされて来なかった。
- [0007] 本発明は、引き裂き強度や耐薬品性に優れるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一実施形態によると、エラストマーにカーボンナノチューブを分散してなるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料であって、前記カーボンナノチューブは、20 nm以下の直径と、10層以下の層数を備え、前記カーボンナノチューブと前記エラストマーとの総重量に対して、前記カーボンナノチューブを0.1重量部以上20重量部以下含み、400℃以上の温度において窒素導入下で6時間保持したときに、前記エラストマーが熱

分解し、残留した前記カーボンナノチューブが構造体を成し、前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の初期の体積を V_0 、残留した前記カーボンナノチューブの構造体の体積を V_a とすると、 V_a/V_0 が 0.5 以上である連続ネットワークを前記エラストマー内に備えるカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料が提供される。

[0009] また、本発明の一実施形態によると、エラストマーにカーボンナノチューブを分散してなるカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料であって、400℃以上の温度において窒素導入下で6時間保持したときに、前記エラストマーが熱分解し、残留した前記カーボンナノチューブが構造体を成し、前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の初期の体積を V_0 、残留した前記カーボンナノチューブの構造体の体積を V_a とすると、 V_a/V_0 が 0.5 以上である連続ネットワークを前記エラストマー内に備え、前記連続ネットワークは、1 nm以上100 μm以下の範囲に少なくとも1つ以上の空孔分布のピークを備えるカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料が提供される。

[0010] 前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の引き裂き強度は、10 N/mm以上であってもよい。

[0011] 前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の100℃における弾性率が、カーボンナノチューブを含まないエラストマー複合材料の100℃における弾性率に比べ20%以上高くてもよい。

[0012] 前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料をメチルイソブチルケトンに72時間浸漬したときの引っ張り強さの変化量が4 MPa以下であってもよい。

[0013] 前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料をガソリンオイル（ガソリン85%、エタノール15%）に72時間浸漬したときのショアAの硬度変化が4以下であってもよい。

[0014] 前記カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料に20%のひずみを加えた時の導電率は、0%ひずみの時の導電率に対して50%以上150%以下

の範囲にあってもよい。

- [0015] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、 20°C 以上 150°C 以下での引っ張り試験（JIS K 6251 準拠）における引っ張り強さが 5 MPa 以上であってもよい。
- [0016] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、 150°C における貯蔵弾性率が 0.5 MPa 以上であり、且つ損失正接が 0.1 以下であってもよい。
- [0017] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、室温から 150°C の範囲における熱膨張係数が $6 \times 10^{-4}/\text{K}$ 以下であってもよい。
- [0018] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料のガラス転移温度 T_g が、 -50°C 以上 10°C 以下の範囲にあってもよい。
- [0019] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、前記カーボンナノチューブの比表面積は $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。
- [0020] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、前記カーボンナノチューブの直径が 20 nm 以下であってもよい。
- [0021] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、前記カーボンナノチューブの層数が 10 層以下であってもよい。
- [0022] また、本発明の一実施形態によると、解繊したカーボンナノチューブを用意し、前記カーボンナノチューブにエラストマー及び架橋剤を含ませ、前記カーボンナノチューブ、エラストマー及び架橋剤を成形・架橋硬化させるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法が提供される。
- [0023] また、本発明の一実施形態によると、前記何れかの前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料を用いて形成される外形が連続する無端状である無端状シール材料が提供される。
- [0024] また、本発明の一実施形態によると、前記何れかの前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料を用いて形成されるシーリング材料が提供される。

発明の効果

[0025] 本発明によると、引き裂き強度や耐薬品性に優れるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100の模式図であり、(a)はカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100の一部を切断した図であり、(b)はカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100を燃焼させた後の構造体の模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100中のCNT構造体50の一部を拡大した連続ネットワークを示す模式図である。

[図3]本発明の一実施例に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の特性を示す表である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、図面を参照して本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法について説明する。なお、本発明のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料、それを用いたシール材料及びシーリング材料、及びカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法は、以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態及び後述する実施例で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

[0028] 本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料は、エラストマーにカーボンナノチューブ(CNT)を分散してなるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料であって、CNTとエラストマーとの総重量に対して、CNTを0.1重量部以上20重量部以下含む。CNTは、20 nm

以下の直径と、10層以下の層数を備える。また、本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料は、400℃以上、好ましくは500℃、より好ましくは600℃以上の温度において窒素導入下で6時間保持したときに、エラストマーが熱分解し、残留したCNTが構造体を成し、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の初期の体積を V_0 、残留したCNTの構造体の体積を V_a とすると、 V_a/V_0 が0.5以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.8以上、最も好ましくは0.9以上である連続ネットワークをエラストマー内に備える。

[0029] 図1は、本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100の模式図である。図1(a)はカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100の一部を切断した図であり、図1(b)はカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100を燃焼させた後の構造体の模式図である。カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、CNT10とエラストマー30を含み、エラストマー30中にCNT10が高度に解繊し、相互に接触しながら構成される連続ネットワークを備えたカーボンナノチューブの構造体（以下、CNT構造体とも称す）50を有する。図2は、本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100中のCNT構造体50の一部を拡大した連続ネットワークを示す模式図である。

[0030] 本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100に含まれるCNT10は、CNT10の束（バンドル）からCNT10が解繊した構造を有する。カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100において、CNT10同士が互いに物理的に絡み合っており、高度に発達した連続ネットワークを形成する。

[0031] フィラーであるCNT10間の接触が緊密であればマトリックスであるエラストマー30が消失しても嵩密度は変化しないため、体積比は1となる。一方、CNT10間の接触が緊密ではなく、CNT10間に空隙が多くある場合にはエラストマー30が消失すると体積が収縮するため、体積比は0に近

づく。すなわち、エラストマー 30 の消失前後（熱処理前後）の体積比は、CNT 10 の連続ネットワークの緻密さを反映している。体積比が 1 に近づくほどカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料 100 は、エラストマー 30 の CNT 10 が連続ネットワークを形成しているため、力学的に頑強になり、化学的に安定になり、高い引き裂き特性等の優れた特性を示す。

[0032] 一実施形態において、カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料 100 は、500℃において窒素雰囲気下で6時間以上保持したときに、残留した CNT 10 が CNT 構造体 50 を形成し、且つ、燃焼前のカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料 100 の体積に対する燃焼後に残留した CNT 10 が構成する CNT 構造体 50 の嵩体積との比が 0.5 以上、好ましくは 0.6 以上、より好ましくは 0.7 以上、さらに好ましくは 0.8 以上、最も好ましくは 0.9 以上であり、1.0 以下である。エラストマー 30 を窒素雰囲気下で昇華させると、残留した CNT はばらばらにならず、カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料に対して体積変化のない CNT 構造体 50 を形成する。これは、エラストマー内で CNT 10 同士が接触し、力学的な保持力を有する連続ネットワークを形成していることを意味する。このような CNT 構造体 50 はコンクリートの中の鉄筋のようにエラストマー 30 に頑強性や、優れた力学・化学特性を付与することができる。

[0033] CNT 10 は、バンドルではなく、ばらばらに解繊することによって、CNT 10 とエラストマー 30 の界面の面積が増加する。解繊した CNT 10 は、物理的に接触し、導電パスを形成する。CNT 10 は物理的に接触しているため、エラストマー 30 が取り除かれても CNT 10 同士の物理的な接触点 15 が CNT 10 の収縮を抑制し、本発明に係るカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料 100 においては、見かけの体積である嵩密度が低下しない。走査型電子顕微鏡（SEM）により観察される CNT 10 の物理的な接触点 15 の間隔は 1 μm 以上 100 μm 以下程度である。CNT 10 の物理的な接触点 15 の間隔を測定する方法として、例えば、動的機械特性測定装置（DMA）がある。本発明に係るカーボンナノチューブ-エラス

トマー複合材料 100 に対して、室温で周波数を 0.001 Hz ~ 1000 Hz まで変化させたとき、周波数に依存しない弾性率領域が現れる（プラトー領域）。プラトー領域におけるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 の貯蔵弾性率は 10^3 Pa 以上 10^6 Pa 以下である。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 において、弾性率から物理な接点 15 間の距離は推定可能である。

[0034] （カーボンナノチューブの構造体の細孔分布）

カーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 は、500℃において窒素雰囲気下で 6 時間以上保持したときに、残留した CNT 構造体 50 の空孔分布において、1 nm 以上 100 μm 以下の範囲に 1 つ以上のピークを有する。ここで、空孔分布は、水銀圧入式のポロシメーターで計測することができる。ピークとは微分細孔容積が 0 になる点であり、かつ微分細孔容積が負から正になる点である。このようなピークを有するカーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 は、CNT 10 の連続ネットワークが形成されているため、CNT 構造体 50 を残留させることができる。一方、連続ネットワークが形成されていない場合には、CNT の残留体は圧縮、もしくは粉々になり、CNT 構造体 50 を維持することはできない。

[0035] （引き裂き強度）

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 の引き裂き強度は、5 N/mm 以上、好ましくは 10 N/mm 以上である。カーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 は、CNT 10 を含まないエラストマーに比べ 10%、好ましくは 20%、より好ましくは 30% 以上大きな引き裂き強度を有する。このような高い引き裂き強度を有するカーボンナノチューブーエラストマー複合材料 100 は、破損箇所、傷などからクラックが進展しにくいために、製品信頼性に優れ、シーリング材料などに用いるのに好適である。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料は、CNT 10 がエラストマー 30 中で連続ネットワークを形成するためにクラックの進展を阻害するため、高い引き裂き強度を有する

。

[0036] (100℃における弾性率)

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100の100℃における弾性率はCNTを含まないエラストマーに比べて20%以上、好ましくは50%、より好ましくは100%以上高く、1000%以下である。このような100℃における高い弾性率は、エラストマー30が軟化する高温下において、シーリング材料などとして用いることを可能にする。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、CNT10がエラストマー30中で連続ネットワークを形成するため、CNT10がエラストマー30を力学的に補強し、エラストマー30が軟化する100℃においてもシーリング材料として優れた機械特性を示し、好適である。

[0037] (引っ張り強さ)

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、20℃以上150℃での引っ張り試験(JIS K6251準拠)における引っ張り強さが1 MPa以上、好ましくは5 MPa以上、より好ましくは10 MPa以上であり、100 MPa以下である。引っ張り強さが1 MPaより小さいと液状の性状となる。一方、引っ張り強さが1 MPa以上であれば、ゴム弾性を示し、シーリング材料として使用可能である。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100においては、マトリックスであるエラストマー30中にCNT10が連続ネットワークを形成している。CNT10は一般的なゴムなどの高分子材料とは異なり、昇温しても軟化することがない。そのため、150℃の温度においても十分な引っ張り強さを維持することが可能となる。

[0038] (耐化学特性)

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、メチルイソブチルケトンに72時間、好ましくは144時間浸漬したときの物性(弾性率、硬度)の変化量が、CNTを含まないエラストマーの変

化量に比べ20%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上小さい。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、エラストマー30を膨潤させる良溶媒であるメチルイソブチルケトンに浸漬されても、系内に構築されたCNT10の連続ネットワークがエラストマー30の膨潤を抑制し、機械特性の劣化を抑えることができる。このため、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、各種有機溶媒の中で使用されるようなシーリング材料として用いるのに好適である。

[0039] (耐油学特性)

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、ガソリンオイル（ガソリン85%、エタノール15%）に72時間、好ましくは144時間浸漬したときの物性（弾性率、硬度）の変化が、CNTを含まないエラストマーの硬度変化に比べ30%以下、より好ましくは10%以下である。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、エラストマー30を膨潤させる良溶媒である鉱物油に浸漬されても、系内に構築されたCNT10の連続ネットワークがエラストマー30の膨潤を抑制し、機械特性の劣化を抑えることができる。このため、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、各種鉱物油の中で使用されるようなシーリング材料として用いるのに好適である。

[0040] (ひずみによる導電率の変化)

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、20%のひずみを加えた時の導電率が、0%ひずみの時の導電率に対して50%以上150%以下の範囲にある。

[0041] 一実施形態において、ひずみによる導電率の変化は、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100のJIS K 6251に準拠したドックボーン型の試験片について、上部と下部に電極を装着し、引っ張り試験機により10 mm/minで引っ張りながら試料に歪みを加え抵抗の変化を測定することにより求めることができる。電極間距離は引っ張り速度から算出でき、また試料の断面積は試料のポアソン比が0.5として伸張率から算出し

、各ひずみにおける導電率を算出する。導電率の測定は4端子法により行う。

[0042] 一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、動的機械特性装置において室温から10℃/minで昇温したときに、150℃における貯蔵弾性率が0.5 MPa以上、好ましくは1 MPa以上、より好ましくは5 MPa以上で、100 MPa以下であり、かつ損失正接が0.1以下、好ましくは0.05以下で、0.001以上である。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100においては、貯蔵弾性率及び損失正接がこれらの範囲にあることにより、高温下においてもエラストマー特有のゴム弾性を維持することができる。これにより、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、高温においてもシーリング材料などに用いることができる。

[0043] 本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、エラストマー30中に解繊したCNT10が緻密な連続ネットワークを構築する。CNT10は昇温により軟化することがないため、150℃においても0.5 MPa以上の貯蔵弾性率を維持することが可能となる。

[0044] (熱膨張係数)

一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、室温から150℃迄の範囲における線膨張係数が $6 \times 10^{-4}/K$ 以下、好ましくは $2 \times 10^{-4}/K$ 以下であり、 $-1 \times 10^{-4}/K$ 以上である。本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100においては、室温で装着したシーリング材料が熱膨張により緩むことなく、高温化においても用いることが出来る。図1に示したように、本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、負の線熱膨張係数を有するCNT10がエラストマー30中に連続ネットワークを形成したCNTが構成するCNT構造体50を形成するため、エラストマー30の熱膨張が抑制される。

[0045] 一実施形態において、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100は、ガラス転移温度が、-50℃以上10℃以下であり、好ましくは-50

℃以上－１０℃以下である。本発明に係るカーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００においては、このようなガラス転移温度をもつカーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００は、室温においてエラストマー特有のゴム弾性を示すため、シーリング材料等として使用可能である。一般に、エラストマーにフィラーを添加した場合、フィラーによるエラストマー分子の分子運動の抑制により、ガラス転移温度が上昇する。本発明に係るカーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００は、CNT１０がエラストマー３０の分子運動を抑制しないため、CNT１０を添加することによるガラス転移温度の変化を小さくすることが可能である。

[0046] (カーボンナノチューブの含有量)

一実施形態において、カーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００は、カーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００の総重量に対して、CNTを０．１重量部以上２０重量部以下含み、好ましくは０．３重量部以上１０重量部以下、より好ましくは０．５重量部以上１５重量部以下含む。CNTの含有量が０．１重量部より少ないと、カーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００に十分に発達した連続ネットワークを形成することはできない。また、CNTの含有量が２０重量部より多いと、エラストマー固有の粘弾性が十分に発揮されず、シーリング材料及びシート状材料に用いたときに、要求される柔軟性や追従性を得ることができないため、好ましくない。

[0047] (カーボンナノチューブの直径)

図１に示したように、カーボンナノチューブ－エラストマー複合材料１００に含まれるCNT１０は、CNT１０が複数のCNT１０と交差し、ファンデルワールス力により点で結合したネットワーク構造を有する。CNT１０の直径は２０ nm以下、好ましくは１０ nm以下、より好ましくは７ nm以下、さらに好ましくは４ nm以下であり、０．５ nm以上である。このような小さな直径を有するCNT１０は、比表面積が大きくなるため、連続ネットワークを形成するために必要なCNT同士の接触点が多くなる

ため、連続ネットワークを形成しやすく、好適である。

[0048] また、CNT 10の層数は10層以下、好ましくは5層以下、より好ましくは2層以下、最も好ましくは単層である。ここで、CNTの層数とは透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した100本のCNTの層数の平均であり、二層CNTとは全体の半分本以上が二層のCNTであるもの、単層CNTとは全体の半分以上が単層CNTであるものをいう。層数が少ないほど、CNT 10はフレキシブルで連続ネットワークを構築しやすいため、層数が少ないほど連続ネットワークを形成するために必要なCNT同士の接触点が多くなるため、連続ネットワークを形成しやすく、好適である。

[0049] カーボンナノチューブーエラストマー複合材料100に含まれるCNT 10の比表面積は、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このような大きな比表面積を有するCNT 10は、連続ネットワークを形成するために必要なCNT同士の接触点が多くなるため、連続ネットワークを形成しやすく、好適である。

[0050] CNT構造体50の体積比は既存のいかなる手法を用いても計測することが可能であるが、デジタル顕微鏡でCNT構造体50のサイズを計測し、上面から面積を、厚みを横方向から計測し、底面積と高さの積により嵩体積を求めることが好適である。したがって、本明細書においては、CNT構造体50は、嵩体積により評価し、CNT 10の体積を積算して算出するものではない。

[0051] また、CNT 10の長さは、 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $5 \text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上である。このような長尺なCNT 10は、CNT間の結合点が多いため、形状保持性に優れたネットワーク構造を形成することを可能とする。なお、本発明においては、このような長尺なCNTを含むものであればよく、その製造方法等は特に限定されない。

[0052] （シーリング材料及びシート状材料）

本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料１００は、引き裂き強度や耐薬品性に優れるため、シーリング材料及びシート状材料に好適に用いることができる。

[0053] 本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料１００は、無端状シール部材として用いることができる。無端状シール部材は、外形が連続する無端状である。無端状シール部材は、外形が円形だけでなく、シール部材を配置する溝や部材の形状に併せて形成することができる。無端状シール部材としては、例えば、横断面が円形のＯリング、又はＸリングであってもよい。カーボンナノチューブーエラストマー複合材料１００は動的シール、例えば回転軸シール、往復動用シール、ロッドシール、ピストンシールとして用いることもできる。また静的シール、例えばガスケットとしても用いることもできる。

[0054] (エラストマー)

カーボンナノチューブーエラストマー複合材料１００に含まれるエラストマー３０は、熱分解温度は１５０℃以上であれば、特に限定されない。エラストマー３０は熱可塑性エラストマー又はゴムであることが好ましい。特に、耐熱性が高いフッ素ゴム（二元系フッ素ゴム、３元系フッ素ゴム）が好適である。エラストマー３０としては、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、エポキシ化天然ゴム（ＥＮＲ）、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、クロロプレングム（ＣＲ）、エチレンプロピレングム（ＥＰＲ、ＥＰＤＭ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、クロロブチルゴム（ＣＩＩＲ）、アクリルゴム（ＡＣＭ）、シリコーンゴム（Ｑ）、フッ素ゴム（ＦＫＭ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、エポキシ化ブタジエンゴム（ＥＢＲ）、エピクロルヒドリンゴム（ＣＯ、ＣＥＯ）、ウレタンゴム（Ｕ）、ポリスルフィドゴム（Ｔ）などのエラストマー類；オレフィン系（ＴＰＯ）、ポリ塩化ビニル系（ＴＰＶＣ）、ポリエステル系（ＴＰＥＥ）、ポリウレタン系（ＴＰＵ）、ポリアミド系（ＴＰＥＡ）、スチレン系（ＳＢＳ）、などの熱可塑性エラストマー；およびこれらの混合物が挙げられる。また、エラストマー３０は、

架橋剤、架橋開始材、酸化防止剤などの添加物等をさらに含有していてもよい。

[0055] (製造方法)

上述した本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法について説明する。なお、以下に説明する製造方法は一例であって、本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法は、これらに限定されるものではない。

[0056] 本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法は、従来の製造方法とは異なり、CNTを解繊しエラストマーに複合化する工程と、カーボンナノチューブーエラストマー複合材料にオープンロールを用いて硬化剤を加え分配し、成形体を得る工程とに分離したことを特徴の一つとする。このような2つの工程を経ることにより、CNTの連続ネットワークをエラストマー中に構築することができ、引き裂き強度や耐薬品性を向上させることができる。すなわち、CNTに強いせん断力を加えると、CNTの束（バンドル）が解れる解繊と、CNTの切断の両方がおきる。CNTの高度に発達した連続ネットワークを構築するためには、CNTを切断することなくCNTを解繊し、アスペクト比の高いCNTを得ることが必要となる。また、CNTをゴムに混ぜる場合、CNTとゴムは表面エネルギーが異なることからCNTは凝集する可能性がある。CNTが凝集するとCNTの高度に発達した連続なネットワーク構造を得ることが出来ない。そこで、CNTをできる限り位置的に乱雑に分配（配置）することによりネットワーク構造を構築する。連続ネットワークにより、引き裂き強度や耐薬品性に優れるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を製造することが出来る。

[0057] 本発明に係るカーボンナノチューブーエラストマー複合材料において、CNTがバンドルではなく、解繊している事が重要である。ここで、「解繊」とは、繊維を解すことを意味する。「解す」とは、CNTがガス吸着法で測定可能な表面をバンドルから露出することを意味する。

[0058] また、本発明において、CNTが一カ所に固まって居らず、エラストマー中

に均一に分布していることが重要である。熱ラジカルを少ない移動距離で補足するためには、CNTがエラストマー中に均一に分布していることが必要である。またCNT同士が互いに物理的に接触していることによって、熱ラジカルの補足時の安定化エネルギーが大きくなる。

[0059] 本発明に係るカーボンナノチューブエラストマー複合材料の製造に用いるCNTは、例えば、国際公開第2006/011655号（単層CNT）、国際公開第2012/060454号（多層CNT）、特表2004-526660号公報（多層CNT）に開示された方法により製造することができる。このような製造方法により製造されたCNTは、直径が小さく、層数が少ないため、非常に大きな比表面積を有する。このため、連続ネットワークを形成するために必要なCNT同士の接触点が多くなるため、連続ネットワークを形成しやすくなり、カーボンナノチューブエラストマー複合材料の引き裂き強度や耐薬品性を向上させることができ、好適である。

[0060] （CNT乾燥工程）

CNTは集合体として製造されるが、水分が吸着した状態では、水の表面張力により、CNT同士がくっついているため、CNTが非常にほどけにくくなり、エラストマー中での良好な分散性が得られない。CNTを180℃以上、好ましくは200℃以上に加熱し、10 Pa以下、好ましくは1 Pa以下で24時間以上、好ましくは72時間以上保持して、CNTの表面に付着した水を除去する。CNT表面の水分を除去することで、次工程での溶剤とのぬれ性を高め、解繊を容易にすることができる。これにより、CNTの連続ネットワークを形成しやすくなり、カーボンナノチューブエラストマー複合材料中の引き裂き強度や耐薬品性を向上させることができる。

[0061] （分級工程）

CNT集合体の大きさを所定の範囲にすることで、均一なサイズのカNT集合体とすることが好ましい。CNT集合体は、サイズの大きな塊状の合成品も含まれる。これらのサイズの大きな塊状のカNT集合体は分散性が異なるため、分散性が低下する。そこで、網、フィルター、メッシュ等を通じた

、大きな塊状のCNT集合体を除外したCNT集合体だけを以後の工程に用いると、カーボンナノチューブエラストマー複合材料中でのCNTの分散性を高めることができる。

[0062] (ブレ分散工程)

CNTを大きい凝集塊のまま分散機に投入すると詰まりの原因となるため、乾燥させたCNTに有機溶媒を加え、CNTを10 μm 程度以下のバンドルまで解繊することにより、分散工程における歩留まりを改善することができる。ブレ分散工程は、例えば、有機溶媒に添加した約0.1重量部のCNTをクロスヘッドスターラーで500 rpm以上、8時間以上攪拌することで実施することができる。CNTを分散させる有機溶媒としては、例えば、MIBKを用いることができる。ブレ分散工程を行うことにより、次工程である解繊工程において、より解繊が容易に進むようになる。解繊が進むことにより、連続ネットワークをエラストマー中に構築することができ、カーボンナノチューブエラストマー複合材料の引き裂き強度や耐薬品性が向上する。

[0063] (CNT解繊工程)

CNTをMIBKのような有機溶媒中で解繊する。既存の分散方法を採用できるが、特にジェットミルなどの乱流状のせん断力により分散する装置ではCNTへのダメージを低減して解繊することができる。特に、湿式ジェットミルは、溶媒中の混合物を高速流として、耐圧容器内に密閉状態で配置されたノズルから圧送するものである。耐圧容器内で対向流同士の衝突、容器壁との衝突、高速流によって生じる乱流、剪断流などによりCNTを分散させる。湿式ジェットミルとして、例えば、株式会社常光のナノジェットパル(JN10、JN100、JN1000)を用いた場合、分散工程における処理圧力は、10 MPa以上150 MPa以下の範囲内の値が好ましい。

[0064] これ以上高い圧力でせん断力を加えた場合、CNTは繊維軸方向に切断される。このことはCNTの欠陥を評価するラマン分光法により確かめられている。また10 MPa以下の圧力では、CNTを効率良く解繊することが出

来ない。すなわち10 MPa～150 MPaの圧力を加えることによりCNTは切断よりも解繊がより進み、より高いアスペクト比を有するようになる。この高いアスペクト比はCNTが高度に発達した連続したネットワーク構造を構築するために必要である。また、本実施形態において、CNT集合体の分散工程には、スギノマシン社製のジェットミル（HJP-17007）を用いてもよい。

[0065] CNTを100nm程度以下まで解繊することにより、カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料中でのCNTとエラストマーとの界面の面積を増やすことができる。比表面積が大きいほど、連続ネットワークを形成するために必要なCNT同士の接触点が多くなるため、連続ネットワークを形成しやすくなり、カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料中の引き裂き強度や耐薬品性が向上する。

[0066] （エラストマー混練工程）

得られたCNT分散液にエラストマーを適量加え、CNT-エラストマー溶液を作製する。エラストマー及び架橋剤の添加量を調整することにより、最終的なCNTの濃度を調整することができる。エラストマー混練工程は、例えば、CNT分散液にエラストマー及び架橋剤を加え、ビーカー中で円錐状のマグネット攪拌子を用いて混合することにより行っても良い。この場合、室温で、100rpm以上、12時間以上混合して、解繊したCNTとエラストマーを混練することが望ましい。CNT及びエラストマーに親和性の高い（溶解度パラメーターが近い）有機溶媒を用いることにより、CNTとエラストマーが均等に分配される。この結果、連続ネットワークを形成しやすくなり、カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の引き裂き強度や耐薬品性を向上させることができる。

[0067] （溶媒除去工程）

CNTの分散に用いた有機溶媒を除去する。このとき、CNT及びエラストマーに親和性の高い（溶解度パラメーターが近い）有機溶媒を用いることにより溶媒蒸発過程においてもCNTとエラストマーとが相分離することなく

、均質な構造を保持することができる。溶媒除去工程は、例えば、 80°C （もしくは有機溶媒の沸点の 10°C 以上 50°C 以下の温度）の板（例えば、鉄板）上でCNT-エラストマー溶液の入ったビーカーを保持し、有機溶媒をある程度除去する。さらに真空オーブンで有機溶媒の沸点の 20°C 以上 50°C 以下の低い温度で保持することにより、有機溶媒を完全に除去することができる。有機溶媒は、エラストマーを劣化させる要因であるため、有機溶媒を確実に取り除いておくことがカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の引き裂き強度や耐薬品性の向上のためには重要である。このようにして、カーボンナノチューブ-エラストマーマスターバッチを得る。

[0068]（オープンロールによる混練り）

カーボンナノチューブ-エラストマーマスターバッチを、オープンロールを用いて混練りする。ロールの温度は、架橋開始温度よりも 20°C 以上低く、室温よりも 50°C 以上高い温度であることが好ましい。またロールの回転数比は 1.2 以下、好ましくは 1.15 以下、より好ましくは 1.1 以下とする。一般にオープンロールにおいて低温、高回転数比であるほど高いせん断力がかかり、材料をよく練ることができるが、本工程においては高い温度、低回転比によりマスターバッチを緩慢なせん断力により練る。可能な限りロール温度を高い温度にすることでエラストマーの粘度を下げ、CNTにかかるせん断力を低減させる。また回転比率を 1.2 以下にすることによりせん断力を低減させ、CNTに加わるせん断力を低下させ、CNTの切断による短尺化を抑制することが好ましい。この結果、CNTは連続ネットワークを形成し、カーボンナノチューブ-エラストマー複合材料の引き裂き強度や耐薬品性が向上する。このとき、架橋剤、架橋開始剤、その他の添加剤を添加してもよい。

[0069] 得られたカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料に薄通しを行い、CNT、エラストマー、その他添加剤が含まれたシート状材料を得ることができる。シート状材料は、金型等に充填し、ホットプレス、真空プレスにおいてプレスしながら加熱し、成形することができる。このとき架橋操作を行っ

てもよい。成形することにより、シーリング材料などの形状にすることができ、また架橋操作を行うことにより、3次元架橋が行われ、引き裂き強度や耐薬品性が向上する。

実施例

[0070] (実施例1)

国際公開第2006/011655号に記載した方法により製造した単層CNTと、フッ素ゴム（ダイキン、Daier-G912）を用い、実施例1のカーボンナノチューブエラストマー複合材料を製造した。実施例1に用いた単層CNTは、TEMによる観察から、長さが100 μm 、平均直径が3.0 nm、層数は1層であった。また、50 mgの塊を取り出し、これをBELSORP-MINI（株式会社日本ベル製）を用いて77 Kで液体窒素の吸脱着等温線を計測した（吸着平衡時間は600秒とした）。この吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、約1000 m^2/g であった。

[0071] 単層CNTは、目開き0.8 mmの網の一方にCNT集合体を置き、網を介して掃除機で吸引し、通過したものを回収して、CNT集合体から、サイズの大きな塊状のCNT集合体を取り除き、分級を行った（分級工程）。

[0072] CNT集合体はカール・フィッシャー反応法（三菱化学アナリティック製電量滴定方式微量水分測定装置CA-200型）で測定した。CNT集合体を所定の条件（真空下、200℃に1時間保持）で乾燥後、乾燥窒素ガス気流中のグローブボックス内で、真空を解除してCNT集合体を約30 mg取り出し、水分計のガラスポートに移した。ガラスポートは、気化装置に移動し、そこで150℃×2分間加熱され、その間に気化した水分は窒素ガスで運ばれて隣のカール・フィッシャー反応によりヨウ素と反応させた。その時消費されたヨウ素と等しい量のヨウ素を発生させるために要した電気量により、水分量を検知した。この方法により、乾燥前のCNT集合体は、0.8重量部の水分を含有していた。乾燥後のCNT集合体は、0.3重量部の水分に減少した。

- [0073] 分級したCNT集合体を100 mg正確に計量し、100 mlフラスコ（3つ口：真空用、温度調節用）に投入して、真空下で200℃に達してから12時間保持し、乾燥させた。乾燥が終了後、加熱・真空処理状態のまま、100℃以上の温度で、分散媒MIBK（メチルイソブチルケトン）（シグマアルドリッチジャパン社製）を20 ml注入しCNT集合体が大気に触れることを防いだ（乾燥工程）。
- [0074] さらに、MIBK（シグマアルドリッチジャパン社製）を追加して300 mlとした。そのビーカーに攪拌子を入れて、ビーカーをアルミ箔で封印し、MIBKが揮発しないようにして、600 rpmで、12時間スターラーで常温攪拌した。
- [0075] 分散工程には、湿式ジェットミル（湿式ジェットミル（スギノマシン社製のジェットミル（HJP-7000）））を用い、0.13 mmの流路を100 MPaの圧力で通過させ、120 MPaの圧力でさらに通過させてCNT集合体をMIBKに分散させ、重量濃度0.033重量部のCNT分散液を得た。
- [0076] CNT分散液を更に常温で24時間、スターラーで攪拌した。この時、溶液を70℃まで昇温し、MIBKを揮発させ、150 ml程度とした。この時のCNTの重量濃度は、0.075重量部程度となった（分散工程）。このようにして、本発明に係るCNT分散液を得た。
- [0077] 本実施例においては、フッ素を含む化合物としてフッ素ゴム（ダイキン工業社製、Daiele-G912）を用いた。カーボンナノチューブエラストマー複合材料全体の重量を100重量部とした場合、CNT含量が1重量部となるようにCNT分散液100 mlに、フッ素ゴム含量が99重量部となるようにフッ素ゴム100 mgを添加し、スターラーを用い、約300 rpm条件下で、室温で16時間攪拌し全量が50 ml程度になるまで濃縮した。
- [0078] 十分に混合した溶液をビーカー等に流しこみ、80℃で2日間乾燥させた。さらに、80℃の真空乾燥炉に入れて、2日間乾燥させ有機溶媒を除去し、

マスターバッチを得た。

[0079] 二本ロール（関西ロール、 $\phi 6'' \times L 15$ テストロール機、前後独立無段変速）を用い、マスターバッチをロールに巻き付けた。ロールの温度は 70°C 、回転数比 1.2 、前輪回転数 23.2 rpm 、後輪回転数 18.9 rpm 、ロール間隔が 0.5 mm とした。試料を薄通ししながら架橋剤（トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、 4 phr ）、架橋開始剤（パーヘキサ 25 B 、 1.5 phr ）を添加した。その後、金型で、 270°C で 10 分間成形加熱し、さらに 180°C で 4 時間以上熱処理することにより架橋を進行させ、実施例1のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を得た。

[0080] （実施例2）

実施例2においては、実施例1と同じ単層CNT（以下、SG-SWNTとも称する）を用い、含有量を変更した。SG-SWNT（ 0.1 重量部）と3元フッ素ゴム（FKM）（ダイキン工業社製、Daiei-G912）を用い、実施例1と同様の手法で、実施例2のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を作製した。

[0081] （実施例3）

SG-SWNT（ 10 重量部）と3元FKM（ダイキン工業社製、Daiei-G912）を実施例1と同様の手法を用いて、実施例3のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を作製した。

[0082] （実施例4）

実施例4においては、多層CNTとして、グラフェン層を $5 \sim 10$ 層を有するNanocylを用いた。Nanocyl-MWNT（ 5 重量部）と3元FKM（ダイキン工業社製、Daiei-G912）を実施例1と同様の手法を用いて、実施例4のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を作製した。

[0083] （実施例5）

実施例5においては、多層CNTとして、グラフェン層が $5 \sim 10$ 層のCNanoを用いた。CNano-MWNT（ 5 重量部）と3元FKM（ダイキ

ン工業社製、D a i e l - G 9 1 2) を実施例 1 と同様の手法を用いて、実施例 5 のカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料を作製した。

[0084] (実施例 6)

実施例 6 においては、エラストマーとして、2 元フッ素ゴム (F K M) を用いた。S G - S W N T (1 重量部) と 2 元 F K M (ダイキン工業社製、D a i e l - G 8 0 1) を実施例 1 と同様の手法を用いて、実施例 6 のカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料を作製した。

[0085] (実施例 7)

実施例 7 においては、エラストマーとして、水添加ニトリルゴム (H - N B R) を用いた。S G - S W N T (1 重量部) と H - N B R (水添加ニトリルゴム、日本ゼオン、Z e t p o l 2 0 2 0) を用いて複合材料作製を行った。本系においては、架橋材としてパーヘキサ 2 5 B を 1. 5 p h r 加え架橋した。(T A I C は加えていない)

[0086] (実施例 8)

実施例 8 においては、エラストマーとして、アクリルゴム (A C M) を用いた。S G - S W N T (1 重量部) と A C M (アクリルゴム、日本ゼオン、N i p o l A R 3 1) を用いて複合材料作製を行った。本系においては、架橋材としてパーヘキサ 2 5 B を 1. 5 p h r 加え架橋を行った。(T A I C は加えていない)

[0087] (比較例 1)

比較例 1 として、C N T に替えて、カーボンブラックを用いた。C B (東海カーボン、M A F, 1 0 重量部) と 3 元 F K M (ダイキン工業社製、D a i e l - G 9 1 2) を実施例 1 と同様の手法を用いて、比較例 1 のカーボンナノチューブ-エラストマー複合材料を作製した。

[0088] (比較例 2)

比較例 2 として、C N T に替えて、炭素繊維 (C F) を用いた。ピッチ系炭素繊維 (三菱化学、ダイアリード 2 0 0 μ m, 1 0 重量部) と 3 元 F K M (ダイキン工業社製、D a i e l - G 9 1 2) を実施例 1 と同様の手法を用

いて、比較例2のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を作製した。

[0089] (比較例3)

比較例3として、エラストマーのみで試料を作製した。3元FKM単体にTACとパーヘキサ25Bを加え、比較例3の試料を作製した。

[0090] (カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の成形、加工)

実施例1～8及び比較例1～3のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料を金型に入れ込み、真空ホットプレス中でガス抜きを3回行った。真空オーブン中、170℃で15分間保持し、ギアオーブン（大気圧）で180℃4時間保持した。カーボンナノチューブーエラストマー複合材料によるシーリング材料、シート状材料を得た。

[0091] (CNT添加量の測定)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料について、CNT添加量を以下の方法により測定した。示差熱重量同時測定装置（TG/DTA、STA7000、Hitachiハイテック）を用いて測定した。一次昇温は、窒素200 ml/minを供給し、1℃/minで、室温から800℃まで昇温させた。一次昇温においては、エラストマーのみ昇華し、残留成分がCNTである。CNT以外の炭素フィラーなどが含まれる場合には、二次昇温を行った。二次昇温は、純空気200 ml/minを供給し、1℃/minで、室温から800℃まで昇温させた。純空気中ではCNT、および炭素フィラーは既知の温度において燃焼し、重量減少を生じた。重量減少から、CNT充填量を算出した。CNT添加量の測定結果を図3に示す。

[0092] (CNT構造体の体積測定)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料について、CNT体積を以下の方法により測定した。試料を管状炉にセットし、これを窒素雰囲気下、500℃で6時間熱処理することによりマトリックス成分を熱分解により除去した。CNT構造体の体積は、シート上の試料を厚さお

よび各辺の長さをマイクロメーターにより測定し、これに乗じることにより体積を求めた。

[0093] CNT構造体の体積測定結果を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では燃焼前のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料100の体積に対する燃焼後に残留したCNT10が構成するCNT構造体50の嵩体積との比が0.5以上となり、エラストマー内でCNT10同士が接触し、力学的な保持力を有する連続ネットワークを形成していることが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では体積の比が0.2以下であり、連続ネットワークが十分に形成されず、力学的な保持力を得られないことが明らかとなった。

[0094] (引き裂き強度)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料について、引き裂き強度を以下の方法により測定した。2 mm厚に成膜したCNTエラストマー複合材料を、打ち抜き刃を用いてJIS K-6252に定められる切り込み無しクレセント型に試料を切り出した。これにノッチ切り込み治具を用いて1 mmの切り込みを入れ、試料片を調製した。引っ張り試験器(オートグラフ、AG-X 10 kN)を用いて、試験片を500 mm/minの速度で引っ張り、引き裂き強度を算出した。引き裂き強度は最大応力を膜厚で割った値である。

[0095] カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の引き裂き強度の測定結果を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では引き裂き強度が10 N/mm以上であり、エラストマー内でCNT10同士が接触し、力学的な保持力を有する連続ネットワークを形成していることが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では引き裂き強度が10 N/mm未満であり、連続ネットワークが十分に形成されず、力学的な保持力を得られないことが明らかとなった。

[0096] (貯蔵弾性率及び損失正接)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料について

、貯蔵弾性率及び損失正接を以下の方法により測定した。動的粘弾性測定装置（RSA2000、TA instruments）を用いて測定した。窒素200 ml/minを供給し、5℃/minで、室温からガラス転移点（TG）－50℃まで昇温させた。

[0097] カーボンナノチューブ－エラストマー複合材料の粘弾性の測定結果を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブ－エラストマー複合材料では100℃、150℃における貯蔵弾性率が 5×10^6 Pa以上であり、ゴムとしての振る舞いを保持している。一方、比較例においては100℃における弾性率が 5×10^6 Pa以下であり、ゴムとしての弾性的特性が失われている。また、貯蔵弾性率に対する損失弾性率の比である損失正接は、150℃において実施例においては0.2以下であり弾性的であるが、比較例においては0.2以上であり粘性的な特徴が現れている。

[0098] （耐化学特性）

2 mm厚のCNTエラストマー複合材料のシートから、JIS K 6251に準拠したドックボーン型の試験片を切り出し、これをメチルイソブチルケトン（MIBK）に72時間浸漬した。浸漬中の液温は25℃±1℃に保った。浸漬前と浸漬後の試験片を引っ張り試験機（オートグラフ、AG-X、島津製作所）により20 mm/minで引っ張り試験を行い、引っ張り強度を求めた。試験は各試料に対して少なくとも3回行い、その平均値をその試料の引っ張り強度とした。各試料に対して浸漬前の引っ張り強度に対する、浸漬後の試料の引っ張り強度の値の差を求めた。

[0099] カーボンナノチューブ－エラストマー複合材料の耐化学特性としてMIBK浸漬前の引っ張り強度に対する、MIBK浸漬後の試料の引っ張り強度の値の比を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブ－エラストマー複合材料ではMIBK浸漬前後での試料の引っ張り強度の値の差が4 MPa以下であり、エラストマー内でCNT同士が接触し、力学的な保持力を有する連続ネットワークを形成して耐化学特性が向上することが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブ－エラストマー複合材料ではMIBK

浸漬前後での試料の引っ張り強度の値の差が4 MPa以上であり、連続ネットワークが十分に形成されず、耐化学特性を十分な得られないことが明らかとなった。

[0100] (耐油学特性)

2 mm厚のCNTエラストマー複合材料のシートから、JIS K 6251に準拠したドックボーン型の試験片を切り出し、これをガソリンオイル（ガソリン85%、エタノール15%）に72時間浸漬した。浸漬中の液温は25℃±1℃に保った。浸漬前と浸漬後の試験片を引っ張り試験機（オートグラフ、AG-X、島津製作所）により20 mm/minで引っ張り試験を行い、引っ張り強度を求めた。試験は各試料に対して少なくとも3回行い、その平均値をその試料の引っ張り強度とした。各試料に対して浸漬前の引っ張り強度に対する、浸漬後の試料の引っ張り強度の値の差を求めた。

[0101] カーボンナノチューブエラストマー複合材料の耐油学特性としてガソリンオイル浸漬前の引っ張り強度に対する、ガソリンオイル浸漬後の試料のショアA硬度の差を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブエラストマー複合材料ではガソリンオイル浸漬前後での試料のショアA硬度の値の差が4以下であり、エラストマー内でCNT同士が接触し、力学的な保持力を有する連続ネットワークを形成して耐油学特性が向上することが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブエラストマー複合材料ではガソリンオイル浸漬前後での試料のショアA硬度の値の差が4以上であり、連続ネットワークが十分に形成されず、十分な耐油学特性を得られないことが明らかとなった。

[0102] (CNT構造体の空孔分布)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブエラストマー複合材料について、CNT構造体の空孔分布を以下の方法により測定した。試料を管状炉にセットし、これを窒素雰囲気下、500℃で6時間熱処理することによりマトリックス成分を熱分解により除去した。得られたCNT残留物の空孔径の分布を水銀ポロシメーター（Quantachrome社製 PoreMaster）を用いて測定した。

t e r 60GT) により測定を行った。測定はWashburn法に準拠し、水銀圧は1.6 kPa~420 Mpaまで変化させた。

[0103] CNT構造体の空孔分布を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では500℃において窒素雰囲気下で6時間以上保持したときに、残留したCNT構造体50の空孔分布において、1 nm以上100 μm以下の範囲に1つ以上のピークが認められ、エラストマー30中にCNT10が高度に解繊し、CNT10同士が相互に接触しながら連続ネットワークを構成することが明らかとなった。

[0104] (ひずみによる導電率の変化)

カーボンナノチューブーエラストマー複合材料をJIS K 6251に準拠したドックボーン型の試験片を切り出した。引っ張り試験機（オートグラフ、AG-X、島津製作所）に試験片をセットした。試験片と引っ張り試験機の掴み具の間には絶縁性のイミドシートを挿入し、絶縁した。次に、試験片の上部と下部に電極を装着し、各電極からの信号を抵抗測定器（2000/200-SCAN、Keithley社製）により測定し、試料の抵抗を測定した。試料の断面積と電極間距離から試料の導電率を算出した。次に、試料を10 mm/minで引っ張りながら抵抗の変化を測定した。電極間距離は引っ張り速度から算出でき、また試料の断面積は試料のポアソン比が0.5として伸張率から算出し、各ひずみにおける導電率を算出した。

[0105] カーボンナノチューブーエラストマー複合材料のひずみによる導電率の変化を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では20%ひずみのときに導電性が認められ、エラストマー30中にCNT10が高度に解繊し、CNT10同士が相互に接触しながら連続ネットワークを構成することにより、ひずみを与えても連続ネットワークにより導電することが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では20%ひずみのときに導電性が測定限界を下回り、導電性が得られないことが明らかとなった。このことから、比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では連続ネットワークが十分に形成されず、導

電性を維持できないものと推察される。

[0106] (引っ張り強さ)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料について、引っ張り強さを以下の方法により測定した。精密万能試験機ー引っ張り試験機 (AutoGraph, AG-1kN) を用いて測定した。恒温槽で 150°C に保持した。JIS K 6251 に基づき測定を行った。

[0107] 引っ張り強さの測定結果を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では、引っ張り試験 (JIS K 6251 準拠) における引っ張り強さが 1 MPa 以上となり、高温下においてもエラストマー特有のゴム弾性を維持することができることが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では 1 MPa より小さく、液状の性状となった。

[0108] (線膨張係数)

実施例及び比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料について、線膨張係数を以下の方法により測定した。熱機械的分析装置 (TMA/S) (TMA7000、Hitachi ハイテック) を用いて測定した。窒素 200 ml/min を供給し、押し込み圧力を $50\text{ }\mu\text{g}$ として昇温速度 5°C/min で昇温しながら試料の線膨張係数を測定した。

[0109] 線膨張係数の測定結果を図3に示す。実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では線膨張係数が $5 \times 10^{-4}/\text{K}$ 以下であり、室温で装着したシーリング材料が熱膨張により緩むことなく、高温化においても用いることが出来ることが明らかとなった。一方、比較例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料では線膨張係数が $5 \times 10^{-4}/\text{K}$ を超え、熱膨張により緩むことが明らかとなった。

[0110] (ガラス転移温度)

ガラス転移温度は示差走査熱量計 (日立ハイテック社、DSC7020) を用いて測定する。試料約 10 mg をアルミニウム製のサンプルパンに封入し、 -70°C から 5°C/min で昇温し、比熱容量の温度変化を測定する。昇温後、初

めて比熱容量が有意に変化を開始する温度を「ガラス転移温度」と定義する。

[0111] カーボンナノチューブーエラストマー複合材料のガラス転移温度の測定を図3に示す。図3の結果から、連続ネットワークが形成された実施例のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料は、比較例と同様にガラス転移温度を有することが明らかとなった。

符号の説明

[0112] 10 : CNT、30 : エラストマー、50 : CNT構造体、100 : カーボンナノチューブーエラストマー複合材料

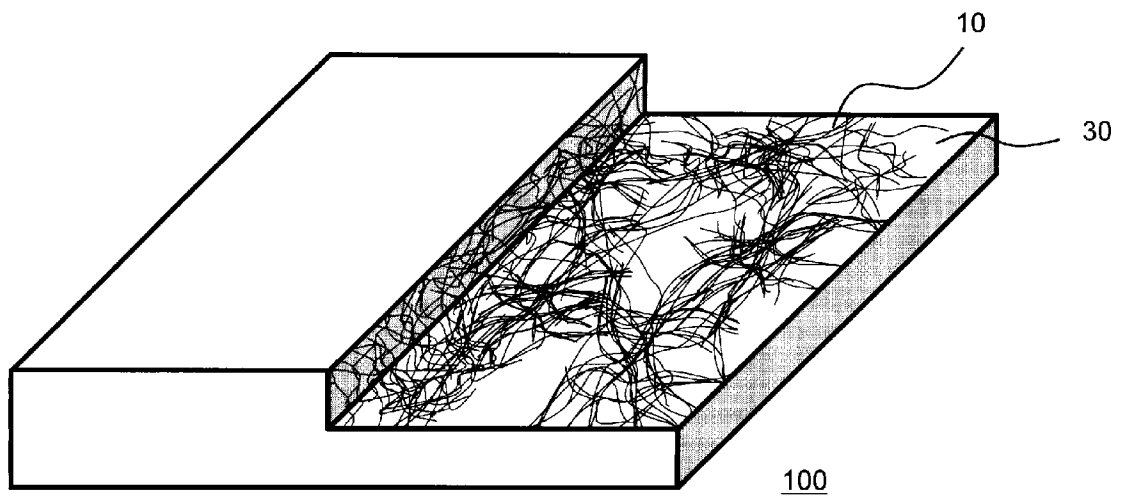
請求の範囲

- [請求項1] エラストマーにカーボンナノチューブを分散してなるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料であって、
前記カーボンナノチューブは、20 nm以下の直径と、10層以下の層数を備え、
前記カーボンナノチューブと前記エラストマーとの総重量に対して、
前記カーボンナノチューブを0.1重量部以上20重量部以下含み、
400℃以上の温度において窒素導入下で6時間保持したときに、前記エラストマーが熱分解し、残留した前記カーボンナノチューブが構造体を成し、前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の初期の体積を V_0 、残留した前記カーボンナノチューブの構造体の体積を V_a とすると、 V_a/V_0 が0.5以上である連続ネットワークを前記エラストマー内に備えることを特徴とするカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項2] エラストマーにカーボンナノチューブを分散してなるカーボンナノチューブーエラストマー複合材料であって、
400℃以上の温度において窒素導入下で6時間保持したときに、前記エラストマーが熱分解し、残留した前記カーボンナノチューブが構造体を成し、前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の初期の体積を V_0 、残留した前記カーボンナノチューブの構造体の体積を V_a とすると、 V_a/V_0 が0.5以上である連続ネットワークを前記エラストマー内に備え、
前記連続ネットワークは、1 nm以上100 μ m以下の範囲に少なくとも1つ以上の空孔分布のピークを備えることを特徴とするカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の引き裂き強度は、5 N/mm以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。

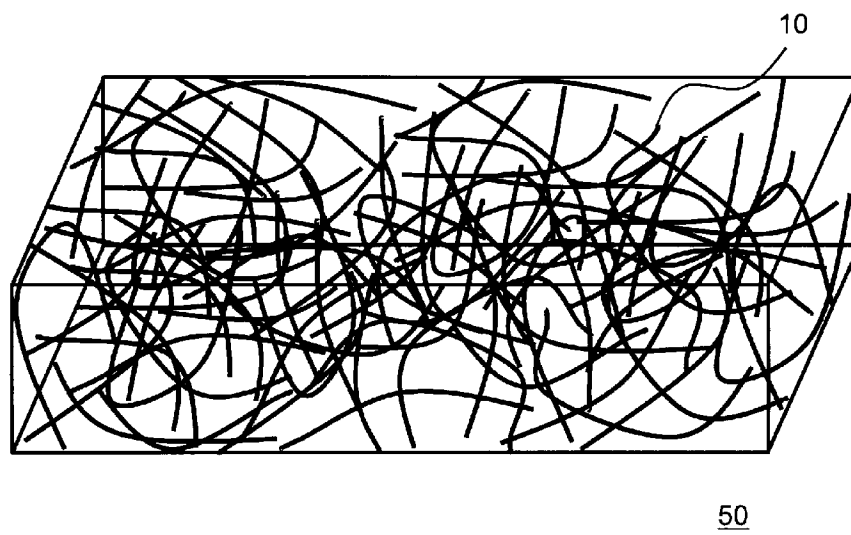
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料の100℃における弾性率が、カーボンナノチューブを含まないエラストマー複合材料の100℃における弾性率に比べ20%以上高いことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料をメチルイソブチルケトンに72時間浸漬したときの引っ張り強さの変化量が4 MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料をガソリンオイル（ガソリン85%、エタノール15%）に72時間浸漬したときのショアA硬度変化が、4以下であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項7] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料に20%のひずみを加えた時の導電率は、0%ひずみの時の導電率に対して50%以上150%以下の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項8] 20℃以上150℃以下での引っ張り試験（JIS K6251準拠）における引っ張り強さが5 MPa以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項9] 150℃における貯蔵弾性率が0.5 MPa以上であり、且つ損失正接が0.1以下であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項10] 室温から150℃の範囲における熱膨張係数が $6 \times 10^{-4}/K$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項11] 前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料のガラス転移温度 T_g が、-50℃以上10℃以下の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。

- [請求項12] 前記カーボンナノチューブの比表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項13] 前記カーボンナノチューブの直径が 20 nm 以下であることを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項14] 前記カーボンナノチューブの層数が10層以下であることを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブーエラストマー複合材料。
- [請求項15] 解繊したカーボンナノチューブを用意し、
前記カーボンナノチューブにエラストマー及び架橋剤を含ませ、
前記カーボンナノチューブ、エラストマー及び架橋剤を成形・架橋硬化させることを特徴とするカーボンナノチューブーエラストマー複合材料の製造方法。
- [請求項16] 請求項1に記載の前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料を用いて形成される外形が連続する無端状であることを特徴とする無端状シール材料。
- [請求項17] 請求項1に記載の前記カーボンナノチューブーエラストマー複合材料を用いて形成されることを特徴とするシーリング材料。

[図1]

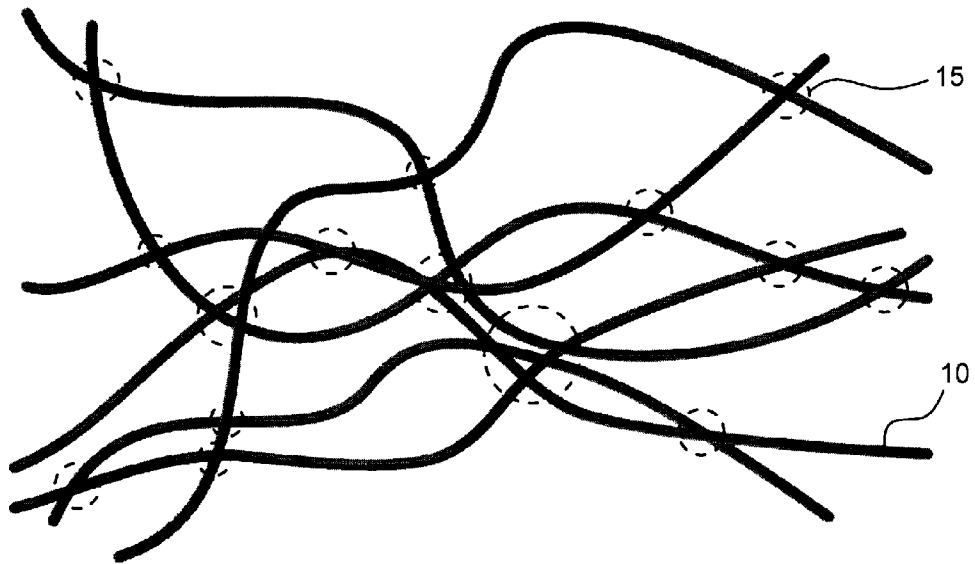


(a)



(b)

[図2]



[図3]

	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	比較例1	比較例2	比較例3
CNT	SG	SG	SG	Nanocyl	C-Nano	SG	SG	SG	CB	CF	
CNT重量部	1	0.1	10	5	5	1	1	1	10	10	
エラストマー種	三元FKM	三元FKM	三元FKM	三元FKM	三元FKM	二元FKM	H-NBR	ACM	三元FKM	三元FKM	三元FKM
CNT構造体比 (残留物/複合材)	0.8	0.5	0.9	0.6	0.5	0.6	0.7	0.6	0.1	0.2	0
引き裂き強度	18	11	42	18	21	15	12	13	8	7	6
貯蔵弾性率 (100°C)(Pa)	9.10E+06	5.37E+06	2.19E+08	3.28E+07	2.15E+07	6.87E+06	5.76E+06	5.91E+06	4.49E+06	測定不能	3.87E+06
耐化学性 (引っ張り 強度変化)(MPa)	-2.3	-2.5	-0.03	1.2	-1.2	-1.1	-0.07	0.73	-4.1	-4.2	-5.5
耐油性 (硬度変化量)	-1.1	-1.3	-0.8	-1.5	-1.2	-1.8	-1.3	-1.2	-4.8	-7.2	-10.2
空孔分布	15nm	22nm	18nm	32nm	45nm	28nm	18nm	21nm	—	—	—
導電率 (20%ひずみ) (S/cm)	0.8	0.005	24	4.2	3.6	0.7	0.5	0.6	10 ⁻⁸ 以下	10 ⁻⁸ 以下	10 ⁻⁸ 以下
引っ張り強さ (150°C)(MPa)	6.52	5.11	18.62	6.56	12.14	5.61	5.23	5.12	2.25	2.99	2.55
貯蔵弾性率 (150°C)(Pa)	9.89E+06	6.06E+06	1.76E+07	3.33E+07	2.24E+07	6.73E+06	6.07E+06	5.35E+06	4.67E+06	8.28E+05	4.38E+05
損失正接 (150°C)	0.1317	0.12177	0.09855	0.12739	0.1505	0.06325	0.05616	0.17955	0.31	0.32	0.45
線膨張係数 (90~140°C)	2.74E-04	2.76E-04	7.73E-05	1.28E-04	1.56E-04	2.40E-04	2.04E-04	1.75E-04	2.31E-04	2.13E-04	2.79E-04
ガラス 転移温度(°C)	-7.2	-5.6	-7.2	-6.7	-7.2	-22.1	-31.1	-35.0	-6.1	-8.3	-6.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

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)

C08L101/00, C01B31/02, C08K3/04, C08L21/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAlpha/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/051707 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; paragraph [0003]; examples & JP 5709189 B & US 2014/0221533 A1 claims; examples & CN 103842445 A	1-14, 16, 17 15
X Y	WO 2012/060454 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0043] to [0059], [0134]; examples & JP 2014-196246 A & US 2013/0316160 A1 claims; examples & EP 2636642 A1 & CN 103201214 A	1-14, 16, 17 15



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

24 March 2016 (24.03.16)

Date of mailing of the international search report

05 April 2016 (05.04.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/054912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-24800 A (Nissin Kogyo Co., Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraphs [0020], [0040], [0041]; examples (Family: none)	1-17 15
X Y	JP 2007-273283 A (Nissin Kogyo Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0050], [0053], [0054]; examples (Family: none)	1-17 15
X Y	JP 2007-39638 A (Nissin Kogyo Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; paragraphs [0049], [0054], [0055]; examples & US 2007/0100058 A1 claims; examples & EP 1705211 A2 & KR 10-2006-0103157 A & CN 1837272 A	1-17 15
X Y	JP 2007-39648 A (Nissin Kogyo Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; paragraphs [0050], [0053], [0054]; examples & US 2009/0306270 A1 claims; examples & EP 1738892 A1 & KR 10-2007-0003667 A & CN 1891762 A	1-17 15
X Y	Koji Tsuchiya, et ali., High electrical performance of carbon nanotubes/rubber composites with lower percolation threshold prepared with a rotation revolution mixing technique, Composites Science and Technology, 2011.04.14, 71, p1098-1104	1-17 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00, C01B31/02, C08K3/04, C08L21/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 Y	WO 2013/051707 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013. 04. 11, 特許請求の範囲、[0003]、実施例 & JP 5709189 B & US 2014/0221533 A1、特許請求の範囲、実施例 & CN 103842445 A	1-14、16、17 15
X Y	WO 2012/060454 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012. 05. 10, 特許請求の範囲、[0043]-[0059][0134]、実施例 & JP 2014-196246 A & US 2013/0316160 A1、特許請求の範囲、実施例 & EP 2636642 A1	1-14、16、17 15

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 4 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保 道弘

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 5 1 4

C (続き) . 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
	& CN 103201214 A	
X Y	JP 2008-24800 A (日信工業株式会社) 2008.02.07, 特許請求の範囲、[0020][0040][0041]、実施例 (ファミリーなし)	1-17 15
X Y	JP 2007-273283 A (日信工業株式会社) 2007.10.18, 特許請求の範囲、[0050][0053][0054]、実施例 (ファミリーなし)	1-17 15
X Y	JP 2007-39638 A (日信工業株式会社) 2007.02.15, 特許請求の範囲、[0049][0054][0055]、実施例 & US 2007/0100058 A1、特許請求の範囲、実施例 & EP 1705211 A2 & KR 10-2006-0103157 A & CN 1837272 A	1-17 15
X Y	JP 2007-39648 A (日信工業株式会社) 2007.02.15, 特許請求の範囲、[0050][0053][0054]、実施例 & US 2009/0306270 A1、特許請求の範囲、実施例 & EP 1738892 A1 & KR 10-2007-0003667 A & CN 1891762 A	1-17 15
X Y	Koji Tsuchiya, et ali., High electrical performance of carbon nanotubes/rubber composites with lowpercolation threshold prepared with a rotation.revolution mixing technique, Composites Science and Technology, 2011.04.14, 71, p1098-1104	1-17 15