(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6100373号
(P6100373)

(45)発行日　平成29年3月22日(2017.3.22)　(24)登録日　平成29年3月3日(2017.3.3)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 47/88	(2006.01)	B29C	47/88	Z
H01G 4/20	(2006.01)	H01G	4/20	
H01B 19/00	(2006.01)	H01B	19/00	
H01B 17/56	(2006.01)	H01B	17/56	A
B29C 47/14	(2006.01)	B29C	47/14	

請求項の数 7　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-521056(P2015-521056)
(86)(22)出願日　平成25年7月12日(2013.7.12)
(65)公表番号　特表2015-530936(P2015-530936A)
(43)公表日　平成27年10月29日(2015.10.29)
(86)国際出願番号　PCT/GB2013/000302
(87)国際公開番号　WO2014/009686
(87)国際公開日　平成26年1月16日(2014.1.16)
審査請求日　平成27年3月13日(2015.3.13)
(31)優先権主張番号　1212487.1
(32)優先日　平成24年7月13日(2012.7.13)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者　503450852
イギリス国
イギリス国　ロンドン　エスダブリュー１　エイ　２エイチビー　ホワイトホール　(番地なし)
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100088694
弁理士　弟子丸　健
(74)代理人　100103609
弁理士　井野　砂里
(74)代理人　100095898
弁理士　松下　満

最終頁に続く

(54)【発明の名称】分散したナノ粒子を含む連続した誘電体膜の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

分散したナノ粒子を均等に含む、高電圧で使用するための連続した自由形状の熱可塑性誘電体膜（３１）の形成方法であって、

押し出し機（２０）内に熱可塑性粒体を供給するステップと、

液体キャリア中で懸濁しているナノ粒子を含む２次供給物を注入してナノ複合体を形成するステップと、

前記２次供給物を前記押し出し機（２０）内に注入しながら前記２次供給物を超音波生成器によって連続的に混合するステップと、

前記ナノ複合体を冷却されたローラ（２６）上に予め設定した速度で押し出すことにより、前記誘電体膜（３１）の結晶構造の制御を可能にするステップと、を含み、

前記ナノ粒子は、各々が前記熱可塑性粒体内の電子のド・ブロイ波長よりも大きな直径を有さないように幾何学的に制御される、方法。

【請求項２】

前記２次供給物は、フローセル（２９）によってさらに超音波処理される、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記ナノ粒子は二酸化チタンを含む、請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

前記液体キャリアはトルエンである、請求項１から３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】
前記液体キャリアは酢酸エチルである、請求項１から３のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
追加の電子を提供するように選択されたナノ粒子の追加供給物を注入するステップをさらに含む、請求項１から５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
前記追加供給物内のナノ粒子は銀を含む、請求項６に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、誘電体、及びコンデンサ内における誘電体の使用に関する。コンデンサは、電子電荷を蓄える手段であり、一般に誘電体媒質によって分離された２つの導電性プレートを備える。理想的なシステムでは、放電の必要が生じるまでこれらのプレートがその電荷を保持し、これによって制御された形でシステムに電気エネルギーを供給することができる。
【背景技術】
【０００２】
静電容量に影響を与える要因は、プレートの面積、プレートの分離距離、及びプレート間の誘電体媒質の電荷を蓄えて印加電圧をホールドオフする能力である。誘電体は、あらゆる好適な絶縁材料で形成することができる。誘導率及び絶縁破壊強度が高ければ高いほど、より多くのエネルギーを蓄えることができる。最終的に、あらゆるコンデンサは、電位差が絶縁耐力を上回った時に機能しなくなり、誘電体が電気的に絶縁破壊されるようになる。
【０００３】
誘電体は、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーから作成されることが多い。コンデンサ誘電体の用途には、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリカーボネート及びポリスチレンなどの熱可塑性材料が商業的に用いられており、ＰＥＴ及びＰＰが最も一般的である。熱硬化性ポリマーも、単独で又は他の絶縁システムと組み合わせて広く使用されている。これらの材料は、約２～３．５の比誘電率を有する。セラミックなどの他のコンデンサも知られている。セラミックは壊れやすい傾向にあり、厳しい環境で効果的に機能するのに十分なロバスト性を欠くことが多い。また、セラミックは、ポリマー系プラスチック誘電体の柔軟性が欠けており、この柔軟性は、密に巻いて広い表面積をもたらすことができ、対応して高電圧／電場条件下でのエネルギー蓄積密度が高くなる。
【０００４】
誘電体材料の誘導率は周波数に依存し、周波数が上昇するにつれ、第１の誘導率から、大幅に低い値となり得る第２の誘導率への遷移が存在するようになる。この遷移は、電子伝導機構及びイオン伝導機構に加え、電場内における双極性分子の挙動態様に起因する。電場が構築されると、双極性分子が力線に沿って、及び力線に逆らって整列するように移動し、これによって材料のエネルギー蓄積能力を高める。この機構により、コンデンサ内により多くのエネルギーを蓄えられるようになる。ＡＣシステムでは、正弦波電場が分子の整列を周波数に従って変化させる。
【０００５】
英国特許出願公開第１００４３９３号には、ポリマーと、ポリマー全体に分布する高誘導率粒子との混合物により、蓄積されるエネルギー密度が高くなることが示されている。一定の電場強度又はそれ未満において、粒子サイズが電子のド・ブロイ波長に近づくと、これらの粒子は、プラスチック全体を通じて電子に対してあたかも「塗り付けられた」かのように挙動し、これによって誘電体の柔軟性及び高電圧能力を維持しながら全体的な誘導率を大幅に高める。複合体のド・ブロイ波長は、材料及び印加電場内の電子移動度、すなわち電子ドリフト速度によって決まる。電子移動度は、ベースポリマーと材料形態の両

方の関数であるため、押し出しフィルムでは溶融ポリマーからの正しい結晶化を確実にすることが重要であり、これには制御された熱力学環境が必要である。ド・ブロイ波長は、結晶化条件を単純に変化させることによって数桁単位で変化することができる。

【０００６】

高誘導率材料の粒子を材料内に正しく分布するように混合することが重要である。これらの粒子は、ポリマー全体を通じて分散し、分布しなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】英国特許出願公開第１００４３９３号明細書

【特許文献２】米国特許出願公開第２００８／０２６２１２６号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

ポリマー内における粒子の適切な空間分布を確実にするには、高剪断速度を導入する必要があることが知られている。米国特許出願公開第２００８／０２６２１２６号には、このような分散及び分布を達成するための方法として、配合を用いる方法が記載されている。この配合ステップを個別バッチ法として実行してマスターバッチを取得し、このマスターバッチを最終生産物にさらに加工する。しかしながら、連続供給を生じさせるためには、このその場混合を行うことはできず、現時点では、この加工において粒子が適切に混合されることを確実にする方法はない。

【０００９】

本発明の目的は、（全次元においてナノメートルの）分散したナノ粒子を均等に含む連続した熱可塑性の自由形状（基板によって支持されていない）の誘電体膜を生産することである。このような誘電体を単一の連続処理ステップで生産することも本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

従って、本発明は、分散したナノ粒子を均等に含む連続した自由形状の熱可塑性誘電体膜の形成方法であって、

押し出し機内に熱可塑性粒体を供給するステップと、

液体キャリア中で懸濁しているナノ粒子を含む２次供給物を注入してナノ複合体を形成するステップと、

複合体を冷却されたローラ上に予め設定した速度で押し出すことにより、ナノ複合膜の結晶構造の制御を可能にするステップと、を含み、

２次供給物が、押し出し機内に注入されながら超音波生成器によって連続的に混合される方法を提供する。

【００１１】

このような方法では、ド・ブロイ波長を制御して適切に分布し分散した粒子を有するようにナノ複合体を形成することができる。粒子は、二酸化チタンなどの金属酸化物とすることができ、ポリマーは、必要に応じて、ＰＥＴ、ポリスチレン、パリレン、ポリエチレン、ポリテン又はポリプロピレンとすることができる。

【００１２】

自由形状という用語は、膜が基板上に支持されていないことを意味する。このことは、容積が減少し、柔軟性が増し、重要なこととしてコンデンサを巻くことができることを意味する。これは、高静電容量、高蓄積エネルギー密度、高電圧のコンデンサの基礎であり、多くの工業的利点を有する。

【００１３】

この方法は、制御された温度及び圧力での高剪断速度混合を可能にする、共回転、噛合、自己洗浄式２軸押し出し機を利用する。これらの軸は交互に噛み合い、ここではポリマ

ーに対する剪断力及び流速が制御されるように同じ速度で共回転する。用途によっては、これらの軸が、必要な剪断力及び温度に応じて逆方向に回転することもできる。同様に、軸ピッチを変化させて異なる流動学的処理効果をもたらすこともできる。この効果は、所望の構造、必要な厚み及び結晶構造の関数であり、ベースポリマーのタイプにさらに依存する。剪断率などのパラメータは、ポリマーの熱弾性特性に依存する。

【００１４】

このポリマーマトリックスには、主要押し出し機バレルの低圧域を介して、ナノ粒子から成る２次供給物を所与の圧力で供給することができる。２次供給物を注入できる低圧域を形成する必要があり、これらの粒子は、低圧蠕動ポンプを介して注入される。これは、２軸のネジ山内に適当な希薄化をもたらして、混合物が所与の速度で引き離されるように、ネジ山が回転し続けながら低粘度の２次供給物が侵入できるようにすることによって達成される。この２次供給物も、押し出し機バレルに注入する前に超音波処理し、２次供給物内におけるナノ粒子の分散を高める。この超音波処理は、軸間の高剪断率と共に、ナノ粒子がポリマー全体を通じて分散し分布することを確実にする。軸及びそのネジ山は、所望のスループット及び剪断率を達成するのに適したピッチ及び分離距離に設定することができる。超音波処理は、（標準的には）液体のリザーバを用いて行うことができ、或いは超音波生成器フローセルを利用して行うこともできる。フローセルを通じて送出される全ての材料は、超音波生成器のプローブと近接近するので、フローセルは、より効率的なキャビテーションを可能にする。

【００１５】

この工程は、アルミ箔、又は他のいずれかの好適な金属又は非金属電極と交互配置することによってコンデンサの形に巻くことができる柔軟な誘電体の極端に長く潜在的に連続するリボンを可能にする。このようなリボンの利点は、基板に支持される必要がない点である。この工程は、バッチングを伴わない単一工程であるため、ポリマーが、プラスチックを複数の加熱／冷却サイクルに曝すバッチ生産ポリマーの熱劣化を受ける可能性は低い。また、単一工程は、エネルギー消費量が大幅に低く、工程に不純物又は欠陥をもたらす可能性も低い。

【００１６】

他の全ての技術はバッチ処理方法を使用するのに対し、本発明は、単一の連続処理ステップで大規模ナノ複合誘電体膜の製造を可能にするという点で、本発明は既存のナノ複合膜処理技術をしのぐ大きな利点を提供する。

【００１７】

業界では、連続処理方法は、例えば、高感度材料の滞留時間が短い点、最終製品までの全体的な処理時間が短い点、エラーの導入が少ない点、処理の制御が優れている点などの複数の理由で本質的にコスト効率が高いことが広く認められている。

【００１８】

押し出し機バレルの１つよりも多くの部分において異なるナノ粒子を注入することも可能である。例えば、状況によっては、損失性誘電体を形成することが有利な場合もある。これは、電荷が残存するのが望ましくない用途、例えば、電荷が確実に消散することを整備士が必要とする自動車用途などにおいて、誘電体を、そのエネルギー蓄積容量を減少させないように所定時間にわたって電荷を解き放つよう設計できるようにするためである。これは、システム内に電子を導入することによって達成することができる。誘電体には、ナノ粒子の双極子緩和を通じて若干の損失が生じる。追加の電子は、より大きな抵抗成分の導入を可能にする。これは、通常は望ましくないことであるが、一定期間のみにわたるエネルギーの蓄積が望ましく、安全要件によって電圧が徐々に落ちることが必要とされるような場合には有用性がある。

【００１９】

このような電子が豊富な材料の１つに銀がある。別個の超音波処理した供給物内で、小型のナノサイズの球状の銀を注入段階において高誘導率粒子と混合し、従ってプレートから電位が除去された時に急速に電圧を放出する高誘電率誘電体を提供することができる。

【００２０】
或いは、第２の高誘導率ナノ粒子タイプを押し出し機に注入することもできる。ナノ粒子は、注入前に前処理する必要があり得る。粒子の前処理は、２次供給物内における分散、バレル内部のポリマー溶解及びその後の膜内における分布、並びに最終製品内における安定化を補助することができる。条件によっては、前処理していなければ、ＴｉＯ２が通常のＵＶ光の下で一部のポリマーの接触分解を引き起こす可能性がある。また、当業では、小さな直径の金属酸化物は吸湿性であることも知られている。この結果、最終製品の品質を電子的に低下させ得る湿気が取り込まれる可能性がある。これを防ぐための前処理として、以下に限定されるわけではないが、界面活性剤の使用、及びナノ粒子を被覆するポリマーにシランを結合させることなどの表面処理が挙げられる。当業者であれば、前処理要件、及びナノ粒子の特定の選択に基づく最終的な所望の誘電体特性に適した方法の使用法を理解するであろう。
【００２１】
誘電体のためのナノ複合体に関して本説明を行ったが、例えば、ポリマーにＵＶ保護を組み込むこと、又は耐放射線強化された光感受性ストリップを有することなどに適したあらゆるナノ複合体を生産することができ、供給される膜の利点は、ポリマーマトリックス内に分散し分布した微粒子を含む点であると理解されるであろう。
【００２２】
実際に、本発明は、ポリマーマトリックス内のあらゆるナノ粒子の連続する自由形状の柔軟なナノ複合体製品を製造する単一工程を可能にする。
【００２３】
ここで、以下の図面を参照しながら本発明の特定の実施形態について説明する。
【図面の簡単な説明】
【００２４】
【図１】材料内に分布し分散する粒子を示す図である。
【図２】工程の概略を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
図１では、分布したという用語と、分散したという用語について説明する。マトリックス２に粒子１が含まれている。図１ａでは、粒子１が１つの領域で塊状になっている。これらは、分散も分布もしていない。図１ｂでは、粒子１の複数のランダムな塊が存在する。これらは、分布はしているが分散はしていない。図１ｃでは、粒子が分散するとともに分布している。
【００２６】
図２には工程を示す。当業では、ポリスチレンの一般的押し出し成形が知られている。ホッパ（２１）を介して機械（２０）にポリスチレン粒体を加え、バレル（２３）の内部に位置する重なり共回転軸（２２）によってポリスチレン粒体を混入させ、摩擦力及び剪断力を通じてポリスチレンを溶融させる。軸（２２）沿いの温度を測定し、温度と圧力が確実に一定になるように制御する。機械（２０）の終端では、溶融ポリスチレンがダイ（２４）を通じて押し出され、出現するリボン（２５）の形状が決定される。その後、冷却され研磨されたローラ（２６）にリボン（２５）を通して固化させる。
【００２７】
ここでは、機械（２０）は、Ｒｏｎｄｏｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製の２次供給部を備えた２軸押し出しラインである。
【００２８】
トルエン又は酢酸エチルなどの揮発性液体キャリア中に懸濁しているナノ粒子を、２次供給リザーバ（２７）を通じて低圧蠕動ポンプ（２８）を介してフローセル（２９）内に供給し、ここでバレル（２３）の低圧域内に注入する前にナノ粒子を超音波処理する。このナノ粒子を含む揮発性液体キャリアを、低圧蠕動ポンプ（２８）によって発生した圧力下でバレル（２３）内に連続して注入する（ここで揮発性液体キャリアが軸（２２）内に

混入されるようになる）。これにより、バレル（２３）を通じてポリスチレンが溶融され搬送されるにつれてナノ粒子がポリスチレン内に分散し、搬送される溶融ポリスチレン内に十分に分布したナノ粒子の混合物が形成される。注入前に粒子の凝集を防ぐことによってナノ粒子の完全な分散をさらに確実にするために、ナノ粒子を含む揮発性液体キャリアは、フローセル（２９）に入る前にも連続超音波処理を受ける。揮発性液体キャリアは、ダイ（２４）を通じた押し出し成形の前に蒸発（３０）して再利用され、結果として得られるポリスチレンとナノ粒子の混合物が、冷却され研磨されたローラ（２６）上に押し出される。ローラ（２６）は対を成し、冷却され、所望の結晶サイズをもたらす冷却速度を生じる。この冷却速度は、スフェルライトを形成することなく最も適した結晶構造を可能にするように制御される。厚さ数ミクロンのリボンでは、わずかな欠陥が製品の品質に大きな影響を与えかねないので、ローラ（２６）は、欠陥のない表面を提供するように研磨される。結果として得られる冷却されたリボン（３１）は、リール（３２）上に巻かれる。

【００２９】

当業者であれば、ポリマー結晶の結晶サイズと機械的内部残留応力との間にはトレードオフが存在するが、このトレードオフは、この応力の一部を低減するための再加熱を通じて排除できると理解するであろう。同様に、所望の厚み及び用途に応じて、鋳造とは対照的に圧延などの他の押し出し／冷却機構を用いてもよい。

【００３０】

さらなる２次供給物を提供することもできるが、これは任意である。例えば、電圧が必要でない時にはコンデンサが電圧を徐々に落とすことを確実にする電子を提供するように、ナノメートル範囲の銀粒子のさらなる２次供給物を導入することもでき、或いは、所望の誘電特性にとって必要な場合には、異なる高誘導率のナノ粒子を導入することもできる。

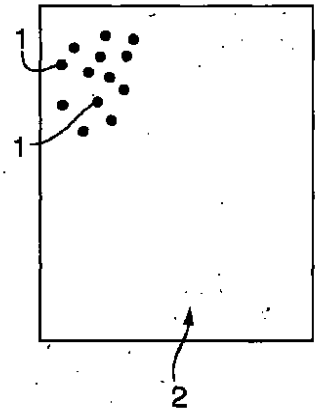
【符号の説明】

【００３１】

２０　機械
２１　ホッパ
２２　共回転軸
２３　バレル
２４　ダイ
２５　リボン
２６　ローラ
２７　２次供給リザーバ
２８　低圧蠕動ポンプ
２９　フローセル
３０　蒸発
３１　リボン
３２　リール

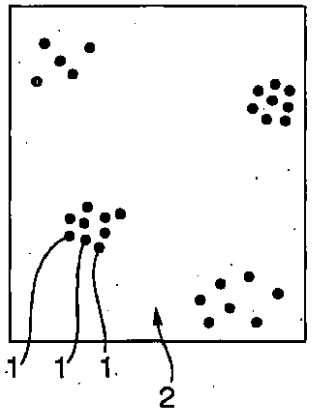
【図１ａ】

Fig. 1a



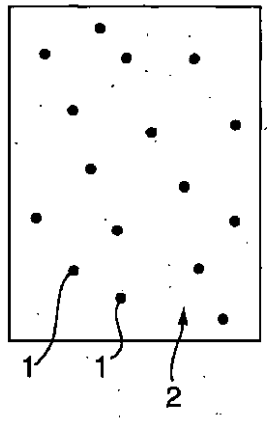
【図１ｂ】

Fig. 1b



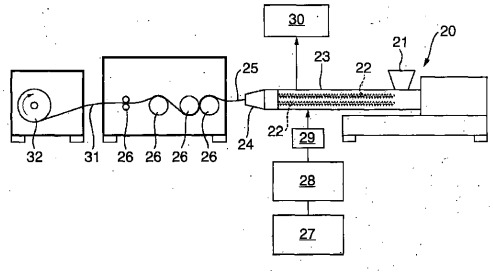
【図１ｃ】

Fig. 1c



【図２】

Fig. 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
B29K	*105/06*	*(2006.01)*	B29K	105:06
B29K	*303/06*	*(2006.01)*	B29K	303:06
B29L	*7/00*	*(2006.01)*	B29L	7:00

(74)代理人 100098475
弁理士 倉澤 伊知郎
(74)代理人 100130937
弁理士 山本 泰史
(72)発明者 ブラウン マシュー エイドリアン
イギリス アールジー7 4ピーアール バークシャー レディング アルダーマストン エイダブリュイー内
(72)発明者 ラング ミッシェル シルヴァーストーン
イギリス アールジー7 4ピーアール バークシャー レディング アルダーマストン エイダブリュイー内

審査官 今井 拓也

(56)参考文献 特開２００１－１７２４１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０５６９３５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１３６６５８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／１１４１００（WO，Ａ1）
特開２０１１－０７７０３８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０３２２３５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２８７２０３（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０４５９３４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０８９６０９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２７８４３０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ ４７／００ － ４７／９６
Ｈ０１Ｂ １７／５６
Ｈ０１Ｂ １９／００
Ｈ０１Ｇ ４／２０
Ｂ２９Ｋ １０５／０６
Ｂ２９Ｋ ３０３／０６
Ｂ２９Ｌ ７／００