

(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2010-90222

(P2010-90222A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4F071
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	4J002
CO8L 79/00 (2006.01)	CO8L 79/00 A	5G301
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00 CER	
CO8L 23/00 (2006.01)	CO8J 5/00 CEZ	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-259814 (P2008-259814)
 (22) 出願日 平成20年10月6日 (2008.10.6)

(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
 (71) 出願人 501496201
 高橋 辰宏
 山形県米沢市城南4丁目3番16号 国立
 大学法人山形大学内
 (72) 発明者 高橋 辰宏
 山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立
 大学法人山形大学内
 (72) 発明者 平 夏樹
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂成形物

(57) 【要約】

【課題】導電体としての金属を用いない導電性樹脂成形物では、従来達成し得なかった極めて高い導電性を示し、かつ柔軟性に優れる導電性樹脂成形物及び該成形物の製造方法の提供。

【解決手段】熱可塑性樹脂を30～85重量%、導電性ポリアニリンを0.9～10重量%、導電性炭素を6～53重量%含む導電性樹脂成形物並びに熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン及び導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形後、浸漬または洗浄することを特徴とする導電性樹脂成形物の製造方法。

【選択図】なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂を 30 ~ 85 重量%、導電性ポリアニリンを 0.9 ~ 10 重量%、導電性炭素を 6 ~ 53 重量%含む導電性樹脂成形物。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂を 30 ~ 75 重量%、導電性ポリアニリンを 1.5 ~ 10 重量%、導電性炭素を 12 ~ 53 重量%含む請求項 1 に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン、導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形してなる請求項 1 または 2 に記載の導電性樹脂成形物。

10

【請求項 4】

導電性樹脂組成物が、JIS K 7171 に規定される曲げ特性の試験において下記に記載の条件で成形して得られたプレスサンプルのたわみ 7.0 mm における曲げ強度が 100 gf 以上となる導電性樹脂組成物である請求項 3 に記載の導電性樹脂成形物。

< プレス条件 >

サイズ、形状： 24 mm 、 1 mm 厚み

温度： 含有熱可塑性樹脂の融点以上

圧力、時間： 5 MPa、1分、次いで 20 MPa、4分間の 2 段階

< 曲げ試験条件 >

支点間距離： 20 mm

試験速度： 50 mm / min

20

【請求項 5】

導電性炭素が導電性炭素繊維を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂がポリオレフィンを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 7】

導電性ポリアニリンがドーパントによりドーブされているポリアニリンである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物。

30

【請求項 8】

導電性ポリアニリン中の窒素原子とドーパントのモル比が窒素原子：ドーパント = 1 : 0.5 ~ 1 : 3 である請求項 7 に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 9】

ドーパントが炭素数 6 以上のアルキル基を有する酸を含む請求項 7 または 8 に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 10】

炭素数 6 以上のアルキル基を有する酸がドデシルベンゼンスルホン酸を含む請求項 9 に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 11】

体積固有抵抗値が 1×10^{-1} ・ cm 以下である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物。

40

【請求項 12】

金属元素を 2000 ppm 以下含有する請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物。

【請求項 13】

熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン及び導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形後、浸漬または洗浄することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物の製造方法。

【請求項 14】

50

熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン及び導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形後、浸漬または洗浄し、更にドーパントを加えることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の導電性樹脂成形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電体として金属を含有しないにも関わらず極めて高い導電性能を発現し、かつ柔軟性を有する導電性樹脂成形物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、樹脂は絶縁性に優れた材料として有効活用されてきたが、近年、技術の発展と共に様々な分野で樹脂製品に導電性が求められており、帯電防止、電磁波シールド、静電塗装性を発現させるための導電性付与のための様々な試みがなされている。一般的な手法として、樹脂にカーボンブラックや金属といった導電体を配合することにより、導電性の樹脂組成物及び成形品が得られることが知られており、更に耐食性を兼ね備えた高分子材料の開発が求められている。

例えば、水系電解液を用いる電気二重層コンデンサーにおいては、より高い出力電圧を得る目的で、複数のコンデンサーを、直列や並列にて接続し使用する場合がある。しかし、これらコンデンサーを複数接続してなる複合体は、複合体全体が有する内部抵抗が大きくなってしまい、低い出力電流しか得られない場合がある。このようなことから、個々のコンデンサーが有する内部抵抗を出来るだけ小さくすることが望まれている。また、電解液として25～50%程度の硫酸水溶液を使用するため、集電体に対しては同時に耐食性も要求されている。

導電性樹脂成形物中に含まれる導電体に金属を用いたものは、酸性環境下では導電性が不安定であるという欠点があり、耐食性の良い貴金属を用いると極めて高価になるという問題がある。

【0003】

上記解決手段の一つとして、耐食性のある導電性炭素を用いる手段が挙げられる。しかし、炭素系の導電材料は金属に比べて導電性がやや低く、十分な導電性が得られないという欠点があるため高導電性を得るためには、多量の導電体を樹脂成形物中に配合する必要がある。炭素材料にはさまざまな炭素がありその組み合わせにより高導電性を発現させる検討もなされている。しかし、高濃度添加でも高い導電性の発現には限界があり、さらにこれにより得られる成形品の機械物性が低下することが二次的な問題となってきた。

そこで、機械物性と導電性のバランスをとるために、炭素繊維とカーボンブラックを熱可塑性樹脂に配合した導電性繊維強化複合材料(特許文献1)や、ガラス繊維で強化した繊維強化複合材料にカーボンブラックを配合した電気的性質の優れた熱可塑性樹脂組成物(特許文献2)などが提案されている。

しかし、これらの技術では、剛性や弾性率は向上するが、一方において柔軟性が低下する。つまり、例えば成形品をフィルム状にしても形状を自由に変形することができるという樹脂本来の特徴を失ってしまい用途が限られてしまう。また、特許文献3にあるようなガラス繊維のチョップドストランドを通常の押出機を使用して混練する方法では、繊維が混練工程で短く切断され、これを更に射出成形することにより繊維は更に短く破損することとなり、この結果、剛性や弾性率の向上は図れても、耐衝撃性の向上効果は得られず、用途に限りが生じるという問題があった。

【0004】

また、カーボン以外の非金属導電体として、導電性高分子がある。導電性高分子には、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、などがある。その中でもポリアニリンは他の導電性高分子に比べ安価に製造することができ、発展性が期待されている物質である。ポリアニリンは化学的に安定であって、プ

10

20

30

40

50

ロトン等が付加された、いわゆるドーブされた形態で良好な導電性を有することが知られている。

例えば、特許文献4では、ポリアニリンまたはその誘導体とプロトン酸を接触させ、その接触時または接触後に金属化合物を添加することによって、良好な熱可塑性導電性プラスチックを得ている。

【特許文献1】特開平11-116818号公報

【特許文献2】特公昭51-45297号公報

【特許文献3】特開平10-158443号公報

【特許文献4】特開平7-258559号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、金属を用いなくても高導電性（低体積固有抵抗値）を発現し、かつ様々な形状に2次加工することが可能な、柔軟性に優れた成形物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とし、導電体として導電性ポリアニリンと導電性炭素を含む柔軟性の良好な樹脂成形物を発明し、更に、該成形物を得るための製造方法も発明した。

しかして、本発明は、

(1) 熱可塑性樹脂を30～85重量%、導電性ポリアニリンを0.9～10重量%、導電性炭素を6～53重量%含む導電性樹脂成形物、

(2) 熱可塑性樹脂を30～75重量%、導電性ポリアニリンを1.5～10重量%、導電性炭素を12～53重量%含む上記(1)に記載の導電性樹脂成形物、

(3) 熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン、導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形してなる上記(1)または(2)に記載の導電性樹脂成形物、

(4) 導電性樹脂組成物が、JIS K 7171に規定される曲げ特性の試験において下記に記載の条件で成形して得られたプレスサンプルのたわみ7.0mmにおける曲げ強度が100gf以上となる導電性樹脂組成物である上記(3)に記載の導電性樹脂成形物

< プレス条件 >

サイズ、形状： 24mm、1mm厚み

温度： 含有熱可塑性樹脂の融点以上

圧力、時間： 5MPa、1分、次いで20MPa、4分間の2段階

< 曲げ試験条件 >

支点間距離： 20mm

試験速度： 50mm/min

(5) 導電性炭素が導電性炭素繊維を含む上記(1)～(4)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物、

(6) 熱可塑性樹脂がポリオレフィンを含む上記(1)～(6)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物、

(7) 導電性ポリアニリンがドーパントによりドーブされているポリアニリンである上記(1)～(6)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物、

(8) 導電性ポリアニリン中の窒素原子とドーパントのモル比が窒素原子：ドーパント=1:0.5～1:3である上記(7)に記載の導電性樹脂成形物、

(9) ドーパントが炭素数6以上のアルキル基を有する酸を含む上記(7)または(8)に記載の導電性樹脂成形物、

(10) 炭素数6以上のアルキル基を有する酸がドデシルベンゼンスルホン酸を含む上記(9)に記載の導電性樹脂成形物、

10

20

30

40

50

(11) 体積固有抵抗値が 1×10^{-1} ・cm以下である上記(1)～(10)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物、

(12) 金属元素を2000ppm以下含有する上記(1)～(11)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物、

(13) 熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン及び導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形後、浸漬または洗浄することを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物の製造方法、

(14) 熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン及び導電性炭素を含む導電性樹脂組成物を成形後、浸漬または洗浄し、更にドーパントを加えることを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載の導電性樹脂成形物の製造方法に存する。

10

【発明の効果】

【0007】

熱可塑性樹脂と、高い導電性を有する導電性炭素及び導電性ポリアニリンを組み合わせる本発明の導電性樹脂成形物は、導電体として導電性炭素のみを含む樹脂成形物、または、導電性ポリアニリンのみを含む樹脂成形物と比較し、導電体の予想外の相乗効果により極めて高い導電性を発現できる。すなわち、導電性炭素に比べ分散性に優れている導電性高分子を利用することにより、点在している導電性炭素間の導電性を高めることができ、効率的に樹脂成形物内部の導電性回路を形成することができる。更に付随的に、導電性炭素が有する本来の導電性を十分に発揮し、かつ柔軟性といった熱可塑性樹脂本来の性能を損なわない樹脂含有量範囲で高い導電性を得ることができる。このように柔軟性の良好な本発明の導電性樹脂成形物は、2次加工性にも優れるため、燃料電池セパレータ部材や太陽電池部材など、電子材料などの成形品等として工業的に極めて有用に用いられる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に、本発明の導電性樹脂成形物の実施の形態を詳細に説明する。

〔(a) 熱可塑性樹脂〕

本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、様々な熱可塑性樹脂を用いることができる。たとえばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル類、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド類、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリ(メタ)アクリレート、ポリ塩化ビニル及びこれらの混合物等を挙げることができる。

30

このうち、熱可塑性樹脂でもオレフィン系樹脂が柔軟性、汎用性の観点から特に有用である。オレフィン系樹脂としては特に制限はなく、様々なオレフィン系樹脂を用いることができる。たとえば、エチレンの単独重合体；エチレンを主成分とした、プロピレン、1-ブテン等の他の α -オレフィン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等のビニル単量体等の1種又は2種以上との共重合体等のエチレン系樹脂；プロピレンの単独重合体；プロピレンを主成分とした、エチレン、1-ブテン等の他の α -オレフィン等の1種又は2種以上との共重合体等のプロピレン系樹脂；1-ブテンの単独重合体；1-ブテンを主成分とした、エチレン、プロピレン等の他の α -オレフィン等の1種又は2種以上との共重合体等のブテン系樹脂；等が挙げられる。これらのオレフィン系樹脂は、単独重合体であっても、共重合体でも良く、また、ランダム共重合体であっても良いし、ブロック共重合体であっても良い。

40

なお、上記の「主成分」とは、共重合体の構成成分中に50重量%以上、好ましくは60重量%以上含まれるものを指す。

オレフィン系樹脂の重合方法は、樹脂状物が得られる限り、如何なる重合方法を採用しても差し支えないが、気相法、溶液法であるものが特に好ましい。

本発明の導電性樹脂成形物には、ポリオレフィン系樹脂はその1種のみが含まれていても良く、2種以上が混合して含まれていても良い。

50

熱可塑性樹脂中ポリオレフィン系樹脂は50～100重量%であるのが好ましい。更に熱可塑性樹脂中エチレン系樹脂が50～100重量%であるのが好ましい。

熱可塑性樹脂の含有量は導電性樹脂成形物中30～85重量%、更に好ましくは30～75重量%である。含有量が多いと高導電性を得られず、少ないと柔軟性の低下が著しくなり脆くなる。

【0009】

〔(b)導電性ポリアニリン〕

本発明で用いる導電性ポリアニリンは、構成単位の基本骨格がアニリン及びノまたはアニリン誘導体であれば特に制限はない。導電性ポリアニリンとしては、ドーパントによりドーパされたポリアニリンが挙げられる。

該ドーパントとしては、導電性ポリマーのベースとなる共役高分子化合物等をドーパすることができるドーピング剤であれば任意のものが使用でき、特に限定されないが、その具体例としては、ヨウ素、臭素、塩素、フッ素などのハロゲン化合物；硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸などのプロトン酸；これらプロトン酸の各種塩；三塩化アルミニウム、三塩化鉄、塩化モリブデン、塩化アンチモン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモンなどのルイス酸；酢酸、トリフルオロ酢酸、ポリエチレンカルボン酸、ギ酸、安息香酸などの有機カルボン酸；これら有機カルボン酸の各種塩；フェノール、ニトロフェノール、シアノフェノールなどのフェノール類；これらフェノール類の各種塩；ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、アルキルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、樟脳スルホン酸、ジオクチルスルホコハク酸、銅フタロシアニテトラスルホン酸、ポルフィリンテトラスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸縮合物などの有機スルホン酸；これら有機スルホン酸の各種塩；ポリアクリル酸などの高分子酸；プロピルリン酸エステル、ブチルリン酸エステル、ヘキシルリン酸エステル、ポリエチレンオキシドドデシルエーテルリン酸エステル、ポリエチレンオキシドアルキルエーテルリン酸エステルなどのリン酸エステル；これらリン酸エステルの各種塩；ラウリル硫酸エステル、セチル硫酸エステル、ステアリル硫酸エステル、ラウリルエーテル硫酸エステルなどの硫酸エステル；これら硫酸エステルの各種塩；等が挙げられる。

中でも、プロトン酸、有機カルボン酸、フェノール類、有機スルホン酸、リン酸エステル、硫酸エステル、これらの各種塩であるのが好ましく、具体的には、塩酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、樟脳スルホン酸、ジオクチルスルホコハク酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸縮合物、これらの金属塩等各種塩であるのが好ましい。

また、上記一次ドーパントと呼ばれるものに、二次ドーパントと呼ばれる置換フェノール誘導体を含んでもよい。

【0010】

本発明においては、ドーパントは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ドーパントには樹脂との混合性をよくするために炭素数6以上のアルキル基を有する酸、特に炭素数6以上のアルキル基を有するスルホン酸またはこれらの金属塩をドーパント中に50～100重量%含むのが好ましい。また、ドーパントがドデシルベンゼンスルホン酸またはその金属塩を50～100重量%含むのがより好ましい。

ドーパントの添加量は、導電性樹脂成形物中の導電性ポリアニリン中の窒素原子（ただし、ドーパント由来の窒素原子を含まない）とドーパント（導電性ポリアニリンのドーピングに使用されず該成形物中に存在しているドーパントも含む）の量比がモル比で窒素原子：ドーパント＝1：0.001～1：15好ましくは1：0.5～1：3であるのがドーパントとして役割を果たす最適値なので好ましい。

本発明の導電性樹脂成形物には、導電性ポリアニリンは、その1種のみが含まれていても良く、2種以上含まれていても良い。

10

20

30

40

50

導電性ポリアニリンの導電性樹脂成形物中の含有量は0.9～10重量%である。なお、導電性ポリアニリンがドーパントによりドーピングされたものである場合は、前記の導電性ポリアニリンの含有量には、導電性ポリアニリンのドーパント由来部は含まれない。

導電性ポリアニリンの含有量が少ないと優れた導電性が得られず、多すぎると柔軟性の低下が著しくなり脆くなる。含有量が1.5～10重量%であると導電性がより良好となるので好ましい。

【0011】

〔(c)導電性炭素〕

本発明で用いる導電性炭素としては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックの他、黒鉛、活性炭、カーボンナノチューブやカーボンナノワイヤー等の導電性炭素繊維等が挙げられる。これらを1種又は2種以上使用してもよい。これらの中では、少量の添加で導電性付与効果が出る高導電性の、アセチレンブラックやファーネスブラックや導電性炭素繊維等が好ましい。さらに好ましくは、高導電性で、且つ他の導電体との接触効率の高い高アスペクト比を有することから導電性炭素繊維が好ましい。繊維状導電体を用いて導電性樹脂成形物を製造する時、導電体そのものの導電性が同じならば、導電性は導電体が細く長い方が導電体同士が接触しやすいため導電性は優れた結果となる。導電性炭素繊維の例としては気相成長炭素繊維、シングルウォールカーボンナノチューブ、マルチウォールカーボンナノチューブ等が挙げられる。導電性炭素繊維の径に特に制限はなく、その製造様式は繊維状物が得られる限り、如何なる製造様式を採用しても差し支えない。導電性炭素を含有する導電性樹脂成形物において、成形物の導電性能に大きな影響を与える要因として導電体の接触が挙げられる。成形物中において導電体の接触が多いほど導電性は優れる。そのため、導電性炭素繊維のような高アスペクト比を有する導電性炭素を用いるほうが成形物中で効率よく導電回路が形成されるため好ましい。

本発明の導電性樹脂成形物には、導電性炭素は、その1種のみが含まれていても良く、2種以上が混合して含まれていても良い。導電性炭素は導電性炭素繊維を50～100重量%含有するのが好ましい。

導電性炭素の含有量は該成形物中6～53重量%である。含有量が少ないと極めて高い導電性が得られず、多いと柔軟性の低下が著しくなり脆くなる。導電性炭素の含有量は12～53重量%であると成形物の導電性と柔軟性が良好となるのでより好ましい。

【0012】

なお、本発明が対象とする導電性材料として極めて優れた体積固有抵抗値は、 10^0 ($\cdot \text{cm}$)以下を指す。一般的には 10^8 ($\cdot \text{cm}$)以下、 10^4 ($\cdot \text{cm}$)以上の導電性材料を静電防止材と呼び、 10^4 ($\cdot \text{cm}$)以下、 10^0 ($\cdot \text{cm}$)以上を導電性材料、 10^0 ($\cdot \text{cm}$)以下を高導電性材料という。例えば自動車部品では 10^8 ($\cdot \text{cm}$)以下、 10^4 ($\cdot \text{cm}$)以上の静電防止材領域が、電極用材料では 10^4 ($\cdot \text{cm}$)以下、 10^0 ($\cdot \text{cm}$)以上の導電性材領域が一般的に必要とされる。中でも 10^{-1} ($\cdot \text{cm}$)以下となると従来、金属の使用により得ていた極めて高い導電性能になる。

【0013】

〔その他の成分〕

本発明の導電性樹脂成形物は、上記成分(a)～(c)を必須成分として含有するものであるが、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、他の樹脂(エラストマー(ゴム)を含む)、添加剤、充填材等の成分を含有していても構わない。ただし、本発明の導電性樹脂成形物中には、前記(a)～(c)の必須成分を合計で50重量%以上含んでいることが好ましく、70重量%以上含んでいることが特に好ましい。

前記添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、分散剤、難燃剤、導電性高分子用ドーパント、助剤、着色剤の他、熱可塑性樹脂に通常用いられる各種添加剤等を挙げることができる。

このうち酸化防止剤としては、例えば、モノフェノール系、ビスフェノール系、トリ以

10

20

30

40

50

上のポリフェノール系、チオビスフェノール系、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、フェニレンジアミン系のもの等が挙げられる。これらの中では、モノフェノール系、ビスフェノール系、トリ以上のポリフェノール系、チオビスフェノール系の酸化防止剤が、酸化防止効果が高いことから好ましい。酸化防止剤を使用する場合は、成分(a)～(c)の合計量に対し、通常、0.01～5重量%、好ましくは0.05～3重量%用いる。酸化防止剤が0.01重量%以上であると、酸化防止剤の使用による酸化防止効果が有効に発現しやすく、また、5重量%以下である方が、使用量に見合った効果が得られ経済的である。

また、前記充填材としては、例えば、タルク、マイカ、シリカ、チタニア、炭酸カルシウムその他、熱可塑性樹脂に通常用いられる各種充填剤等を挙げることができる。

10

【0014】

前記導電性高分子用ドーパントとしては、先述したものを挙げることができる。特に、ポリアニリンのドーパントとしてドデシルベンゼンスルホン酸が優れており、ドーパントとしての機能としての他、樹脂との分散剤(加工助剤)としての機能も持つ。またドデシルベンゼンスルホン酸以外に、ドデシルスルホン酸やカンファースルホン酸といった長鎖アルキル基を有するスルホン酸が挙げられる。

【0015】

本発明の導電性樹脂成形物の製造方法としては、熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン、導電性ポリアニリン及び導電性炭素を例えば各々30～85重量%、0.9～10重量%、6～53重量%、含む導電性樹脂組成物を成形する方法が挙げられる。より具体的には、熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン、導電性炭素及び必要に応じ分散助剤等のその他の添加剤等を、2本ロールミル、ニーダー、インターミックス、バンパリーミキサー等の混練機により混合・混練し、得られた混合物を押し出し成形、カレンダー成形、プレス成形または射出成形等の成形方法により所望の形状に成形することにより本発明の導電性樹脂成形物が得られる。

20

分散剤を用いることにより、導電性ポリアニリンと熱可塑性樹脂の混合性が良くなり、樹脂組成物が加工し易くなり、かつ導電性ポリアニリンが樹脂全体に広がりやすく、より高い導電性を得ることができる。また、得られた成形物を水や水溶液等に浸漬または水や水溶液等で洗浄することにより、該分散剤が除去されるので、成形物中で導電性ポリアニリンが濃縮し(濃度が高くなり)、更により高い導電性を有する導電性樹脂成形物を得ることできる。分散助剤の量は樹脂組成物中で0.1～50重量%程度である。

30

更に、浸漬または洗浄後の成形物を塩酸等ドーパントを含有する溶液に浸漬または該溶液で洗浄する等、ドーパントを加えることにより、成形物中の導電性ポリアニリンが再度ドーピングされ、分散剤除去の際に抜け落ちたドーパントを補填することができ、更により高い導電性を有する導電性樹脂成形物を得ることができる。

本発明の導電性樹脂成形物は、優れた導電性能を有し、また、柔軟性を維持していることから、ハンドリングが容易であり二次加工適正に優れ燃料電池セパレータ部材や太陽電池部材など、電子材料などの成形品等として工業的に極めて有用である。

【実施例】

【0016】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

40

実施例、比較例で用いた材料及び評価方法は以下に示す通りである。

[使用材料]

- ・PE：日本ポリエチレン(株)製 エチレン系樹脂；KS240T
- ・VGCF-S：昭和電工(株)製 導電性炭素繊維(平均繊維径100nm、平均繊維長10μm、アスペクト比100)
- ・VGCF：昭和電工(株)製 導電性炭素繊維(平均繊維径150nm、平均繊維長8μm、アスペクト比53)
- ・Panipol PA：panipol社製 ポリアニリン

50

- ・ ZnO : 関東化学 (株) 製 酸化亜鉛
- ・ DBSA : 関東化学 (株) 製 ドデシルベンゼンスルホン酸

[評価方法]

< 体積固有抵抗値 >

ダイインスツルメンツ社製ロレスターを用いて 23 、 90 V にて実施例及び比較例において得られたプレス成形物の体積抵抗値を測定した。結果を表に示した。

【 0017 】

< 柔軟性 >

実施例及び比較例で得られたプレス成形物を図 1 にあるように J I S K 7171 にある曲げ試験機に設置し、ブリッジ幅 20 mm、試験速度 50 mm / min にて曲げ試験を行った。得られたチャートにてたわみ 7.0 mm の時に曲げ強度 (曲げ強さ) が 100 gf 以上の曲げ強度である試料を柔軟性が良いとした。これは、該実験にて 100 gf より小さい曲げ強度のものは試料にヒビが入ったか割れたものであったため、柔軟性の指標として上記値を定めている。結果を表に示した。また図 2 に一部の結果のチャートを示した。

10

< 浸漬後の成形物の樹脂組成 >

水に浸漬することにより成形物中のドーパント (DBSA) の一部、及び分散剤である DBSA - Zn (下記のポリアニリンマスターバッチの製造の過程で生成。分散剤として作用する。) が溶出するが、熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン、V G C F - S (または V G C F) は浸漬により溶出はしない。従って、浸漬後の成形物の組成は、浸漬後の成形物中の DBSA と Zn 量を元素分析と I C P - O E S (I C P 発光分光分析) によりそれぞれ求め、これらの量から算出した。なお、元素分析には Perkin - Elmer 社製 2400 I I C H N S / O アナライザを、I C P - O E S には S E I K O 社製 S P S 7700 を用いた。

20

塩酸浸漬後の成形物中の Cl 量は、試料を燃焼フラスコ中で燃焼させた後、発生ガスを過酸化水素水に吸収させ、硝酸第二水銀で滴定を行い求めた。

【 0018 】

[実施例 1 ~ 18、比較例 1 ~ 17]

(第 1 工程 : 導電性ポリアニリンマスターバッチの製造)

絶縁性を示すエメラルジン塩基のポリアニリンである Panipol PA1.49g と、DBSA 7.86g、ZnO 0.66g を室温にて 10 分間、ガラス棒を用いて手動で予備混練した後、ラボプラストミルを用いて 180 、 450 rpm で 7 分間混練し、これを導電性ポリアニリンマスターバッチとした。

30

(第 2 工程 : 導電性樹脂成形物の製造)

熱可塑性樹脂 (PE)、導電性ポリアニリンマスターバッチ、導電性炭素 (V G C F - S または V G C F) を表にある組成 (重量%) で混練した。混練にはラボプラストミルを用い、180 、 50 rpm、3 分間行った。得られた混練品を室温まで冷ました後、細かく破碎した。破碎品はプレス機を用いてプレス成形し、導電性樹脂成形物 (プレス成形品) を得た。なお、プレスには東洋精機製作所製ミニテストプレスを用い、真ちゅう製の 24 mm x 1.0 mm 厚の型にて 180 、 5 MPa で 1 分間、その後 180 、 20 MPa で 4 分間プレスした。

40

【 0019 】

[実施例 19 ~ 36]

実施例 1 ~ 18 で得られた各プレス成形物を多量のイオン交換水に室温にて 120 時間浸漬した。その後、室温にて前記水に浸漬した成形物を 24 時間真空乾燥し、導電性樹脂成形物を得た (水浸漬品)。

なお、実施例 19 ~ 36 において、I C P - O E S の結果より求めた導電性樹脂成形物 (水浸漬品) 中の Zn (元素) は 2000 ppm 以下であった。

【 0020 】

[実施例 37 ~ 54]

50

実施例 19 ~ 36 で得られた各水浸漬品を、室温にて多量の 6 M 塩酸に 44 時間浸漬した後、室温にて 24 時間真空乾燥し、導電性樹脂成形物を得た（水及び塩酸浸漬品）。

なお、実施例 37 ~ 54 において、ICP-OES の結果より求めた導電性樹脂成形物（水及び塩酸浸漬品）中の Zn（元素）は 2000 ppm 以下であった。また、滴定の結果より求めた導電性樹脂成形物中の Cl（元素）は 2000 ppm 以下であった。

【0021】

[実施例 55]

導電性炭素として VGCF を用いたこと以外は実施例 50 と同様にして導電性樹脂成形物（水及び塩酸浸漬品）を得た。

【0022】

【表 1】

表-1

水浸漬無 塩酸浸漬無	仕込み組成			導電性樹脂成形物組成			性能評価	
	PE	導電性ポリアニリン マスターバッチ	VGCF-S	PE	導電性ポリア ニリン	VGCF-S	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	柔軟性
実施例 1	80	6	14	80.0	0.90	14.0	1.85E+00	良い
実施例 2	80	10	10	80.0	1.50	10.0	6.84E+00	良い
実施例 3	80	14	6	80.0	2.10	6.0	3.34E+01	良い
実施例 4	70	9	21	70.0	1.35	21.0	6.35E-01	良い
実施例 5	70	15	15	70.0	2.25	15.0	1.73E+00	良い
実施例 6	70	21	9	70.0	3.15	9.0	9.13E+00	良い
実施例 7	60	12	28	60.0	1.80	28.0	4.53E-01	良い
実施例 8	60	20	20	60.0	3.00	20.0	8.69E-01	良い
実施例 9	60	28	12	60.0	4.20	12.0	5.32E+00	良い
実施例 10	50	15	35	50.0	2.25	35.0	1.56E-01	良い
実施例 11	50	25	25	50.0	3.75	25.0	3.98E-01	良い
実施例 12	50	35	15	50.0	5.25	15.0	2.63E+00	良い
実施例 13	40	18	42	40.0	2.70	42.0	9.56E-02	良い
実施例 14	40	30	30	40.0	4.50	30.0	2.28E-01	良い
実施例 15	40	42	18	40.0	6.30	18.0	1.26E+00	良い
実施例 16	30	21	49	30.0	3.15	49.0	7.32E-02	良い
実施例 17	30	35	35	30.0	5.25	35.0	2.11E-01	良い
実施例 18	30	49	21	30.0	7.35	21.0	4.91E-01	良い

【0023】

10

20

30

【表 2】

表-2

水浸漬有 塩酸浸漬無	仕込み組成			導電性樹脂成形物組成			性能評価	
	PE	導電性ポリアニリン マスターバッチ	VGCF-S	PE	導電性ポリア ニリン	VGCF-S	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	柔軟性
実施例 19	80	6	14	79.8	0.90	14.0	1.53E+00	良い
実施例 20	80	10	10	80.3	1.51	10.0	6.64E+00	良い
実施例 21	80	14	6	81.4	2.14	6.1	1.08E+01	良い
実施例 22	70	9	21	69.7	1.34	20.9	4.42E-01	良い
実施例 23	70	15	15	73.4	2.36	15.7	6.07E-01	良い
実施例 24	70	21	9	75.2	3.39	9.7	6.24E+00	良い
実施例 25	60	12	28	62.7	1.88	29.2	1.73E-01	良い
実施例 26	60	20	20	63.9	3.19	21.3	2.32E-01	良い
実施例 27	60	28	12	66.2	4.63	13.2	3.83E-01	良い
実施例 28	50	15	35	52.3	2.35	36.6	8.65E-02	良い
実施例 29	50	25	25	54.6	4.09	27.3	1.14E-01	良い
実施例 30	50	35	15	57.2	6.01	17.2	2.25E-01	良い
実施例 31	40	18	42	42.3	2.86	44.4	6.33E-02	良い
実施例 32	40	30	30	44.6	5.01	33.4	8.95E-02	良い
実施例 33	40	42	18	47.8	7.52	21.5	1.43E-01	良い
実施例 34	30	21	49	32.2	3.38	52.6	5.61E-02	良い
実施例 35	30	35	35	34.8	6.09	40.6	1.59E-01	良い
実施例 36	30	49	21	36.3	8.88	25.4	5.78E-02	良い

10

20

【 0 0 2 4 】

【表 3】

表-3

水浸漬有 塩酸浸漬有	仕込み組成			導電性樹脂成形物組成			性能評価	
	PE	導電性ポリアニリン マスターバッチ	VGCF-S	PE	導電性ポリア ニリン	VGCF-S	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	柔軟性
実施例 37	80	6	14	79.7	0.90	14.0	5.44E-01	良い
実施例 38	80	10	10	81.6	1.53	10.2	8.05E-01	良い
実施例 39	80	14	6	83.4	2.19	6.3	8.36E-01	良い
実施例 40	70	9	21	69.8	1.35	20.9	3.04E-01	良い
実施例 41	70	15	15	74.3	2.39	15.9	1.07E-01	良い
実施例 42	70	21	9	78.1	3.51	10.0	2.50E-01	良い
実施例 43	60	12	28	63.2	1.90	29.5	7.67E-02	良い
実施例 44	60	20	20	65.2	3.26	21.7	6.71E-02	良い
実施例 45	60	28	12	70.1	4.90	14.0	7.85E-02	良い
実施例 46	50	15	35	52.8	2.37	36.9	4.59E-02	良い
実施例 47	50	25	25	56.6	4.25	28.3	4.21E-02	良い
実施例 48	50	35	15	62.0	6.51	18.6	6.16E-02	良い
実施例 49	40	18	42	42.6	2.88	44.8	3.63E-02	良い
実施例 50	40	30	30	46.2	5.20	34.7	3.22E-02	良い
実施例 51	40	42	18	52.5	8.27	23.6	4.71E-02	良い
実施例 52	30	21	49	32.3	3.40	52.8	2.08E-02	良い
実施例 53	30	35	35	35.9	6.27	41.8	3.54E-02	良い
実施例 54	30	49	21	40.4	9.89	28.3	3.15E-02	良い

30

40

【 0 0 2 5 】

【表 4】

表-4

水浸漬有 塩酸浸漬有	仕込み組成			導電性樹脂成形物組成			性能評価	
	PE	導電性ポリアニリン マスターバッチ	VGCF	PE	導電性ポリア ニリン	VGCF	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	柔軟性
実施例 55	40	30	30	48.3	5.44	36.2	6.88E-02	良い

【0026】

10

【表 5】

表-5

水浸漬無 塩酸浸漬無	仕込み組成			導電性樹脂成形物組成			性能評価	
	PE	導電性ポリアニリン マスターバッチ	VGCF-S	PE	導電性ポリア ニリン	VGCF-S	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	柔軟性
比較例 1	60	40	0	60.0	6.00	0.0	2.52E+04	良い
比較例 2	50	50	0	50.0	7.50	0.0	8.06E+03	良い
比較例 3	40	60	0	40.0	9.00	0.0	3.19E+03	良い
比較例 4	60	0	40	60.0	0.00	40.0	1.08E+00	良い
比較例 5	40	0	60	40.0	0.00	60.0	6.35E-01	悪い

20

【0027】

【表 6】

表-6

水浸漬無 塩酸浸漬無	仕込み組成			導電性樹脂成形物組成			性能評価	
	PE	導電性ポリアニリン マスターバッチ	VGCF-S	PE	導電性ポリア ニリン	VGCF-S	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	柔軟性
比較例 6	90	3	7	90.0	0.45	7.0	5.65E+01	良い
比較例 7	90	5	5	90.0	0.75	5.0	2.04E+01	良い
比較例 8	90	7	3	90.0	1.05	3.0	5.17E+02	良い
比較例 9	20	24	56	20.0	3.60	56.0	3.52E-02	悪い
比較例 10	20	40	40	20.0	6.00	40.0	1.00E-01	悪い
比較例 11	20	56	24	20.0	8.40	24.0	6.18E-01	悪い
比較例 12	10	27	63	10.0	4.05	63.0	2.77E-02	悪い
比較例 13	10	45	45	10.0	6.75	45.0	7.54E-02	悪い
比較例 14	10	63	27	10.0	9.45	27.0	3.07E-01	悪い
比較例 15	0	30	70	0.0	4.50	70.0	8.93E-02	悪い
比較例 16	0	50	50	0.0	7.50	50.0	2.43E-02	悪い
比較例 17	0	70	30	0.0	10.50	30.0	2.69E-01	悪い

30

40

【0028】

< 導電性ポリアニリンと導電性炭素による導電性の相乗効果 >

実施例 1 ~ 18 は導電性ポリアニリンと導電性炭素による相乗効果を明確に示している。それぞれの導電体を単独で用いた場合には、併用した場合に比べ高導電性を示す成形物は得られない。

例えば、比較例 1 と 4 は、熱可塑性樹脂を 60 重量%、導電体として導電性ポリアニリン 6 重量% または導電性炭素を 40 重量% を含有しており、それぞれの体積固有抵抗値は $2.54 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 、 $1.08 \times 10^0 \cdot \text{cm}$ である。実施例 8 は熱可塑性

50

樹脂を60重量%、導電体として導電性ポリアニリンを3重量%及び導電性炭素を20重量%含有している。実施例8の成形物の体積固有抵抗値として一般的に予想される結果は、 $2.54 \times 10^4 \text{ } \cdot \text{cm}$ と $1.08 \times 10^0 \text{ } \cdot \text{cm}$ の平均値である $1.26 \times 10^4 \text{ } \cdot \text{cm}$ であるが、実際には実施例8の体積固有抵抗値は $8.69 \times 10^{-1} \text{ } \cdot \text{cm}$ であり、それぞれの導電体を単独で用いた場合の値や、併用して用いた場合に予測される平均値よりも優れた導電性を示している。

【0029】

< 浸漬操作、ドーパント追添加による導電性の向上 >

実施例1～18と実施例19～36を比べるとわかるように、ほとんどの組成において導電性の向上が見られる。特に、導電性ポリアニリンマスターバッチの含有量が多くなるほど顕著である。これは熱可塑性樹脂、導電性ポリアニリン、導電性炭素と分散剤を含有する成形物を分散剤が溶解する液体に浸漬することにより、分散剤が成形品から溶出し、その結果、導電性ポリアニリンが成形品内部で濃縮されるためと思われる。

また、実施例19～36と実施例37～54を比べるとわかるように、ドーピングの追添加により更に導電性の向上が見られ、実施例43～54では柔軟性を損なうことなく $1 \times 10^{-1} \text{ } \cdot \text{cm}$ 以下という極めて高い導電性を示している。

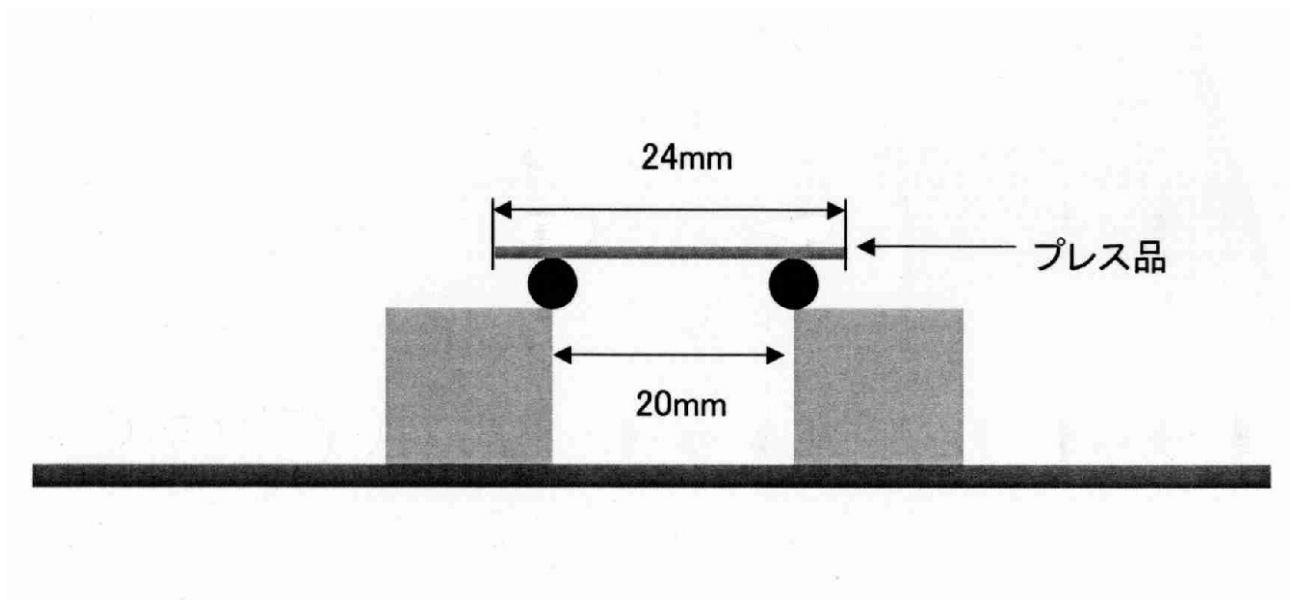
【図面の簡単な説明】

【0030】

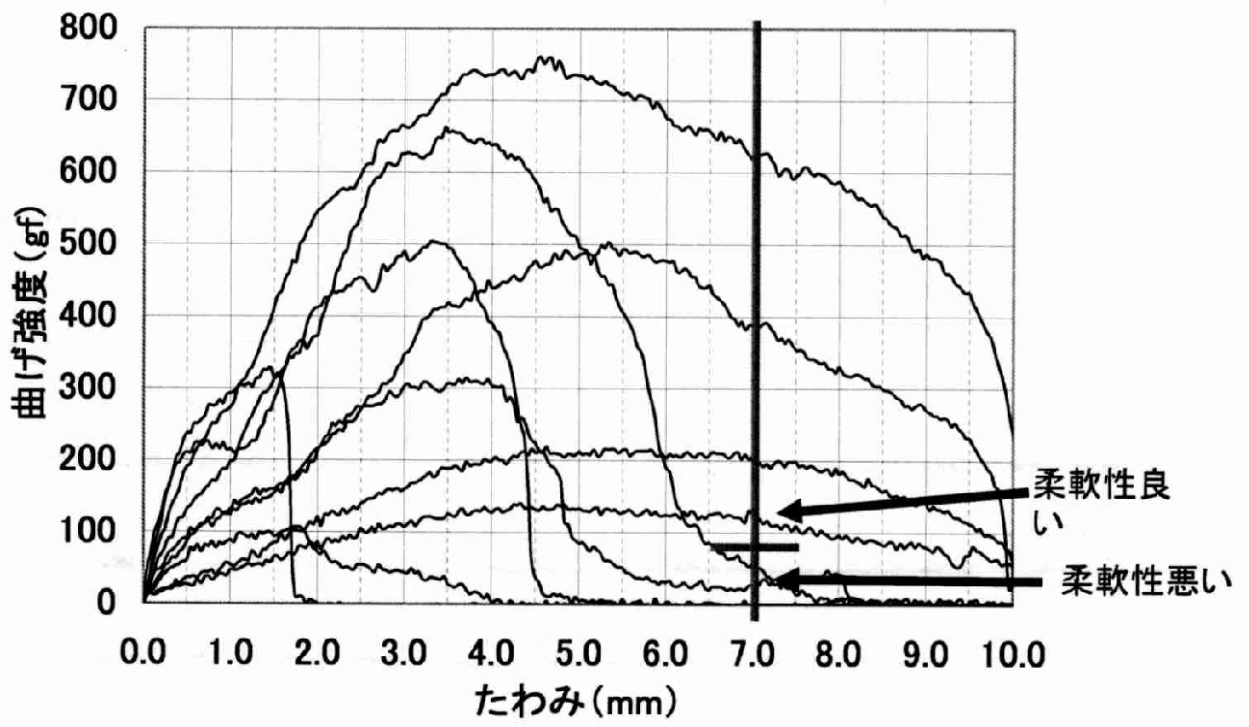
【図1】プレス成形物を設置した曲げ試験機を横から見た図である。

【図2】実施例の柔軟性の評価における曲げ試験の結果の一部のチャートである。

【図1】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H 0 1 B	1/20	(2006.01)	C 0 8 L	23/00		
H 0 1 B	1/12	(2006.01)	H 0 1 B	1/20	Z	
			H 0 1 B	1/12	G	

- (72)発明者 米竹 孝一郎
山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立大学法人山形大学内
- (72)発明者 後藤 晃哉
山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立大学法人山形大学内
- (72)発明者 相澤 悟
山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立大学法人山形大学内
- (72)発明者 横山 康晴
山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立大学法人山形大学内
- (72)発明者 田代 健
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 荒井 博孝
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
- (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

Fターム(参考) 4F071 AA02 AA15 AA58 AB03 AC14 AD01 AE15 AE22 AF17Y AF26
AF37Y AH12 BA01 BB01 BB03 BB05 BC01 BC03 BC10
4J002 AA011 BB031 BB121 BC031 BC041 BD041 BG041 BG051 CF061 CF071
CL011 CL021 CL031 CM052 DA026 DA036 DD017 DD037 DD077 DE197
DF037 DG047 DK007 EF037 EF097 EJ017 ES007 ET007 EV187 EV237
EW047 FA046 FD010 FD070 FD116 FD207 GQ00 GQ02
5G301 DA18 DA20 DA28 DA42 DD05 DD06