



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월15일
(11) 등록번호 10-2730198
(24) 등록일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) C08L 33/26 (2006.01)
C08L 39/06 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/041 (2017.05)
C08J 3/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7002904
(22) 출원일자(국제) 2019년11월12일
심사청구일자 2022년06월15일
(85) 번역문제출일자 2021년01월28일
(65) 공개번호 10-2021-0090604
(43) 공개일자 2021년07월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/044213
(87) 국제공개번호 WO 2020/100842
국제공개일자 2020년05월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-212237 2018년11월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007023149 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
가부시키가이샤 닥터 구
일본 오이타 하야미군 히지마치 1952-18
(72) 발명자
히사시 히데유키
일본 오이타 하야미군 히지마치 1952-18 가부시키
가이샤 닥터 구 내
(74) 대리인
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

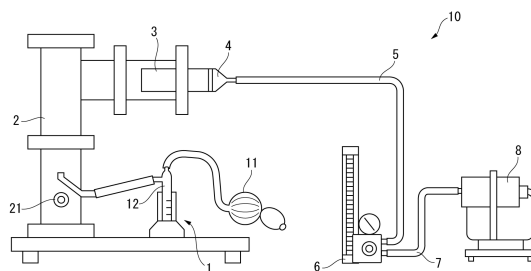
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 카본 나노 튜브 입상물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 카본 나노 튜브 입상물은, 합성계 수용성 수지와, 카본 나노 튜브를 함유하고, 상기 카본 나노 튜브의 배합량이, 상기 합성계 수용성 수지 100질량부에 대하여, 200질량부 이상 5000질량부 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08L 101/14 (2013.01)

C08L 29/04 (2013.01)

C08L 33/26 (2013.01)

C08L 39/06 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

C08L 79/02 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011001410 A

JP2018158957 A

W02006093144 A1

W02009008516 A1

W02017033838 A1

JP2017201006 A

JP2013193916 A

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌이민, 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 수용성 수지를 물에 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 조제하는 공정과,

교반 상태에 있는, 200질량부 이상 5000질량부 이하의 카본 나노 튜브 분말에, 100질량부의 상기 수용성 수지를 함유하는 상기 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가하면서 혼합하고, 이들 혼합물을 교반함으로써, 조립(造粒)하여, 조립물을 얻는 공정과,

상기 조립물을 건조시켜, 카본 나노 튜브 입상물을 얻는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법.

청구항 2

폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌이민, 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 수용성 수지를 물에 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 조제하는 공정과,

교반 상태에 있는, 200질량부 이상 5000질량부 이하의 카본 나노 튜브 분말에, 100질량부의 상기 수용성 수지를 함유하는 상기 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가하면서 혼합하고, 이들 혼합물을 교반함으로써, 조립하여, 조립물을 얻는 공정과,

전동 조립기를 사용하여, 상기 조립물을 정립(整粒)하여, 정립물을 얻는 공정과,

상기 정립물을 건조시켜, 카본 나노 튜브 입상물을 얻는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 조립물을 얻는 공정에 있어서, 상기 조립물에서 카본 나노 튜브 분말에 대한 수분의 비율은, 5배 이상 8배 이하인 것을 특징으로 하는 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카본 나노 튜브 입상물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 카본 나노 튜브(이하, CNT라고 칭하는 경우가 있다)는 꿈의 차세대 재료로서 주목받으며, 대전 방지제 또는 도전성 부여재로서 사용되고 있다. 또, CNT는, 타이어, 캐패시터, 리튬 이온 전지의 도전 보조제, 또는 섬유 강화 플라스틱 등에 대한 활용을 위한 용도 개발이 진행되고 있다.

[0003] CNT는, 직경이 수nm~약 200nm이고, 길이가 0.1 μ m~2000 μ m 정도이고, 애스펙트비가 크고, 튜브상 구조의 탄소의 결정이다. 그 종류는 다방면에 걸치고, 단층 구조를 갖는 싱글 월 카본 나노 튜브, 다층 구조를 갖는 멀티 월 카본 나노 튜브, 또한 이 멀티 월 카본 나노 튜브의 범주에 들어가는 2층의 더블 월 카본 나노 튜브 등이 있다. 또, 양단이 봉쇄되어 있는 것에서부터, 편말단만이 봉쇄되어 있는 것, 양말단 모두 개방되어 있는 것이 있고, 또, 등글게 하는 방법의 구조에도 압채어형 등 몇 개의 종류가 있다.

[0004] CNT의 제조 방법도, 아크 방전형, 촉매 기상 제조법, 레이저 어블레이션법이나 그 밖의 방법이 있지만, 최근에는 촉매 기상 제조법이 주류로 되어 있다.

[0005] 일반적으로, CNT는, 여러 가지 합성 수지나 고무 등에 배합되고, 전기 전도성, 고탄성, 고강도, 및 열전도성 등을 부여하는 것이 알려져 있다. 그러나, CNT를 사용하는 데에 있어서는, 안전성에 대한 불안이나, CNT가 튜브상으로 1개 1개가 얹혀 있기 때문에 잘 흩어지지 않게 되어 분산성이 부족함과 함께, 비산하기 쉽고, 취급성이 부족한 등의 과제가 있다. 그 때문에 「꿈의 소재」라고 기대된 것에 비해서는 실용화가 진행되지 않았다.

[0006] CNT의 안전성에 대해, IARC(국제 암 연구 기관)가 2014년에 발표한 견해를 보면 대부분의 CNT가 「그룹 3」(발암성으로 분류할 수 없다)으로 되어 있지만, 오늘날에 있어서도 일반 사용자 사이에서는, 「그렇지만 CNT는 위험한 소재이다」라는 인식이 강하다. 그 이유의 하나는, CNT의 형상이 아스베스토와 동일한 섬유상을 형성하고 있는 것이나, 부피 밀도가 1~5g/100ml로 매우 낮아, 다량의 공기를 끌어들이고 있기 때문에 비산성이 커 인간으로의 흡인 리스크가 큰 것 등이 원인으로 되어 있다고 일컬어지고 있다.

[0007] 일반적으로 환경 리스크는, 화학 물질 등이 환경을 경유하여, 인간의 건강이나 동식물의 생육, 육성에 악영향을 미칠 가능성을 말한다. 또, 개념적으로는, 「리스크=유해성(독성)×노출량(섭취량)」으로 나타내고, 분명하게 유독인 소재이어도 노출량이 전무이면 그 소재는 거의 안전하다고 할 수 있다.

[0008] 대기 중에 부유하는 분진 즉 비산하는 분진에는, 크기가 있어, 건강면에서는, 입자의 크기에 따라 몸의 어디까지 들어가는가가 문제가 된다. 입자경 10~20 μ m 보다 큰 입자는 초기에 낙하(강하 매진이라고 불리고 있다)하므로 그다지 문제가 되지 않는다. 한편, 10 μ m 이하의 입자는, 호흡에 의해 기도나 폐에 용이하게 도달하여, 거기서 혈액에 들어가는 것도 있고, 폐포에 모여 폐의 기능을 해치는 것도 있다. 이것을 흡입성(레스퍼러블) 분진이라고 부르고, 환경 기준으로서 10 μ m 이하의 입자가, 1시간값의 1일 평균이 0.10mg/m³ 이하이고 1시간값이 0.2mg/m³ 이하인 것으로 정하고 있다.

[0009] 본 발명에서 말하는 비산성이란, 주로 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진의 비산량을 전제로 하고 있다.

[0010] 노출량의 저감물로는, 포장시, 수송시, 재고시, 또는 실제의 사용시 등에 분화(粉化) 비산하지 않고, 합성 수지의 마스터 배치나 콤파운드의 혼련시 또는 성형시 등에 있어서의 분산 공정에서는 이분산(易分散)을 나타내는 구상 조립물(造粒物)이 바람직하다.

[0011] 제품의 최종 형태를 구상 입자로 하고 있는 탄소계 분말로는, 세계에서 1200만톤/년 제조 판매하고 있는 카본 블랙(이하, CB라고 칭하는 경우가 있다)이 있다. CB의 부피 밀도는 CNT만큼은 아니지만 상당히 낮기 때문에, 일반적으로는, 물을 바인더로 하여 팬형 조립법, 드럼형 조립법, 스크루 압출형 조립법, 교반형 조립법, 또는 압축 성형 조립법 등의 조립 방식으로 조립화가 실시되고 있다. CB는 일차 입자가 구상이고 또한 입자가 응착된 스트러처를 형성하고 있는 것, 나아가서는, 입자 표면에 산소나 수소 등의 관능기가 존재하므로, 바인더로서 기능하는 물과의 친화성도 있어 비교적 용이하게 조립하는 것이 가능하다. 이에 대해 CNT는, 결정 구조가 발달하여 표면 관능기도 적고, 또한 분체 응집체 내에 CB보다 많은 공기를 끌어들이고 있으므로 물과의 친화성도 나빠 조립화는 용이하지 않았다.

[0012] 이 과제를 해결하기 위해, 특허문헌 1~7에 기재된 바와 같은 CNT의 조립물의 제조 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-239531호
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-143532호
 (특허문헌 0003) 국제 공개 제2017/033838호
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2009-062461호
 (특허문헌 0005) 국제 공개 제2009/008516호
 (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2010-043169호
 (특허문헌 0007) 일본 특허 제4787892호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 그러나, 상기 종래의 기술에 있어서는, 다음의 같은 과제를 가지고 있었다.
- [0015] (1) 특허문헌 1 또는 특허문헌 2에 개시된 기술에 있어서는, 고속 기류 중에서 분체를 해체하고, 또한 복합화하는 장치가 사용되고 있다. 이 장치의 본래의 용도는, 분체 모입자의 표면에 이중의 분체 미립자를 고속 기류로 충격에 의해 부착시킨다는 것이다. 그 때문에, 1종류의 CNT만의 조립화는 매우 곤란할 뿐만 아니라, 만약 할 수 있었다고 해도 그 조립물의 입자경은 200 μm 이하로 매우 작은 것이어서, 밀리미터 오더의 입상화는 곤란하다고 추정되고 있다. 이와 같이, 비산성에 수반하는 안전성, 환경 오염성, 및 핸들링성 등에 대해 과제를 남기고 있다.
- [0016] (2) 또한, 바인더를 사용하지 않는 통상적인 조립물이어도, CNT 분말을 사용하는 경우보다는, 수송시 또는 충전시 등에서의 비산성이나 환경 오염도를 향상시킬 수 있고, 또한 합성 수지, 고무, 또는 비히클 등에 대한 배합, 혼합 및 혼련의 작업성을 현저히 향상시킬 수 있다. 그러나, 요즘 더욱 더 엄격해지고 있는 「나노머리티얼에 대한 노출 방지 등을 위한 예방적 대응」을 만족하기 위해서는, 10 μm 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량을 가미한 비산성 하나를 취해도 충분하다고는 할 수 없다. 또, 합성 수지 등에 대한 배합시의 초기 배합성 또는 분산성도 만족스러운 것은 아니라는 과제를 가지고 있었다.
- [0017] (3) 특허문헌 3은, 천연계 수용성 수지인 로진 수지를 배합한 CNT 응집체이다. 사용하고 있는 로진 수지는, 천연산물(天産品)이기 때문에, 생산지의 기후나 노동 문제 등에서 생산량과 가격이 크게 변동되는 소재이다. 이 때문에, 로진 수지를 사이즈제로서 많이 사용하고 있는 제지 업계에서는, 품질, 가격, 및 수급이 안정되어 있는 합성계(석유 수지)로의 전환이 급격하게 진행되고 있다. 또, 발명의 효과로서, CNT의 젖음성을 높여 반죽하기 쉽고, 비산도 억제할 수 있고, 분산성도 우수하다고 되어 있지만, 본 효과를 나타내는 데이터는, 특허문헌 3에는 기재되어 있지 않다. 또한, 특허문헌 3에서 말하는 비산성이란, 대기 중에 비산하는 모든 분진을 가리키고 있으며, 본 발명의 목적인 10 μm 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량과는 상이하다. 또, 특허문헌 3의 조립물은, 원주상이기 때문에, 이 조립물을 사용할 때, 호퍼 등에 브릿지를 만들기 쉬워 흐름도 나쁘다.
- [0018] (4) 특허문헌 4는, 수성 수지와 CNT를 초음파 분산기 또는 비드 밀 분산기 등으로 강력 분산시켜, CNT의 응집 덩어리를 풀고, 그 표면에 수성 수지를 코팅한 후, 또한 수지(열가소성 수지 또는 열경화성 수지 등)를 추가하여 석출시키는 CNT의 처리 방법이지만, 수성 수지에 대한 CNT의 함유량은 10질량% 이하이다. 또, 최종 형상으로는, 페이스트상, 또는 이것을 건조시킨 고형상(칩상), 혹은 분쇄상이고, 건조품은 모두 부정형 입자이다. 부정형 입자는, 이것을 충전했을 경우, 간극이 많아, 충전 밀도가 낮아져, 포체에 대한 충전량이 저하될 뿐만 아니라, 호퍼 내 등에서의 유동성 및 핸들링성도 나쁘다.
- [0019] (5) 특허문헌 5 및 6은, 단수 또는 복수의 CNT를 혼합하여, 소정의 입자경, 소정의 경도를 갖는 조립물을 만들고, 이것을 폴리머에 분산시켜 이루어지는 폴리머 조성물이지만, 조립물 제조의 기본은, (i) CNT 분말을 물에 침투시켜 공기를 제거하는 방법, (ii) 액-액 계면을 컨트롤하여, 계면에 CNT를 배향시키는 것에 의한 조립 방법

(이 방법은, 극성이 상이한 복수의 용제를 사용하는 것이 포인트인 것으로 하고 있다.), 혹은 (iii) 크기가 상이한 복수의 CNT를 기하학적으로 엄하게 하여, 응집을 형성시키면서 조립하는 조립 방법이라는 3제법이다. 그러나, 이들은 모두 바인더로서 수지의 사용이 없는 것도 포함하여 본 발명에 있어서의 조립 방법과는, 대폭 상이한 방법이다. 또, 특허문헌 5 및 6의 명세서 중에는, 습식 조립법으로서, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 및 계면 활성제와, 톨루엔 또는 자일렌 등의 유기 용제를 병용하는 방법이 기재되어 있지만, 이것도 역시 용제를 사용하는 조립 방법이고, 본 발명에 있어서의 조립 방법과는 상이하다.

[0020] (6) 특허문헌 7에 개시의 기술은, CNT의 내부 또는 외표면을 열가소성 수지로 코팅함으로써, CNT의 핸들링성의 향상, 기체 수지에 대한 분산성의 향상, 혼련시의 정량 공급성의 향상, 비산성의 대폭 저감에 의한 인체에 대한 안전성의 향상 등, 우수한 특징을 구비한 CNT 조립물의 제조 방법이다. 그러나, 제조시에 다량의 용제(CNT에 대해 약 10배량)를 사용하는 것이 필요하다. 이 때문에, 용제의 제거 또는 건조 공정에 수반하는 위험물 취급소나 방폭 설비가 필요하여, 설비 투자도 고액이 된다. 또, 사용하는 용제도 고가이기 때문에, 결과적으로는 고비용의 CNT 조립물이 되기 때문에, 용도가 한정되어 보급하기 어려운 등의 과제가 있었다. 또, 이 방식은, (i) CNT 분말을 물에 분산시키는 공정, (ii) 바인더 폴리머를 용매로 용해시키는 공정, (iii) 상기(i) 공정에서 수분산시킨 CNT에, 상기 (ii) 공정에서 얻어진 바인더 폴리머 용액을 소량씩 첨가하여 입상화하는 공정, (iv) 상기 (iii) 공정에서 얻어진 입상물의 물기를 제거하는 공정, (v) 물기가 제거된 입상물을 풍건 또는 50℃ 이하의 저온에서 예비 건조시키는 공정, (vi) 예비 건조된 입상물을 진공 건조시키는 공정, (vii) 이어서, 입상물을 체 분류 후에 포장하는 등의 공정을 경유하여 제조된다. 그리고, 이 방식에서는, 상기 (i) 공정~상기 (vii) 공정에 더하여, 배수 처리 공정을 필요로 하는 등, 공정이 다방면에 걸침과 함께, 상기 (i) 공정, 상기 (iii) 공정, 및 상기 (v) 공정의 각 공정은, 수 시간~수십 시간을 필요로 한다. 그 때문에, 이 방식은, 생산성이 부족함과 함께, 에너지 절약성, 및 생력성이 부족하다는 과제를 가지고 있었다.

[0021] 본 발명은, 유기 용제를 사용하지 않고 제조할 수 있고, 적당한 정도 및 입자경과, 높은 부피 밀도를 갖고, 또한, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량을 저감시킬 수 있는 카본 나노 튜브 입상물 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물은, 합성계 수용성 수지와, 카본 나노 튜브를 함유하고, 상기 카본 나노 튜브의 배합량이, 상기 합성계 수용성 수지 100질량부에 대하여, 200질량부 이상 5000질량부 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0023] 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물에 있어서는, 상기 합성계 수용성 수지가, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌민, 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물에 있어서는, 상기 카본 나노 튜브의 섬유 직경이 0.3nm 이상 200nm 이하이고, 상기 카본 나노 튜브의 섬유 길이가 0.1 μ m 이상 2000 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물에 있어서는, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성(레스퍼러블) 분진량이 0.2mg/m³ 이하인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물에 있어서는, 입자경이 0.25mm 이상 4mm 이하이고, 입자경이 1mm 인 입자의 경도가 10g 이상 25g 이하인 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물에 있어서는, 당해 카본 나노 튜브 입상물이 구상인 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 제 1 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법은, 합성계 수용성 수지를 물에 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 조제하는 공정과, 200질량부 이상 5000질량부 이하의 카본 나노 튜브에, 100질량부의 상기 합성계 수용성 수지를 함유하는 상기 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가하면서 혼합하고, 이들 혼합물을 교반함으로써, 조립하여, 조립물을 얻는 공정과, 상기 조립물을 건조시켜, 카본 나노 튜브 입상물을 얻는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

[0029] 본 발명의 제 2 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법은, 합성계 수용성 수지를 물에 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 조제하는 공정과, 200질량부 이상 5000질량부 이하의 카본 나노 튜브에, 100질량부의 상기 합성계 수용성 수지를 함유하는 상기 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가하면서 혼합하고, 이들 혼합물을 교반함으로써, 조립하여, 조립물을 얻는 공정과, 전동 조립기를 사용하여, 상기 조립물을 정립(整粒)하여, 정립물을 얻는 공정과, 상

기 정립물을 건조시켜, 카본 나노 튜브 입상물을 얻는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 의하면, 유기 용제를 사용하지 않고 제조할 수 있고, 적당한 경도 및 입자경과, 높은 부피 밀도를 갖고, 또한, $10\mu\text{m}$ 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량을 저감시킬 수 있는 카본 나노 튜브 입상물 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은, $10\mu\text{m}$ 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량을 측정하기 위한 제발 분진량 측정 장치를 나타내는 개략도이다.

도 2는, 실시예 1의 CNT 입상물을 제조하는 도중의 조립물을 건조시킨 것을 나타내는 사진이다.

도 3은, 실시예 1에서 얻어진 CNT 입상물을 나타내는 사진이다.

도 4는, 실시예 2에서 얻어진 CNT 입상물을 나타내는 사진이다.

도 5는, 비교예 1에서 얻어진 CNT 입상물을 나타내는 사진이다.

도 6a는, 비교예 2에서 얻어진 CNT 입상물을 나타내는 사진이고, 측방에서 촬영한 사진이다.

도 6b는, 비교예 2에서 얻어진 CNT 입상물을 나타내는 사진이고, 절단면을 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명의 카본 나노 튜브 입상물 및 그 제조 방법의 실시형태를 설명한다.

[0033] [카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법]

[0034] 먼저, 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0035] 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법은, 합성계 수용성 수지를 물에 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 조제하는 공정(수용액 조제 공정)과, 200질량부 이상 5000질량부 이하의 CNT에, 100질량부의 합성계 수용성 수지를 함유하는 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가하면서 혼합하고, 조립하여, 조립물을 얻는 공정(조립 공정)과, 전동 조립기를 사용하여, 조립물을 정립하여, 정립물을 얻는 공정(정립 공정)과, 정립물을 건조시켜, 카본 나노 튜브 입상물을 얻는 공정(입상물 제조 공정)을 구비하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

[0036] (수용액 조제 공정)

[0037] 수용액 조제 공정에 있어서는, 합성계 수용성 수지를 물에 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 조제한다.

[0038] 본 실시형태에 사용하는 합성계 수용성 수지란, 천연 수지가 아니라, 화학 합성에 의해 얻어지는 수지이고, 또한, 물에 용해되는 수지이다. 또, 합성계 수용성 수지는, 중합 반응에 의해 얻어지는 수지인 것이 바람직하다. 중합 반응으로는, 연쇄 중합, 축차 중합, 및 리빙 중합 등을 들 수 있다. 또한, 식물 유래의 천연 수지란, 송지(松脂)(로진), 옻나무, 다마르, 및 매스티 등이다. 또, 동물 유래의 천연 수지란, 셀락, 젤라틴, 및 카세인 등이다.

[0039] 합성계 수용성 수지는, 수용성이므로, 유기 용제를 사용하지 않고, 합성계 수용성 수지의 수용액을 사용하여, CNT를 조립할 수 있다. 또, 합성계 수용성 수지는 성질도 안정되어 있기 때문에, 적당한 경도 및 입자경과, 높은 부피 밀도를 갖고, 또한, $10\mu\text{m}$ 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량을 저감시킬 수 있는 CNT 입상물을 얻을 수 있다.

[0040] 얻어지는 CNT 입상물에 있어서의 $10\mu\text{m}$ 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량을 더욱 저감시킨다는 관점에서, 합성계 수용성 수지의 SP값은, 12 이상인 것이 바람직하다.

[0041] 합성계 수용성 수지로는, 폴리아크릴아미드(SP값 14.2), 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올(SP값 12.6), 폴리에틸렌이민, 및 폴리비닐피롤리돈(SP값 12.8) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리비닐피롤리돈이 특히 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0042] 본 실시형태에 사용하는 물로는, 순수, 및 정제수 등을 들 수 있다.

- [0043] 물에 의한 합성계 수용성 수지의 희석화율은, 합성계 수용성 수지의 종류에 따라 다르기도 하지만, 통상, 0.1질량% 이상 10질량% 이하이고, 바람직하게는, 0.4질량% 이상 5질량% 이하이다. 물로 희석시킨 합성계 수용성 수지의 농도(고형분)는, 0.4질량% 이상 5질량% 이하인 경우, 조립 과정에서 CNT 응집체 내부에 합성계 수용성 수지가 침투, 확산되기 쉬워져, 결과적으로 합성계 수용성 수지로 균일하게 코팅된 조립물이 얻어진다. 0.4질량% 보다 저농도가 됨에 따라, CNT 입자간의 접촉력이 약해지는 경향이 보이고, 또, 5질량% 보다 고농도가 됨에 따라, CNT 응집체 내부에 수성 수지가 침투, 확산되기 어려워지는 경향이 보이므로, 바람직하지 않다. 합성계 수용성 수지의 농도가 0.1질량% 보다 낮아지거나, 또는 10질량%보다 진해짐에 따라, 이들의 경향이 강해지므로 바람직하지 않다.
- [0044] 합성계 수용성 수지를 미리 물로 희석시키는 비율은, 예비 테스트에서 조립에 필요한 최적 수량을 확인하고, 그 수량으로 합성계 수용성 수지를 완전히 용해시킨 저농도의 수지 바인더 수용액을 만듦으로써 결정하는 것이 바람직하다. 이 수지 바인더 수용액을 정량 펌프 등으로 교반 상태에 있는 CNT에 일정량씩 첨가된다. 정량 첨가에 있어서는, 선단에 안개상 분무가 가능한 노즐을 사용하면 균일한 조립품을 얻기 쉬워진다.
- [0045] 합성계 수용성 수지는, 가능한 한 열은 농도로 첨가함으로써, CNT의 공극에 수성 수지가 보다 침투하기 쉬워져, CNT 전체에 균일 코팅이 가능해진다.
- [0046] 수지 바인더 수용액에 계면 활성제를 첨가함으로써, CNT에 수지 바인더 수용액을 침투하기 쉽게 할 수 있다.
- [0047] (조립 공정)
- [0048] 조립 공정에 있어서는, 200질량부 이상 5000질량부 이하의 CNT에, 100질량부의 합성계 수용성 수지를 함유하는 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가하면서 혼합하고, 조립하여, 조립물을 얻는다.
- [0049] 합성계 수용성 수지에 대한 CNT의 배합량을 상기 범위 내로 하여, 수지 바인더 수용액을 소량씩 첨가함으로써, 이하의 작용을 얻을 수 있다.
- [0050] (1) CNT의 응집체의 내부에 합성계 수용성 수지를 효율적으로 침투시켜, 적당한 입경과 경도를 갖는 조립물의 조립화를 실시할 수 있다.
- [0051] (2) 건조시킨 CNT의 조립물의 경도를 적당히 유지할 수 있고, 취급시의 분화나 비산성을 저감시킬 수 있고, 나아가서는, 수지, 잉크, 도료, 또는 전지 등에 사용할 때의 분산성을 바람직한 것으로 할 수 있다.
- [0052] 여기서, 합성계 수용성 수지(고형분 환산) 100질량부에 대한 CNT의 배합량은, 보다 바람직하게는 300질량부 이상 3000질량부 이하이다. 300질량부보다 적어짐에 따라 조립물이 단단해져, 분산성이 나빠지는 경향이 있고, 또, 3000질량부를 초과함에 따라 취급시의 분화나 비산량이 많아져, 안전성 면에서도 바람직하지 않다는 경향이 있다. 또, CNT의 배합량이 200질량부보다 적거나, 또는 5000질량부보다 많으면 이러한 경향이 현저하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0053] 교반 상태에 있는 CNT에, 물로 희석시킨 수지 바인더 수용액을, CNT에 대한 침투 속도도 고려하면서, 소량씩 게다가 안개상으로 분무 첨가함으로써 구상 조립물을 얻을 수 있다. 조립 방법은, 배치식이어도 되고, 연속식이어도 되고, 교반 상태에 있는 CNT에 수성 수지를 소량씩 첨가해가 조립하는 방식이다. 배치식의 경우에는, 목적물의 입자경 등에 맞추어 계량된 저농도 수성 수지 용액을 정량 분무한다. 액을 균일 분무하기 위해서는, 부채형, 공원추형(空圓錐型), 또는 충원추형(充圓錐型) 등의 스프레이 노즐을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한, 정지 상태에 있는 CNT에 수성 수지 수용액을 첨가한 후, 교반하여 조립한다는 방식에서는, CNT와 수성 수지의 응어리나 단자(團子)가 생겨, 원하는 미립 조립물은 얻을 수 없는 것을 알 수 있었다. 또한 교반 상태에 있는 CNT에 물만을 첨가하여 혼합하고 있는 곳에, 수용성 수지를 분말인 채로 소량씩 첨가하는 방식에서는, 수지가 물에 용해되지 않고 분말의 상태로 조립물에 부착된 형태였다. 이 상태는, 건조시켜도 거의 변화는 없었다.
- [0055] 조립 공정에 있어서 조립물에서 CNT에 대한 수분의 비율은, 바람직하게는 5배 이상 8배 이하이고, 보다 바람직하게는, 5.5배 이상 7.5배 이하이다. 수분의 비율이 5배 이하에서는, 분말상의 CNT가 많이 조립품을 만들 수 없는 경향이 있다. 또, 수분의 비율이 8배 이상에서는, 조립품이 상당히 지나치게 젖은 상태가 되고, 이것을 정립하면 큰 조립품(빠쩡코 구슬(직경 11mm) 이상)이 되어, 취급하기 쉬운 4mm 이하의 구상 조립품을 얻기 어려워지는 경향이 보이므로, 바람직하지 않다.
- [0056] CNT에는, 1매의 탄소막(그래핀 시트)이 원통상으로 감겨진 단층 CNT, 2매의 그래핀 시트가 동심원상으로 감겨진

2층 CNT 및 복수의 그래핀 시트가 동심원상으로 감겨진 다층 CNT가 있다. 본 실시형태에 있어서는, 단층 CNT, 2층 CNT, 및 다층 CNT를 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

- [0057] CNT의 순도는, 적어도 80% 이상의 순도인 것이 바람직하다. CNT를 제조할 때에는, 동시에 플러렌이나 그래파이트, 비정성 탄소가 부생성물로서 생기고, 또, 니켈, 철, 코발트, 이트륨 등의 촉매 금속도 잔존한다. 이들 불순물을 제거하기 위해서 정제를 실시하는 것이 바람직하다. 정제 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 황산, 및 질산 등에 의한 산화 처리, 할로젠 가스 처리, 2000℃~3000℃에서의 열처리, 그리고 초음파 처리 등을 들 수 있다. 아울러 필터에 의한 분리 제거를 실시하는 것도 순도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0058] CNT의 평균 섬유 직경 및 길이는, 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 섬유 직경은, 통상, 0.3nm 이상 200nm 이하이고, 바람직하게는 1nm 이상 100nm 이하이다. 섬유 길이는, 통상, 0.1μm 이상 2000μm 이고, 바람직하게는 1μm 이상 1000μm 이하이다.
- [0059] 섬유 직경으로는, 현대의 기술로 제조 가능하다고 생각되는 최소 직경은 약 0.3nm이지만, 0.3nm보다 가늘어도 된다. 또, 섬유 직경이 100nm보다 커짐에 따라 전기적, 기계적 특성이 저하되는 경향이 있고, 200nm보다 커지면 CB나 카본 나노 파이버 등과의 우위성이 없어지는 경향이 있다.
- [0060] 섬유 길이는, 도전성, 기계적 특성, 및 분산성 등에 관계되고, 1μm 보다 작아짐에 따라, 도전성이나 기계적 특성이 발현하기 어려워지는 경향이 보인다. 또, 섬유 길이가 1000μm를 초과함에 따라, 섬유의 얽힘이 강해지기 때문에 분산 불량 덩어리가 많아질 뿐만 아니라 혼련 분산시에 섬유의 절단이 많아져 바람직하지 않은 경향이 보인다. 섬유 길이가 0.1μm 보다 작거나, 또는 2000μm를 초과하면, 이러한 경향이 더욱 강하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0061] 조립 방법으로는, 습식 조립이 사용된다. 습식 조립은, 조립 방법의 원리로부터, 전동 조립, 유동층 조립, 교반 조립, 압축 조립, 압출 조립, 또는 파쇄 조립 등이 있다. 본 실시형태에서는, 교반 조립법 또는 전동 조립법이 바람직하다. 장치의 콤팩트화가 용이하고, 조립 시간을 짧게 할 수 있고, 범용성이 우수하기 때문이다.
- [0062] 교반 조립에 사용하는 기기로는, 배치식과 연속식으로 크게 나눌 수 있고 배치식의 대표로는, 헨셀형 교반 조립기나 인텐시브 믹서를, 또, 연속식으로는, 2축 스크류의 회전에 의해 조립하는 2축 핀식 조립기를 들 수 있다.
- [0063] 헨셀형으로는, (주) 어스 테크니카의 하이 스피드 믹서 시리즈, (주) 테크노파우달의 SPG 시리즈, 닛폰 코크스공업(주)의 FM 믹서, (주) 가와타의 SMB나 SM 시리즈, 또는 (주) 파우텍스의 VG 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0064] 인텐시브 믹서로는, 마시넨페브리크 구스타브 아이리시(Maschinenfabrik Gustav Eirich)사(독일)를 들 수 있다.
- [0065] 또, 2축 핀식으로는, (주) 신니치난의 다우·펠릿타이저를 들 수 있다.
- [0066] 소규모로 제조하는 경우에는, 푸드 프로세서나 가정용 믹서, 또는 초소형의 레버러토리용 헨셀 믹서 등이 바람직하다.
- [0067] 연속 조립의 방법으로는, 핀형 조립기를 예로 들면 교반 속도 500~3000rpm, 바람직하게는 1000~2000rpm으로 회전하고 있는 장치에, (1) CNT 분말을 투입구로부터 정량 장입(裝入)하고, (2) 투입구 후단에 있는 주입구로부터 수성 수지 용액을 첨가하여 조립하고, (3) 배출구로부터 조립물을 취출하고, (4) 건조 공정에서 건조시킨다. 조립 성능은, 조립기 내에서의 체류 시간으로 조정된다. 체류 시간을 길게 할수록 구상에 가까운 조립물이 얻어진다. 또한, 핀형 조립기를 2단, 3단으로 복수개 연속으로 설치하는 경우도 있다.
- [0068] 한편 배치식의 경우에는, 헨셀형 조립기를 예로 들면, CNT 분말을 조립기에 소정량 삽입한 후, 300~2500rpm, 바람직하게는 500~2000rpm으로 교반하고, 거기에 수성 수지 용액을 소량씩 가능한 한 정량성을 갖고 첨가하여, 원하는 입도가 된 시점을 가늠하고, 취출하여 건조시켜, 조립물이 얻어진다.
- [0069] 한편, 전동 조립기로는, 팬형 조립기, 드럼형 조립기, 수평 진동 팬형 조립기, 진동 교반형 조립기, 또는 진동 플로어형 조립기 등이 있다. 전동 조립기로서 가장 많이 사용되고 있는 것은, 팬형 조립기와 드럼형 조립기이다. 또, 이들 중에서도 구조가 심플하고, 조작이 간단하고, 조립 상태를 육안으로 볼 수 있고, 또 메인 터너스도 용이하다는 등의 이유에서 팬형 조립기가 선호되고 있다.
- [0070] (정립 공정)
- [0071] 정립 공정에 있어서는, 전동 조립기를 사용하여, 조립물을 정립하여, 정립물을 얻는다.
- [0072] 이와 같이, 전동 조립기를 사용하여, 조립물을 정립함으로써, 진구에 가까운 구상 조립품을 얻을 수 있다. 분체

로부터 조립품을 얻을 때의 전동 조립법의 원리는, 다음의 3단계로 나눌 수 있다.

[0073] (1) 일차 입자가 수 개 또는 수십 개가 결합하여 핵을 형성하는 단계

[0074] (2) 핵을 중심으로 다른 입자 또는 핵과 충돌하여, 부착하면서 커지는 단계

[0075] (3) 마지막에 커진 구상 입자는, 더욱 전동되어 마찰력과 입자 자신의 중력을 받아, 내부가 치밀하게, 표면이 매끄럽게 되는 정립 단계

[0076] 그러나, CNT의 경우에는, 입자간의 간극이 거의 공기로 충만되어 있기 때문에, 부피 밀도가 매우 낮다. 예를 들어, Kumho사의 k-nano100P의 부피 밀도는, 0.015g/ml이다. 이와 같이 극단적으로 부피 밀도가 낮은 분체는, 그 대로 전동해도 입자핵이 형성되지 않는다. 여기에 수분을 첨가하여 입자 표면에 점착성이 있는 막을 형성하여, 주변 입자와의 접촉과 점착을 강화함으로써, 핵을 형성하여 조립하는 방법이 일반적이다. 그런데, CNT는, 결정 자가 발달되고, 또한 입자 표면에 물과 친화하는 관능기도 거의 없기 때문에, 물을 첨가해도 물을 땡겨내어, 점착제의 기능을 하지 않는다. 이 때문에, CNT의 조립기로서, 팬형 또는 드럼형 등을 용기로 하는 전동 조립법은, 활용되어 오지 않았다.

[0077] 이에 대해, 본 발명자는, 미리 습식 교반 조립기로 통상보다 수분을 약간 적게 제조한 조립품(조립 공정에서 얻어지는 조립물)을 전동 조립기로 옮기고, 정립함으로써 표면이 매끄러운 구상 조립물을 얻어지는 것을 알아내었다.

[0078] 정립 공정에 있어서의 조립물의 수분량은, 조립물 100질량%에 대하여, 바람직하게는, 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 1질량% 이상 10질량% 이하이다.

[0079] (입상물 제조 공정)

[0080] 입상물 제조 공정에 있어서는, 정립물을 건조시켜, CNT 입상물을 얻는다.

[0081] 건조하게는, 진공 건조기 또는 열풍 건조기가 사용된다. 또한, 용제를 함유한 조립품의 경우에는, 열풍 건조기의 사용은 불가이지만, 본 실시형태에서는, 용제를 사용하지 않기 때문에, 열풍 건조기를 사용할 수 있다.

[0082] 열풍 건조기로는, 진동/유동 건조기, 유동 건조기, 박스형 건조기, 및 드라이어식 건조기 등을 사용할 수 있다. 한편, 진공(감압) 건조기로는, 진공 봉단식 건조기, 감압 아우터 믹서형 건조기, 및 박스형 건조기 등을 사용할 수 있다.

[0083] 건조 온도로는, 바인더로서 사용한 수지가 열화되지 않는 온도가 바람직하므로, 합성계 수용성 수지의 종류에 따라 최적 온도나 최고 온도가 존재한다. 일반적으로는, 건조 온도는, 40℃ 이상 200℃ 이하이고, 바람직하게는, 50℃ 이상 150℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는, 60℃ 이상 100℃ 이하이다. 또, 건조 시간은, 건조 온도에 따라 다르기도 하지만, 통상, 1시간 이상 20시간 이하이고, 바람직하게는, 2시간 이상 10시간 이하이다.

[0084] 건조 후의 정립물을 ASTM체 규격으로, 60mesh(눈금 간격 0.25mm)로 체로 치는 공정을 더해도 된다.

[0085] [카본 나노 튜브 입상물]

[0086] 다음으로, 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물에 대해 설명한다.

[0087] 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물은, 합성계 수용성 수지와, CNT를 함유하고, CNT의 배합량이, 합성계 수용성 수지 100질량부에 대하여, 200질량부 이상 5000질량부 이하인 것이다. 또한, 카본 나노 튜브 입상물은, 구상인 것이 바람직하다. 합성계 수용성 수지에 대한 CNT의 배합량을 상기 범위 내로 함으로써, 전술한 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법에 있어서의 조립 공정에서 설명한 작용과 동일한 작용이 얻어진다.

[0088] 본 실시형태의 CNT 입상물은, 예를 들어, 전술한 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법에 의해, 제조할 수 있다.

[0089] 또, 합성계 수용성 수지 및 CNT에 대해서는, 전술한 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물의 제조 방법에서 사용한 것과 동일하다.

[0090] 본 실시형태의 CNT 입상물에 있어서는, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성(레스퍼러블) 분진량이 0.2mg/m³ 이하인 것이 바람직하다. 또, 이 흡입성 분진량은, 더욱 바람직하게는, 0.1mg/m³ 이하이다.

[0091] 대기 오염 방지법에서는, 입자상 오염 물질 중, 코 또는 목에 멈추는 흡입성(인할러블) 분진, 목을 지나 기관까

지 도달하는 인두 통과성(소라식) 분진, 폐포까지 도달하는 흡입성(레스퍼러블) 분진이라고 부르고 있다. 특히, 10 μ m 이하의 레스퍼러블 분진량에 관해서는, 환경 기준으로서, (i) 1시간값의 하루 평균이 0.1mg/m³ 이하이고, (ii) 1시간값이 0.2mg/m³ 이하인 것으로 정하고 있다.

- [0092] 흡입성 분진량은, 예를 들어, 도 1에 나타내는 재발 분진량 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 도 1에 나타내는 재발 분진량 측정 장치(10)는, 시료 투입부(1)와, 접속부(2)와, 다단형 분립 장치(3), 이경 어댑터용 여과지 홀더(4)와, 접속 튜브(5)와, 유량계(6)와, 접속 튜브(7)와, 펌프(8)를 구비한다. 시료 투입부(1)는, 이연구(二連球)(11)와, 임핀저(12)를 구비한다. 접속부(2)에는, 외기 흡입구(21)가 설치되어 있다. 재발 분진량 측정 장치(10)로는, 예를 들어, 시바타 과학사 제조의 sky-2형을 사용할 수 있다. 그리고, 측정에 있어서는, 10 l/분의 기류 중에 시료 투입부(1)로부터 CNT를 투입하고, 비산량은 장치 출구(이경 어댑터용 여과지 홀더(4))에 세트한 여과지에 흡착한 질량으로 산출했다. 또, 측정에 있어서는, 샘플량을 5레벨 변경하고, 각각의 비산량을 산출하며, 그것을 그래프화하고, 그래프로부터 샘플량 270mg시의 분진량을, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량으로서 채용했다.
- [0093] 흡입성 분진량이 0.2mg/m³ 이하임으로써, 이하의 작용을 얻을 수 있다.
- [0094] (1) 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성이, 0.2mg/m³ 이하, 바람직하게는 0.1mg/m³ 이므로, 작업 환경의 부하를 낮추어, 안전성을 현저하게 크게 할 수 있다.
- [0095] (2) 흡입성 분진량의 특성은, 조립물의 경도와도 관계되지만, 동일한 경도이어도 바인더의 종류, 첨착량, 또는 조립 방법의 차이에 따라 상이하다. 그리고, 합성계 수용성 수지를 사용하여 습식 조립 후, 전동 조립기로 정립했을 경우에, 흡입성 분진량을 특히 저감시킬 수 있다.
- [0096] 본 실시형태의 CNT 입상물의 입자경은, 0.25mm 이상(ASTM60 메시 상) 4mm 이하(ASTM5 메시 하)인 것이 바람직하다. 또, 이 입자경은, 더욱 바람직하게는, 0.3mm 이상(ASTM50 메시 상) 2.83mm 이하(ASTM7 메시 하)이다. 입자경이 0.3mm 보다 작아짐에 따라 호퍼 등으로부터의 유동성이 저하되어, 자동 계량도 곤란해지고, 사용 환경에 있어서 CNT 입상물의 비산량이 많아진다는 경향이 있다. 또, 입자경이 2.83mm 보다 커짐에 따라 합성 수지 등과의 혼련시 또는 분산시에 조립물의 미립자화나 파쇄가 곤란해져 분산 불량이 되기 쉽다는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 특히, 입자경이 0.25mm 보다 작아지거나, 또는 입자경이 4mm 보다 커지면 이 경향이 현저하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0097] CNT 입상물의 입자경은, CNT 입상물을 메이저와 함께 두고, 그것을 광학 현미경으로 관찰함으로써 실시할 수 있다. 또, 일반적으로는, JIS K6219-4 「조립 입자의 크기의 분포를 구하는 방법」에 준거하여 측정된다.
- [0098] 본 실시형태의 CNT 입상물에 있어서, 입자경이 1mm인 입자의 경도는, 10g 이상 25g 이하인 것이 바람직하다.
- [0099] CNT 입상물의 경도가 25g을 초과함에 따라 합성 수지나 고무, 물, 용제, 또는 비히클에 배합, 분산시킬 때, 초기 분산성 뿐만 아니라 최종 분산성도 나빠진다는 경향이 있다. 또, CNT 입상물의 경도가 10g보다 작아짐에 따라, 포장시, 수송시, 재고시, 또는 배합 혼련시 등에 분화가 일어나, 환경 오염을 일으키기 쉽다는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.
- [0100] CNT 입상물의 경도의 측정은, 조립 입자의 경도를 구하는 방법, JIS-K6219-3A법에 준거하여 측정할 수 있다. 측정하는 기기로는, 수동과 자동의 것이 있고 어느 것을 선택해도 된다.
- [0101] 입자경이 0.25mm 이상 4mm 이하이고, 형상은 진구상이고, 입자경이 1mm인 입자의 경도가, 10g 이상 25g 이하임으로써, 이하의 작용을 얻을 수 있다.
- [0102] (1) CNT 입상물의 입자경은, 0.25mm 이상 4mm 이하, 0.3mm 이상 2.83mm 이하이고, 입자경이 1mm인 입자의 경도가 10g 이상 25g 이하이므로, CNT 입상물이 원인으로 호퍼 등에 브릿지를 형성하는 것을 방지함과 함께 공송(空送) 중의 배관의 폐색 등을 방지할 수 있다.
- [0103] (2) 적당한 경도와 입자경을 가지고 있고, 유동성도 우수하기 때문에, 자동 계량도 가능해진다. 그 때문에, 수지 마스터 배치 또는 수지 콤파운드의 제조 공정에 있어서 무인화도 가능해져 생력성이 우수하다.
- [0104] (3) 장치의 메인テナンス시에 조립물의 주위로의 비산을 방지할 수 있고, 안전성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0105] (4) 봉투나 플렉시블 컨테이너 백으로의 수송시에 있어서의 분화를 대폭 저감시킬 수 있다.
- [0106] [카본 나노 튜브 입상물의 사용 방법]

- [0107] 다음으로, 본 실시형태의 카본 나노 튜브 입상물의 사용 방법에 대해 설명한다.
- [0108] 본 실시형태의 CNT 입상물은, 각종 기체 수지, 고무, 또는 비히클 등에 배합하고, 혼련함으로써 사용할 수 있다. 또, CNT 입상물을 혼련한 조성물은, 각종 제품으로서 예를 들어, 반도체 트레이, 투명 도전막, 혹은 차 등에 사용하는 대전 방지 성형체 또는 도전성 성형체 등에 사용된다.
- [0109] 기체 수지로는, 열가소성 수지, 및 열경화성 수지 등을 들 수 있다. 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리올레핀계 수지(폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등), 폴리스티렌, 고무 변성 내충격성 폴리스티렌, ABS 수지, PVC 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리카보네이트 수지, 및 폴리술폰계 수지 등을 들 수 있다. 또, 열경화성 수지로는, 예를 들어, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 및 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.
- [0110] 또, 본 실시형태의 CNT 입상물은, 물 및 용매 등의 비히클에 분산시켜, 도전성 잉크, 도전성 도료, 캐패시터, 리튬 이온 전지의 도전 보조제, 또는 연료 전지의 재료로서도 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태의 CNT 입상물은, SBR, BR, NR, IR, NBR, EPDM, 우레탄 고무, 및 실리콘 고무 등의 고무에 배합하여, 타이어 또는 각종 고무 제품에 응용할 수도 있다.
- [0111] 본 실시형태의 CNT 입상물은, 상기와 같이 기체 수지 등에 혼련하여 사용하기 때문에, 초기 분산성이 우수한 것이 바람직하다.
- [0112] CNT 입상물의 초기 분산성의 측정은, 예를 들어, 다음과 같은 방법으로 실시한다. 즉, 먼저, 물 온도 130℃로 설정한 6인치 2개 룰에 폴리에틸렌 수지(일본 폴리에틸렌사 제조, 상품명 「노바텍 LF280H」)를 99g 투입하고 룰에 권부시킨다. 그 위에서부터 1g을 소량씩 첨가하고, 전체량 첨가한 후부터 10분간 혼련하여, 두께 약 3mm의 시트를 취출하였다. 이 시트로부터, 타발 칼날을 사용하여 직경 3mm의 샘플을 만들고, 160℃로 가열한 프레스기로 5분간 프레스하여 형광등의 광이 투과하는 박막을 성형한다. 이 박막을 광학 현미경으로 관찰함으로써 분산성을 평가한다. 초기 분산성의 평가 기준으로는, 분산성이 가장 양호한 CNT 분말(KUMHO사의 Knanos100P)을 10점, 가장 나쁜에 1을 1점으로 하여 다른 점을 평가한다.
- [0113] 또한, 여기서, 초기 분산성에 대해 보충한다. 입자는, 응집된 상태로 존재하고 그 응집의 형태는, 일차 입자의 단단한 응집체로서의 응결 입자(애그리게이트)와 부드러운 집합 입자(애글로메레이트) 거기에 느슨한 결합의 연 집합 입자(플로쿨레이트)로 형성되어 있다. 여기서 말하는 초기 분산성이란, 플로쿨레이트 전체와 애글로메레이트의 일부를 해체해가는 공정의 평가이고, CNT 입상물의 경우에는, 조립 입자의 해체와 이것을 구성하고 있는 이차 응집의 해체(풀립) 정도를 조사하는 평가이다.
- [0114] 이 초기 분산성이 나쁜 CNT는, 수지를 2축 혼련기 등으로 혼련했을 때, 수분이 많은 상태에서 용융되어 세어가 잘 가해지지 않는 경우, 예를 들어 폴리에틸렌 수지 등을 사용한 경우에 있어서는 최종 분산성도 나빠진다. 또한 물이나 용제계에 사용하는 경우에는, 이 경향이 현저하게 나타나므로, 비교적 세어가 약한 혼련에 사용하는 소재의 분산성을 평가하는 데에 있어서 매우 중요한 평가 방법이다.
- [0115] [본 실시형태의 작용 효과]
- [0116] 본 실시형태에 의하면, 다음과 같은 작용 효과를 발휘할 수 있다.
- [0117] (1) 물로 희석화된 합성계 수용성 수지를 바인더로 하여 CNT 분말을 조립화하여, 안전성, 유동성, 및 취급성이 우수한 CNT 입상물을 얻을 수 있다.
- [0118] (2) 합성계 수용성 수지를 바인더로 한 습식 조립품을, 추가로 전동 조립기로 정립하고, 조립하지 않은 미세한 분말물도 흡착하면서 진구에 가까운 조립물로 하고 있으므로, 조립물의 압축 강도 등이 커 분화 저항력을 크게 할 수 있다.
- [0119] (3) CNT 입상물의 비산량(10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량)을 0.2mg/m³ 이하로 할 수 있어, 환경 오염 리스크를 매우 낮게 할 수 있다. 또한 초기 분산성도 우수한 CNT 입상물이 얻어진다. 흡입성 분진량이 저감되는 것은, 조립물의 경도와도 관계되지만, 동일한 경도이어도 저농도 수용성 수지 용액을 바인더로 하여 조립한 후, 전동 조립기로 추가 조립 플러스 정립한 결과인 것으로 생각된다. 또, 초기 분산성에 대해서는, 전동 조립기로 정립할 때, CNT 응집물이 무정형인 단단한 단자상이 아니라, 양파와 같이 얇은 겹질을 부착시킨 형상의 조립물이 형성되었기 때문으로 생각하고 있다. 본 실시형태의 작용 효과는 이상과 같지만, 이에 대해, 원주상 조립물은, 단단한 동체 부분(동체면)과 비교적 부드럽고 무른 절단면(측면)이라는 2면을 가지고 있고, 비산성을 저감시키기 위해서 절단면을 단단하게 하면, 동체면은 대폭 단단해져 분산성이 나쁜 조립물이 된다. 또,

분산성을 향상시킬 방향으로 가지고 가면 비산성이 많은 조립물이 되는 등, 이율 배반의 관계에 있기 때문에, 분산성과 비산성 양방을 만족시키는 것은 곤란하다.

[0120] (4) 제조 과정에서 용제 또는 유류를 전혀 사용하지 않기 때문에, 저비용이고, 제조 장소도 한정되지 않는다. 또, 인체에 대한 영향도 저감된다. 더욱 구체적으로 서술하면, 「설비면」에서는, (i) 고가의 용제가 불요, (ii) 공정이 간략, (iii) 열풍 건조기에 비해 고가의 진공 건조기가 불요, (iv) 용제의 회수 설비가 불요, (v) 탈취 장치가 불요, (vi) 국소 배기 설비가 불요, 및 (vii) 방폭 기능을 부여한 기기가 불요라는 장점이 있다. 또, 「산재법이나 소방법면」에서는, (i) 화재의 위험성이 저감, (ii) 위험물 취급 면허 취득자(작업 주임자)가 불요, (iii) 각종 보호 도구가 불요, (iv) 6개월마다의 작업 환경 측정이 불요, (v) 특수 건강 진단이 불요, (vi) 인체에 대한 유해성이 저감, 및 (vii) 건조 전 제품이나 용제 등을 보관하는 특별한 위험물 보관 장소가 불요라는 장점이 있다. 이와 같이, 많은 면에서 간소화가 도모됨과 함께 에너지 절약화 또 생력화를 도모할 수 있다.

[0121] (5) 특허문헌 5, 6 및 7에 기재된 기술에 비해, 제조 설비 투자액을 대폭 저감시켜, 자원 절약성, 및 생력성이 우수하고, CB의 조립에 근사한 비용으로, CNT의 조립물을 생산할 수 있다.

[0122] [실시형태의 변형]

[0123] 본 발명은 전술한 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 발명에 포함된다.

[0124] 예를 들어, 전술한 실시형태에서는, 조립물을 얻는 조립 공정과, 조립 공정에서 얻어진 조립물을 정립하여, 정립물을 얻는 정립 공정이라는 2개의 공정으로, 진구에 가까운 구상 조립품을 제조하고 있었지만, 이것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 조립물을 얻는다는 단일 조립 공정만으로, 진구에 가까운 구상 조립품을 제조할 수 있는 방법을 찾아낼 수 있으면, 정립 공정을 생략할 수 있다. 또한, 단일 조립 공정만으로, 진구에 가깝게 하는 조립 기로는, 헨셀형 교반 조립기보다 인텐시브형 믹서쪽이 바람직하다.

[0125] 실시예

[0126] 다음으로, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 글 중의 배합 비율은, 질량 기준이다.

[0127] [실시예 1]

[0128] 2ℓ의 SUS제 용기에, 약 50℃로 가온한 이온 교환수 480g과, 합성계 수용성 수지(폴리비닐피롤리돈(PVP), 다이이치 공업사 제조의 「핏즈콜 K-30」, 고형분 95% 이상, 수평균 분자량 10000) 9.35g(고형분 환산으로 8.89g)을 넣고 호모믹서로 5분간 교반하여, 수지를 완전히 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 제조했다. 그리고, 닛폰 코크스 공업(주) 제조의 헨셀 믹서 「FM10C」(용적 9ℓ, 처리 용량 6ℓ)에, CNT 분말로서(Kumho사 제조의 「K-Nanos100P」) 80g을 투입하고, 1000rpm으로 교반하면서, 상부로부터 상기 수지 바인더 수용액 489.4g을 5분에 걸쳐 분무했다. 액의 분무는, 메이토우 화공기(주)의 다이어프램식 정량 펌프(50~500ml/분)를 사용하고, 96ml/분의 스피드로 분무했다. 또, 분무는, 정량 펌프로부터의 호스의 선단에, (주) 이케우치 제조의 공원추 노즐 KB(분무 유량 2~107ℓ/시간)를 장착하고, 미무(微霧)의 상태로 실시했다. 이 조립에 있어서의 물의 양은, CNT량에 대해 6.0배이다. CNT에 대한 수지량은 10.0%이다(CNT의 배합량은, 수지 100질량부에 대해, 900질량부이다).

[0129] 수지 바인더 수용액을 전체량 투입 후에는, 헨셀 믹서의 회전수를 최약으로 떨어뜨리고 추가로 2분간 교반하여, 습식 조립품(수분량 85.7%)을 얻었다. 조립 종료 후의 헨셀 믹서 내부의 온도는, 약 70℃이고, 또, 믹서의 벽에 조립물의 부착은 거의 볼 수 없었다. 이것은, 50℃의 온수를 사용한 것도 관계되어 있는 것으로 생각된다. 또한, 이 습식 조립품의 일부를, 90℃의 열풍 건조기로 수분량이 1% 이하가 될 때까지 건조시키고, 그 사진을 촬영했다. 이 사진을 도 2에 나타낸다.

[0130] 다음으로, 이 습식 조립품을 팬형 조립기로 옮기고, 조립 및 정립을 실시했다. 팬형 조립기는, 산쇼우 인더스트리(주) 제조의 500mm 직경 타입을 사용하고, 10~45rpm으로 회전시키면서 습식 조립품 전체량을 약 10분에 걸쳐 소량씩 투입하고, 입자의 형상이 진구가 된 시점에서 멈추고, 정립품을 얻었다. 그 후, 90℃의 열풍 건조기로 수분량이 1% 이하가 될 때까지 건조시켜, CNT 입상물을 얻었다. 또한, 얻어진 CNT 입상물의 사진을 촬영했다. 이 사진을 도 3에 나타낸다.

[0131] [실시예 2]

- [0132] 실시예 1과 동일하게 하여 얻은 습식 조립품을, 90℃의 열풍 건조기로 수분량이 10% 이하가 될 때까지 건조시키고, 팬형 조립기로 옮기고, 조립 및 정립을 실시했다. 팬형 조립기는, 산쇼우 인더스트리(주) 제조의 500mm 직경 타입을 사용하고, 40rpm으로 회전시키면서 습식 조립품 전체량을 투입하고, 입자의 형상이 진구가 된 시점에서 멈추고, 정립품을 얻었다. 그 후, 90℃의 열풍 건조기로 수분량이 1% 이하가 될 때까지 건조시켜, CNT 입상물을 얻었다. 얻어진 CNT 입상물의 사진을 촬영했다. 이 사진을 도 4에 나타낸다.
- [0133] [실시예 3]
- [0134] 수지 바인더 수용액에 있어서의 이온 교환수의 양을 560g으로 변경하고, 폴리비닐피롤리돈의 양을 4.43g(고형분 환산으로 4.21g이고, CNT에 대한 수지량은 5.0%이다)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, CNT 입상물을 얻었다. 이 조립에 있어서의 물의 양은, CNT량에 대해 7배이고, 얻어진 습식 조립품의 수분량은, 87.5%이다.
- [0135] [실시예 4]
- [0136] 수지 바인더 수용액에 있어서의 이온 교환수의 양을 560g으로 변경하고, 폴리비닐피롤리돈의 양을 2.60g(고형분 환산으로 2.47g이고, CNT에 대한 수지량은 3.0%이다)로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, CNT 입상물을 얻었다. 이 조립에 있어서의 물의 양은, CNT량에 대해 7배이고, 얻어진 습식 조립품의 수분량은, 87.5%이다.
- [0137] [실시예 5]
- [0138] 폴리비닐피롤리돈 대신에, 폴리에틸렌이민(PEI, (주) 닛폰 촉매 제조의 「SP-018」, 분자량 1800, 고형분 98% 이상) 9.07g(고형분 환산으로 8.89g이고, CNT에 대한 수지량은 10.0%이다)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, CNT 입상물을 얻었다. 이 조립에 있어서의 물의 양은, CNT량에 대해 6배이고, 얻어진 습식 조립품의 수분량은, 85.7%이다.
- [0139] [실시예 6]
- [0140] 교반 조립에 사용하는 기기로서, 헨셀 믹서 대신에, 인텐시브 믹서(마시네패브리크 구스타브 아이리시사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, CNT 입상물을 얻었다. 이 조립에 있어서의 물의 양은, CNT량에 대해 6.1배이다.
- [0141] [비교예 1]
- [0142] 약 70℃로 가온한 톨루엔 197g과, 바인더용 수지로서 열가소성 수지의 저분자량 폴리에틸렌인 하이왁스 320P(미츠이 화학 제조) 5.56g을 넣고, 교반하면서 수지를 완전히 용해시켜, 수지 바인더 수용액을 제조했다. 다음으로, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 CNT 분말 50g을 10ℓ 스테인리스제 환형 용기에 넣고, 거기에 순수 4950g을 넣은 후, 호모게나이저형 교반기를 사용하여 약 6000rpm으로 30분간 교반했다. CNT에 대한 수지량은 10.0%이다. 이어서, 교반기의 날개를 스크루형으로 변경하고, 약 1000rpm으로 교반하면서, 수지 바인더 용액을 소량씩 전체량 적하 후, 추가로 조립성을 관찰하면서, 톨루엔 276g을 추가했다. 얻어진 조립물을 60mesh 체로 물을 제거 후(여과수는, 회수하여 배수 처리장에서 처리하였다), 드래프트 내에서 10시간 풍건시키고, 이어서 70℃로 설정한 진공 건조기로 8시간 건조시켜, 물과 톨루엔을 완전히 제거하여(수분량은 1% 이하), CNT 입상물을 얻었다. 얻어진 CNT 입상물은 구상이고, 입자경은, 0.5~3mm였다. 또한, 얻어진 CNT 입상물의 사진을 촬영했다. 이 사진을 도 5에 나타낸다.
- [0143] [비교예 2]
- [0144] 폴리비닐피롤리돈 대신에, 수용성 로진계 수지(천연 수지인 로진에 에틸렌옥사이드를 부가한 것, 하리마 화성사 제조의 「REO-30」)를 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여, 습식 조립품을 얻었다. 또한, CNT 분말 80g에 대한 REO-30의 배합량은 고형분 환산으로 4.2g(CNT에 대한 수지의 양은 5%이다)이다.
- [0145] 다음으로, DALTON사 제조의 멀티그란 MG-55-2를 사용하여 4mm 직경의 원주상 조립품을 얻었다. 그 후, 90℃의 열풍 건조기로 수분량이 1% 이하가 될 때까지 건조시켜, CNT 입상물을 얻었다. 또한, 얻어진 CNT 입상물의 사진을 촬영했다. 이 사진을 도 6에 나타낸다. 도 6(a)는, 측방에서 촬영한 사진이고, 도 6(b)는, 절단면을 촬영한 사진이다.
- [0146] [참고예 A]

- [0147] 닛폰 코크스 공업(주) 제조의 헨셀 믹서 「FM10C」(용적 9ℓ, 처리 용량 6ℓ)에, CNT 분말로서(Kumho사 제조의 「K-Nanos100P」) 80g을 투입하고, 1000rpm으로 교반하면서, 상부로부터 이온 교환수 480g을 5분에 걸쳐 분무했다. 액의 분무는, 메이토우 화공기(주)의 다이어프램식 정량 펌프(50~500mℓ/분)를 사용하여, 96mℓ/분의 스피드로 분무했다. 또, 분무는, 정량 펌프로부터의 호스의 선단에, (주) 이케우치 제조의 공원추 노즐 KB(분무 유량 2~107ℓ/시간)를 장착하고, 미무의 상태로 실시했다. 또, 합성계 수용성 수지(폴리비닐피롤리돈(PVP), 다이이치 공업사 제조의 「핏츠콜 K-30」, 고형분 95% 이상, 수평균 분자량 10000) 9.35g(고형분 환산으로 8.89g)을 4회로 나누어 투입했다. 이 조립에 있어서의 물의 양은, CNT량에 대해 6.0배이다. CNT에 대한 수지량은 10.0%이다(CNT의 배합량은, 수지 100질량부에 대해, 900질량부이다).
- [0148] 이온 교환수 및 수지를 전체량 투입 후에는, 헨셀 믹서의 회전수를 최약으로 떨어뜨리고 추가로 2분간 교반하여, 습식 조립품을 얻었다. 조립 종료 후의 헨셀 믹서 내부의 온도는, 약 30℃이었다.
- [0149] 다음으로, 이 습식 조립품을 팬형 조립기로 옮기고, 조립 및 정립을 실시했다. 팬형 조립기는, 산쇼우 인더스트리(주) 제조의 500mm 직경 타입을 사용하고, 10~45rpm으로 회전시키면서 습식 조립품 전체량을 약 10분에 걸쳐 소량씩 투입하고, 입자의 형상이 진구가 된 시점에서 멈추고, 정립품을 얻었다. 그 후, 90℃의 열풍 건조기로 수분량이 1% 이하가 될 때까지 건조시켜, CNT 입상물을 얻었다.
- [0150] [CNT 입상물의 평가]
- [0151] CNT 입상물의 평가(부피 밀도, 입자의 경도, 초기 분산성, 및 흡입성 분진량)를 이하와 같은 방법으로 실시했다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0152] 또한, 참고예 1로서, Kumho사 제조의 「K-Nanos100P」와, 참고예 2로서, Kumho사 제조의 「K-Nanos100T」의 평가도 실시했다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0153] (1) 부피 밀도
- [0154] 부피 밀도는, JIS-K6219-2법에 준거하여 측정했다.
- [0155] (2) 입자의 경도
- [0156] 입자의 경도의 측정은, 고무용 CB 조립 입자의 특성 제3부: 조립 입자의 경도를 구하는 방법, JIS-K6219-3A법에 준거하여 측정하였다.
- [0157] (3) 초기 분산성
- [0158] 물 온도 130℃로 설정한 6인치 2개 물에 폴리에틸렌 수지(닛폰 폴리에틸렌사 제조, 상품명 「노바텍 LF280H」)를 99g 투입하고 물에 감았다. 그 위에서부터 1g을 소량씩 첨가하고, 전체량 첨가한 후에 10분간 혼련하여, 두께 약 3mm의 시트를 취출하였다. 이 시트로부터, 타발 칼날을 사용하여 직경 3mm의 샘플을 만들고, 160℃로 가열한 프레스기로 5분간 프레스하여 형광등의 광이 투과하는 박막을 성형했다. 이 박막을 광학 현미경으로 관찰함으로써 분산성을 평가했다. 초기 분산성의 평가 기준으로는, 분산성이 가장 양호한 CNT 분말(KUMHO사의 Knanos100P)을 10점, 가장 나쁜 비교예 1을 1점으로 하여 다른 점을 평가했다.
- [0159] (4) 흡입성 분진량
- [0160] 제발 분진량 측정 장치로는, 시바타 과학사 제조의 sky-2형을 사용했다(도 1 참조). 그리고, 측정에 있어서는, 10ℓ/분의 기류 중에 시료 투입부로부터 CNT 입상물을 투입하고, 비산량은 장치 출구에 세트한 여과지에 흡착한 질량으로 산출했다. 또, 측정에 있어서는, 샘플량을 5레벨 변경하고, 각각의 비산량을 산출하고, 그것을 그래프화하며, 그래프로부터 샘플량 270mg시의 분진량을, 10μm 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량으로서 채용했다. 또, CNT 분말인 참고예 1의 결과와 비교한 수치도 아울러 나타낸다.

표 1

	부피밀도 (g/mL)	입자의 정도 (g)	초기 분산성	흡입성 분진량	
				양 (mg)	비교
참고예 1 (K-Nanos100P)	0.015	—	10	9.130	1
실시에 1	0.140	21	8	0.026	1/351
실시에 2	0.139	24	7	0.015	1/609
실시에 3	0.116	16	8.5	0.089	1/103
실시에 4	0.105	14	9.5	0.098	1/93
실시에 5	0.137	20	8	0.027	1/338
실시에 6	0.125	23	9	0.019	1/480
비교예 1	0.148	34	1	0.012	1/761
비교예 2	0.128	21	6.5	0.212	1/43
참고예 A	0.101	5	8.5	0.700	1/13
참고예 2 (K-Nanos100T)	0.090	4	9	1.900	1/4.8

[0161]

[0162]

표 1의 결과로부터, 실시예 1~6의 본 발명의 CNT 입상물은, 입자경이 1 μ m인 입자의 정도가, 10g 이상 25g 이하이고, 부피 밀도가 원료인 CNT 분말(참고예 1)의 7~9.3배를 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

[0163]

또, 본 발명의 CNT 입상물의 초기 분산성은, 입자의 정도 업에 수반하여, 약간 저하되지만, 비교예 1이나 비교예 2보다 우수한 것을 알 수 있었다. 또한 본 발명의 CNT 입상물의 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량(레스퍼러블)은, 원료의 CNT 분말(참고예 1)과 비교하여 대폭 저하되어, 모두 0.1mg/m³ 이하인 것을 알 수 있었다.

[0164]

이에 대해, 비교예 1에서 얻어진 CNT 입상물은, 합성계 수용성 수지 대신에, 저분자량 폴리에틸렌을 톨루엔으로 용해시킨 용액을 사용하여, 조립한 것이지만, 얻어진 CNT 입상물은, 입자가 상당히 단단한 것으로 되어 있다. 이 때문에, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량은 적어 우수하지만, 초기 분산성이 극단적으로 나빠져 있다. 또, 표 1에는 나타나지 않았지만, 제조에 있어서는, 위험물 취급소, 위험물 취급 주입자, 방폭 설비, 및 배수 처리 설비 등이 필수라는 결점이 있다.

[0165]

비교예 2는, 수용성 로진 수지를 5% 첨착한 CNT 입상물이지만, 폴리비닐피롤리돈을 5% 첨착한 실시예 3의 CNT 입상물과 비교하여, 조립물이 단단하고, 초기 분산성이 떨어지고, 또한 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량도 많다. 이 원인을 검증하기 위해서, 비교예 2에서 얻어진 CNT 입상물의 현미경 사진(도 6a 및 도 6b 참조)을 관찰했다. 도 6a로부터, 원주상의 CNT 입상물의 측면은, 광택도 있고, 균열 등도 적고, 압출 조립품으로서 이상에 가까운 조립품인 것을 알 수 있었다. 그리고, 이와 같은 CNT 입상물이 형성된 것은, 합성 수지와 비교하여 로진 수지의 텍성(잡아당길 때의 저항)이나 점착력이 강한 것에서 기인하고 있는 것은 아닌가 생각된다. 한편, 입자가 단단하고, 또, 초기 분산성이 나쁘게 나온 원인도 이 텍성능과 점착력에 관계되어 있는 것은 아닌가 생각된다.

[0166]

또한, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량이 떨어지는 이유로서, 도 6b로부터 알 수 있는 바와 같이, 원주상의 CNT 입상물의 절단면에는, 분상의 CNT가 많이 존재하고 있고, 이것이 비산하기 때문에, 10 μ m 이하의 입자로 이루어지는 흡입성 분진량이 많아진 것은 아닌가 생각된다.

[0167]

산업상 이용가능성

[0168]

본 발명의 CNT 입상물은, 적절한 정도를 갖고, 비산성이 양호하고, 특히 인간의 건강에 악영향을 미치는 10 μ m

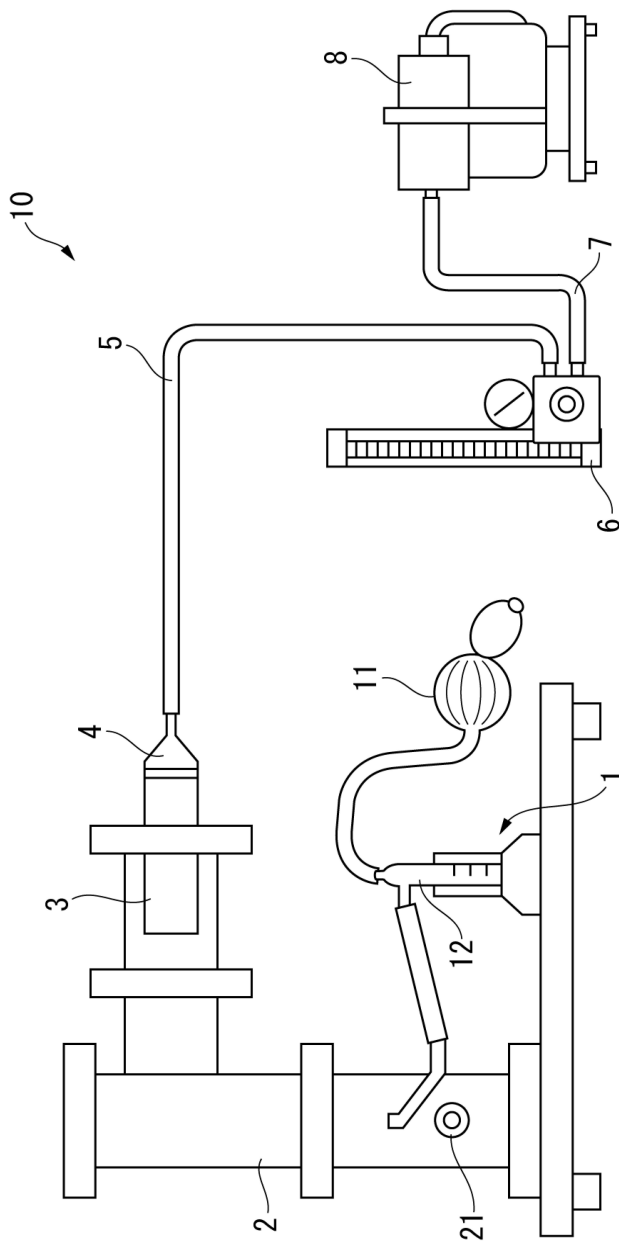
이하의 입자로 이루어지는 흡입성(레스퍼러블) 분진이 적은 것이다. 그리고, 본 발명의 CNT 입상물의 제조 방법을 사용함으로써, 번잡한 석출 공정도 필요로 하지 않고, 또한, 위험물이 되는 용제도 사용하는 일 없이, 종래보다 간단한 공정으로, 본 발명의 CNT 입상물을 제조할 수 있다. 그 때문에, 건강 피해를 가져올 위험성도 낮고, 종래 기술과 비교하여, 대폭 낮은 비용으로, 본 발명의 CNT 입상물을 제조할 수 있다.

[0169]

또한 본 발명의 CNT 입상물은, 적당한 경도를 갖기 때문에, 열가소성 수지 등의 기체 수지를 사용한 수지 조성물을 제조함에 있어서, CNT 입상물을 정량 공급할 수 있어, 연속적으로 균일한 혼합 상태의 수지 조성물을 얻을 수 있다.

도면

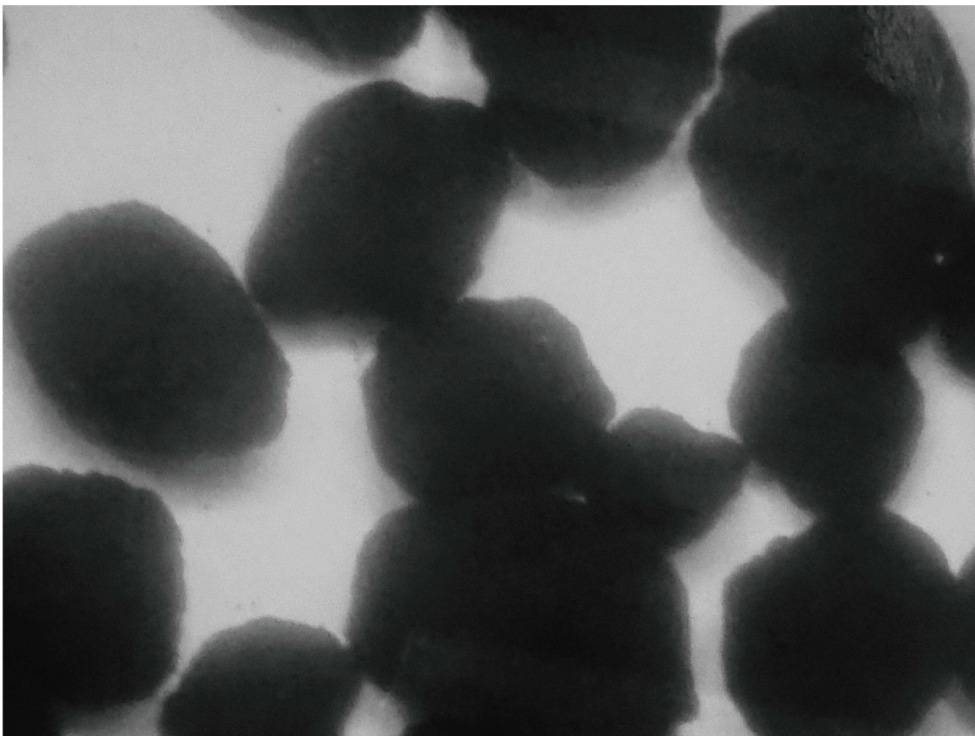
도면1



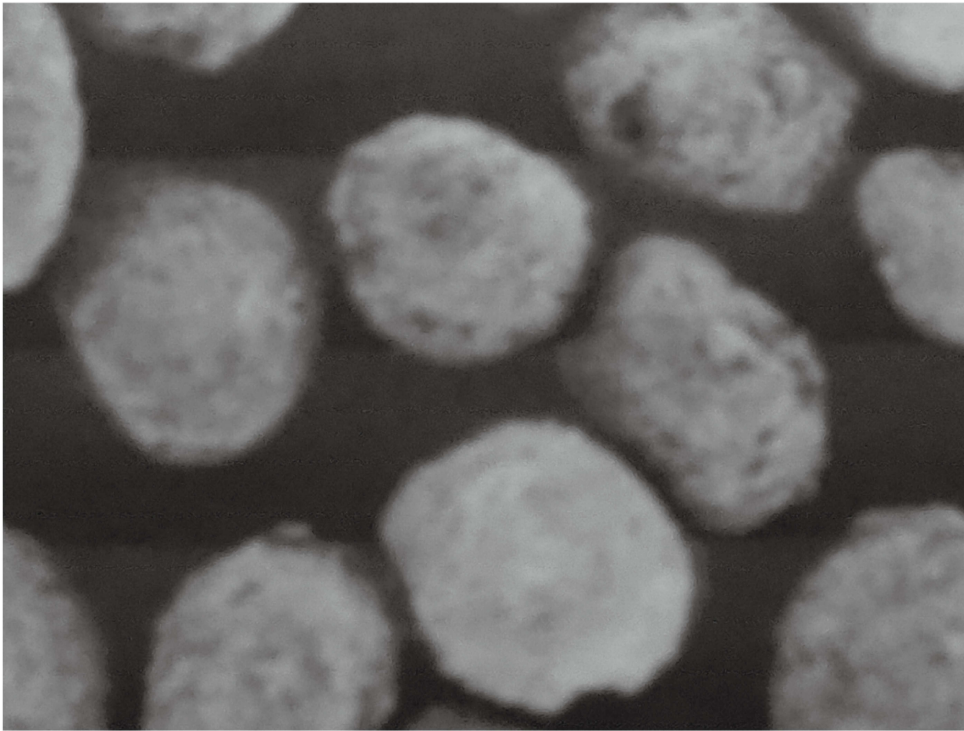
도면2



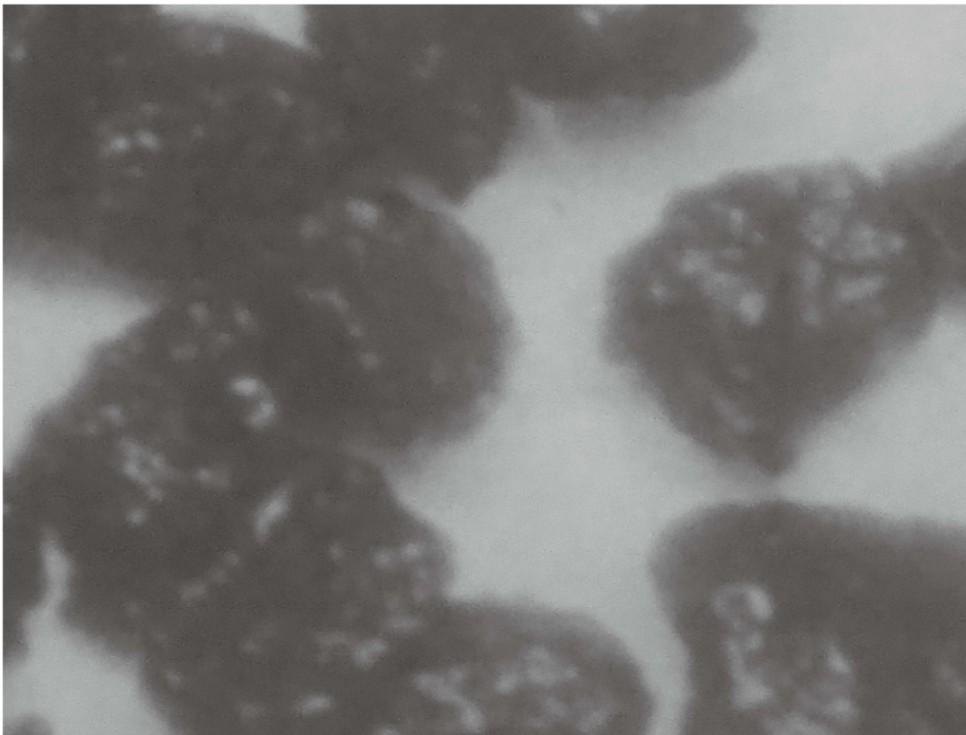
도면3



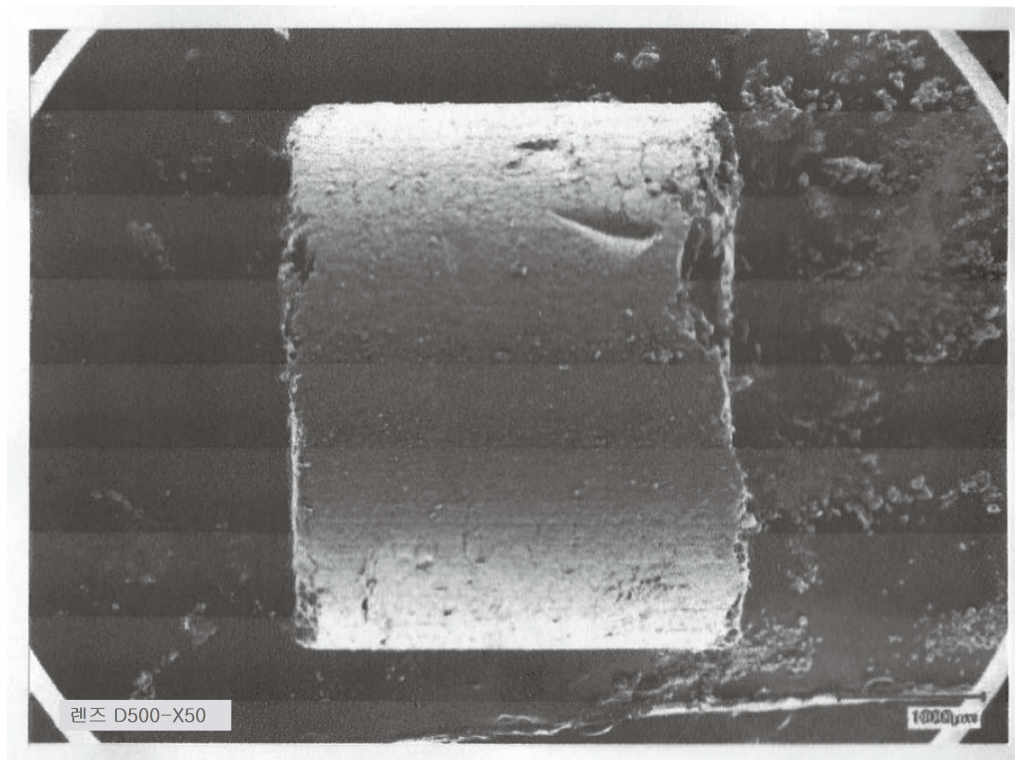
도면4



도면5



도면6a



도면6b

