

(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2017-201006

(P2017-201006A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C09C	1/58	(2006.01)	C O 9 C	1/58	4 G 1 4 6
C O 1 B	32/168	(2017.01)	C O 1 B	32/168	4 J O 3 7
C O 9 C	1/44	(2006.01)	C O 9 C	1/44	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2017-87724 (P2017-87724) (22) 出願日 平成29年4月26日 (2017. 4. 26) (31) 優先権主張番号 特願2016-91945 (P2016-91945) (32) 優先日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 515075186 株式会社 D R. G O O 大分県速見郡日出町 1 9 5 2 番地 1 8 (74) 代理人 100095603 弁理士 榎本 一郎 (72) 発明者 久 英之 大分県速見郡日出町 1 9 5 2 番地 1 8 株式 会社 D R. G O O 内 F ターム (参考) 4G146 AA11 AA19 AB03 AC02A AC20B AC22B AC23A AC23B AD17 AD22 AD26 BA03 BA04 BA40 BA46 CB10 CB19 CB33 4J037 AA01 AA02 BB22 CA02 CA29 EE28 EE35 EE43 FF11
---	--

(54) 【発明の名称】 高密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法及びその方法で得られたカーボンの造粒物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、a. 嵩密度が大幅に異なる C B 粉体と C N T 粉体とを短時間で、かつ均一に混合・造粒する少ない工程で、付加価値の高い嵩密度の異なったカーボンの造粒物を低原価で量産できるとともに、粒径の制御が容易で、製造現場において、C N T の飛散が少なく製造現場の安全性に優れる嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 粒径が 1 0 0 n m 以下の C N T を水に分散させる C N T 分散工程と、分散機中の C B 粉体に前記 C N T 分散工程で得られた C N T 分散液を混合し造粒する造粒工程と、前記造粒工程で得られたカーボンの造粒物を乾燥する乾燥工程と、を備えた構成を有している。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径が 100 nm 以下のカーボンナノチューブを水に分散させるカーボンナノチューブ分散工程と、造粒機中のカーボンブラック粉体に前記カーボンナノチューブ分散工程で得られたカーボンナノチューブ分散液を混合し造粒する造粒工程と、前記造粒工程で得られたカーボンの造粒物を乾燥する乾燥工程と、を備えたことを特徴とする嵩密度の異なったカーボンの造粒方法

【請求項 2】

前記水に分散媒として水溶性有機溶媒が 30 質量%以下添加されていることを特徴とする請求項 1 に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法

10

【請求項 3】

前記カーボンブラックに対しカーボンナノチューブが 1 質量%～40 質量%混合されていることを特徴とする請求項 1 または 2 のうちいずれか 1 に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法

【請求項 4】

前記水に、分散剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれか 1 に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブ分散液中のカーボンナノチューブの分散粒径が 1～100 μ m であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか 1 に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 のカーボンの造粒方法で製造された嵩密度の異なったカーボンの造粒物であって、平均粒径が 0.3～3 mm であることを特徴とする嵩密度の異なったカーボンの造粒物

【請求項 7】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 のカーボンの造粒方法で製造された嵩密度の異なったカーボンの造粒物であって、前記カーボンの造粒物の 1.0 mm 粒径の硬度が 5～15 g/粒であることを特徴とする嵩密度の異なったカーボンの造粒物

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、嵩密度が著しく異なるカーボンブラック粉体(以下、CB粉体という。)とカーボンナノチューブ粉体(以下、CNT粉体という。)からなる嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法及びその方法で得られたカーボンの造粒物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の合成樹脂やゴム、塗料(以下、ポリマー等と略す。)に導電性カーボンを配合して、ポリマー等に電気伝導性や高強度、高弾性、熱伝導性等を付与することが知られている。

40

また、近年、携帯電話やノート型パソコン等の普及に伴って、リチウムイオン二次電池が注目されており、需要が高まっている。現在のリチウムイオン二次電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活物質とバインダー、導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータと共に巻き回された後、電池缶に収納されている(特許文献1)。

このうち、正極は、電極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が用いられる。このような電極活物質単独では電子伝導性、即ち導電性に乏しいため、導電性を付与するために高度にストラクチャーが発達した導電性CBや、CNT、結晶が著しい異方性を示すグラファイト等の炭素材料を導電材として添加し、バインダー(結着材)と共にN-メチル-2-ピロリドン等の非水系溶媒に分散させて、スラリーを作製し(特許文献2)、こ

50

のスラリーを金属箔上に塗布・乾燥して正極を形成している。

【0003】

導電性カーボンとしては、CBや黒鉛、グラフェン、フラーレン、CNT、カーボンナノファイバー、VGCf（登録商標、昭和電工（株）製）、カーボンファイバー等があり、最も多く使用されているのがCBである。CBは、炭化水素を不完全燃焼するか、熱分解することにより製造され、更に原料の炭化水素の種類により、サーマル法、アセチレン分解法、コンタクト法、ランプ・松煙法、ファーネス法に細分されている。CBの基本的性質は、粒子径と、粒子の繋がり状態であるストラクチャーと、粒子表面の物理化学的性質であり、これを三大特性と呼んでいる。導電性CBとして望まれる品質は、粒子径が小さく（すなわち比表面積が大）ストラクチャーが大で表面の物理化学的物質（例えば揮発分で表されるもの）が少ない物であるといえる。

10

一方、CNTは、単層構造を有するシングルウォールCNT、多層構造を有するマルチウォールCNT、マルチウォールCNTの範疇に入る二層のダブルウォールCNTなどがあり、また、両端が封鎖されているものから、片末端のみが封鎖されているもの、両端とも開いているものがある。また、その丸め方の構造にもアームチェアー型等いくつか種類がある。CNTの製造方法もアーク放電型、触媒気相成長法、レーザーアブレーション法やその他の方法があり、それぞれ一長一短がある。CNTはその機能を活用した用途展開が活発に行われており、中でもリチウムイオン電池の導電助剤とかポリマー等の複合材の導電付与剤として注目されている。

20

【0004】

例えば、非特許文献1には、ポリアミド6樹脂にCNT（Nanocyl製NC7000）を1～5質量%複合化させた場合の体積固有抵抗値と、CB（Cabot製導電性グレード）25～40質量%複合化させた場合の体積固有抵抗値を測定した結果が図1に示されている。この図1から、CNTはCBの大凡10分の1程度の量で同等の導電性を発現している事が分かった。

また、非特許文献2には、図13に比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ からCBの比表面積としては、略限界である $1500\text{ m}^2/\text{g}$ までの間の6種類のCBをPVC樹脂に配合した時の体積固有抵抗率が示されているが、比表面積の大きいCBがより高い導電性を与えることを示している。

しかしながら、ポリマー等にCBを配合して高導電性複合材を得る場合、非特許文献2でもわかる通りCBを高配合する必要がある、高配合する分、ポリマー等の機械的、熱的物性を劣化させるという課題があった。

30

【0005】

また、CNTは、工業的に使用する際、2つの問題点がある。1つは、価格が高い事であり、現状では市販のCBの約10～100倍である。また、CNTは一次粒子が球状であるCBと比較して結晶構造が大きく発達しており、表面官能基が少なく、チューブ状かつ繊維状で大きなアスペクト比を持ち、弾力性が高く、嵩密度がCBに比較してさらに低いため、嵩密度が低い事による作業性の悪さや飛散による環境汚染が発生し易いという課題を有している。CNT粉体の嵩密度は $0.01\sim0.05\text{ g/cm}^3$ でありCB粉体の約 $1/8\sim1/40$ 程度でありと多くの空気を巻き込んだ飛散性の高い素材である。このため、作業現場においてホッパー内でのブリッジの発生、空気輸送時の配管の閉塞、保管時や運搬時に多大の容積を要し、ポリマー等への配合・混合・混練時における取り扱いにおいて定量性を確保することの困難性等の問題を有していた。また、ポリマー等への混合に際して、CNTはポリマー等のマトリックスとの濡れ性が悪く、特にポリマー等への配合においては、配合の初期段階において非常に馴染み難いため、両者の混練には長時間を要するにもかかわらず、該マトリックス中への分散性も悪い等の課題を有していた。

40

【0006】

そこで、CNTの少ない配合量で素材の物理的、化学的物性を損なうことのないカーボンの造粒物の研究が種々行われている。例えば、

・特許文献3の(0009)、(0012)、(0014)欄には、CNTの分散性の向

50

上方法として、高速気流衝撃法によって、CNTを転動造粒し、空隙が少なく、見かけ密度が約 $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ で、粒子径が $0.3 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の球状のCNT造粒物が開示されている。

・特許文献4には、官能基の導入など煩雑な作業がなく、親水性・疎水性を問わず熱可塑性樹脂をバインダーとしてCNTを被覆（コーティング）し、更にCNT内部へ熱可塑性樹脂を浸透させることで、CNTを高配合で粒状化させ、飛散性の大幅な低減とともに加工性やハドリング性等の作業性を向上させるとともに、熱可塑性樹脂のマトリックスとの濡れ性や分散性、導電性、機械的物性を著しく向上させたCNT高配合樹脂粒状物が開示されている。

・特許文献5には、官能基の導入など煩雑な作業がなく、各種のゴムをバインダーとしてCNTを被覆（コーティング）するとともに、CNTの集合体の内部へゴムを浸透させることで、CNTを高配合で粒状化させ、飛散性の大幅な低減とともに加工性やハドリング性等の作業性を向上させるとともに、ゴムのマトリックスとの濡れ性や分散性、導電性、機械的物性を著しく向上させたCNT高配合ゴム粒状物が開示されている。

・特許文献6の段落[0042]～[0052]には、リチウム二次電池の製造に当り、正極活物質粉末と、CBやCNT等の二種以上の炭素質材料からなる導電材と、アミン系やエーテル系・ケトン系・エステル系・アミド系溶媒・水等からなる溶媒、ポリフッ化ビニリデン等からなるバインダー（これらを総称して電極材料という。）を、高速せん断分散機を用いてスラリーを調整する分散処理において、正極活物質粉末、炭素質材料、導電材、バインダーの混合・分散は、一回の高速せん断分散機による分散処理で行うか、複数回に分けて行う製造方法が開示されている。そして、後者の製造方法において、電極材料の一部と溶媒の一部とを、高速せん断分散機を用いて混合・分散した後、得られたスラリーに電極材料の残部と溶媒の残部とを添加して、再度、高速せん断分散機を用いて混合・分散を行うことにより分散液（スラリー）を得る技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2003-308845号公報

【特許文献2】特開2003-157846号公報

【特許文献3】特開2006-143532号公報

【特許文献4】特許第4787892号公報

【特許文献5】特許第5767466号公報

【特許文献6】特開2009-252683号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】「CNTの生成・前処理と分散・可溶化技術、306頁、2009年4月30日発行(株)技術情報協会

【非特許文献2】「導電性CB、図3、2483頁、顔料第39巻第2号 日本顔料技術協会発行」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記従来技術においては、次のような課題があった。

(1) 混合造粒する粉体を嵩密度で見た場合、CB粉体が $0.03 \sim 0.380 \text{ g} / \text{cm}^3$ であるのに対し、CNT粉体は $0.01 \sim 0.05 \text{ g} / \text{cm}^3$ と約 $1/8$ 以下であることから、トータル容積の小さなCBと膨大な容積のCNTを混合することになり、均一混合そのものが困難という課題を有していた。

(2) 混合が困難なことから均一に混合するには長時間を要することになり、このために繊維状のCNTが切断されポリマー等に配合した際に導電性が劣化するなどの課題があった。

10

20

30

40

50

(3) また、C B 粉体とC N T 粉体が水系分散媒に湿潤していない初期の混合段階においては、混合造粒機周りから嵩密度が低くまた、水系分散媒との湿潤性が悪いC N T 粉体が多量に飛散するという課題を有していた。

(4) 特許文献1, 2, 6の技術は、C B 粉体やC N T 粉体を直接混合・分散するので、導電材の分散不良や粒径の制御が不十分でブツが発生し易く、そのために、活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の性能を十分に引き出すことが困難であった。

(5) 特許文献3の技術は、絡み合っていたC N T が解砕され、更に造粒されて造粒物を製造できる優れた技術であるが、粒径が、細かすぎるので、ハンドリング性や、飛散性に欠け、環境負荷も大きいという課題があった。

(6) 特許文献4の技術は、C N T の内部や外表面を熱可塑性樹脂で被覆(コーティング)しているので、C N T のハンドリング性が著しく向上し、基体樹脂との密着性が著しく向上し機械的物性などが良くなり、さらに混練時のC N T の定量供給性を著しく向上させる等の長所は有しているが、合成樹脂にしか利用できず、リチウムイオン2次電池や塗料・インキには利用できないというだけでなく、製造中に多大の溶剤を用いるので、設備コストや生産コストが高くなることという課題があった。

(7) 特許文献5の技術は、C N T の内部や外表面を固形状ゴムやゴムラテックスで被覆(コーティング)しているので、C N T のハンドリング性が著しく向上し、基体樹脂や基体ゴムとの密着性が著しく向上し電気的物性などが良くなる等の長所は有しているが、ゴム製品にしか利用できず、リチウムイオン2次電池や塗料・インキには利用できないというだけでなく、製造中に多大の溶剤を用いるので、設備コストや生産コストが高くなることという課題があった。

(8) 特許文献6の技術は、正極活物質粉末と、C B やC N T 等の二種以上の炭素質材料からなる導電材と、アミン系やエーテル系・ケトン系・エステル系・アミド系溶媒・水等からなる溶媒、ポリフッ化ビニリデン等からなるバインダーからなる混合物を、高速せん断分散機を用いてスラリーを調整する分散処理において、混合物をひとまとめにして、高速せん断分散機を用いてスラリーを調整するので、C N T 粉体が大量に飛散し、目標値どりにC N T を含有させるのが困難であり、かつ前記のごとく環境汚染や作業性に欠けるという課題を有していた。また、特許文献6には、分散したスラリーを噴霧乾燥した造粒物という表現があるが、この造粒物の粒径は、(表1)から明らかなように4~10 μ mと極めて小さい。更に得られた造粒物は工程の中の流れの一段階として湿式状態で存在するのみである。乾燥した造粒物としては存在しない。

(9) そこで、低原価でしかも少量の配合で高導電性等種々の特性を発現するカーボンの開発方向としてC B 粉体とC N T 粉体のブレンドが種々検討されてきたが、既存の装置並びに方法では、C B 粉体とC N T 粉体の均一混合が困難で殆んど不可能であった。又、混合造粒時にC N T 粉体の飛散が多く、作業環境を悪化させるだけでなく、作業者の健康上の安全性を害するという課題があった。

【0010】

本発明は、上記課題を解決するもので、以下の目的を達成できる嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法を提供することである。

a. 嵩密度が大幅に異なるC B 粉体とC N T 粉体とを短時間で、かつ均一に混合・造粒する少ない工程で、付加価値の高い嵩密度の異なったカーボンの造粒物を低原価で量産できる。

b. 機械的強度や、導電性、熱伝導性、化学的安定性に優れたカーボンの造粒物を低原価で製造できる。

c. 粒径の制御が容易で、製造現場において、C N T の飛散が少なく製造現場の安全性に優れる。

d. 作業現場において、カーボンの造粒物の飛散が少なく作業現場の安全性に優れる。

また、本発明の他の発明は、同じく上記課題を解決するもので、以下の目的を達成できる嵩密度の異なったカーボンの造粒物を提供することである。

a. C N T 単体に比べ嵩密度と粒径が大きいので、飛散し難く、作業環境の汚染が少なく

10

20

30

40

50

、安全性に優れる。

b. CNT単体に比べ嵩密度と粒径が大きく、硬度も固いので、輸送途中での粉化も少なく計量性にも優れ、ポリマー等に定量供給ができ、目的物に、目標値通りの物性を付与することができる。

c. 種々のポリマー等と複合化しやすく汎用性に優れ、CBよりも高品質でポリマー等の改質効果が高いので、CB単独で用いるよりも少ない量でポリマー等の固有の諸物性を劣化させずに高付加価値のポリマー等の複合製品を得ることができる。

d. 導電剤や顔料、添加剤等との分散性に優れ、目標値通りに複合材を塗料に含有させることが可能でリチウム遷移金属複合酸化物や導電プライマーの性能を十分に引き出すことができる。

e. 高価なCNTの使用量を減らし、低原価で、高導電性等の物性を備えたポリマー等の複合体を製造できる。

f. ホッパーや空送配管の閉塞事故等のない定量供給性に優れ、取り扱いやすく作業性に優れる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために本発明の嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法及びその方法で得られたカーボンの造粒物は以下の構成を有している。

本件発明では、湿式造粒法の中の攪拌機による方法をベースとしている。この方式は攪拌ブレードの回転により湿潤下粉体が転動と混合作用を受け、凝集して粒子になる方法である。

このメカニズムをさらに細かく述べると、(a)液体(バインダー)により穏やかな粒子集団の形成、(b)ブレードによる破碎、(c)圧力による粒子核の形成と緻密化、(d)衝突による粘着結合、(e)(b)～(d)の繰り返し、(f)整流及び緻密化、の工程を経て造粒物ができると考えられている。

本発明の請求項1に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法は、粒径が100nm以下のCNTを水に分散させるCNT分散工程と、分散機中のCB粉体に前記CNT分散工程で得られたCNT分散液を混合し造粒する造粒工程と、前記造粒工程で得られたカーボンの造粒物を乾燥する乾燥工程と、を備えた構成を有している。

この構成により、以下の作用が得られる。

(1) CNT分散液中のCNTの粒径が100nm以下なので、上記(a)の工程において、CBの凝集塊内部に浸透しやすい。

(2) CNTの分散粒径が100nm以下であるので、上記(b)と(c)の工程において、粉体と粉体のブレンド造粒に比べ、CB粉体との均一混合性が向上するだけでなく造粒粒子核の形成も多くなると考えられている。

(3) このようにCBとCNTの均一混合性が向上しているので、上記(d)工程における衝突による粘着結合性も高くなることから、嵩密度の高いか(対策)の硬いミリオオーダーレベルの球状に近い緻密な造粒物を得ることができる。

(4) 角度を変えて言うと、本件発明は、造粒工程においても飛散が大で取り扱いにくいCB粉体やCNT粉体を直接混合し造粒するのではなく、CB粉体よりも疎水性でありまた、嵩密度も小さく飛散しやすいCNT粉体を予め水に分散させながらCNT分散液を調整し、それをCB粉体の造粒バインダーとして添加するので、CNTがCBの凝集塊ちゅうに容易に浸透し均一混合物ができるため、CNT粉体単独の造粒物に比べ、嵩密度や硬度の高い緻密な造粒物を得ることができる。

(5) CB凝集塊の内部や表面に分散液中で解膠し微粒子化したCNTが均一に浸透し付着されているので、CBとCNTが一体化した状態にあり、分散液に分散する場合でもCNT比率の高い高導電性のカーボンの造粒物を得ることができる。

(6) 飛散しやすく取り扱い難いCB粉体やCNT粉体どうしを混合するのではなく、疎水性表面を有し嵩密度が小さく飛散しやすいCNT粉体を先に水に分散させたCNT分散液を調整し、ついで、CB粉体を混合するので、CNTがCBの凝集塊中に容易に浸透し

10

20

30

40

50

易く、その結果、CNT粉体に比べて著しく嵩密度を大きくすることができる

【0012】

ここで、水としては、不純物の少ない蒸留水やイオン交換水等の精製水、純水が用いられる。カーボンの造粒物の品質を低下させないためである。

CB粉体としては、サーマル法やアセチレン分解法等の熱分解法や、コンタクト法（チャンネル法やガスブラック法）、やガスファーネス法、オイルファーネス法など不完全燃焼法で得られるもの、更にはテキサス法、ファーザー法、シェル法など重質油のガス化プロセスで得られるもの等、用途に応じて選択できる。

具体的には、例えば、東海カーボン社製の#4000及び#5000シリーズ、三菱化学製の#3000シリーズ、DENKA社製のFX、HS、デンカブラックなど、コロンビアン社製のConductexシリーズ、キャボット社製のVulcanシリーズやLITXシリーズ、TIMCAL社製のENSACOシリーズやSuperP-Liシリーズ、Degussa社製のプリンテックスL等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これらのCB粉体は、単独並びに複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0013】

CNT粉体としては、繊維径は、現代の技術で製造可能な0.3nmであるが、0.3nmより細くても良い。また、繊維径が50nmよりも大きくなるにつれ電氣的、機械的特性が低下する傾向があり、100nmよりも大きくなるとCBやカーボンナノファイバー等との優位性がなくなる傾向がある。

CNTの繊維径は微細なほどCBの凝集塊中に浸透しやすくなるので好ましいが、0.3nm以下になると水分散時の分散安定性が極端に悪くなると共に、繊維長が長いCNTの場合、繊維が折れた分散液となるため、CNTが保有している本来の機能が出現し難くなる傾向がある。一方、繊維径が100nmを超えると、分散液中のCNTがCBの凝集塊内部に浸透し難くなるため均一混合性に問題が出てくるので好ましくない。

繊維長は導電性や機械的特性、分散性に関係し、0.1μm～2000μm、好ましくは1μm～1000μmの物が用いられる。繊維長が1μmよりも小さくなるにつれ導電性や機械的特性が発現し難くなる傾向がみられ、また1000μmを超えると繊維の絡み合いが強くなるため分散不良塊が多くなるだけでなく混練分散時に繊維の切断が多くなり好ましくない傾向がみられる。0.1μmよりも小さいか、2000μmを超えるとこれらの傾向がさらに強いので好ましくない。

CNTのアスペクト比としては、10～10000程度で、六角網目状のグラファイトシートが円筒状をなした構造物が好適に用いられる。単層のCNT、多層のCNTいずれでも良く、最終の目的に応じて選択することができる。また、CNTの製造方法に関しても制限されるものではなく、炭素含有ガスを触媒と接触させる熱分解法、炭素棒間にてアーク放電を発生させるアーク放電法、カーボンターゲットにレーザーを照射するレーザー蒸発法、金属微粒子の存在下で炭素源のガスを高温で反応させるCVD法、一酸化炭素を高圧下で分解するHiPco法等のいずれでも良い。また、金属原子をドーブしたCNTでも良い。

また、これらのCNTは、単独並びに複数種を組み合わせ用いても良い。

【0014】

分散機としては、高速の回転翼と外筒との狭い間隙へ凝集粒子を通すことにより分散させる高速回転せん断型攪拌機や高速回転ディスク・固定ディスク間の狭い間隔での高せん断流れにより分散させるコロイドミル、2本または3本の回転するロール間の間隙を利用したせん断と圧縮力により分散させるロールミルなどがあり、これらは比較的古くから高粘度の処理物に使用されてきた。また、処理液を高圧噴射し、固定板もしくは処理液同士を衝突することで分散させる高圧噴射式分散機や超音波振動やキャビテーションなどにより分散させる超音波分散機、回転容器内になどに挿入された媒体（ボールなど）の衝突や摩擦により分散させる容器駆動ミル（この種類には、回転ミル、振動ミル、遊星ミルなどがある）、媒体であるボールやビーズを使用し、媒体の衝撃力とせん断力により分散させる媒体攪拌ミル（この種類としては、アトライター、ビーズミル、サンドミルなど）な

どがある。

なかでもC N Tを分散する際はメディア型分散機や超音波分散機が多く使われている。メディア型分散機の実例としては、井上製作所社製のマイテーターミル、スパイクミル、キーミル、M Pミル、ナノソニックミルや浅田鉄工社製のナノグレンミル、ピュアグレンミル、ナノギャップグレンミル、ピコグレンミル、エコミル、デュアルグレンミル、タフミル、レボミル、バスケットミル、ボールミルなどが挙げられる。

また、超音波分散機としては、超音波工業社製のU S Hシリーズが挙げられる。

さらに、予備混合（プレミックス）として用いられる分散機の実例としては、浅田鉄工社製のデスパ、コーネルデスパ、二軸デスパ、パタフライデスパ、プラネタリーミキサ、プラネタリーデスパなどがあり、比較的少量を予備混合する場合は、P R I M I X社製のラボ・リユーション、オートミクサー、ホモミクサー、ホモデイスパーなどが挙げられる。

10

【0015】

C N T分散液は、1質量部のC N T粉体が、5倍～30倍の質量部の水に分散させて得られる。

水が5倍よりも少なくなるにつれC N Tの均一分散液が得られにくく、また、水が30倍を超えるにつれC Bの凝集塊中への分散に長時間を要す傾向があるので好ましくない。

【0016】

造粒方法としては、湿式造粒が用いられる。湿式造粒は造粒方法の原理から、転動造粒、流動層造粒、撈拌造粒、圧縮造粒、押し出し造粒、破砕造粒等があるが、本発明では撈拌造粒方法が好ましい。装置のコンパクト化が容易であり、造粒時間を短くすることができ、汎用性に優れるためである。

20

撈拌造粒に用いる機器としては、バッチ式と連続式に大別できバッチ式の代表としては、ヘンシェル型撈拌造粒機が、また、連続式としては、二軸スクリュウの回転により造粒する二軸ピン式造粒機が挙げられる。

ヘンシェル型としては、(株)アーステクニカのハイスピードミキサーシリーズ、(株)テクノパウダルのS P Gシリーズ、日本コークス工業(株)のF Mミキサ、(株)カワタのS M BやS Mシリーズ、(株)パウレックスのV Gシリーズ等が挙げられる。

また、二軸ピン式としては、(株)新日南のダウ・ペレタイザーが挙げられる。

小規模で製造する場合は、フードプロセッサーや家庭用ミキサーさらには超小型のラボ用ヘンシェルミキサー等が好適である。

30

【0017】

連続造粒工程としては、ピン型造粒機を例にとると撈拌速度500～3000rpm、好ましくは1000～2000rpmで回転している装置に、(1)C N T粉体を投入口から定量装入し、(2)投入口後段にある注入口からC N T分散液を添加して造粒し、(3)排出口から造粒物を取り出し、(4)乾燥工程で乾燥させる。造粒性能は、造粒機内での滞留時間と回転数で調整される。回転数を遅くし滞留時間を長くするほど球状に近い造粒物が得られる。

一方バッチ式の場合は、ヘンシェル型造粒機を例にとると、C N T粉体を造粒機に所定量挿入した後、約300～1500rpm好ましくは500～1000rpmで撈拌し、そこにC N T分散液を少量ずつ添加し、造粒状態を確認しながら場合によっては水を追加していき、所望の粒度になったところを見計らい、取り出して乾燥し、造粒物が得られる。

40

【0018】

乾燥工程では、乾燥温度は100～350 好ましくは150～300 で加熱される。150 よりも低温になるにつれて後述する水溶性有機溶媒や分散剤の種類にもよるが乾燥効率が悪くなる傾向があり、300 を超えるにつれC N Tの分散時に添加した分散剤が熱劣化を生じる傾向があるとともに、乾燥時にエアー雰囲気中の酸素で酸化が進む傾向がみられ、特にカーボンが酸化され表面に-O H基等の官能基が付与され導電性等物理的性質や化学的性質が劣化される傾向があり、特に100 以下や350 以上になるとこの傾向が顕著になるので好ましくない。

50

乾燥には、真空乾燥や熱風乾燥が用いられる。熱風乾燥器としては、振動／流動乾燥器、流動乾燥器、箱型乾燥器、ドライヤー式乾燥器等が使用でき、一方、真空（減圧）乾燥器としては、真空棚段式乾燥器、減圧アウターミキサー型乾燥器、箱型乾燥器等が使用できる。

【0019】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法であって、水に水溶性有機溶媒が30質量%以下添加されている構成を有している。

この構成により、請求項1で得られる作用に加えて以下の作用が得られる。

(1) 水溶性有機溶媒が30質量%以下添加されることにより、CB粉体やCNTの種類にもよるが、CBやCNTの疎水性を改良することができる。

10

【0020】

ここで、水溶性有機溶媒の添加量は、CB粉体やCNTの種類にもよるが、CBやCNTの疎水性を改良するため、水に対して30質量%以下添加される。水溶性有機溶媒の添加量が30質量%を超えるにつれ乾燥等の後処理時に水溶性有機溶媒が多量に蒸発するので、特別な有機溶媒対応の乾燥機や溶媒回収装置等が必要となるので好ましくない。

水溶性有機溶媒の種類としては、例えばアルコール類、グリコール類、多価アルコール類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、及びその他の水溶性有機溶剤が挙げられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノールが挙げられる。

グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタジエン-1-オール、1,5ペンタンジオール、ヘキシレンジオールが挙げられる。

20

多価アルコール類としてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどが挙げられる。

その他、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロペンタノンが挙げられる。エステル類としては、酢酸エチル、ブチラクトン、プロピラクトンが挙げられる。アミド類としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミなどが挙げられる。ハロゲン化炭化水素としては、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタンが挙げられる。その他の水溶性有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げられる。

30

これらの水溶性有機溶媒は、単独で用いてもよいし、複数種組み合わせ用いてもよい。

【0021】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2のうちいずれか1に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法であって、CBに対しCNTが1～40質量%混合された構成を有している。

この構成により、請求項1または2のうちいずれか1で得られる作用のほか、以下の作用が得られる。

(1) CB粉体にCNT粉体を1～40質量%混合することにより、CB単体に比べて導電度を著しく高めた導電性カーボンを低原価で量産することができる。

40

(2) CNT単体に比べて嵩密度を高くすることができ、従来CNTの嵩密度が低いことに伴って発生していた種々の課題を改良することができる。

【0022】

ここで、CNTが1質量%より少なくなるにつれ導電性等の物性の向上が見られにくくなる傾向がみられるので好ましくない。また、CNTが40質量%を超えると原価が高くなり汎用性に欠ける傾向があるので好ましくない。

【0023】

請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3の内いずれか1に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法であって、水に、分散剤が添加された構成を有している。

この構成により、請求項1乃至3のうちいずれか1で得られる作用に加えて、以下の作

50

用が得られる。

(1) 分散剤は、凝集状態にあるCNTの表面に張り付いて水とのなじみ、いわゆるぬれ効果を向上させる。

(2) 次に、CNTの表面に摩擦などを起して粒子同士をバラバラにする〔微粒子化〕

(3) さらに、摩擦を起こした粒子の表面に静電気を発生させたり、立体反発をさせたりして、粒子同士が再度凝集するのを防ぐ働きをする。これを分散安定化という。

この3つのステップを経て、分散剤は物質を分散させる。

(4) 分散剤を用いることで、CNTの分散が進み、また、分散安定性も向上するのでCNTがCBの凝集塊に容易に浸透し、CBとCNTの均一混合物を製造することが可能となる。

10

【0024】

ここで、分散剤としては、分散灰の種類、CNTの種類等に応じて適宜選択する構成余ができる。分散剤の具体例としては、界面活性剤、水溶性高分子が挙げられる。

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルが挙げられる。両性界面活性剤としては、ベタイン両性界面活性剤、アミノ両性界面活性剤、イミダゾリン両性界面活性剤が挙げられる。

20

【0025】

水溶性高分子としては、エーテル系高分子、ビニル系高分子、アクリドアミド系高分子、セルロース系高分子、でんぶん高分子が挙げられる。エーテル系高分子としては、ポリエチレンオキサイドが挙げられる。ビニル系高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピドリドン、ポリビニルメチルエーテルが挙げられる。

アクリルアミド系高分子としては、ポリアクリルアミドが挙げられる。セルロース系高分子としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。でんぶん系高分子としては、酸化でんぶん、ゼラチンが挙げられる。

30

これらの分散剤は、単独でもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0026】

分散剤はCNTに対し、5～50質量%添加されるのが好ましい。分散剤の添加量が5質量%未満では水に対しCNTの分散性と分散安定性が悪くなる傾向がある。また、50質量%を超えると、一般的に絶縁体である分散剤の影響で導電性等の物性を低下させる傾向があるので好ましくない。

【0027】

請求項5に記載の発明は請求項1乃至4のうちいずれか1に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法であって、前記カーボンナノチューブ分散液中のカーボンナノチューブの分散粒径が1～100μmである構成を有している。

40

この構成により、請求項1乃至4で得られる作用の他、以下の作用が得られる。

(1) 請求項1に記載した作用と同様の作用が得られる。

【0028】

請求項6に記載の発明は、請求項1乃至4の内いずれか1に記載の嵩密度の異なったカーボンの造粒方法で製造されたカーボンの造粒物であって、造粒物の平均粒径が0.1～5mm好ましくは0.3～3mmである構成を有している。

この構成により、請求項1乃至4で得られる作用の他、以下の作用が得られる。

造粒物の粒径は、取り扱い作業時のハンドリング性や作業性に大きく関わって来る。粒径が0.3mm以下であるとホッパーからの流動性が低下するだけでなく、ニューマチック

50

ク輸送時等に配管閉塞を起こす可能性が高くなる。また、0.3mm未満になるにつれ、造粒物には、粉状のカーボンも多く含有されているので、ホッパー等並びに混練機への投入や混練時に飛散が多くなるので、作業者の安全性に対するリスクが高まるので好ましくない。

一方、3mmよりも大きくなるとカーボンブラック便覧（第三版）の389頁に記載されている「ゴム中におけるCBの混合・分散プロセス」にある、「粉碎」「混入」「分散」「分布」の内、「粉碎」「混入」という初期分散性がスムーズに進まないため、ポリマー等へ混練・分散した際ポリマー等との接触面積が小さくなり分散不良になりやすい傾向にある。

これは、0.1mmよりも小さいか5mmよりも大きいとこれらの傾向が著しいので好ましくない。

カーボン造粒物の粒径は、造粒物数十個をメジャーと共に光学顕微鏡にセットし、観察、測定した。

造粒物の粒径と嵩密度それに硬さの特性は、造粒特性と呼ばれ相互に関係している。

嵩密度は、造粒品内の粒子の緻密度を表している。原料カーボンの比表面積が大でまた、ストラクチャー（DBP吸収量で表される）が高いほど嵩密度は低くなるのが一般的である。特にDBPの影響が大きい。今回用いたCNTは、粉体の嵩密度が0.02g/ccまた、これをCNTメーカーで造粒（タブレットマシン方式）したものの嵩密度が0.07g/ccであるのに対し、本発明のカーボン造粒品の嵩密度は、2倍以上の値を示す。（表4参照）これは、CNTを予め水分散した後、CB粉体のバインダー水として用いたため、CNTがCB凝集塊の内部に浸透するなどして均一混合造粒品すなわち、CBとCNT一体形造粒品が完成した。CBとCNT単独の嵩密度は、DBPの違いからCBの方が数倍高いため一体型造粒品の嵩密度は、CBに引っ張られた値になり結果としてCNT単独造粒品より高い嵩密度を示すものと考えている。

一方、水分散状態のCNTをバインダーとせずCB粉体とCNT粉体を高速攪拌しながらそこに水を添加する従来の造粒方法であると、比較的水にぬれ易いCBと濡れにくいCNTは均一混合状態を形成しがたいため乾燥後の造粒品は、CB造粒品の周りにCNTが「ダマ」の状態で存在する造粒品となる。しかしながら、この物の嵩密度もCBの嵩密度が主体となるため、本発明品と大差ない。大きく異なるのは、硬さであり、本方式の造粒品は、硬さが低くなる傾向にある。

【0029】

CBやCNTを圧縮するとこれらの粉体は凝集し、加えた力の程度に応じて最密充填状態を形成する。この度合いが強まると、アグロメレートの空隙減少や粘着結合により、粒子間の緻密度が増す。造粒品の硬さは、せん断圧縮による凝集や緻密度を反映したものであり、緻密な造粒品程硬さは高くなる。硬い物すなわち、緻密な造粒品は、粒子内部へ樹脂やゴム等の侵入拡散が進みにくくなるため分散性が悪くなる。

【0030】

請求項7に記載の発明は、請求項5に記載のカーボンの造粒物であって、カーボンの造粒物の1.0mm粒径の硬さが5～15g/粒である構成を有している。

この範囲の硬さであると、作業環境において粉化による飛散が少ないので、安全性リスクが低減されるのは言うまでもなく、ホッパー等への閉塞も無く安定供給にも優れる。さらに、輸送時や保管時の粉化も抑えられるので品質管理上も好ましい。

硬さが15g/粒を超えると急激な分散不良を起こす傾向にある。造粒品の硬さは、特に低粘度分散系での分散性に大きな影響を及ぼし、硬すぎると例えば新聞インキ製造時のプレミックス段階での分散性を悪化させ、次工程へつなぐ搬送ラインを閉塞させるなどのトラブルが発生する。

その理由は、前述した混合・分散プロセスにおいて、硬さが15g/粒以上の物は、「粉碎」「混入」プロセスがスムーズに行われないためである。

一方、硬さが5g/粒以下になると弱い外圧であっても造粒品が粉化するため、ホッパー等から混練機への安定的供給に問題が発生するだけでなく、飛散も多くなるので安全性

10

20

30

40

50

面からも問題である。

カーボン造粒物の硬さは、J I S K 6 2 1 9 - 1 ~ 4 (造粒粒子の硬さ測定) に準拠した。具体的には、粒径 1 m m の粒子を 1 0 ~ 2 0 個測定しその平均値を示した。

【発明の効果】

【0031】

本件発明の嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法によれば、

(1) 嵩密度が著しく異なる C B 粉体と C N T 粉体とを短時間でかつ均一に混合しさらに造粒できる嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法を実現できる。

(2) 水に対し極めて湿潤性の悪い C N T 粉体を、予め水に分散した分散液を造粒水として使用するために、装置周辺への C N T の飛散を大幅に低減し、環境汚染を著しく低減させ安全性を著しく高めることができる。

10

【0032】

本件発明の嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法で得られたカーボンの造粒物によれば、

(1) C B 粉体と目標値の C N T で造粒したカーボンの造粒物を導電材として塗料やインキに用い、従来の C B と C N T の粉体どうしを混合・造粒したものに比べて導電材の分散性を著しく向上させ、ブツ等のない塗面を得ることができる。

(2) 従来の C B 単体よりも少量のカーボンの造粒物の配合で、従来の C B 単体と同等の導電度を有する導電性ポリマー等の組成物を製造できる。

(3) 従来の C B 単体よりもカーボンの造粒物の配合量が少なく済むので、ポリマー等の機械的物性や化学的物性の劣化を防止することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

(実施例)

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。尚、本発明は実施例により制限されるものではない。

実施例及び比較例で使用した C B と C N T の物性を(表 1)に示す。

【0034】

【表 1】

30

		比表面積 (m^2/g)	DBP吸油量 ($\text{cc}/100\text{g}$)	灰分 (%)	嵩密度 (g/cc)	製法
C B	#3050	50	175	0.20	0.16	ファーネス法
	IIS-100	39	140	0.01	0.15	アセチレン法
CNT	K-Nanos-loop	213	350	4.8	0.02	CVD法

【0035】

< C N T 分散液の調整 >

C B と C N T 分散液の組み合わせを(表 2)に示す。

(表 2) の組み合わせで C N T 分散液を調整した。

【0036】

40

【表 2】

CB量 (g)		CB種類	分散液 No	分散液中の CNT (g)	サンエクス P 2 5 2	P V P K 3 0	水	備考
95	実施例 1	#3050	1	5	1.5	0.5	135	
95	実施例 2	HS100	1	5	1.5	0.5	135	実施例1のCB種類変更
90	実施例 3	#3050	2	10	4.0	1.35	160	実施例1に対しCNT2倍
70	実施例 4	#3050	3	30	20.0	6.7	306	実施例1に対しCNT6倍
90	実施例 5	#3050	6	10	4.0	1.35	水128 メタノール32	実施例3に対し水80% メタノール20%の分散媒
95	比較例 1	#3050	—	5gを直接	—	—	135	実施例1の直接混合・造粒 (分散液未使用)
95	比較例 2	HS100	—	5gを直接	—	—	135	実施例2の直接混合・造粒 (分散液未使用)
90	比較例 3	#3050	4	10	0.8	0.27	160	実施例3の分散剤1/5
90	比較例 4	#3050	5	10	4.0	1.35	160	実施例3のミキサー混合のみ (超音波分散無し)
100	比較例 5	#3050	—	—	—	—	110	CBの水造粒子

10

【0037】

CNT分散液1は、イオン交換水135gに分散剤としてサンエクスP252（日本製紙製、リグニンスルホン酸ナトリウム）1.5gとPVP K30（日本触媒製、ポリビニルピロリデン）0.5gとを投入し、混合した後、CNT粉体（Kumho製、K-Nanos 100P）を5g投入し高速ホモミキサー（（株）中央理科製、LZB14-HM-1）を用い3000rpmで30分間予備混合した。次いで、この混合液を超音波分散機（超音波工業製、USH-1000Z20S）を用い周波数19KHZで180分間分散し、CNT分散液1を得た。ついで、CNTの粒径を測定した。

20

CNTの粒径の測定は、0～100μm間の粒径が測れる粒ゲージ（コーテック（株）製、KT-VF-2113）を用いて測定した。

CNT分散液1のCNTの粒径は、3μmであった。

【0038】

CNT分散液2は、イオン交換水160gに分散剤としてサンエクスP252を4.0gとPVP K30を1.35g投入し、混合した後に、CNT粉体10gを投入した以外は、分散液1と同じ方法で分散液を作成した。この分散液2のCNTの粒径は、11μmであった。

30

【0039】

CNT分散液3は、イオン交換水306gに分散剤としてサンエクスP252を15gとPVP K30を5g投入し、混合した後にCNT30gを投入した以外はCNT分散液1と同じ方法で分散液を作成した。この分散液3のCNT粉体の粒径は、73μmであった。

【0040】

CNT分散液4は、イオン交換水160gに分散剤としてサンエクスP252を0.8gとPVP K30を0.27g投入し、混合した後、CNT粉体10gを投入した以外は、分散液1と同じ方法で分散液を作成した。この分散液4のCNTの粒径は、100μm以上（100μm以上を測定する粒ゲージは、市販されていない）であった。さらに分散液4中のCNTは、1～2時間経過後、多くが沈降した。

40

【0041】

CNT分散液5は、イオン交換水160gに分散剤としてサンエクスP252を4.0g、PVP K30を1.35g、CNT粉体を10g加えた後、高速ホモミキサー（分散液1と同じ装置）を用い3000rpmで60分間攪拌、混合することで分散液5を作成した。この分散液5のCNT粒径は、100μm以上であり、目視で多くの凝集塊が観察された

【0042】

50

CNT分散液6は、分散媒としてイオン交換水128gにメタノールを32g加えた混合液とした以外は、分散液2と同じ方法で作成した。この分散液6のCNT粒径は5 μ mでありCNT10%液の中では最も分散性に優れていた。

分散液の配合と分散液の状態を(表3)に示した。

【0043】

【表3】

	CNT		分散剤			水 (g)	粘度 (mPa・S)	液の状態	粒度 (μ m)
	配合量 (g)	濃度 (%)	①サンエキス (P252)	②PVP K30	①+②の 対CNT濃度 (%)				
分散液 1	5	3.6	1.5	0.5	28.6	135	15	ウェスター ソース状	3
分散液 2	10	5.9	4.0	1.35	34.9	160	80	サラダ オイル状	11
分散液 3	30	8.9	15.0	5.0	40.0	306	3,000	トンカツ ソース状	73
分散液 4	10	5.9	0.8	0.27	9.7	160	高粘度 (測定困難)	1～2時間 で沈降	100以上
分散液 5	10	5.9	4.0	1.35	34.9	160	10,000	凝集塊 多数	100以上
分散液 6	10	5.1	4.0	1.35	34.9	水128 メタノール32	60	サラダ オイル状	5

10

20

【0044】

この(表3)から明らかなように、混合量は全て同じで混合方法だけが異なるCNT分散液2とCNT分散液5を対比すると、混合の強弱によって粘度が著しく相違することが分かる。

また、粒度をみると、CNT分散液1, 2, 6はCNT分散液4, 5に比べて粒度が小さい。これは分散性が進んでいるためである。

CNT分散液中の粒度が小さい場合、CBの凝集塊中に浸入し易く、また外表面に付着しやすいので好ましい。

【0045】

<飛散性と混合性の評価方法>

CB粉体とCNTの混合性及びカーボンの造粒物の評価は、混合時の飛散性と灰分量について実施した。

飛散性は、ヘンシェルミキサーの周りに80cm×80cmの白色模造紙2枚を設置し、この紙上並びにヘンシェルミキサーの蓋等に飛散したCBとCNTを刷毛で集めて秤量した。

また、CBとCNTとの混合性は、CBとCNTに両方に存在する灰分(Ash)で判断した。CBとCNTの灰分測定は、CBやCNTを2.0g秤量し磁製坩堝に入れる。これを750の炉に入れ完全に灰化させ冷却後灰化残物の量を秤量した。灰分量は、残分を最初のサンプル量で割り、%で表示した。

CBとCNTの灰分は、同一装置、同一条件で評価でき、さらに、CBとCNTの灰分には約20～500倍の差が有ることから、両者の混合状態評価に適した方法であるといえる。

造粒物の灰分測定は、造粒終了後ヘンシェルミキサーの蓋を開け、任意に4か所から約10gずつをサンプリングし、150熱風乾燥器で約10時間乾燥し、水分を完全に蒸発させ乾燥させたカーボンの造粒物を用いた。

その結果を(表4)に示した。

【0046】

30

40

【表 4】

	飛散量 (g)	灰分 (%)						嵩密度 (g / c c)
		CBとCNT 加重平均値	サンプリング場所				4カ所の 平均値	
			1	2	3	4		
実施例 1	0. 1	0. 4 3	0. 4 2	0. 3 8	0. 6 0	0. 4 5	0. 4 6	0. 1 5 6
実施例 2	0. 2	0. 2 5	0. 3 1	0. 3 5	0. 1 9	0. 2 2	0. 2 6	—
実施例 3	0. 1	0. 6 6	0. 4 8	0. 6 6	0. 7 0	0. 5 6	0. 6 0	0. 1 5 1
実施例 4	0. 5	1. 5 8	0. 4 4	2. 3 1	1. 9 7	2. 2 2	1. 7 3	0. 1 3 3
実施例 5	0. 0 8	0. 6 6	0. 5 8	0. 7 2	0. 6 3	0. 6 0	0. 6 3	—
比較例 1	0. 8	0. 4 3	0. 2 6	2. 5 1	0. 8 0	0. 5 9	1. 0 4	—
比較例 2	0. 9	0. 2 5	0. 0 9	1. 6 0	0. 3 8	0. 7 6	0. 7 0	—
比較例 3	1. 1	0. 6 6	0. 2 0	1. 1 5	0. 2 0	4. 3	1. 4 6	—
比較例 4	0. 7	0. 6 6	0. 9 8	3. 5	0. 7 7	0. 2 8	1. 3 8	0. 1 4 9
比較例 5	0. 6	0. 2 0	0. 2 0	0. 2 1	0. 2 0	0. 2 0	0. 2 0	0. 1 6

10

【0047】

この(表4)から明らかなように、造粒時の外部飛散量を見ると、CNTの水分散液を造粒バインダーとした実施例1～5の飛散量は、CNT粉体をCBに直接混合した比較例1と2より少ないことが判る。また、CBとCNTを同量配合した水分散液をバインダーとして用いた実施例3と比較例3の飛散量が大幅に異なるのは、比較例3は、水分散時の分散剤量が実施例3で用いた分散液に比べ1/5と少ないため完成した分散液は、バター状からパサパサ状であった。この分散液をヘンシェルミキサーに投入したところ、回転初期の段階でCB粉体を多く巻き上げる現象が起きた。このために飛散量が多くなったと考えている。

20

また、実施例3と同じ配合量である比較例4の飛散量も実施例3より多い。比較例4用いた分散液は、超音波分散を行っていないため比較例3で用いた分散液に近い高粘度を示したことから、比較例3に類似した原因で飛散量が多くなったと考える。なお、実施例5の飛散量が最も少ない結果となったのは、用いた分散液6にメタノールが含有されているため、混合・造粒時にCB粉体に素早く浸透しカーボン全体を濡らしたためと考えている。

【0048】

次に、灰分から見た混合性について、考察すると、造粒品の灰分から調べたCBとCNTの造粒混合性は、4カ所から採集したサンプルに差がない事、また、計算で求めた加重平均値と4カ所サンプルの灰分平均値が類似しているほど優れていると言える。

30

実施例1～5は、比較例1～4に比べいずれも優れた結果になっている。このことから、CBとCNTの混合造粒品を造粒する際、これらの粉体を直接投入する従来に方法に対し、CNTを予め水分散させた後CBに投入する本発明の方法は、両者がほぼ均一に混合された造粒品が得られることが判る。

また、比較例3と4の様に、CNT水分散液をバインダーに使用する方法においても、水分散液に流動性が無く、高粘度で分散性の悪い分散液では、効果がないことも判る。

次に、嵩密度について、実施例1、3、4と比較例4、5の嵩密度を調べた。嵩密度は、CBとCNTの混合比率でほぼ決まるため、実施例と比較例間には、大差はなかった。(例えば、実施例3と比較例4)

40

【0049】

< 実施例と比較例 >

(実施例1)

ヘンシェルミキサー型混合機(日本コークス製、FM5RC、容量5L)にCB#3050を95g入れ500rpmで撹拌しながら、上部投入孔から142gのCNT分散液1を2分間で投入した後、回転数を1000rpmに上げ3分間混合した後、再び500rpmで2分間混合しカーボンの造粒物を得た。

(実施例2)

50

ＣＢをＨＳ - １００に変更した以外、実施例１と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

（実施例３）

ＣＢとしては、＃３０５０を９０ｇ用い、ＣＮＴ分散液２を１７５，４ｇとした以外、実施例１と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

（実施例４）

ＣＢとしては、＃３０５０を６０ｇ用い、ＣＮＴ分散液３を３６２．７ｇとした以外は実施例１と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

（実施例５）

ＣＮＴ分散液６を用いた以外は、実施例３と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

【００５０】

（比較例１）

実施例１で用いたヘンシェルミキサーにＣＢとして＃３０５０を９５ｇとＣＮＴ５ｇを入れ５００ｒｐｍで撹拌しながらイオン交換水１３５ｇを２分間で投入した後、回転数を１０００ｒｐｍに上げ３分間混合後、再び５００ｒｐｍで２分間混合しカーボンの造粒物を得た。

（比較例２）

ＣＢをＨＳ - １００に変更した以外は、比較例１と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

（比較例３）

ＣＢとしてＨＳ - １００を用い、分散液としてＣＮＴ分散液４を１７１，１ｇをスパチュラでかき混ぜながら加えた以外は、実施例１と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

（比較例４）

ＣＢとして＃３０５０を９０ｇとＣＮＴ１０ｇを用い、分散液としてＣＮＴ分散液５を用いた他は、実施例１と同様にしてカーボンの造粒物を得た。

（比較例５）

ＣＢとして＃３０５０を１００ｇに直接イオン交換水１１０ｇを２分間で投入した後、回転数を１０００ｒｐｍに上げ３分間混合後、再び５００ｒｐｍで２分間混合しＣＢ単独のカーボンの造粒物を得た。

【００５１】

この表３と表４から明らかなように、

（１）実施例３と比較例４を対比すると、はＣＮＴ分散液の粘度が著しく異なるので、実施例３はＣＢとＣＮＴの造粒物の飛散量が７分の１と著しく少ないことが分かる。このことから、混合の重要性が分かる。

（２）カーボンの飛散量において、ＣＮＴの添加量が５％である実施例１，２と比較例１，２を対比すると、実施例品は、比較例品に比べ４．５～９分の１と著しく飛散量を減少させ安全性に優れることが分かった。

また、実施例３と比較例３を対比すると、実施例品は、比較例品に比べ１１分の１と著しく飛散性を向上させていることが分かった。このことから分散剤は、添加量が１質量％以下では混合・分散時間を多くしないとＣＮＴが分散し難く、３質量％であればＣＢが１０質量％でも十分分散させることが分かった。

また、実施例４と比較例４を対比すると、実施例品は、比較例品に比べ分散液中のＣＮＴが４倍も多いにもかかわらず、カーボン粉体の飛散量が約３０％も少ないことから、分散剤の添加量のある程度を多くすれば、ＣＮＴの分散性を向上させることが分かった。

ＣＢ粉体単独で水に混合した比較例５に比べ、水系分散媒に分散剤を３．６％混合した分散液中にＣＮＴを１０質量％混合分散した実施例５は、カーボン粉体の飛散性が７．５分の１に減少していた。このことから作業現場等でのカーボンの造粒物の安全性が確認できたといえる。

【００５２】

一般的にゴム用ＣＢの造粒品の硬さに比べ＃３０５０ＢやHS-100等の導電性ＣＢは、造粒時に造粒助剤（粘結材）を添加しないので硬さは、柔らかい傾向にある。また、ＤＢＰ吸収量の高いＣＮＴを配合すると、硬さは低下する方向にあり、本発明の比較例５（＃３

10

20

30

40

50

050単独)に比べCNT5%を直接添加した比較例1と2は、比較例5よりやや硬さが低い傾向にある。一方、CNTを水分散した後CBに投入、造粒した比較例3(分散剤量は、実施例3の1/5)は、#3050単独造粒品よりは少し硬い値を示したが、分散剤を加えても十分な分散を行わなかった比較例4の硬さは、3050単独品よりも低い値となった。これは、CNTがカーボン造粒物の中で、「ダマ」の状態で存在し緻密な造粒物になっていないためと考える。

一方、実施例1～5を見ると、CNT添加量が増えるほど、硬さが低下する傾向にあるが、CNTを30%配合した実施例4においても#3050単独品より高い値を示している。また、CNTを10%配合の実施例5は、水分散時にメタノールを加え分散性と濡れ性を向上させた分散液となっているため、硬さは同一CNT配合量の実施例3より高く、CNT5%配合の実施例1と2レベルであることが判る。

これらのことから、造粒品内部の粒子の緻密性を向上させると造粒物の硬さも向上することが判った。

【0053】

<体積固有抵抗(VR)とアイゾット衝撃強度の測定>

(実施例6)

実施例3と4のカーボンの造粒物と比較例3と5のカーボンの造粒物について、樹脂に配合した場合の体積固有抵抗(VR)とアイゾット衝撃強度を調べた。

ポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチックス社製のS-300F)に各カーボンの造粒物を加え、混練機(TEM-26SX(東芝機械社製))で混練しコンパウンドを得た。カーボンの造粒物の配合量は、5, 10, 15, 20%の4レベルとした。得られたコンパウンドは、射出成型機で平板とアイゾット用のノッチ付き試験片を作成し、VRは低効率計(ロレスターGX MCP-T700(三菱化学社製))を用いJISK 7194に準拠して測定した。

一方、アイゾット衝撃強度は、JISK 7110に準拠して測定した。

測定結果を、(表5)に示した。

【0054】

【表5】

	物性① VR $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を得るに 必要なカーボン配合量(%)	物性② 物性①の配合量時の アイゾット衝撃強度(J/m)
実施例3の造粒品 (#3050 90% CNT 10%)	8.9	60
実施例4の造粒品 (#3050 70% CNT 30%)	3.0	90
比較例3の造粒品 (#3050 90% CNT 10%)	15.0	45
比較例5の造粒品 (#3050 100%)	16.1	40

【0055】

この表5から明らかなように、VR $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を得るのに必要なカーボン配合量は、従来品のCB粉体単体のみからなる比較例5と実施例品を対比すると16%以上(実施例4では50%以上)少なく済むことが分かった。

また、実施例3と実施例4を対比すると、CNTの配合量が4倍多い実施例4が3分の1配合量で済むことが分かった。このことは樹脂のアイゾット衝撃強度の劣化を低減できることを表している。

また、実施例3と比較例3を対比すると、実施例3の方が約4割少ない配合量で同一抵抗(VR)を示すことが判る。実施例3と比較例3の違いは、CNT水分散液を作る際の分

散剤の添加量であり、比較例 3 は実施例 3 の 1 / 5 しか添加していない。

前述した通り、比較例 3 の分散液は、バサバサ状でありこれを C B 粉体に加えても C N T が均一に混合分配されず、不均一な造粒品になっていると推測される。

表 5 の結果は、造粒品の段階で C B と C N T の混合が不均一な物は、樹脂に配合、混練した際にも C B と C N T の理想的分散状態が得られず、C B はそこそこ分散しているけど、C N T の「ダマ」が解されず、分散不良の状態で存在しているのではないかと考えている。

これらのことから、C B と C N T の混合造粒物を作る場合は、造粒時に均一な一体混合物にするかが極めて重要な因子であるといえる。

また、実施例 3 と比較例 3 を対比すると分散剤の多い実施例 3 は約 2 分の 1 の配合量で済むことが分かった。

つぎに、アイゾット衝撃強度について、従来品の比較例 5 と実施例品を対比すると本発明品の方が著しく優れていることが分かる。また、C N T の配合量が多い実施例 4 は、実施例 3 の 1 . 5 倍の強度を有していることが分かった。このことから C N T の配合量の多いカーボンの造粒物の方が機械的強度に優れることが分かった。

【 0 0 5 6 】

< 導電性の測定 >

本発明のカーボンの造粒物は、リチウムイオン二次電池の正、負極電極の導電材（導電補助剤）や車等の導電プライマー塗料としても用いることができる。そこで、これらの用途に用いる場合、重要な特性の一つは導電性であるので、実施例 4 と従来方法で得られた比較例 5 のカーボンの造粒物を表 6 に示す配合でイオン交換水に分散し、カーボンの造粒物 3 %、5 %、1 0 % の分散液を得た。分散剤 1 はサンエクス P 2 5 2，分散剤 2 は P V P K 3 0 を用いた。分散は、スリーワンモーターで予備混合後、(株)井上製作所製のピーズミル（マイテイーミル M H G - 0 . 5）で分散した。得られた分散液の抵抗は、分散液を P E T フィルムにバーコーター 1 0 を用い塗布し室温で乾燥後、ロレスター G X M C P T 7 0 で測定した。

その結果を、表 6 に示した。

【 0 0 5 7 】

【表 6】

	分散液 配合 (%)					抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	水	実施例 5 造粒品	比較例 5 造粒品	分散剤 - 1	分散剤 - 2	
実施例 7	9 5 . 6	3 . 0	—	1 . 0	0 . 4	3×10^{-2}
実施例 8	9 3 . 0	5 . 0	—	1 . 5	0 . 5	8×10^{-1}
実施例 9	8 6 . 5	1 0 . 0	—	2 . 5	1 . 0	4×10^0
比較例 6	9 5 . 6	—	3 . 0	1 . 0	0 . 4	9×10^{-3}
比較例 7	9 3 . 0	—	5 . 0	1 . 5	0 . 5	8×10^{-2}
比較例 8	8 6 . 5	—	1 0 . 0	2 . 5	1 . 0	$1 . 5 \times 10^{-2}$

【 0 0 5 8 】

この表 6 から明らかなように、本発明の実施例品は、従来品の比較例 5 の分散液を用いたものは、抵抗値が同じカーボンの造粒物の濃度で一桁以上低いことが分かる。このことから本発明の高密度の異なったカーボンの造粒物は極めて導電性に優れていることが分かる。これは、カーボンの造粒物の製造時に C B 凝集塊（アグロメート）の空隙や表面にミクロンオーダーまで微細化した C N T を浸透並びに添着していることが大きい。すなわち、このカーボンの造粒物の製造が、最終分散液から見て第一次プレミックス工程とみなすことができ、スリーワンモーターでの予備混合が第二次プレミックス工程に相当する。特に分散液製造においては、プレミックス工程で全分散の 6 ~ 7 割が決定されるといわれており、二段プレミックスを実施したことで、通常より分散が進み導電ネットワークの形成も進んでいるものと推測している。又、プレミックス工程を二段にしたことで、ピーズミルを用いた最終分散工程での C N T の切断が少なくなったため、C N T 繊維ネットワーク上に C B が効率的に並ぶとか、C B と C B の隙間を C N T が効率的に繋いでいることも考

えられる。

【 0 0 5 9 】

<カーボンの造粒物の硬さの測定>

カーボンの造粒物の硬さは、J I S K 6 2 1 9 - 1 ~ 4 [造粒粒子の硬さ] に準拠して測定した。その結果を (表 7) に示した。

【 0 0 6 0 】

【 表 7 】

	実施例				
	1	2	3	4	5
硬さ (g / 粒)	9 . 0	8 . 9	7 . 7	5 . 8	8 . 8

10

	比較例				
	1	2	3	4	5
硬さ (g / 粒)	4 . 4	4 . 4	5 . 2	4 . 1	4 . 8

【 0 0 6 1 】

この (表 7) から、実施例のカーボンの造粒物は市場で要求される造粒物の硬さ 5 ~ 1 5 g の硬さを有していることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

20

【 0 0 6 2 】

本発明は嵩密度の異なったカーボンの造粒物の製造方法及びその方法で得られたカーボンの造粒物に関し、a . 嵩密度が大幅に異なる C B 粉体と C N T 粉体とを短時間で、かつ均一に混合・分散し、かつ粒径の制御が容易な造粒物を製造できる。また、b. 得られるカーボンの造粒物は、従来の C B 単体よりも極めて少ない配合量で、従来と同等の複合効果を有し、かつ、ポリマー等の物理的物性や化学的物性の劣化を著しく低減させ、. 高価な C N T の使用量を減らし、c. 種々のポリマー等等やゴムに対し添加材や複合材としての分散性に優れ、配合し易く汎用性に優れ、ポリマー等等との複合材において C B 単独で用いるのに比べポリマー等等の固有の機械的強度等の物性を劣化させず、d. 高価な C N T の使用量を減らし、低原価で、高導電性を発現でき、d . 作業現場において、C N T の飛散が少なく安全性に優れ、e. ホッパーの閉塞事故等のない定量供給性に優れ、作業現場において、C N T の飛散が少なく安全性に優れるとともに、ホッパーの閉塞事故等のない定量供給性に優れ、取り扱いやすく作業性に優れたカーボンの造粒物の提供を目的とする。

30