

(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  
2013年4月25日(25.04.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/058181 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 3/20 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)  
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076430
- (22) 国際出願日: 2012年10月12日(12.10.2012)
- (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 2011-228558 2011年10月18日(18.10.2011) JP  
特願 2012-192197 2012年8月31日(31.08.2012) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 沢 和洋(SAWA, Kazuhiro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 津村 健輔(TSUMURA, Kensuke); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 乾 延彦(INUI, Nobuhiko); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋 克典(TAKAHASHI, Katsunori); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水

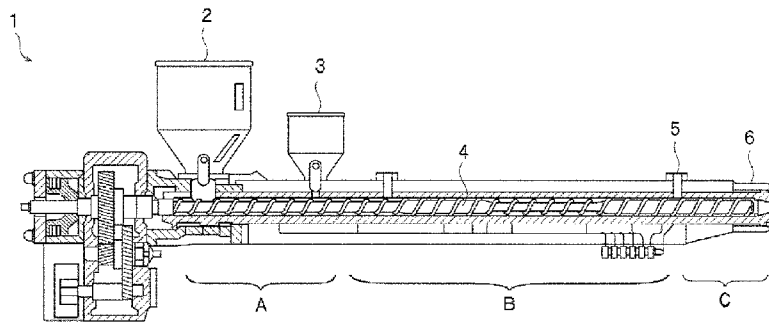
化学工業株式会社内 Osaka (JP). 谷口 浩司(TANIGUCHI, Koji); 〒3490101 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (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, 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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RESIN COMPOSITE MATERIAL, AND RESIN COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 樹脂複合材料の製造方法及び樹脂複合材料



(57) Abstract: Provided are a method for producing a resin composite material, which has a carbon material having a graphene structure dispersed in a synthetic resin, and which has high mechanical strength, and a resin composite material obtained by the method. A method for producing a resin composite material in which a carbon material having a graphene structure is uniformly dispersed in a synthetic resin selected from the group consisting of crystalline resin and non-crystalline resin, the method for producing a resin composite material comprising, if the synthetic resin is a crystalline resin, shear kneading the crystalline resin and the carbon material in a shear kneading device at a temperature less than the melting point of the crystalline resin, and, if the synthetic resin is a non-crystalline resin, shear kneading the non-crystalline resin and the carbon material in a shear kneading device at a temperature near the Tg of the crystalline resin; and a resin composite material obtained by the aforementioned production method.

(57) 要約: グラフェン構造を有する炭素材料が合成樹脂中に分散されている樹脂複合材料であって、機械的強度の高い樹脂複合材料の製造方法及びそれによって得られる樹脂複合材料を提供する。結晶性樹脂及び非晶性樹脂からなる群から選択される合成樹脂に、グラフェン構造を有する炭素材料が均一に分散された樹脂複合材料の製造方法であって、前記合成樹脂が結晶性樹脂である場合には、前記結晶性樹脂と前記炭素材料とを、前記結晶性樹脂の融点未満の温度において、せん断混練装置によりせん断混練を行い、前記合成樹脂が非晶性樹脂である場合には、前記非晶性樹脂と前記炭素材料とを、前記結晶性樹脂のTg付近の温度において、せん断混練装置によりせん断混練を行う、樹脂複合材料の製造方法、及び前記製造方法により得られた樹脂複合材料。



WO 2013/058181 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：樹脂複合材料の製造方法及び樹脂複合材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料が合成樹脂中に分散されてなる樹脂複合材料の製造方法及び樹脂複合材料に関し、特に、炭素材料がグラフェン構造を有する炭素材料である、樹脂複合材料の製造方法及び樹脂複合材料に関する。

### 背景技術

[0002] 高い弾性率や高い導電性を有することから、グラフェンシート構造を有する炭素材料が注目されてきている。このようなグラフェン構造を有する炭素材料を、合成樹脂に複合することにより、合成樹脂からなる製品を補強したり、導電性を付与したりすることができる。特に、グラフェンシート、カーボンナノチューブまたは薄膜化グラファイトなどは、ナノサイズの寸法を有し、かつ比表面積が大きい。そのため、樹脂に複合させた場合の補強効果が高いと考えられている。

[0003] 一般に、複合材料としての効果を高めるには、上記炭素材料をマトリクス樹脂に均一に分散させることが好ましい。そこで、下記の特許文献1には、熱可塑性樹脂と炭素材料との良溶媒を用いて、均一な分散状態を得る方法が開示されている。この方法によれば、熱可塑性樹脂と炭素材料とに共通溶媒が存在する限りにおいて、均一な分散状態の樹脂複合材料を得ることが可能である。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-264059号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の樹脂複合材料では、溶媒を揮発させた後に形成される熱可塑性樹脂と炭素材料との界面の密着強度が低かった。そ

のため、得られた樹脂複合材料に外力が作用した場合、上記界面で剥離が生じることがあった。加えて、上記のような炭素材料は、 $\pi$ スタッキング力による凝集力が大きいいため、溶媒中の分散性が極めて悪かった。従って、十分な機械的強度を発現しないという問題があった。

[0006] 本発明の目的は、グラフェン構造を有する炭素材料が合成樹脂中に分散されている樹脂複合材料であって、機械的強度の高い樹脂複合材料の製造方法及びそれによって得られる樹脂複合材料を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る樹脂複合材料の製造方法は、結晶性樹脂及び非晶性樹脂からなる群から選択される合成樹脂に、グラフェン構造を有する炭素材料が均一に分散された樹脂複合材料の製造方法であって、前記合成樹脂が結晶性樹脂である場合には、前記結晶性樹脂と前記炭素材料とを、前記結晶性樹脂の融点未満の温度において、せん断混練装置によりせん断混練を行い、前記合成樹脂が非晶性樹脂である場合には、前記非晶性樹脂と前記炭素材料とを、前記非晶性樹脂の  $T_g$  付近の温度において、せん断混練装置によりせん断混練を行う。

[0008] 本発明に係る樹脂複合材料の製造方法のある特定の局面では、前記合成樹脂と前記炭素材料とをせん断混練する際に、前期合成樹脂が前記炭素材料にグラフト化する樹脂複合材料の製造方法であって、前記樹脂複合材料に含まれる前記炭素材料のグラフト化率が5重量%~3300重量%の範囲となる。その場合には、前記合成樹脂と前記炭素材料との密着性がより一層高められる。そのため、前記炭素材料を前記合成樹脂中により一層均一に分散することができる。従って、機械的強度がさらに高められた樹脂複合材料を得ることができる。

[0009] 本発明に係る樹脂複合材料の製造方法の他の特定の局面では、前記合成樹脂と前記炭素材料とをせん断混練した後に、得られた樹脂複合材料を加熱することにより溶融させる。その場合には、得られた樹脂複合材料を前記せん断混練装置から容易に取り出すことができる。さらに、得られた樹脂複合材

料を様々な形状へと容易に成形することができる。

[0010] 本発明に係る樹脂複合材料の製造方法の別の特定の局面では、前記合成樹脂と前記炭素材料とをせん断混練した後に、前記合成樹脂と同種または異なる樹脂をさらに混合する。その場合には、様々な物性の樹脂複合材料を容易に製造することができる。

[0011] 本発明に係る樹脂複合材料の製造方法のさらに他の特定の局面では、前記グラフェン構造を有する炭素材料が、薄片化黒鉛またはカーボンナノチューブである。その場合には、上記炭素材料はナノサイズを有し、かつ比表面積が大きい。そのため、機械的強度がさらに高められた樹脂複合材料を容易に製造することができる。

[0012] 本発明に係る樹脂複合材料の製造方法のさらに別の特定の局面では、前記合成樹脂が熱可塑性樹脂である。その場合には、樹脂複合材料の成形が容易であるため、様々な形状の樹脂複合材料製品を容易に製造することができる。

[0013] より好ましくは、前記熱可塑性樹脂が結晶性樹脂である。その場合には、せん断混練時には主に前記結晶性樹脂に含まれる非晶部分の分子鎖が切断されるため、前記結晶性樹脂の結晶化度が低下し難い。従って、機械的強度がより一層高められた樹脂複合材料を得ることができる。

[0014] 本発明に係る樹脂複合材料は、本発明の樹脂複合材料の製造方法により得られたものである。樹脂複合材料には、グラフェン構造を有する炭素材料が均一に分散されている。従って、本発明に係る樹脂複合材料は、高い機械的強度を有する。

### 発明の効果

[0015] 本発明の樹脂複合材料の製造方法では、合成樹脂とグラフェン構造を有する炭素材料とを、上記合成樹脂の融点未満または  $T_g$  付近の温度においてせん断混練するため、上記合成樹脂の粘度が高くなる。そのため、上記せん断混練時に高いせん断力が与えられる。

[0016] 上記せん断力により上記合成樹脂が切断され、上記合成樹脂にフリーラジ

カルが生じる。それによって、フリーラジカルを有する上記合成樹脂が上記炭素材料にグラフト化し、上記炭素材料と上記合成樹脂との間に化学結合が形成される。それによって、上記炭素材料と上記合成樹脂との密着性が高められる。加えて、上記合成樹脂によりグラフト化された上記炭素材料は、上記合成樹脂との親和性が高められているため、上記炭素材料を上記合成樹脂中に均一に分散することができる。従って、機械的強度が高められた樹脂複合材料を得ることができる。

[0017] また、本発明の樹脂複合材料は、上記製造方法により得られるため、上記炭素材料が上記合成樹脂中に均一に分散されている。従って、機械的強度の高い樹脂複合材料を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明に係る樹脂複合材料の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0020] (合成樹脂)

本発明の樹脂複合材料の製造方法では、上記合成樹脂として、特に限定されるわけではないが、熱可塑性樹脂が好適に用いられる。熱可塑性樹脂を用いた樹脂複合材料では、加熱下により様々な成形方法を用いて、様々な成形品を容易に得ることができる。上記熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン類や、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレンなどのポリプロピレン類に代表されるポリオレフィン、ノルボルネン樹脂等の環状ポリオレフィン類、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル等の酢酸ビニル共重合体類や、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリ酢酸ビニル誘導体類、PET、ポリカーボネート、ポリ乳酸等のポリエステル類、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテル樹脂類、PMMA等のアクリル系樹脂類

、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のスルホン系樹脂類、P T F E、P V D F等のフッ素化樹脂類、ナイロン等のポリアミド樹脂類、ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化樹脂類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルやそれらの共重合樹脂類などを挙げることができる。上記合成樹脂は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。特に好ましくは、安価であり、加熱下の成形が容易であるポリオレフィンが望ましい。

[0021] さらに、上記合成樹脂としては、結晶性樹脂を用いてもよく、非晶性樹脂を用いてもよい。上記合成樹脂として結晶性樹脂を用いた場合には、融点未満の温度において結晶成分を有する。そのため、結晶性樹脂の融点未満の温度で結晶性樹脂をせん断混練すると、主に上記結晶性樹脂に含まれる非晶部分の分子鎖が切断される。従って、せん断混練時に結晶性樹脂に含まれる結晶成分が破壊され難いため、前記結晶性樹脂の結晶化度が低下し難い。よって、得られる樹脂複合材料の結晶化度が高くなるため、機械的強度がより一層高められた樹脂複合材料を得ることができる。

[0022] 上記結晶性樹脂としては、例えば、結晶性ポリプロピレン、結晶性ポリエチレン、結晶性ノルボルネン、結晶性ポリ酢酸ビニル、結晶性ポリ乳酸、半結晶性P V D F等が挙げられる。より好ましくは、安価な結晶性ポリプロピレンを用いることができる。

[0023] また、上記非晶性樹脂としては、例えば、アタクチックポリプロピレン、非晶性ノルボルネン、非晶性P E T、非晶性ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、アタクチックP M M A、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及びアタクチックポリスチレン等が挙げられる。より好ましくは、安価なアタクチックポリプロピレンを用いることができる。

[0024] (グラフェン構造を有する炭素材料)

本発明においては、樹脂複合材料に補強効果を与えるため、あるいは場合によっては導電性を与えるために、グラフェン構造を有する炭素材料が用いられている。上記グラフェン構造を有する炭素材料としては特に限定されな

いが、好ましくは、薄片化黒鉛またはカーボンナノチューブを用いることができる。より好ましくは、上記炭素材料としては、複数のグラフェンシートの積層体、すなわち薄片化黒鉛が用いられる。本発明において、薄片化黒鉛とは、元の黒鉛を剥離処理して得られるものであり、元の黒鉛よりも薄いグラフェンシート積層体をいう。薄片化黒鉛におけるグラフェンシート積層数は、元の黒鉛より少なければよいが、通常数層～200層程度である。

[0025] 上記薄片化黒鉛は、比表面積が比較的大きい形状を有する。従って、本発明により上記薄片化黒鉛が均一に分散された樹脂複合材料においては、上記薄片化黒鉛のグラフェンシート積層面に交差する方向に加わる外力に対する機械的強度を効果的に高めることができる。なお、本発明において比表面積とは、BET3点法により測定されたBET比表面積をいう。

[0026] 上記薄片化黒鉛のBET比表面積の好ましい下限は $15\text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましい上限は $2700\text{ m}^2/\text{g}$ である。上記薄片化黒鉛の比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ より低いと、上記積層面に交差する方向に加わった外力に対する機械的強度が十分に高められないことがある。一方で、単層グラフェンシートの理論BET比表面積は $2700\text{ m}^2/\text{g}$ であり、限界値である。

[0027] 上記炭素材料と上記合成樹脂との配合割合は特に限定されないが、上記合成樹脂100重量部に対し、上記炭素材料の配合量を1～50重量部の範囲とすることが好ましい。上記炭素材料の配合量が1重量部未満では、樹脂複合材料の機械的強度が十分に高められないことがある。上記炭素材料の配合量が50重量部を超えると、樹脂複合材料の剛性が高められるものの、樹脂複合材料が脆くなり、割れやすくなることがある。

[0028] (他の成分)

本発明の樹脂複合材料の製造方法では、本発明の目的を阻害しない範囲で、様々な添加剤を用いてもよい。このような添加剤としては、フェノール系、リン系、アミン系もしくはイオウ系等の酸化防止剤；金属害防止剤；ヘキサブROMOビフェニルエーテルもしくはデカブROMOジフェニルエーテル等のハロゲン化難燃剤；ポリリン酸アンモニウムもしくはトリメチルフォスフェー

ト等の難燃剤；各種充填剤；帯電防止剤；安定剤；顔料等を挙げることができる。

[0029] また、本発明の樹脂複合材料の製造方法においては、ラジカル反応を発生させるために、一般的に用いられている適宜の重合開始剤を用いてもよい。このような重合開始剤は、上記合成樹脂が結晶性樹脂である場合には、反応開始剤が選択的に結晶性樹脂の非晶部分の分子を切断するので、マトリクス樹脂の劣化が抑制される。上記重合開始剤としては、例えば、過酸化物、過酸化化合物、アゾ系化合物、ジハロゲン系化合物等が挙げられる。ラジカル開始剤は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0030] また、本発明の樹脂複合材料の製造方法においては、ラジカル反応を促進するのに一般的に用いられている適宜の反応助剤を用いてもよい。このような反応助剤は、本発明の樹脂複合材料を製造する際において、上記合成樹脂の上記炭素材料へのグラフト化反応を促進するために用いられることがある。上記反応助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1，9-ノナンジオールジメタクリレート、1，10-デカンジオールジメタクリレート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート、エチルビニルベンゼン、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル等を挙げることができる。

[0031] 上記重合開始剤、反応助剤の添加量が多すぎると、上記反応助剤の重合物が多く生成してしまうことがある。そのため、得られる樹脂複合材料の外観性が低下することがある。従って、上記反応助剤は、上記合成樹脂100重量部に対し、10重量部以下配合されることが好ましく、より好ましくは8重量部以下である。

[0032] (製造方法)

本発明の樹脂複合材料の製造方法では、上記合成樹脂と、上記グラフェン構造を有する炭素材料と、必要に応じて用いられる上記反応助剤及び上記添

加剤とを、せん断混練装置を用いてせん断混練する。上記合成樹脂が結晶性樹脂である場合には、上記結晶性樹脂の融点未満の温度において上述のせん断混練を行う。上記合成樹脂が非晶性樹脂である場合には、上記非晶性樹脂のT<sub>g</sub>付近の温度において上述のせん断混練を行う。

[0033] なお、本発明において、結晶性樹脂の融点とは、JIS K7121に基づき、DSC（示差走査熱量分析）測定により得られた融解ピーク温度をいう。非晶性樹脂のT<sub>g</sub>付近とは、JIS K7121に基づき、DSC測定により得られた中間点ガラス転移温度の±20℃の範囲のことをいう。

[0034] 本発明の樹脂複合材料の製造方法では、合成樹脂とグラフェン構造を有する炭素材料とを、上記合成樹脂の融点未満またはT<sub>g</sub>付近の温度においてせん断混練するため、上記合成樹脂の粘度が高くなる。そのため、上記せん断混練を行う際に高いせん断力が与えられる。上記せん断力により上記合成樹脂が切断され、上記合成樹脂にフリーラジカルが生じる。一方、グラフェン構造を有する炭素材料は、フリーラジカルを非局在化することにより、フリーラジカルを吸着しやすいという性質を有する。このため、上記フリーラジカルは、炭素材料に吸着され、炭素材料と合成樹脂とをグラフト反応により強固に結合する。それによって、上記炭素材料と上記合成樹脂との密着性が高められる。加えて、上記合成樹脂によりグラフト化された上記炭素材料は、上記合成樹脂との親和性が高められている。そのため、上記炭素材料を上記合成樹脂中に均一に分散することができる。従って、機械的強度が高められた樹脂複合材料を得ることができる。

[0035] 上記合成樹脂と上記炭素材料とをせん断混練する方法の一例を、図1に示す製造装置により説明する。図1は、本発明の上記合成樹脂と上記炭素材料とをせん断混練する同方向二軸押出機1を示す模式図である。同方向二軸押出機1では、まず、上記合成樹脂と上記炭素材料を、それぞれ原料ホッパー2とサイドフィーダー3から供給部Aに供給する。次に、供給部Aにおいて、上記合成樹脂及び上記炭素材料をスクリー部4の回転により混練しつつ、せん断混練部Bへと移送する。

- [0036] せん断混練部Bは、上記合成樹脂及び上記炭素材料をせん断混練する主要な部分であり、上記合成樹脂の融点未満またはT<sub>g</sub>付近の温度とされている。せん断混練部Bでは、上記合成樹脂及び上記炭素材料を、上記合成樹脂が結晶性樹脂の場合には融点未満の温度とし、上記合成樹脂が非晶性樹脂の場合にはT<sub>g</sub>付近の温度とすることにより、上記合成樹脂の粘度を高めた状態において、スクリー部4の回転によりせん断混練する。それによって、上記炭素材料が上記合成樹脂中に均一に分散された樹脂複合材料を得ることができる。
- [0037] その後、上記樹脂複合材料をスクリー4部の回転により吐出部Cへと移送する。吐出部Cにおいては、必要に応じてベント5から脱圧した後、ロータリーゲートバルブ6を通して上記樹脂複合材料を押出機外に吐出する。なお、吐出部Cでは、上記樹脂複合材料を溶融して吐出し易くするために、上記合成樹脂の融点以上の温度することが好ましい。
- [0038] もっとも、上記せん断混練を行う方法は、上記同方向二軸押出機1を用いる方法に限定されない。上記せん断混練を行う方法は、上記合成樹脂の融点未満またはT<sub>g</sub>付近の温度においてせん断混練する限り特に限定されず、従来知られた様々なせん断混練方法を用いることができる。好ましくは、例えば、プラストミル等の二軸スクリー混練機、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ロールなどの混練用のスクリーを備えるせん断混練装置を用いてせん断混練する方法が挙げられる。
- [0039] より好ましくは、以下に述べる態様のせん断混練機を用いることができる。このせん断混練機は、0.1～2mm程度の大きさの隙間を隔てて対向している一对の円盤体を有する。上記一对の円盤体のうち少なくとも一方の円盤体は、上記隙間に材料を供給するための供給孔が設けられている。供給孔は、該円盤体の外面中央から内面中央に向かって貫通している。
- [0040] 上記一对の円盤体のうち少なくとも一方の円盤体が、回転駆動部に連結されている。それによって、一方の円盤体が他方の円盤体に対し回転される。従って、上記隙間に供給された材料に対してせん断力を与え、上記材料をせ

ん断混練することができる。

[0041] なお、上記円盤体は、他の円盤体と隙間を隔てて対向する内面に凹凸形状を有していてもよい。その場合には、上記凹凸形状により、上記材料に対してせん断力をより効果的に与えることができる。

[0042] 本発明においては、上記合成樹脂に高いせん断力を与えるために、上記合成樹脂が結晶性樹脂の場合には融点未満の温度において、上記合成樹脂が非晶性樹脂の場合にはT<sub>g</sub>付近の温度においてせん断混練する必要がある。合成樹脂は低温で粘度が高くなり、特に融点や軟化点以下では粘度は大幅に高くなる性質を有する。そのため、融点未満またはT<sub>g</sub>付近の温度において上記合成樹脂をせん断混練することにより、たとえ混練装置のスクリューの回転速度が遅い場合であっても、非常に高いせん断力を上記合成樹脂に与えることができる。

[0043] 上記せん断混練を行う前または行った後に、上記合成樹脂の融点以上またはT<sub>g</sub>以上の温度においてせん断混練してもよい。例えば、上記同方向二軸押出機1を用いる方法においては、せん断混練部Bにおいて上記合成樹脂の融点未満またはT<sub>g</sub>付近の温度にてせん断混練していればよく、供給部A及び吐出部Cが上記合成樹脂の融点以上またはT<sub>g</sub>以上の温度であってもよい。

[0044] また、上記せん断混練を行った後には、得られた樹脂複合材料を融点以上またはT<sub>g</sub>以上の温度に加熱し、得られた樹脂複合材料を溶融することが好ましい。それによって、本発明の製造方法により得られた樹脂複合材料を上記せん断混練装置より容易に取り出すことができる。さらに、溶融状態となった樹脂複合材料は、様々な形状へと容易に成形することができる。

[0045] 本発明の製造方法では、上記せん断混練によって上記炭素材料に上記合成樹脂をグラフト化させることにより、上記炭素材料のグラフト化率を5重量%~3300重量%の範囲とすることが好ましい。本発明において炭素材料のグラフト化率とは、樹脂複合材料内に含まれる上記炭素材料の重量に対する、樹脂複合材料内において上記炭素材料にグラフト化により直接化学結合

を形成している合成樹脂の重量の比率をいう。上記炭素材料のグラフト化率を上記範囲とすることにより、本発明の製造方法により得られる樹脂複合材料の機械的強度を効果的に高めることができる。

[0046] 上記炭素材料のグラフト化率が5重量%より低いと、上記合成樹脂と上記炭素材料との密着性が十分に高められないことがある。そのため、得られる樹脂複合材料の機械的強度を十分に高めることができないことがある。上記炭素材料のグラフト化率が3300重量%より高いと、効果が飽和してそれ以上機械的強度が高められないことがある。好ましくは、上記炭素材料のグラフト化率は10重量%~2000重量%の範囲であり、さらに好ましくは30重量%~1000重量%の範囲である。

[0047] なお、樹脂複合材料に含まれる炭素材料のグラフト化率は、以下の方法により測定することができる。例えば、樹脂複合材料に含まれるグラフト化していない合成樹脂を溶媒により溶解除去して、グラフト化された炭素材料を単離する。その後、空気雰囲気下、30~600℃の温度範囲において、10℃/分の昇温速度により上記グラフト化された炭素材料を熱重量測定（TGA測定）を行う。このとき、500℃に昇温されるまでに分解した分解物の量をA重量%、500℃まで昇温しても分解しなかった未分解物の量をB重量%として、下記の式により上記炭素材料のグラフト化率を求めることができる。

[0048] グラフト化率（重量%）=  $A/B \times 100$

上記溶媒としては、上記グラフト化していない合成樹脂を溶解し、上記グラフト化された炭素材料をほとんど溶解しない限り特に限定されず、適宜の溶媒を用いることができる。例えば、上記合成樹脂がオレフィン系樹脂の場合には130℃熱キシレンなど、PMMA等のアクリル系樹脂の場合にはアセトンまたはジクロロベンゼンなど、ナイロン等のポリアミド系樹脂の場合には200℃熱ベンジルアルコールまたは200℃熱ニトロベンゼンなど、ポリスチレン系樹脂の場合にはTHFまたはジクロロベンゼンなど、ポリカーボネート系樹脂の場合にはTHFまたはジクロロメタンなどを用いること

ができる。

- [0049] また、本発明に係る樹脂複合材料の製造方法では、上記せん断混練後に、上記合成樹脂と同種または異なる樹脂とをさらに混合してもよい。それによって、様々な物性の樹脂複合材料を容易に製造することができる。
- [0050] 上記合成樹脂と異なる樹脂としては、様々な熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン類、酢酸ビニル共重合体類やその誘導体、ポリエステル類、ポリエーテル樹脂類、アクリル系樹脂類、スルホン系樹脂類、フッ素化樹脂類、ポリアミド樹脂類、ハロゲン化樹脂類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルやそれらの共重合樹脂類等を挙げることができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。また、上記合成樹脂と同種または異なる樹脂は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。
- [0051] 上記せん断混練により得られた樹脂複合材料と上記合成樹脂と同種または異なる樹脂との配合割合は特に限定されないが、上記樹脂組成物100重量部に対し、上記追加の樹脂の配合量を1000重量部以下とすることが好ましい。上記合成樹脂と同種または異なる樹脂の配合量が1000重量部を超えると、樹脂複合材料に含まれる上記炭素材料による機械的強度の向上効果を十分に発揮できないことがある。
- [0052] 本発明の製造方法によって得られた樹脂複合材料は、上記炭素材料が上記合成樹脂中に均一に分散されている。従って、本発明の樹脂複合材料は、機械的強度が効果的に高められている。
- [0053] 本発明の製造方法により得られた樹脂複合材料を用いることにより、機械的強度の高い様々な製品を製造することができる。例えば、樹脂複合材料をシート状にプレス成形することにより、引張弾性率や曲げ弾性率等の機械的強度が高い樹脂複合材料シートを製造することができる。もっとも、本発明の樹脂複合材料及び本発明の製造方法により得られた樹脂複合材料により製造される製品は、特に限定されず、適宜の形状に成形することができる。
- [0054] また、本発明の製造方法により得られた樹脂複合材料は、上記グラフェン

構造を有する炭素材料を含む。このため、樹脂複合材料は、導電性を発現させることも可能である。従って、樹脂複合材料は、導電性を発現する材料としても用いることができる可能性を有する。

[0055] 以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。なお、本発明は以下の実施例には限定されない。

[0056] (実施例1)

図1に示す同方向二軸押出機1（スクリー部4のスクリー径＝10mm、スクリー有効長さ／スクリー径＝60）の各部分における温度について、供給部Aの温度を120～180℃、せん断混練部Bの温度を90～120℃、吐出部Cの温度を180～200℃となるように設定した。

[0057] ポリプロピレン系樹脂（プライムポリマー社製、商品名「J-721GR」、融点170℃、23℃における引張り弾性率：1.2GPa、MFR＝11g／分）100重量部と、薄片化黒鉛M（xGScience社製、商品名「xGnP-5」、使用前にSEMを用いて観察した層面の面方向における最大寸法：約5.0μm、層厚み：約60nm、グラフェンの積層数：約180層、BET比表面積：75m<sup>2</sup>／g）20重量部とを、それぞれ原料ホッパー2とサイドフィーダー3から上記同方向二軸押出機1の供給部Aに供給した。

[0058] 次に、上記供給部に供給された上記ポリプロピレン系樹脂及び上記薄片化黒鉛を、上記同方向二軸押出機1のスクリー部4（回転数75rpm）の回転により混練して、上記せん断混練部Bへと移送した。続いて、90～120℃の温度に設定された上記せん断混練部Bにおいて、上記スクリー部4の回転により上記ポリプロピレン系樹脂及び上記薄片化黒鉛をせん断混練し、樹脂複合材料とした。その後、上記樹脂複合材料を上記吐出部Cへと移送し、上記吐出部Cのロータリーゲートバルブ6に取り付けられたTダイから押出した。

上記Tダイより押し出された上記樹脂複合材料を、冷却ロールにより厚み500μmの樹脂複合材料シートを得た。

## [0059] (実施例2)

薄片化黒鉛M20重量部に代えて、薄片化黒鉛N（黒鉛粉末より内作したもの、使用前にSEMを用いて観察した層面の面方向における最大寸法：約 $0.3\mu\text{m}$ 、層厚み：約 $2.6\text{nm}$ 、グラフェンの積層数：約8層、BET比表面積： $300\text{m}^2/\text{g}$ ）5重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

## [0060] (実施例3)

同方向二軸押出機1の各部分における温度について、供給部Aの温度を $100\sim 140^\circ\text{C}$ 、せん断混練部Bの温度を $60\sim 80^\circ\text{C}$ 、吐出部Cの温度を $140\sim 150^\circ\text{C}$ となるように設定した。ポリプロピレン系樹脂に代えて、ポリエチレン系樹脂（日本ポリエチレン社製、商品名「HF560」、融点 $135^\circ\text{C}$ 、 $23^\circ\text{C}$ における引張弾性率 $1.1\text{GPa}$ ）を用いた。上記以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

## [0061] (実施例4)

同方向二軸押出機1の各部分における温度について、供給部Aの温度を $80\sim 130^\circ\text{C}$ 、せん断混練部Bの温度を $90\sim 120^\circ\text{C}$ 、吐出部Cの温度を $220\sim 240^\circ\text{C}$ となるように設定した。

ポリプロピレン系樹脂100重量部及び薄片化黒鉛M20重量部に代えて、ポリメチルメタクリレートPMMA（住友化学社製、商品名「スミベックスEX」、ガラス転移温度 $100^\circ\text{C}$ 、 $23^\circ\text{C}$ における引張弾性率 $3.1\text{GPa}$ ）100重量部と、薄片化黒鉛N5重量部とを用いた。上記以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

## [0062] (実施例5)

同方向二軸押出機1の各部分における温度について、供給部Aの温度を $60\sim 100^\circ\text{C}$ 、せん断混練部Bの温度を $70\sim 90^\circ\text{C}$ 、吐出部Cの温度を $190\sim 220^\circ\text{C}$ となるように設定した。

[0063] ポリプロピレン系樹脂及び薄片化黒鉛Mに代えて、ポリスチレン系樹脂（東洋スチレン社製、トーヨースチロールGP HRM26、融点 $230^\circ\text{C}$ 、

23℃における曲げ弾性率3.5 GPa) 100重量部と、薄片化黒鉛N5重量部とを用いた。上記以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0064] (実施例6)

同方向二軸押出機1の各部分における温度について、供給部Aの温度を200～280℃、せん断混練部Bの温度を190～210℃、吐出部Cの温度を270～290℃となるように設定した。

[0065] ポリプロピレン系樹脂及び薄片化黒鉛Mに代えて、ポリアミド系樹脂(ユニチカ社製、商品名:A-125J、融点267℃、23℃における引張弾性率1.0 GPa) 100重量部に対して、薄片化黒鉛M10重量部を用いた。上記以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0066] (実施例7)

同方向二軸押出機1の各部分における温度について、供給部Aの温度を200～320℃、せん断混練部Bの温度を170～190℃、吐出部Cの温度を320～340℃となるように設定した。

[0067] ポリプロピレン系樹脂及び薄片化黒鉛Mに代えて、ポリアクリロニトリル系樹脂(三井化学社製、商品名:三井バレックス#1000、融点317℃、23℃における曲げ弾性率3.3 GPa) 100重量部に対して、薄片化黒鉛M10重量部を用いた。上記以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0068] (実施例8)

同方向二軸押出機1の各部分における温度について、供給部Aの温度を100～170℃、せん断混練部Bの温度を140～160℃、吐出部Cの温度を230～270℃となるように設定した。

[0069] ポリプロピレン系樹脂に代えて、ポリカーボネート系樹脂(住化スタイロンポリカーボネート社製、商品名:ガリバー301-15、ガラス転移点150℃、23℃における引張弾性率2.3 GPa)を用いた。上記以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

## [0070] (実施例9)

上記同方向二軸押出機1のサイドフィーダー3の隣にサイドフィーダー7を取り付けた。上記ポリプロピレン系樹脂100重量部に対して、上記薄片化黒鉛Nを5重量部とラジカル開始剤として、アゾビスイソブチルニトリルAIBN(和光純薬社製、商品名V-70、10時間半減期温度65℃)1.4重量部とをそれぞれ原料ホッパー2とサイドフィーダー3、サイドフィーダー7から上記同方向二軸押出機1の供給部Aに供給した。この供給部Aの温度を60~80℃、せん断混練部Bの温度を90~120℃、吐出部Cの温度を190~210℃となるように設定した。上記以外は実施例1と同様にして、樹脂複合材料シートを得た。

## [0071] (実施例10)

上記同方向二軸押出機1のサイドフィーダー3の隣にサイドフィーダー7を取り付けた。上記ポリプロピレン系樹脂100重量部に対して、上記薄片化黒鉛Nを5重量部とラジカル開始剤としてビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(日油社製、商品名パーロイルTCP、1分間半減期温度92℃)1.9重量部とをそれぞれ原料ホッパー2とサイドフィーダー3、サイドフィーダー7から上記同方向二軸押出機1の供給部Aに供給した。この供給部Aの温度を60~80℃、せん断混練部Bの温度を90~120℃、吐出部Cの温度を190~210℃とした。上記以外は実施例1と同様にして、樹脂複合材料シートを得た。

## [0072] (比較例1)

混練部分の温度を190℃~220℃にしたことを除いては、実施例1と同様にして、樹脂複合シートを得た。

## [0073] (比較例2)

混練部分の温度を190℃~220℃にしたことを除いては、実施例2と同様にして、樹脂複合シートを得た。

## [0074] (比較例3)

混練部分の温度を150℃~180℃にしたことを除いては、実施例3と

同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0075] (比較例4)

混練部分の温度を220℃～240℃にしたことを除いては、実施例4と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0076] (比較例5)

混練部分の温度を190℃～220℃にしたことを除いては、実施例5と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0077] (比較例6)

混練部分の温度を270℃～290℃にしたことを除いては、実施例6と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0078] (比較例7)

混練部分の温度を32℃～340℃にしたことを除いては、実施例7と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0079] (比較例8)

混練部分の温度を230℃～270℃にしたことを除いては、実施例8と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0080] (比較例9)

混練部分の温度を190℃～210℃にしたことを除いては、実施例9と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0081] (比較例10)

混練部分の温度を190℃～210℃にしたことを除いては、実施例10と同様にして、樹脂複合シートを得た。

[0082] [実施例及び比較例の評価]

実施例1～10及び比較例1～10により得られた樹脂複合材料シートについて、上記樹脂複合材料シートに含まれる上記薄片化黒鉛のグラフト化率、及び樹脂複合材料シートの引張弾性率もしくは曲げ弾性率を、以下の要領でそれぞれ評価した。

[0083] (1) 薄片化黒鉛のグラフト化率の評価

得られた樹脂複合材料シートを小さく裁断し、樹脂複合材料片とした。次に、上記樹脂複合材料片を濾紙で包んだ。上記濾紙から上記樹脂複合材料片が漏れ出ないように上記濾紙の端を折り込み、さらにその周囲を金属クリップで封止した。このようにして得られた包装体を、過剰量の130℃熱キシレンに12時間浸した。それによって、樹脂複合材料シートに含まれるグラフト化していない合成樹脂を溶解除去した。その後、上記包装体を熱キシレンから取り出し、真空乾燥させることにより、上記薄片化黒鉛を単離した。

[0084] このようにして単離された薄片化黒鉛を、空気雰囲気下、30～600℃の温度範囲において、10℃/分の昇温速度により熱重量測定（TGA測定）を行った。このとき、上記グラフト化薄片化黒鉛において、500℃に昇温されるまでに分解した分解物の量をA重量%、500℃まで昇温しても分解しなかった未分解物の量をB重量%として、下記の式によりグラフト化率を求めた。

$$\text{グラフト化率（重量\%）} = A / B \times 100$$

[0085] （2）引張弾性率の評価

実施例1～4、6、8～10及び比較例1～4、6、8～10の樹脂複合材料シートの23℃における引張弾性率を、JIS K6767に準拠して測定した。

[0086] （3）曲げ弾性率の評価

実施例5、7及び比較例5、7の樹脂複合材料シートの23℃における曲げ弾性率をJIS…に準拠して測定した。

上記実施例1～10及び比較例1～10で用いた材料、並びに上記評価結果を、下記の表1より表2にまとめて示すこととする。

[0087] なお、表1及び表2における略語は以下の通りである。

PP：ポリプロピレン

PE：ポリエチレン

PMMA：ポリメチルメタクリレート

PS：ポリスチレン

PA : ポリアミド

PAN : ポリアクリロニトリル系樹脂

PC : ポリカーボネート

AIBN : アゾビスイソブチルニトリル

PO : ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート

[0088]

[表1]

	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
	100	100							100	100
PP	J-721GR									
PE	HF560		100							
PMMA	スミペックスEX			100						
PS	HRM26				100					
PA	A125J					100				
PAN	バレットス#1000						100			
PC	ガリバー301-15							100		
ファイラー	薄片化黒鉛M	20	20			10	10	20		
	薄片化黒鉛N	5	5	5	5				5	5
開始剤	AIBN									
	V-70								1.4	1.9
	パーロイルTCP									
混練温度	(°C)									
特性	グラフト率	90-120	90-120	60-80	90-120	70-90	170-190	160-180	90-120	90-120
	引張弾性率	110	178	151	79	144	65	27	240	230
	曲げ弾性率	5.1	3.0	5.0	4.4		4.4	5.4	4.5	4.6
						4.7				

[0089] [表2]

	品番または単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ポリマー	PP	100	100							100	100
	PE			100							
	PMMA				100						
	PS					100					
	PA						100				
	PAN							100			
	PC								100		
フィラー	薄片化黒鉛M	20		20			10	10	20		
	薄片化黒鉛N		5		5	5				5	5
開始剤	AIBN									1.4	
	PO										1.9
混練温度	(°C)	190-220	190-220	150-180	220-240	190-220	270-290	320-340	230-270	190-210	190-210
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	190
特性	グラフト率 (wt%)	3.0	2.2	2.6	3.4		1.8		4.1	0.8	1.1
	引張弾性率 (GPa)					3.5					
	曲げ弾性率 (GPa)							3.8			

- [0090] 表1から明らかなように、実施例1～10により得られた樹脂複合材料シートでは、上記薄片化黒鉛に多量の上記合成樹脂がグラフト化していた。これに対し、比較例1～8により得られた樹脂複合材料シートでは、上記薄片化黒鉛には上記合成樹脂がほとんどグラフト化していなかった。
- [0091] また、実施例1～10により得られた樹脂複合材料シートは、比較例1～10により得られた樹脂複合材料シートと比較して、機械的強度が大きく高められていた。これは、上記薄片化黒鉛に多量の上記合成樹脂がグラフト化したことによると考えられる。それによって、上記炭素材料と上記合成樹脂との密着性が高められ及び上記炭素材料と上記合成樹脂の親和性が高められ、上記炭素材料が上記合成樹脂中に均一に分散していると考えられる。
- [0092] さらに、表1から明らかなように、実施例9, 10により得られた樹脂複合材料シートでは、より多くの合成樹脂がグラフト化していた。そのため、引張弾性率も対応する実施例2に比べて高くなっている。これに対し、比較例9, 10により得られた合成樹脂シートでは、グラフト化はしているものの、引張弾性率は低くなっている。これは、添加した重合開始剤がマトリクス樹脂を劣化させているために、グラフト化はしていても弾性率が低くなっていると考えられる。一方、実施例9, 10で結晶性樹脂の非晶部分のみが開裂し、グラフト化しているので、マトリクス樹脂の劣化も抑えられ、引張弾性率も高くなっていると考えられる。

### 符号の説明

- [0093] 1…同方向二軸押出機  
2…原料ホッパー  
3…サイドフィーダー  
4…スクリュウ部  
5…ベント  
6…ロータリーゲートバルブ  
A…供給部  
B…せん断混練部

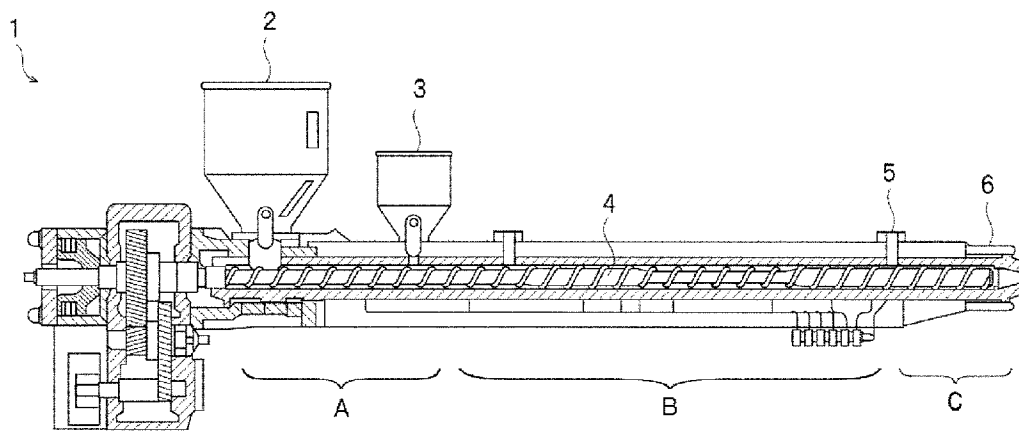
C…吐出部

## 請求の範囲

- [請求項1] 結晶性樹脂及び非晶性樹脂からなる群から選択される合成樹脂に、グラフェン構造を有する炭素材料が均一に分散された樹脂複合材料の製造方法であって、
- 前記合成樹脂が結晶性樹脂である場合には、前記結晶性樹脂と前記炭素材料とを、前記結晶性樹脂の融点未満の温度において、せん断混練装置によりせん断混練を行い、
- 前記合成樹脂が非晶性樹脂である場合には、前記非晶性樹脂と前記炭素材料とを、前記非晶性樹脂のT<sub>g</sub>付近の温度において、せん断混練装置によりせん断混練を行う、樹脂複合材料の製造方法。
- [請求項2] 前記合成樹脂と前記炭素材料とをせん断混練する際に、前期合成樹脂が前記炭素材料にグラフト化する、請求項1に記載の樹脂複合材料の製造方法であって、
- 前記樹脂複合材料に含まれる前記炭素材料のグラフト化率が5重量%～3300重量%の範囲となる、樹脂複合材料の製造方法。
- [請求項3] 前記合成樹脂と前記炭素材料とをせん断混練した後に、得られた樹脂複合材料を加熱することにより熔融させる、請求項1または2に記載の樹脂複合材料の製造方法。
- [請求項4] 前記合成樹脂と前記炭素材料とをせん断混練した後に、前記合成樹脂と同種または異なる樹脂をさらに混合する、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂複合材料の製造方法。
- [請求項5] 前記グラフェン構造を有する炭素材料が、薄片化黒鉛またはカーボンナノチューブである、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂複合材料の製造方法。
- [請求項6] 前記合成樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂複合材料の製造方法。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂が結晶性樹脂である、請求項6に記載の樹脂複合材料の製造方法。

[請求項8]           請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂複合材料の製造方法により得られた樹脂複合材料。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/076430

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C08J3/20(2006.01) i, C08K3/04(2006.01) i, C08L101/00(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)

C08J3/00-28, C08K, C08L, B29B7/00-94

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2008-307863 A (Yugen Kaisha KCK Oyo Gijutsu Kenkyusho), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraphs [0001], [0005], [0020], [0080], [0088] to [0092], [0124]; fig. 1, 5 (Family: none)	1-8
X A	JP 10-60287 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims; paragraphs [0035], [0037], [0038]; examples (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4

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  
16 January, 2013 (16.01.13)

Date of mailing of the international search report  
29 January, 2013 (29.01.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076430

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-347020 A (Yugen Kaisha KCK Oyo Gijutsu Kenkyusho), 04 December 2002 (04.12.2002), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-264059 A (Calp Corp.), 29 September 2005 (29.09.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-15333 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2010-531911 A (Arkema France), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text & US 2011/0251331 A1      & EP 2160285 A1 & WO 2009/001324 A1      & KR 10-2010-0027164 A & CN 101790453 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08J3/20(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L101/00(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（IPC））  
 Int.Cl. C08J3/00-28, C08K, C08L, B29B7/00-94

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 2008-307863 A（有限会社ケイシーケイ応用技術研究所） 2008.12.25, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0005】, 【0020】, 【0080】, 【0088】～【0092】, 【0124】, 図1, 図5（ファミリーなし）	1-8
X A	JP 10-60287 A（松下電工株式会社）1998.03.03, 特許請求の範囲, 【0035】, 【0037】, 【0038】, 実施例（ファミリーなし）	1, 2, 5-8 3, 4
A	JP 2002-347020 A（有限会社ケイシーケイ応用技術研究所） 2002.12.04, 全文（ファミリーなし）	1-8

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 16.01.2013	国際調査報告の発送日 29.01.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 芦原 ゆりか 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
A	JP 2005-264059 A (カルプ工業株式会社) 2005.09.29, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-15333 A (出光興産株式会社) 2007.01.25, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-531911 A (アルケマ フランス) 2010.09.30, 全文 & US 2011/0251331 A1 & EP 2160285 A1 & WO 2009/001324 A1 & KR 10-2010-0027164 A & CN 101790453 A	1-8