



(21) 申請案號：109127696 (22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 14 日

(51) Int. Cl. : C01B32/174 (2017.01) C01B32/176 (2017.01)

(30) 優先權：2019/08/16 日本 2019-149429

(71) 申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：山本宏史 YAMAMOTO, HIROFUMI (JP)

(74) 代理人：許世正

(56) 參考文獻：

TW 201020285A1 JP 2019-102177A
US 2004/0131859A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 28 頁

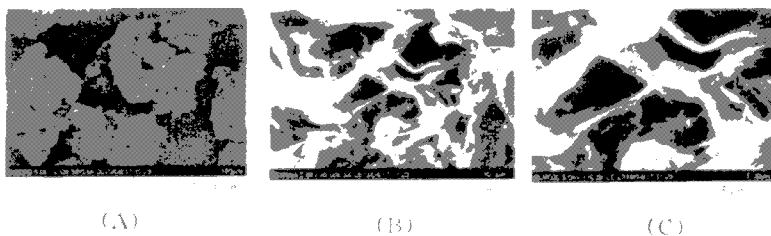
(54) 名稱

摻合碳奈米管之凝集物之製造方法

(57) 摘要

本發明之摻合碳奈米管之凝集物之製造方法，包含(1)準備具有 0.005~3.0 質量%之濃度的水溶性聚合物之水溶液的步驟、(2)相對於碳奈米管 100 質量份而言，使前述水溶性聚合物之水溶液以 400~1000 質量份之比例含浸於前述碳奈米管，而調製濕潤凝集物之步驟、(3)將前述濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物的凝集物之步驟，及(4)將前述破碎物的凝集物乾燥，而得到含有前述水溶性聚合物之摻合碳奈米管之凝集物之步驟。

指定代表圖：



【圖 2】



I820344

【發明摘要】

【中文發明名稱】

摻合碳奈米管之凝集物之製造方法

【中文】

本發明之摻合碳奈米管之凝集物之製造方法，包含(1)準備具有0.005~3.0質量%之濃度的水溶性聚合物之水溶液的步驟、(2)相對於碳奈米管100質量份而言，使前述水溶性聚合物之水溶液以400~1000質量份之比例含浸於前述碳奈米管，而調製濕潤凝集物之步驟、(3)將前述濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物的凝集物之步驟，及(4)將前述破碎物的凝集物乾燥，而得到含有前述水溶性聚合物之摻合碳奈米管之凝集物之步驟。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

摻合碳奈米管之凝集物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於摻合碳奈米管之凝集物之製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，碳奈米管(以下亦稱為CNT)係作為夢幻的次世代材料受到注目，不僅作為抗靜電劑或導電性賦予材料之使用，朝向對輪胎、電容器、Li電池之導電助劑、纖維強化塑膠等的活用之用途開發係在進展。

【0003】CNT其直徑為數nm~約500nm、長度為10 μ m~1000 μ m左右，其係長寬比大，為管狀構造之碳的結晶。其種類多樣，係有具有單層構造之單壁CNT、屬於具有多層構造之多壁CNT的範疇之2層的雙壁CNT等。又，有從兩端被封端者，到僅單末端被封端者、兩末端均為開放者，又，於捲取方式之構造上亦有扶手椅(*armchair*)型等數個種類。

【0004】CNT之製造方法亦有電弧放電型、觸媒氣相製造法、雷射剝蝕法或其他方法，各有其優缺點。

【0005】一般而言，已知CNT係藉由摻合在各種合成樹脂或橡膠等基材中，對基材賦予電傳導性或高彈性、高

強度、熱傳導性等。

【0006】但是，在使用CNT時，係有對安全性之懸念，或由於CNT係以管狀1根1根交絡故難以分散，欠缺分散性，並且容易飛散，欠缺操作性等之課題。因此就期待作為「夢幻的素材」而言，實用化尚未進展。

【0007】關於CNT之安全性，依照IARC(國際癌症研究機關)於2014年所發表的見解，幾乎所有的CNT均為「第3類」(無法分類為具有致癌性)，但即使今日，一般使用者之間，仍強烈認為「CNT為危險的素材」。其理由之一，認為原因是在CNT係形成與石綿同樣的纖維狀構造，或容積密度係1~5g/100cc而非常地低，會帶入大量之空氣，因此飛散性高，對人之吸入風險大等。

【0008】一般而言，環境風險係指化學物質等經由環境，對人的健康或動植物的生長、育成造成不良影響之可能性，概念上來說，係以「風險=有害性(毒性)×曝露量(攝取量)」表示，即使明顯有毒的素材，若全無曝露量，則該素材亦可說大致安全。

【0009】作為曝露量之減低物，較佳為在包裝時或輸送時、庫存時、實際使用時等不會粉化飛散，在合成樹脂之母料或化合物之混練或成形時等的分散步驟中顯示易分散之造粒物或凝集物。又，若為不會粉化之凝集物，則當然容積密度亦變高，例如於對合成樹脂等之混練步驟中，亦有防止於儲存槽內之橋接(bridge)產生或可進行供給時之自動計量化，亦達成輸送或庫存成本之減低等的優點。

【0010】製品之最終形態為球狀粒子之碳系粉末，係有碳黑(以下亦稱為CB)，其係於世界上一年製造販賣1200萬噸。CB之容積密度雖不如CNT，但為相當低，因此一般而言，係採用以水為黏合劑之盤(pan)型造粒法、滾筒型造粒法、螺桿擠出型造粒法、攪拌型造粒法、壓縮成型造粒法等之造粒方式。CB係一次粒子為球狀，而且形成粒子融合而得的結構，且粒子表面存在有氧或氫等之官能基，亦有作為黏合劑發揮機能之與水的親和性，可比較容易地造粒。

【0011】考慮到對環境之影響時，作為製造CNT之凝集物或造粒物時之溶劑，亦以使用水為佳。但是，CNT由於結晶構造發達，表面官能基亦少，且於粉體凝集物內較CB帶入更多空氣等，故與水之親和性亦差，造粒化並不容易。因而，從前係探討使用水作為溶劑，並且使CNT均勻分散的各種手法。專利文獻1中，揭示對丙酮等之有機溶劑添加CNT，並進行超音波分散藉以使其分散的方法。

【0012】又，專利文獻2中，揭示使用由二烯丙基胺系陽離子性聚合物、陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑所成的分散劑，使CNT於水中分散的手法。

【0013】但是，專利文獻1及專利文獻2中，針對使用水作為溶劑時所得到的摻合CNT之凝集物的容積密度或飛散性，並無任何報告。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】

[專利文獻1]日本特開2000-086219號公報

[專利文獻2]日本特開2010-241668公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0015】本發明的目的之一為提供使用水作為分散媒，有效率地取得容積密度高且飛散性低的摻合CNT之凝集物的方法。

【0016】本發明者等人，本次發現藉由將含特定濃度的水溶性聚合物之水溶液含浸於CNT而成為濕潤凝集物，並將其進行剪切破碎處理後乾燥，可簡易且簡便地，有效率地取得容積密度高且飛散性低的摻合CNT之凝集物。本發明係基於該見解者。

[用以解決課題之手段]

【0017】本發明之摻合碳奈米管之凝集物之製造方法，包含

(1)準備具有0.005~3.0質量%之濃度的水溶性聚合物之水溶液的步驟、

(2)相對於碳奈米管100質量份而言，使前述水溶性聚合物之水溶液以400~1000質量份之比例含浸於前述碳奈米管，而調製濕潤凝集物之步驟、

(3)將前述濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物的

凝集物之步驟，及

(4)將前述破碎物的凝集物乾燥，而得到含有前述水溶性聚合物之摻合碳奈米管之凝集物之步驟。

[發明之效果]

【0018】依照本發明，可使用水作為分散媒，並且有效率地製造容積密度高，且飛散性低的摻合CNT之凝集物。又，由於可實質上不使用有機溶劑地製造摻合CNT之凝集物，故在減低環境負荷上為有利。

【圖式簡單說明】

【0019】

[圖1]例1中使用的摻合碳奈米管之凝集物之製造裝置的示意圖。

[圖2]A~C為例1的摻合CNT之凝集物的掃描型電子顯微鏡(SEM)影像。A、B及C各自為300倍、5000倍及12000倍之SEM影像。

[圖3]A~C為參考例1的摻合CNT之凝集物的SEM影像。A、B及C各自為300倍、5000倍及12000倍之SEM影像。

【實施方式】

【0020】依本發明之一實施形態，摻合CNT之凝集物之製造方法，可藉由首先準備具有0.01~3.0質量%之濃度

的水溶性聚合物之水溶液(步驟1)，相對於碳奈米管100質量份而言，將前述水溶性聚合物之水溶液以0.1~0.25質量份之比例含浸於前述碳奈米管而調製濕潤凝集物(步驟2)，接著，將前述濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物的凝集物後(步驟3)，將前述破碎物的凝集物乾燥(步驟4)，來得到摻合CNT之凝集物。以下，詳細說明本發明之摻合CNT之凝集物之製造方法的每步驟。

【0021】

[步驟(1)：水溶性聚合物水溶液之準備步驟]

本發明之一實施形態中，上述步驟(1)中，係準備水溶性聚合物之水溶液。水溶性聚合物，只要可使CNT於水中分散安定化，則無特殊限定，較佳可使用於主鏈或側鏈具有4級銨基等之陽離子性基的聚合物。

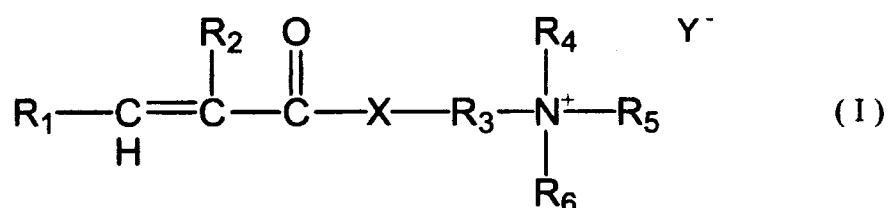
【0022】依本發明之一實施形態，水溶性聚合物可適當地使用二烯丙基胺系陽離子聚合物。二烯丙基胺系陽離子聚合物可列舉二烯丙基胺之鹽酸鹽、硫酸鹽等之2級胺鹽之聚合物、聚二烯丙基二烷基銨氯化物、聚二烯丙基二烷基銨溴化物等之4級銨鹽之聚合物等，此等之中較佳為4級銨鹽之聚合物、特佳為聚二烯丙基二甲基銨氯化物。

【0023】又，依照本發明之別的實施態樣，水溶性聚合物，亦可為藉由具有至少1種4級銨基之單體及不具有至少1種4級銨基之多官能性單體的聚合所得之共聚物。具有4級銨基之單體對多官能性單體之質量比，較佳為90/10~

10/90、更佳為75/25~40/60、又更佳為60/40~50/50。

【0024】構成水溶性聚合物之共聚物的構成要素當中，具有4級銨基之單體，較佳亦可由下述式(I)：

【化1】



(式(I)中， R_1 為H或 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -烷基， R_2 為H或甲基， R_3 為 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -伸烷基， R_4 、 R_5 及 R_6 分別獨立地為H或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ -烷基，X為-O-或-NH-，Y為Cl、Br、I、硫酸氫鹽或甲基硫酸鹽(methosulfate))之單體選擇。較佳的式(I)之單體，係 R_1 及 R_2 分別為H，或 R_1 為H且 R_2 為 CH_3 或較佳為同樣地為H。

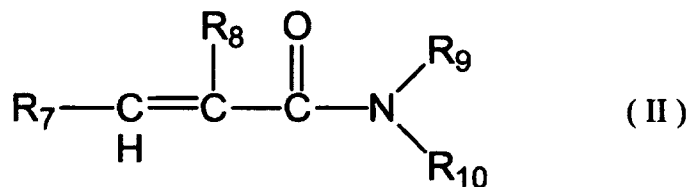
【0025】特佳的式(I)之單體，係亦稱為丙烯酸二甲基胺基乙酯甲基氯化物(methochloride)(DMA3*MeCl)之[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨氯化物或亦稱為甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯甲基氯化物(DMAEMA*MeCl)之三甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯醯氧基)乙基]銨氯化物。

【0026】構成水溶性聚合物之共聚物的構成要素當中，不具有至少1種4級銨基之多官能性單體，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基咪唑、依康酸或馬來酸之甲基酯或乙基酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯等。

【0027】又，依照一實施態樣，上述不具有4級銨基

之多官能性單體，較佳為由下述式(II)：

【化2】

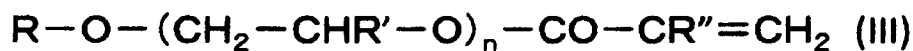


(式中， R_7 為H或 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -烷基， R_8 為H或甲基， R_9 及 R_{10} 係互相獨立地為H或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ -烷基)表示之單體中選擇。

【0028】上述式(II)之單體，較佳為丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺或二烷基胺基丙烯醯胺。

【0029】又，上述多官能性單體中，不具有4級胺基之多官能性單體，亦可為下述式(III)：

【化3】



(式中， R 為H或 $\text{C}_6\sim\text{C}_{50}$ -烷基， R' 為H或 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -烷基， R'' 為H或甲基， n 為0~100之整數)表示之非胺系單體。

【0030】上述式(III)之非胺系單體中， R 較佳為 $\text{C}_8\sim\text{C}_{30}$ -烷基、更佳為 $\text{C}_{16}\sim\text{C}_{22}$ -烷基， R' 較佳為H， n 較佳為3~50。

【0031】式(III)之非胺系單體，較佳為脂肪族醇乙氧化物(ethoxylate)或其甲基丙烯酸酯。

【0032】上述式(I)、上述式(II)，及上述式(III)之單體，各自可於構成水溶性聚合物之共聚物中使用複數種。因此，例如上述式(III)之單體的 R 基， C_{16} 及 C_{18} 等具有不同

鏈長之單體亦可存在於共聚物中。

【0033】依照一實施態樣，構成水溶性聚合物之共聚物，較佳為由(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷酯；與選自(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯及此等的組合之單體單位所構成之共聚物。更具體而言，上述共聚物，較佳為包含(甲基)丙烯酸二C₁~C₂烷基胺基C₁~C₂烷酯；與選自(甲基)丙烯酸C₁~C₄烷酯，及(甲基)丙烯酸單羥基C₂~C₄烷酯及此等的組合之單體單位而成之共聚物，更佳為(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸丁酯/(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯共聚物，又更佳為甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯共聚物。如此的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯共聚物，亦可使用市售者，例如可列舉 Eudragit(註冊商標)E100 (Degussa公司)。

【0034】上述以外之水溶性聚合物，例如可列舉聚苯乙烯衍生物、陽離子化澱粉、陽離子化瓜爾膠、改質聚乙烯醇、陽離子化聚丙烯醯胺、聚醯胺表氯醇(PAE)、三聚氰胺樹脂衍生物、聚乙烯胺或其衍生物、聚乙烯基吡啶或其衍生物、多胺、聚甲基丙烯酸酯衍生物、聚丙烯酸酯衍生物、聚丙烯酸鈉衍生物、聚乙亞胺或其衍生物、聚二烯丙基二甲基氯化銨(polyDADMAC)、聚伸烷基多胺或其衍生物、聚烯丙基胺或其衍生物等之將陽離子基(1~4級銨鹽等)導入於主鏈或側鏈之聚合物等。

【0035】水溶性聚合物之分子量，雖亦依含浸水溶性

聚合物的CNT種類而異，但就使CNT於水中分散安定化之觀點，重量平均分子量可為5000~100000左右。又，就成為濕潤凝集物之後予以剪切破碎而成為粒狀物時之粒狀物彼此的附著性(凝集性)之觀點，重量平均分子量較佳為8000~50000。再者，重量平均分子量，可藉由凝膠滲透層析法(GPC)法(聚苯乙烯標準)，遵照特定方法測定。

【0036】如上述之水溶性聚合物之水溶液，可藉由於水中添加水溶性聚合物並使其溶解而調製。本發明之製造方法中，水溶性聚合物之水溶液中之水溶性聚合物濃度係為0.005~3.0質量%。水溶性聚合物濃度低於0.005質量%時，調製摻合CNT之濕潤凝集物時水不易含浸於CNT，得不到摻合CNT之濕潤凝集物。另一方面，水溶性聚合物濃度高於3.0質量%時，所得到的摻合CNT之濕潤凝集物變硬，CNT不易均勻分散。較佳的水溶性聚合物濃度為0.01~3.0質量%、更佳為0.1~2.5質量%。

【0037】所使用之水，就維持摻合CNT之凝集物的品質之觀點，係以使用雜質少的蒸餾水或離子交換水等之精製水、純水為佳。

【0038】

[步驟(2)：濕潤凝集物之調製步驟]

接著，相對於碳奈米管100質量份而言，以前述水溶性聚合物之水溶液為700~950質量份之比例含浸於前述碳奈米管，調製濕潤凝集物。

【0039】本發明中所使用之CNT並無特殊限制，可為

具有單層構造之單壁CNT、屬於具有多層構造之多壁CNT的範疇之2層的雙壁CNT等任意形態。又，已知CNT依製造方法，所得之形態會不同，但本發明中，包含電弧放電型、觸媒氣相製造法、雷射剝蝕法、其他方法，係任意製造方法所得者皆可。

【0040】作為本發明之摻合CNT之凝集物之製造方法所使用的原料之CNT，就確保電氣/機械特性或分散性等之物性的優越性之觀點，纖維直徑較佳為1nm~200nm、更佳為1nm~150nm、又更佳為1nm~100nm。

【0041】又，CNT之纖維長，就導電性或機械特性、分散性之確保或避免纖維切斷的觀點，較佳為0.1 μ m~2000 μ m、更佳為0.1 μ m~1000 μ m、又更佳為0.1 μ m~500 μ m。

【0042】CNT之長寬比，通常為10~10000左右，適合使用六角網目狀之石墨片呈圓筒狀之構造物。單層之CNT、多層之CNT均可，可依最終之目的選擇。又，關於CNT之製造方法亦無限制，可為使含碳氣體與觸媒接觸之熱分解法、於碳棒間產生電弧放電的電弧放電法、對碳靶材照射雷射之雷射蒸發法、於金屬微粒子存在下使碳源之氣體於高溫反應的CVD法、將一氧化碳於高壓下分解之HiPco法等之任意者。又，亦可為摻雜金屬原子之CNT。又，此等之CNT可單獨或組合複數種使用。

【0043】使如上述般所得之水溶性聚合物之水溶液含浸於CNT的方法，係藉由對CNT集合體添加水溶性聚合物

之水溶液來進行。水溶性聚合物之水溶液的添加，可藉由批式以1步驟進行、亦可分為複數步驟進行，就簡易且簡便地製造摻合CNT之濕潤凝集物之觀點，較佳使用螺旋輸送機連續地實施。

【0044】依照本發明之一實施態樣，亦可一邊以螺旋輸送機輸送CNT，一邊由螺旋輸送機之途中將水溶性聚合物之水溶液進行送液，於螺旋輸送機內將CNT與水溶性聚合物之水溶液混合。該混合方法，就連續且有效率地於CNT含浸水溶性聚合物之水溶液上較佳，可得到均勻分散有CNT之濕潤凝集物。於螺旋輸送機內輸送CNT之速度並無特殊限定，例如為0.25~1.0kg/min。再者，水溶性聚合物之水溶液的摻含量係如後述。

【0045】於濕潤凝集物之調製步驟中，水溶性聚合物之水溶液，相對於CNT100質量份而言，係以400~1000質量份之比例對CNT添加。水溶性聚合物之水溶液的添加量少於400質量份時，所得之濕潤凝集物中存在有CNT未經水溶性聚合物之水溶液含浸的部位，因此於之後的剪切破碎步驟中，得不到適度之粒狀物。另一方面，水溶性聚合物之水溶液的添加量超過1000質量份時，CNT未完全吸收水溶液，成為漿料狀態，於之後的剪切破碎步驟中變得無法破碎。較佳的水溶性聚合物水溶液之添加量為500~950質量份、更佳為700~900質量份。

【0046】藉由水溶性聚合物之水溶液對CNT之含浸所得到的濕潤凝集物，於室溫之含水量，相對於CNT100質

量份而言較佳為600~980質量份、更佳為700~900質量份。藉由使濕潤凝集物之含水量成為上述範圍，於剪切破碎步驟中容易得到所期望之凝集物。

【0047】使用螺旋輸送機對CNT添加(含浸)水溶性聚合物之水溶液時，該含浸所必要的時間通常為1~3分鐘左右，可藉由螺桿之旋轉數來適當調整。

【0048】如上所述，本發明中，由於係將水溶性聚合物之水溶液含浸於CNT來調製濕潤凝集物，故無必要使用作為如以往之分散媒的有機溶劑。因此，亦不需要所使用之有機溶劑的回收裝置等，因此可簡易且簡便地製造摻合CNT之凝集物。再者，較佳為不使用有機溶劑，但並非禁止使用，亦可於水溶性聚合物之溶液中少量含有。

【0049】

[步驟(3)：濕潤凝集物之剪切破碎步驟]

接著，將上述步驟(2)中所得的摻合CNT之濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物之凝集物。破碎物之凝集物，為於剪切破碎處理中濕潤凝集物之破碎物互相接觸並附著而生成者，飛散性低，就安全地整合摻合CNT之凝集物上可有利地利用。

【0050】此處，剪切破碎處理，係指對試樣施加剪切力，將試樣微細化之處理。剪切破碎所使用之裝置，可列舉藉由高速旋轉之刀刃與經固定的切割頭之刀刃將所投入的摻合CNT之濕潤凝集物細分化者，或利用於具備大的相對速度之2面碟盤間之間隙所產生的剪切力與衝擊力，同

時進行摻合CNT之濕潤凝集物的剪切與高速攪拌之裝置。剪切破碎所使用之具體的裝置，可列舉Comitrol[®]、膠磨機、電動磨機、Masscolloider[®]、食品加工器、打漿篩濾機、旋轉切碎機(rotary cuttermill)、MicroMeister[®]、NanoChopper[®]等，較佳為旋轉切碎機、更佳為多段式之旋轉切碎機。多段式之旋轉切碎機，可考量摻合CNT之濕潤凝集物之破碎物的粒度或其凝集物之生成率等，適當變更刀刃的枚數，在調節切斷效率之上予以有利地利用。

【0051】剪切破碎處理中之裝置的運轉條件並無特殊限定，較佳就有效率地生產摻合CNT之凝集物的觀點來進行設定。具體而言，剪切破碎處理時之裝置中的溫度，例如為20℃~90℃左右。又，刀刃之旋轉速度為350~600rpm左右、較佳為500~600rpm左右。

【0052】剪切破碎處理步驟可進行1次、亦可重複進行2次以上。

【0053】

[步驟(4)：乾燥步驟]

依照本發明之一實施態樣，係將步驟(3)所得到的破碎物之凝集物乾燥而得到摻合碳奈米管之凝集物。

【0054】乾燥方法並無特殊限定，可由蒸氣乾燥、真空乾燥、熱風乾燥等之方法實施。此時之溫度，就防止被覆CNT之水溶性聚合物的分解或改質之觀點，蒸氣乾燥器時係以200℃以下、真空乾燥器時係以150℃以下、熱風乾燥時係以100℃以下為佳。又，於以乾燥機乾燥之前，

若於槽等當中攤展造粒物，以通風機等於常溫自然乾燥時，之後的步驟變得容易。

【0055】又，依照本發明之一實施態樣，亦可進一步實施摻合碳奈米管之凝集物的造粒。所使用之造粒裝置，粗分為橫型者與縱型者。橫型者多為連續式，以1段或複數段之滾筒構成，以攪拌針造粒，連續式係有於窯爐式之滾筒內乾燥者，或一邊以2軸混練一邊進行壓縮或乾燥者等各種者。此等係由於其連續作業性而成本優點大，就通用的用途廣為使用，故為有用。又，縱型時，係分為連續式者與批式者。連續式者亦有同時進行造粒步驟與乾燥步驟者，係適於大量生產者。又，批式者亦有個別進行造粒步驟與乾燥步驟者，亦有於其途中，為了回收造粒物，必需有過濾等者。

【0056】再者，於濕式中一邊而言為進行造粒與乾燥者。具代表性者可列舉流動層造粒裝置、攪拌造粒裝置、轉動造粒裝置、噴霧乾燥造粒裝置等，就此等裝置而言亦有各自的複合型等。又，亦可列舉使用氣流乾燥裝置之造粒方法或真空壓縮造粒法或沖洗法等之方法。

【0057】本發明之方法，不需要有機溶劑之去除步驟等，可由少數的步驟連續地實施，故在有效率且迅速地製造摻合CNT之凝集物上，可有利地予以利用。

【0058】

[摻合CNT之凝集物]

依照本發明之一實施態樣，提供藉由上述方法所得的

摻合CNT之凝集物。依照一實施態樣，摻合CNT之凝集物之容積密度，較佳為 $0.1\sim 0.4\text{g/cm}^3$ 、更佳為 $0.15\sim 0.3\text{g/cm}^3$ 、又更佳為 $0.2\sim 0.25\text{g/cm}^3$ 。

【0059】又，摻合CNT之凝集物之平均粒徑，較佳為 $0.3\sim 2.5\text{mm}$ 、更佳為 $0.5\sim 2.0\text{mm}$ 、又更佳為 $1.0\sim 1.5\text{mm}$ 。再者，平均粒徑係指藉由摻合CNT之凝集物的顯微鏡觀察，對於隨機抽出的100個凝集物各自算出粒徑，並予以平均之值。

【0060】又，摻合CNT之凝集物之空隙率，較佳為 $10\sim 35\%$ 、更佳為 $15\sim 30\%$ 、又更佳為 $20\sim 25\%$ 。

【0061】藉由本發明之製造方法所得的摻合CNT之凝集物，如上所述，容積密度非常高，因此例如於對合成樹脂等之混練步驟中，可防止於儲存槽內之橋接產生或進行供給時之自動計量化，亦有亦造成輸送或庫存成本之減低化等之優點。

【0062】本發明之要旨係如以下所述。

[1] 一種摻合碳奈米管之凝集物之製造方法，其包含
(1)準備具有 $0.01\sim 3.0$ 質量%的濃度之水溶性聚合物之水溶液之步驟、

(2)相對於碳奈米管100質量份而言，使前述水溶性聚合物之水溶液以 $400\sim 1000$ 質量份之比例含浸於前述碳奈米管，而調製濕潤凝集物之步驟、

(3)將前述濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物的凝集物之步驟，及

(4)將前述破碎物之凝集物乾燥之步驟

而成。

[2] 如[1]之方法，其中步驟(2)之濕潤凝集物調製步驟，係使用螺旋輸送機而連續地實施。

[3] 如[1]或[2]之方法，其中前述濕潤凝集物於室溫的含水量，相對於碳奈米管100質量份而言，為680~980質量份。

[4] 如[1]~[3]中任一項之方法，其中前述水溶性聚合物為聚二烯丙基二甲基銨氯化物。

[5] 如[1]~[4]中任一項之方法，其中步驟(3)中之剪切破碎，係使用切碎機(cuttermill)而連續地實施。

[6] 如[5]之方法，其中前述切碎機為多段式切碎機。

[7] 如[1]~[6]中任一項之方法，其中進行濕潤凝集物之剪切破碎處理，至前述破碎物之平均粒徑成為0.5~2mm之範圍為止。

[8] 如[1]~[7]中任一項之方法，其中步驟(4)中之乾燥，係藉由熱風乾燥實施。

[9] 如[1]~[8]中任一項之方法，其中前述摻合碳奈米管之凝集物之容積密度，為0.15~0.30g/cm³。

[10] 如[1]~[9]中任一項之方法，其中前述摻合碳奈米管之凝集物之平均粒徑，為0.5~2.0mm。

[11] 如[1]~[10]中任一項之方法，其中前述摻合碳奈米管之凝集物之空隙率，為15~30%。

[實施例]

【0063】以下藉由實施例具體說明本發明。再者，本發明不限定於此等實施例。

【0064】以下之實驗所使用的CNT(商品名：Knanos-100P、100T、210T、300T，Kumoho股份有限公司製)之物性係如表1所示。

【0065】

【表1】

	物性(平均)
直徑(nm)	8~15
長度(μm)	27
比表面積(m^2/g)	1000~2000
容積密度(g/cc)	0.015~0.14
碳含量(質量%)	90以上

【0066】

[實施例1]

使用圖1記載的摻合CNT之凝集物製造裝置1，製造摻合CNT之凝集物。首先，將CNT500g投入主原料用進料器2中，將於水3500g中溶解有水溶性聚合物的聚二烯丙基二甲基銨氯化物聚合物(商品名：FPA1000L、Senka股份有限公司製)4.37g之水溶性聚合物之水溶液投入分散媒用進料器3中。

接著，使螺旋式混合器4作動，一邊移送投入於進料器2中的CNT，一邊由分散媒用進料器3藉由送液泵5透過配管將水溶性聚合物水溶液送液至螺旋式混合器4內。如此地，於螺旋式混合器4內，使水溶性聚合物之水溶液含

浸於CNT，得到濕潤凝集物(含浸有水溶性聚合物水溶液之CNT)，對切碎機6內連續地供給。

接著，藉由切碎機6將濕潤凝集物連續地進行剪切破碎處理。此時，破碎物會自我凝集，生成粒狀之破碎物的凝集物。藉由將所得之粒狀之破碎物的凝集物，使用乾燥裝置7熱風乾燥，得到摻合CNT之凝集物。

【0067】對於所得的摻合CNT之凝集物，藉由以下之手法測定物性(容積密度、空隙率、碳含有率、粒徑)後，結果係如表2所示。又，藉由電子顯微鏡觀察摻合CNT之凝集物後，係如圖2A~C所示。於摻合CNT之凝集物中，未確認到CNT彼此的束(bundle)凝集部位之形成。

【0068】

(容積密度)

容積密度係根據JIS K 6219規定的碳黑之容積密度之測定法求得。

【0069】

(碳含有率)

碳含有率係藉由根據JIS K 6218-2，由100%減去所測定之灰分(%)而求得。

【0070】

(粒徑)

藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)，實施摻合CNT之凝集物之形態觀察。觀察係使用300倍之SEM影像，任意計測100個摻合CNT之凝集物之外徑，以其數平均值，作為摻

合CNT之凝集物之平均粒徑(mm)。

【0071】

【表2】

	物性
容積密度(g/cm ³)	0.15~0.30
碳含量(質量%)	90以上
平均粒徑(mm)	1.4

【0072】

[比較例1]

首先，於加熱至80~90℃之有機溶劑二甲苯中，溶解非水溶性聚合物的聚乙烯(Hi-Wax 320P、三井化學公司製)，製成含3重量%聚乙烯之樹脂黏合劑溶液。

【0073】 接著，將CNT50g與純水4950g置入10L之不鏽鋼製圓型容器中，使用均質機型攪拌機以6000rpm處理30分鐘，得到分散液。

【0074】 接著，將攪拌機之翼變更為槳葉(paddle blade)，一邊以1000rpm攪拌分散液，一邊將上述樹脂黏合劑溶液300g以均一速度滴下5分鐘。全部滴下後，將所得的混合液以600rpm攪拌約5分鐘，於混合液中生成粒狀物。

【0075】 接著，使用60mesh篩，由混合液分離粒狀物。將所得的粒狀物於通風機內於常溫約20小時自然乾燥，進一步使用真空乾燥機於90~110℃加熱，將殘存的二甲苯與水於150℃加熱減量1小時，乾燥至0.5%以下，得到摻合CNT之凝集物。

再者，由於二甲苯禁止釋放至大氣中，因此以真空系之冷卻捕捉器全量回收。

【0076】所得的摻合CNT之凝集物之物性(容積密度、空隙率、CNT含有率、粒徑)及製造速度係如表3所示。又，藉由SEM觀察摻合CNT之凝集物後，係如圖3A~C所示。確認到CNT彼此的束凝集部位之形成。

【0077】

【表3】

	物性
容積密度(g/cm ³)	0.2~0.5
碳含量(質量%)	90以上
平均粒徑(mm)	1.8

【0078】由表2及表3之結果，可知於將水溶性聚合物添加於分散媒(水)中，並進行剪切破碎處理的實施例1中，相較於比較例1，係以短時間而有效率地連續製造CNT高摻合且容積密度高的摻合CNT之凝集物。實施例1之方法中，由於不使用有機溶劑地製造摻合CNT之凝集物，故認為可在減低環境負荷上予以利用。又，實施例1之方法中，CNT係在閉鎖系統內製造飛散性低的濕潤凝集物，連續地藉由剪切破碎而迅速地生成容積密度高的凝集物，故可防止CNT之飛散，可大幅減低對安全的風險。

[產業上之可利用性]

【0079】依照本發明，可在使用水作為分散媒的同時，有效率地製造容積密度高且飛散性低的摻合CNT之凝

集物。依照本發明，可實質上不使用有機溶劑地製造摻合 CNT 之凝集物，故在減低環境負荷上為有利。

又，依照本發明，可顯著提高取得摻合 CNT 之凝集物時之加工性/操作性等之作業性，且不以大規模之設備為必要，亦可縮短製造步驟。又，可以低成本量產粒度分布亦良好之摻合 CNT 之凝集物，故於工業生產上特別有利。

【符號說明】

【0080】

- 1:摻合 CNT 之凝集物製造裝置
- 2:主原料用進料器
- 3:分散媒用進料器
- 4:螺旋式混合器
- 5:送液泵
- 6:切碎機
- 7:乾燥裝置

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種摻合碳奈米管之凝集物之製造方法，其包含

(1)準備具有0.005~3.0質量%之濃度的水溶性聚合物之水溶液的步驟、

(2)相對於碳奈米管100質量份而言，使前述水溶性聚合物之水溶液以400~1000質量份之比例含浸於前述碳奈米管，而調製濕潤凝集物之步驟、

(3)將前述濕潤凝集物予以剪切破碎而得到破碎物的凝集物之步驟，及

(4)將前述破碎物的凝集物乾燥，而得到含有前述水溶性聚合物之摻合碳奈米管之凝集物之步驟而成。

【請求項2】如請求項1之方法，其中步驟(2)之濕潤凝集物調製步驟，係使用螺旋輸送機而連續地實施。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中前述濕潤凝集物於室溫之含水量，相對於碳奈米管100質量份而言，為600~980質量份。

【請求項4】如請求項1或2之方法，其中前述水溶性聚合物，為聚二烯丙基二甲基銨氯化物。

【請求項5】如請求項1或2之方法，其中步驟(3)中之剪切破碎，係使用切碎機而連續地實施。

【請求項6】如請求項5之方法，其中前述切碎機為多段式切碎機。

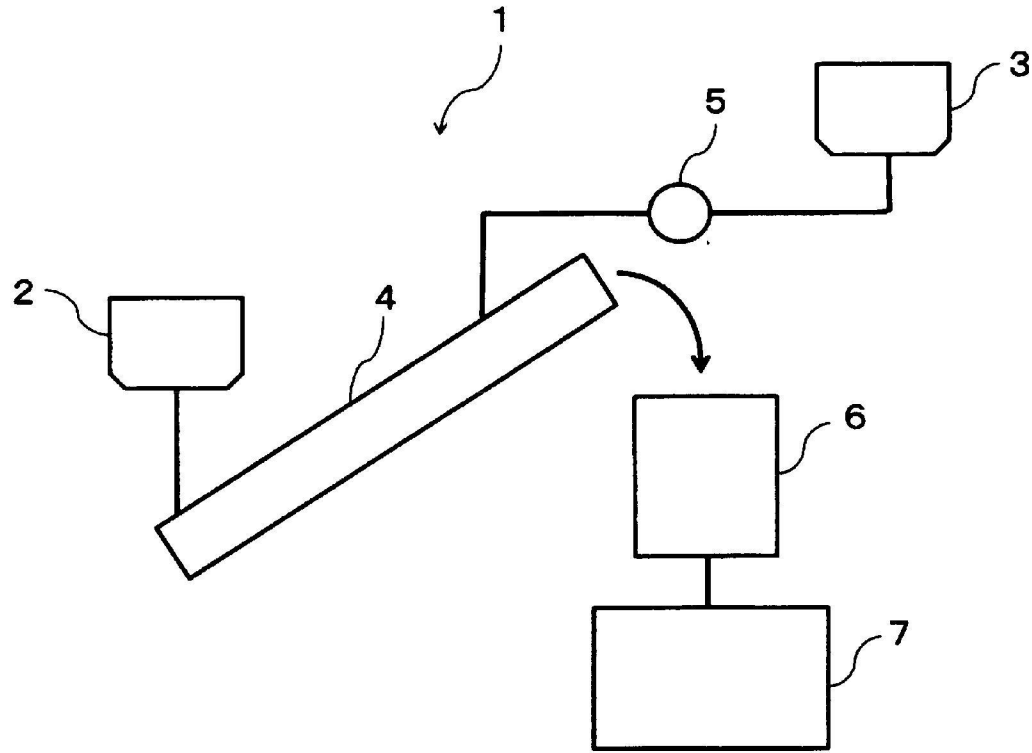
【請求項7】如請求項1或2之方法，其中步驟(4)中之乾燥，係藉由熱風乾燥實施。

【請求項8】如請求項1或2之方法，其中前述摻合碳奈米管之凝集物之容積密度，為 $0.15\sim 0.30\text{g/cm}^3$ 。

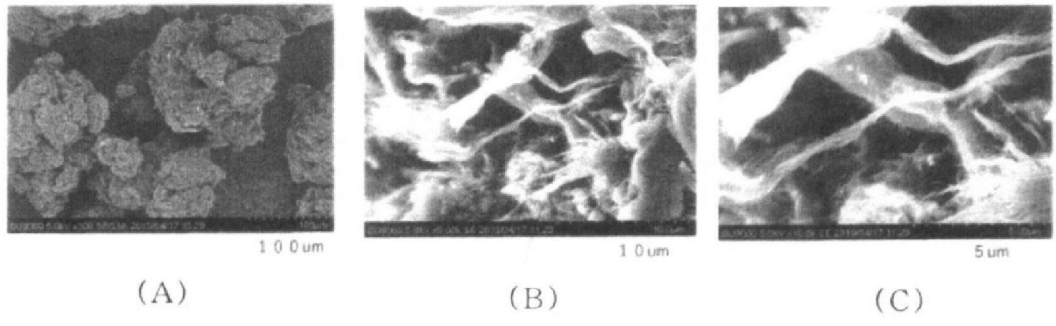
【請求項9】如請求項1或2之方法，其中前述摻合碳奈米管之凝集物之平均粒徑，為 $0.5\sim 2.0\text{mm}$ 。

【請求項10】如請求項1或2之方法，其中前述摻合碳奈米管之凝集物之空隙率，為 $15\sim 30\%$ 。

【發明圖式】

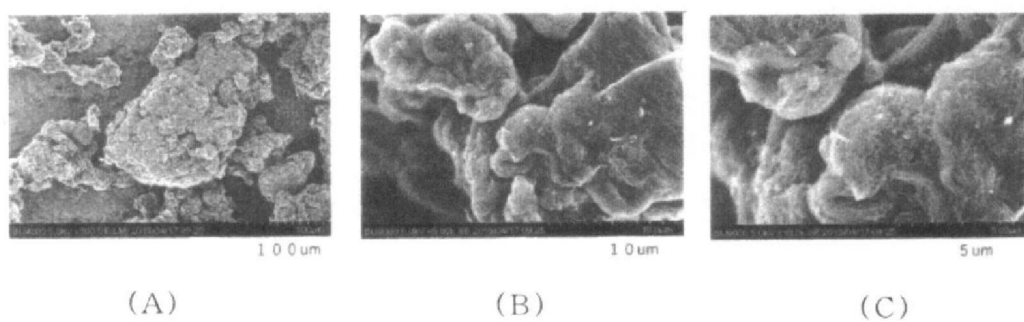


【圖 1】



【圖 2】

7B3698



【圖 3】