

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-18685

(P2010-18685A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12	4F071
CO8K 7/06 (2006.01)	CO8K 7/06	4J002
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	5G301
HO1B 5/16 (2006.01)	HO1B 5/16	5G307
HO1B 1/24 (2006.01)	HO1B 1/24 B	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-179492 (P2008-179492)
 (22) 出願日 平成20年7月9日 (2008.7.9)

(71) 出願人 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
 (72) 発明者 倉田 将史
 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
 三菱樹脂株式会社フィルム・シート開発センター内
 (72) 発明者 鶴原 幸治
 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
 三菱樹脂株式会社フィルム・シート開発センター内
 Fターム(参考) 4F071 AA15 AB03 AD01 AD02 AE15
 BA01 BB01 BC01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂フィルム

(57) 【要約】

【課題】高導電性及び柔軟性を有する導電性樹脂フィルムの提供。

【解決手段】ガラス転移温度が0 未満である合成樹脂を主成分とする合成樹脂、平均繊維径が0.05~1 μmであり平均繊維長が15 μm以下である黒鉛化した気相成長炭素繊維及び平均粒子径が10~55 nmであるオイルファーネスブラックを主成分とする導電性カーボンブラックを含有し、かつ該合成樹脂の含有量が40~60重量%、該黒鉛化した気相成長炭素繊維と該導電性カーボンブラックの含有量が合計で40~60重量%である導電性樹脂フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス転移温度が 0 未満である合成樹脂を主成分とする合成樹脂、平均繊維径が 0.05 ~ 1 μm であり平均繊維長が 15 μm 以下である黒鉛化した気相成長炭素繊維及び平均粒子径が 10 ~ 55 nm であるオイルファーネスブラックを主成分とする導電性カーボンブラックを含有し、かつ該合成樹脂の含有量が 40 ~ 60 重量%、該黒鉛化した気相成長炭素繊維と該導電性カーボンブラックの含有量が合計で 40 ~ 60 重量%である導電性樹脂フィルム。

【請求項 2】

前記オイルファーネスブラックの平均粒子径が 15 ~ 55 nm、DBP 吸収量が 100 ~ 300 $\text{cm}^3 / 100\text{g}$ である請求項 1 に記載の導電性樹脂フィルム。

10

【請求項 3】

前記黒鉛化した気相成長炭素繊維と導電性カーボンブラックの含有量比が 5 : 1 ~ 1 : 2 (重量比) である請求項 1 または 2 に記載の導電性樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高導電性及び柔軟性を有する導電性フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

近年のエレクトロ技術の発展に伴い、従来金属が使用されてきた静電気や電磁波のシールド材等の代替として、軽量であって高強度、高導電性、柔軟性、かつ成形性に優れた導電性樹脂組成物が求められるようになってきている。このような導電性樹脂組成物としては、金属や炭素などの導電性物質の粒子あるいは繊維とゴム・プラスチックなどの合成樹脂を混合して複合化したものが一般的である。

しかしながら、このような従来の複合樹脂組成物は、導電性物質として金属材料を用いたものは一般に重く、また酸化によって導電性能が低下し易い欠点があり、低下しがたい材料を選択すると極めて高価になってしまうという問題があった。

一方、導電性物質としての炭素材料は一般に金属材料より導電性が劣るので、例えばカーボンブラック等の粉末材料を用いて低体積抵抗率の複合樹脂組成物を得ようとする、カーボンブラック等を多量に混合することが必要となり、その結果組成物の粘度上昇が大きく、溶融張力の低下も大きくなるため成形性、加工性が大幅に低下し、フィルムに成形することが困難であった。熱可塑性エラストマーに導電性炭素繊維及び導電性カーボンブラックを配合した導電性熱可塑性エラストマー組成物も提案されているが(特許文献 1)、やはり電磁波シールド材として必要とされる 10^{-1} $\cdot\text{cm}$ レベルの体積抵抗率は実現できていなかった。

30

【特許文献 1】特開 2001 - 11243 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

本発明は高い導電性を有し、軽量かつ柔軟で、電磁波シールド材等として使用する事ができる導電性フィルムを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の要旨は、(1) ガラス転移温度が 0 未満である合成樹脂を主成分とする合成樹脂、平均繊維径が 0.05 ~ 1 μm であり平均繊維長が 15 μm 以下である黒鉛化した気相成長炭素繊維及び平均粒子径が 10 ~ 55 nm であるオイルファーネスブラックを主成分とする導電性カーボンブラックを含有し、かつ該合成樹脂の含有量が 40 ~ 60 重量%、該黒鉛化した気相成長炭素繊維と該導電性カーボンブラックの含有量が合計で 40 ~ 60 重量%である導電性樹脂フィルム、(2) 前記オイルファーネスブラックの平均粒子

50

径が15～55nm、DBP吸収量が100～300cm³/100gである上記(1)に記載の導電性樹脂フィルム、(3)前記黒鉛化した気相成長炭素繊維と導電性カーボンブラックの含有量比が5:1～1:2(重量比)である上記(1)または(2)に記載の導電性樹脂フィルムに存する。

【発明の効果】

【0005】

本発明の導電性樹脂フィルムは軽量でかつ柔軟であり、電磁波シールド材等、高導電性を要する様々な用途に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の導電性樹脂フィルムは、ガラス転移温度が0未満である合成樹脂を主成分とする合成樹脂、平均繊維径が0.05～1μmであり平均繊維長が15μm以下である黒鉛化した気相成長炭素繊維及び平均粒子径が10～55nmであるオイルファーネスブラックを主成分とする導電性カーボンブラックを含有し、かつ該合成樹脂の含有量が40～60重量%、該黒鉛化した気相成長炭素繊維と該導電性カーボンブラックの含有量が合計で40～60重量%である。

ガラス転移温度が0未満の合成樹脂を使用することにより、柔軟性や伸びが良好なフィルムが得られる。ガラス転移温度は-130以上、0未満であるのがフィルムの柔軟性の点でより好ましい。

該ガラス転移温度が0未満の合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体及びエチレン-メタクリル酸エステル共重合体(以下、合わせて「エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体」と記す。)等の熱可塑性樹脂が挙げられ、またクロロプレン、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、エチレン-オレフィンゴム、エチレン-プロピレンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム等のゴムが挙げられる。

【0007】

ポリエチレンとしては、エチレンの単独重合体、エチレンを主成分とするエチレンと-オレフィン等の共重合可能な他の単量体との共重合体(メタロセン系触媒を用いて重合して得られたエチレン-オレフィン共重合体(以下、「メタロセン系ポリエチレン」と記す。))、低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレン等)及びこれらの混合物等が例示できる。

前記-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン等の炭素数3～18程度の-オレフィンが挙げられる。

エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

これらガラス転移温度が0未満の合成樹脂は、2種以上混合して用いても良い。

【0008】

フィルム中で合成樹脂の含有量が多すぎるとフィルムの導電性が十分でなく、少ないと、炭素材料等の樹脂への分散性が低下して、フィルムの物理的性能が低下する。該合成樹脂の含有量は40～60重量%であると、フィルムの導電性と物性が両立できる。ガラス転移温度が0未満の合成樹脂は、合成樹脂中で主成分である必要があるが、特に合成樹脂中50～100重量%であるのが、柔軟性や伸びが良好なフィルムが得られるので好ましい。本発明の導電性樹脂フィルムには本発明の目的を損ねない範囲で他の合成樹脂(エラストマーを含む)を配合することができる。

10

20

30

40

50

【0009】

なお、ガラス転移温度の値は、例えば示差走査熱量測定(DSC)によりサンプル10mgをJIS-K7121に基づき、昇温速度10/分で昇温した時の測定結果から求めることができる。

更に上記ガラス転移温度が0未満の合成樹脂の結晶化度が50%以下であるのが、黒鉛化した気相成長炭素繊維及びオイルファーネスブラックの分散性がよく、フィルムに成形する際の成形性がよいので好ましい。分散性が悪いと得られたフィルムの伸び、強度が劣るので好ましくない。

なお、結晶化度は、例えば、DSCにより、サンプルを室温から溶融保持温度まで10/分の昇温速度で昇温した際に、結晶の融解に伴う融解吸熱のピークの頂点を熱融解温度(Tm)とし、Tm時の融解吸熱のピークの開始点から終了点までの融解熱量を求め、該結晶融解熱量を使用して求めることができる。

【0010】

本発明においては、平均繊維径0.05~1μm、平均繊維長15μm以下の黒鉛化した気相成長炭素繊維(以下、「黒鉛化気相成長炭素繊維」と記す。)を用いるが、黒鉛化気相成長炭素繊維は、繊維軸に沿って中空を有していてもよく、また、分岐状の黒鉛化気相成長炭素繊維であってもよい。なお、中空を有する場合は繊維の外径を繊維径とする。黒鉛化気相成長炭素繊維の平均繊維径が小さいと分散・混合などのハンドリングが難しくなる。一方大きいと導電性が十分でなくなる恐れがある。また、平均繊維長が長過ぎると繊維同士が絡まりあい、容易に解すことができなくなり、十分な分散が得られなくなり、短か過ぎると、導電性の連結骨格構造を形成するために大量の黒鉛化気相成長炭素繊維を添加しなくてはならなくなり、樹脂の流動性やフィルムの引張強度の低下が顕著になる。平均繊維径0.05~1μm、平均繊維長2~15μmであると、高い導電性と良好なハンドリング特性が両立できる。更に黒鉛化気相成長炭素繊維のアスペクト比が50~800、特に60~200であるのが好ましい。平均繊維径及び平均繊維長は、例えば走査型電子顕微鏡観察により、ランダムに選ばれた100本以上の繊維の平均値として求められる。

また、黒鉛化気相成長炭素繊維の窒素吸着比表面積が4~30m²/g、特に、8~25m²/gであるのが好ましい。窒素吸着比表面積が大きくなると単位体積当たりの表面エネルギーが大きくなり、分散が困難になるだけでなく、樹脂が十分に黒鉛化気相成長炭素繊維を被覆することができなくなる。その結果、フィルムの電気伝導性、機械的強度の低下を招く恐れがあるので好ましくない。

【0011】

黒鉛化気相成長炭素繊維としては、トルエン、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素やプロパン、エタン、エチレン等の脂肪族炭化水素等の炭化水素化合物、好ましくはベンゼンまたはナフタレンを原料として用い、かかる原料をガス化して水素などのキャリアガスと共に例えば900以上の高温下で炭化水素分解触媒と接触、分解させる方法によって得られた気相成長炭素繊維、特に好ましくはガス化した原料を水素などのキャリアガスと共に900~1500の反応帯域中に分散浮遊させた超微粒金属からなる触媒、たとえば粒径100~300オングストロームの鉄、ニッケル、鉄-ニッケル合金などと接触、分解させるなどの方法によって得られた気相炭素繊維を、1500~3500、好ましくは2500~3000の温度で、3~120分間、好ましくは30~60分間、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で熱処理することにより黒鉛化したものが挙げられる。このような黒鉛化気相成長炭素繊維としては、例えば昭和電工(株)製のVGC F-S(平均繊維径100nm、平均繊維長10μm、アスペクト比100)が挙げられる。

本発明においては、平均粒子径10~55nm、好ましくは15~55nm、更に好ましくは15~30nmのオイルファーネスブラックを用いる。

平均粒子径が55nmを超えると所望の導電性を得ることができず、平均粒子径が10nm未満になると分散性が悪くなる。

ここで、平均粒子径とはカーボンブラック凝集体を構成する小さな球状(微結晶による

10

20

30

40

50

輪郭を有し、分離できない)成分を電子顕微鏡により観察、測定、算出した平均直径をいう。具体的には、電子顕微鏡の画像上で粒子の大きさと個数を計測して平均直径を算出する方法により得られる。粒径の定義には一般にいわゆる円相当径が用いられ、特に投影面積円相当径、すなわち粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径が用いられる。

また、上記のオイルファーネスブラックの粒子径分布に関しては、粒子径55nmを越える粗粒分は、オイルファーネスブラック全体の好ましくは50ppm未満、より好ましくは10ppm未満、最も好ましくは2ppm未満であることが望ましい。このような分布により、オイルファーネスブラックの均一な分散が可能となり、導電性がより効果的に改善される。

カーボンブラックは粒子同士が融着した状態で存在し、この状態はアグリゲートと呼ばれる。このアグリゲートの発達度合いをストラクチャーというが、個々のアグリゲート間の空隙率がストラクチャーと正の相関があるのでDBP(ジブチルフタレート)吸収量($\text{cm}^3/100\text{g}$)で以てストラクチャーを間接的に定量している。ストラクチャーが大きいほどカーボンブラック中の空隙容積が大きくなるため、一定重量のカーボンブラックの空隙を満たすのに必要なジブチルフタレートの量を測定することにより、間接的にストラクチャーの大きさ(粒子間のつながりまたは凝集による構造の程度)を定量化することが出来る。DBP吸油量が大きい程ストラクチャーが高いことを意味する。

【0012】

オイルファーネスブラックとしては、DBP吸油量 $100\sim300\text{cm}^3/100\text{g}$ であるものが好ましく、更に $120\sim250\text{cm}^3/100\text{g}$ であるものが好ましい。DBP吸油量が $100\text{cm}^3/100\text{g}$ 未満であると、所望の導電性を得ることができない恐れがあり、一方DBP吸油量が $300\text{cm}^3/100\text{g}$ を超えると、分散性が悪くなる恐れがある。

更に窒素吸着比表面積が $100\sim300\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。窒素吸着比表面積が大きいほど、樹脂組成物とした際にその導電性を向上させるが、 $300\text{m}^2/\text{g}$ を超えると樹脂中への分散性低下や例えばポリオレフィン系樹脂などでは樹脂組成物の流動性が悪くなる。

オイルファーネスブラックを用いることにより、本発明の導電性樹脂フィルムへの成形性が良好となり、更に厚さ $0.05\sim1\text{mm}$ の薄いフィルムにも成形することが出来る。オイルファーネスブラックは、導電性カーボンブラック中で主成分である必要があり、特に導電性カーボンブラック中 $50\sim100$ 重量%であるのがフィルムの成形性の点で好ましい。本発明の導電性樹脂フィルムには本発明の目的を損ねない範囲で他の導電性カーボンを配合することができる。

本発明において使用するオイルファーネスブラックとしては、例えば三菱化学(株)製三菱カーボンブラック#3400B(オイルファーネスブラック:粒子径 21nm ;DBP吸油量 $173\text{cm}^3/100\text{g}$ 、窒素吸着比表面積 $154\text{m}^2/\text{g}$)、#3230B(オイルファーネスブラック:粒子径 23nm ;DBP吸油量 $140\text{cm}^3/100\text{g}$;窒素吸着比表面積 $220\text{m}^2/\text{g}$)等を挙げることができる。

【0013】

導電性樹脂フィルム中の黒鉛化気相成長炭素繊維と前記導電性カーボンブラックの含有量は、合計で $40\sim60$ 重量%である。合計での含有量が 40 重量%未満であると所望の導電性が得られ難く、 60 重量%を超えると樹脂への分散性が低下して、フィルムの物理的性能が低下する。また、黒鉛化気相成長炭素繊維と導電性カーボンブラックの含有量の比が $5:1\sim1:2$ (重量比)であるのが、導電性が良好であり好ましい。

更に、該フィルムには、必要に応じ、更に可塑剤、溶剤、充填剤、加工助剤、酸化防止剤、架橋剤等の添加剤を添加することができる。

合成樹脂に黒鉛化気相成長炭素繊維と導電性カーボンブラック及び必要に応じて添加剤を混合し分散させる方法としては、一般に使用される2本ロールミル、ニーダー、インターミックス、パンバリーミキサー等の混練機が使用できる。更に得られた混合物をフィルムに成形する方法としては、押出し成形、カレンダー成形、プレス成形等通常用いられる

10

20

30

40

50

フィルムの成形方法を用いることができる。

得られたフィルムは、導電性、柔軟性に優れ、電磁波シールド材等、高導電性を要する様々な用途に使用する事ができる。

【実施例】

【0014】

以下に、本発明の実施形態を実施例を用いて詳述するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0015】

<実施例1～5、比較例1～5>

合成樹脂としてメタロセン系ポリエチレン（日本ポリエチレン（株）製メタロセン系線状低密度ポリエチレンカーネルKS240T、以下「LLDPE」と記載する。）を用い、黒鉛化気相成長炭素繊維（昭和電工（株）製VGCFS（平均繊維径100nm、平均繊維長10 μ m、アスペクト比100）、以下「CNF」と記載する。）とオイルファーネスブラック（三菱化学（株）製オイルファーネスブラック#3400B（平均粒子径21nm、DBP吸収量173cm³/100g、窒素吸着比表面積154m²/g）、以下「CB」と記載する。）またはケッチェンブラック（ライオンアクゾ社、ケッチェンブラックEC600JD、以下「KB」と記載する。）とを表-1-1及び表-1-2に示す配合で、東洋精機製作所（株）製のラボプラストミル20C200を用いて50rpmで3分間混練した。次にプレス成型により長さ200mm×幅200mm×厚さ1mmのフィルムを作成し、該フィルムから長さ80mm、幅50mmの試験片を切り出し、三菱化学（株）製ロレスタを用いて四探針法で体積抵抗率（以下、「VR」と記載する）を求めた。なお、フィルムが成形できた場合は、できなかった場合は×とした。

結果をまとめて表-1-1及び表-1-2に示す。

【表1】

表-1-1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組成	LLDPE（重量％）	60	55	50	50	40
	CNF（重量％）	35	24	16.7	33.3	40
	CB（重量％）	5	21	33.3	16.7	20
	KB（重量％）	—	—	—	—	—
評価	VR(10 ⁻¹ Ω・cm)	0.9	0.8	0.9	0.7	0.5
	フィルム成形	○	○	○	○	○

10

20

30

【表 2】

表-1-2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成	LLDPE (重量%)	55	60	70	30	55
	CNF (重量%)	—	40	20	50	24
	CB (重量%)	45	—	10	20	—
	KB (重量%)	—	—	—	—	21
評価	VR($10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$)	5.3	1.7	6.8	—	0.9
	フィルム成形	○	○	○	×	×

10

【0016】

表-1-1及び表-1-2より、実施例1～5に記載の配合の導電性樹脂組成物はフィルム成形が可能であり、更に比較例1～3と比べて、得られたフィルムの導電性が格段に良好である事がわかる。

20

【0017】

<実施例6～8、比較例6～8>

合成樹脂55重量%、CNF24重量%及びCB21重量%を東洋精機製作所製のラボプラストミル20C200を用いて50rpmで3分間混練した。次にプレス成型により長さ200mm×幅200mm×厚さ1mmのフィルムを作成し、該フィルムから長さをそれぞれ長さ80mm、幅50mmの試験片を切り出し、三菱化学(株)製ロレスタを用いて四探針法でVRを求めた。なお、比較例8においては組成物をフィルムに成形することができなかった。

30

また、試験片を用いてJIS K 7127に記載の方法で引張試験を行い(引張速度は200mm/minとした)、引張破壊伸び(%)を求めた。

使用した合成樹脂及びそのガラス転移温度並びに評価結果等をまとめて表-2に示す。

【表 3】

表-2

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例6	比較例7	比較例8
樹脂	LLDPE	EVA	TPU	hPP	rPP	PC
樹脂のガラス転移温度(°C)	-125	-125	-20	5	0	160
樹脂の結晶化度	19	38	30	67	56	20
評 価	VR($10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$)	0.8	0.9	0.7	0.7	0.9
	引張破壊伸び(%)	79	28	17	0	0

LLDPE: 日本ポリエチレン(株)製 メタロセン系線状低密度ポリエチレン カーネルKS240T
 EVA: 東ソー(株)製 エチレン-酢酸ビニル共重合体 ウルトラセンU630
 TPU: 大日精化(株)製 ポリウレタンエラストマー レザミンP-4070
 hPP: 日本ポリプロピレン(株)製 ホモポリプロピレン FY6HA
 rPP: 日本ポリプロピレン(株)製 ランダムポリプロピレン FX3A
 PC: 出光興産(株)製 ポリカーボネート タフロンA2200

10

20

30

40

【0018】

表-2より、使用する合成樹脂のガラス転移温度が0より低いと柔軟性の良好なフィ

50

ルムが得られることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E R	
H 0 1 B	1/00	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E Z	
			H 0 1 B	1/00	J	

Fターム(参考) 4J002 AC141 BB031 BB051 BB061 BB071 BB151 BB241 BD041 DA016 DA037
FA046 FD116 FD117 GQ02
5G301 DA18 DA20 DA42 DA43 DA44 DA45
5G307 HA01 HB01 HC01