(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月12日(12.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/066528 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01)　*B82Y 40/00* (2011.01)
B29C 43/02 (2006.01)　*C08K 7/06* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/035879

(22) 国際出願日：　2017年10月2日(02.10.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-195966　2016年10月3日(03.10.2016)　JP

(71) 出願人：日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]；〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：武山　慶久 (**TAKEYAMA Yoshihisa**)；〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 上野 真寛(**UENO Masahiro**)；〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 三田尾 徳之(**MITAO Noriyuki**)；〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：杉村　憲司 (**SUGIMURA Kenji**)；〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** SLURRY, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE RESIN MATERIAL AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称：スラリー並びに複合樹脂材料および成形体の製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a composite resin material capable of forming a molded article exhibiting excellent mechanical strength and sufficiently low surface resistance. Thus, a method for producing a composite resin material that includes a step for removing a dispersion medium from a slurry which contains fluorine resin particles, a fibrous carbon nanostructure, and a dispersion medium, wherein the fibrous carbon nanostructure content constitutes 0.01-0.5 parts by mass, inclusive, relative to 100 parts by mass of the fluorine resin particles, and when placed on a glass slide equipped with grooves having a depth of 0.5mm and observed in a 3mm×2mm range inside the grooves of the glass slide by using an optical microscope, the area ratio S (%) of the fibrous carbon nanostructure aggregate and the volumetric percentage V (vol%) of the fibrous carbon nanostructure in the solid portion of the slurry satisfy the relational expression $3 \leq S/V \leq 30$.

(57) 要約：本発明は、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料を提供することを目的とする。本発明の複合樹脂材料の製造方法は、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒とを含有し、フッ素樹脂粒子１００質量部当たり、繊維状炭素ナノ構造体を０．０１質量部以上０．５質量部以下の割合で含み、深さ０．５ｍｍの溝付きスライドガラスに入れ、光学顕微鏡を用いてスライドガラスの溝内の３ｍｍ×２ｍｍの範囲を観察した際に、繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率Ｓ（％）と、スラリーの固形分中の繊維状炭素ナノ構造体の体積分率Ｖ（体積％）とが関係式：３≦Ｓ／Ｖ≦３０を満たすスラリーから分散媒を除去する工程を含む。

WO 2018/066528 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

スラリー並びに複合樹脂材料および成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、スラリー、並びに、複合樹脂材料および成形体の製造方法に関し、特には、フッ素樹脂粒子と繊維状炭素ナノ構造体とを含有するスラリー、並びに、当該スラリーを用いた複合樹脂材料の製造方法および当該複合樹脂材料を用いた成形体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下「ＣＮＴ」と称することがある。）などの繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性、摺動特性、機械特性等に優れるため、幅広い用途への応用が検討されている。

そこで、近年、繊維状炭素ナノ構造体の優れた特性を活かし、樹脂材料と繊維状炭素ナノ構造体とを複合化することで、加工性や強度といった樹脂の特性と、導電性などの繊維状炭素ナノ構造体の特性とを併せ持つ複合樹脂材料を提供する技術の開発が進められている。

[0003] そして、例えば特許文献１および特許文献２では、粒子状の樹脂材料（以下「樹脂粒子」と称することがある）の表面に繊維状炭素ナノ構造体を分散保持させてなる複合樹脂材料が提案されている。

[0004] ここで、特許文献１に記載の複合樹脂材料は、亜臨界或いは超臨界状態の二酸化炭素内において膨潤軟化させた樹脂粒子の表面に、超音波を用いて繊維状炭素ナノ構造体を混合する工程を含む製造方法により製造される。かかる製造方法によれば、繊維状炭素ナノ構造体が超音波の作用により樹脂粒子の表面のほぼ全体に分散され、さらに、樹脂粒子の表面から内部に向かって強固に埋め込まれる。

また、特許文献２に記載の複合樹脂材料は、繊維状炭素ナノ構造体および樹脂粒子の混合液を、亜臨界或いは超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下で穏や

かに攪拌することにより、膨潤軟化させた樹脂粒子の表面に繊維状炭素ナノ構造体を吸着させる工程を含む製造方法により製造される。かかる製造方法によれば、繊維状炭素ナノ構造体を分断することなく、複合樹脂粒子を製造することができる。

[0005] そして、繊維状炭素ナノ構造体を含む複合樹脂材料は、導電性を有することから、例えば帯電防止能を有する成形体の製造などに用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第５６０３０５９号公報

特許文献2：国際公開第２０１２／１０７９９１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ここで、帯電防止能を有する成形体には、機械的強度に優れた上で、均質な導電性を有し、表面抵抗率が十分に低い（例えば、10^8Ω／ｓｑ未満である）ことが求められている。しかし、上記従来の複合樹脂材料を用いて形成した成形体には、導電性にムラが生じることがあった。

[0008] そこで、本発明は、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体および当該成形体を形成可能な複合樹脂材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた。そして、本発明者は、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒とを含有し、且つ、所定の性状を有するスラリーから分散媒を除去して得られる複合樹脂材料を使用すれば、機械的強度に優れ、更に表面抵抗率が十分に低くて帯電防止性能に優れる成形体が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のスラリーは、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分

散媒とを含むスラリーであって、前記フッ素樹脂粒子１００質量部当たり、前記繊維状炭素ナノ構造体を０．０１質量部以上０．５質量部以下の割合で含み、深さ０．５ｍｍの溝付きスライドガラスに入れ、光学顕微鏡を用いて前記スライドガラスの溝内の３ｍｍ×２ｍｍの範囲を観察した際に、前記範囲内における前記繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率Ｓ（％）と、前記スラリーの固形分中の前記繊維状炭素ナノ構造体の体積分率Ｖ（体積％）とが関係式：３≦Ｓ／Ｖ≦３０を満たすことを特徴とする。このような、繊維状炭素ナノ構造体を所定の割合で含有し、且つ、所定の性状を有するスラリーを使用すれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料を得ることができる。

[0011] ここで、本発明のスラリーは、前記繊維状炭素ナノ構造体が、平均直径が１ｎｍ以上６０ｎｍ以下であり、かつ、平均長さが１０μｍ以上であることが好ましい。繊維状炭素ナノ構造体の平均直径および平均長さが上記範囲内であれば、スラリーを用いて得られる成形体の表面抵抗率を更に低下させることができるからである。

なお、本発明において、「繊維状炭素ナノ構造体の平均直径」は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像上で、例えば、２０本の繊維状炭素ナノ構造体について直径（外径）を測定し、個数平均値を算出することで求めることができる。また、「繊維状炭素ナノ構造体の平均長さ」は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像上で、例えば、２０本の繊維状炭素ナノ構造体について長さを測定し、個数平均値を算出することで求めることができる。

[0012] また、本発明のスラリーは、前記繊維状炭素ナノ構造体が、吸着等温線から得られるｔ－プロットが上に凸な形状を示すことが好ましい。ｔ－プロットが上に凸な形状を示す繊維状炭素ナノ構造体を使用すれば、スラリーを用いて得られる成形体の表面抵抗率を更に低下させることができるからである。

[0013] 更に、本発明のスラリーは、前記分散媒が、ハンセン溶解度パラメータの分散項ｄＤが１６以上２２以下であり、水素結合項ｄＨが０以上６以下であ

ることが好ましい。上記性状を有する分散媒を用いたスラリーを使用すれば、成形体の表面抵抗率を更に低下させることができるからである。

[0014] また、本発明のスラリーは、前記分散媒が、シクロヘキサン、キシレン、メチルエチルケトンおよびトルエンからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。シクロヘキサン、キシレン、メチルエチルケトンおよびトルエンからなる群より選択される少なくとも一種を分散媒として使用したスラリーを使用すれば、成形体の表面抵抗率を更に低下させることができるからである。

[0015] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の複合樹脂材料の製造方法は、上記スラリーの何れかから前記分散媒を除去して複合樹脂材料を形成する工程を含むことを特徴とする。上記スラリーから分散媒を除去すれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料が得られる。

[0016] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の成形体の製造方法は、上記複合樹脂材料の製造方法を用いて製造した複合樹脂材料を成形する工程を含むことを特徴とする。上記複合樹脂材料の製造方法を用いて製造した複合樹脂材料を使用すれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体が得られる。

発明の効果

[0017] 本発明のスラリーを使用すれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料を得ることができる。

また、本発明の複合樹脂材料の製造方法によれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料が得られる。

更に、本発明の成形体の製造方法によれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体が得られる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のスラリーは、本発明の複合樹脂材料の製造方法を用いて

複合樹脂材料を製造する際に用いることができる。また、本発明の複合樹脂材料の製造方法を用いて製造した複合樹脂材料は、本発明の成形体の製造方法を用いて成形体を製造する際に用いることができる。そして、本発明の成形体の製造方法を用いて製造した成形体は、表面抵抗率が低く、帯電防止能を有しているため、特に限定されることなく、例えば集積回路用トレー、ウエハキャリアおよびシール材などとして有用である。

[0019] （スラリー）

本発明のスラリーは、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒とを含み、任意に、分散剤などの添加剤を更に含有する。また、本発明のスラリーは、フッ素樹脂粒子１００質量部当たり、繊維状炭素ナノ構造体を０．０１質量部以上０．５質量部以下の割合で含み、且つ、深さ０．５ｍｍの溝付きスライドガラスに入れ、光学顕微鏡を用いてスライドガラスの溝内の３ｍｍ×２ｍｍの範囲を観察した際に、観察した範囲内における繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率Ｓ（％）と、スラリーの全固形分（１００体積％）中に占める繊維状炭素ナノ構造体の体積分率Ｖ（体積％）とが所定の関係を満たす。

[0020] そして、本発明のスラリーは、繊維状炭素ナノ構造体を所定の割合で含み、且つ、上記面積率Ｓ（％）と体積分率Ｖ（体積％）とが所定の関係を満たしているので、スラリーから分散媒を除去して得られる複合樹脂材料を使用すれば、機械的強度に優れ、更に表面抵抗率が十分に低い成形体が得られる。

[0021] ＜フッ素樹脂粒子＞

フッ素樹脂粒子を構成するフッ素樹脂とは、フッ素含有単量体単位を含む重合体である。なお、本明細書において「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

[0022] そして、フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共

重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロピルビレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレンエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、クロロトリフルオロエチレンエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶＤＦ）およびポリビニルフルオライド（ＰＶＦ）などが挙げられる。中でも、フッ素樹脂としては、ＰＴＦＥまたはＰＦＡが好ましく、ＰＴＦＥがより好ましい。

なお、フッ素樹脂粒子を構成するフッ素樹脂の種類は、１種類であってもよいし、２種類以上であってもよい。

[0023] また、フッ素樹脂粒子の平均粒子径は、１μｍ以上であることが好ましく、５μｍ以上であることがより好ましく、１０μｍ以上であることが更に好ましく、７００μｍ以下であることが好ましく、２５０μｍ以下であることがより好ましく、１５０μｍ以下であることが更に好ましい。フッ素樹脂粒子の平均粒子径を１μｍ以上とすることで、成形体の機械的強度および導電性を向上させることができる。加えて、フッ素樹脂粒子の平均粒子径を７００μｍ以下とすることで、スラリーの生産性を向上させることができる。

なお、本発明において、フッ素樹脂粒子の「平均粒子径」は、レーザー回折法にて粒度分布（体積基準）を測定し、体積頻度の累積が５０％になる粒子径を算出することにより求めることができる。

[0024] ＜繊維状炭素ナノ構造体＞

繊維状炭素ナノ構造体としては、特に限定されることなく、導電性を有する繊維状炭素ナノ構造体を用いることができる。具体的には、繊維状炭素ナノ構造体としては、例えば、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）等の円筒形状の炭素ナノ構造体や、炭素の六員環ネットワークが扁平筒状に形成されてなる炭素ナノ構造体等の非円筒形状の炭素ナノ構造体を用いることができる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0025] そして、上述した中でも、繊維状炭素ナノ構造体としては、ＣＮＴを含む繊維状炭素ナノ構造体を用いることがより好ましい。ＣＮＴを含む繊維状炭

素ナノ構造体を使用すれば、少ない配合量であっても複合樹脂材料および成形体に効率的に導電性を付与し、成形体の表面抵抗率を低下させることができるからである。

[0026] ここで、ＣＮＴを含む繊維状炭素ナノ構造体は、ＣＮＴのみからなるものであってもよいし、ＣＮＴと、ＣＮＴ以外の繊維状炭素ナノ構造体との混合物であってもよい。

そして、繊維状炭素ナノ構造体中のＣＮＴとしては、特に限定されることなく、単層カーボンナノチューブおよび／または多層カーボンナノチューブを用いることができるが、ＣＮＴは、単層から５層までのカーボンナノチューブであることが好ましく、単層カーボンナノチューブであることがより好ましい。カーボンナノチューブの層数が少ないほど、配合量が少量であっても複合樹脂材料および成形体の導電性が向上し、成形体の表面抵抗率が低下するからである。

[0027] また、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径は、１ｎｍ以上であることが好ましく、６０ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以下であることがより好ましく、１０ｎｍ以下であることが更に好ましい。繊維状炭素ナノ構造体の平均直径が１ｎｍ以上であれば、複合樹脂材料および成形体に安定的に導電性を付与することができる。また、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径が６０ｎｍ以下であれば、少ない配合量であっても複合樹脂材料および成形体に効率的に導電性を付与することができると共に成形体の機械的強度を向上させることができる。従って、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径を上記範囲内とすれば、成形体の機械的強度を十分に確保しつつ表面抵抗率を十分に低下させることができる。

[0028] また、繊維状炭素ナノ構造体としては、平均直径（Ａｖ）に対する、直径の標準偏差（σ：標本標準偏差）に３を乗じた値（３σ）の比（３σ／Ａｖ）が０．２０超０．６０未満の繊維状炭素ナノ構造体を用いることが好ましく、３σ／Ａｖが０．２５超の繊維状炭素ナノ構造体を用いることがより好ましく、３σ／Ａｖが０．４０超の繊維状炭素ナノ構造体を用いることが更

に好ましい。３σ／Ａｖが０．２０超０．６０未満の繊維状炭素ナノ構造体を使用すれば、製造される複合樹脂材料および成形体の性能を更に向上させることができる。

なお、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径（Ａｖ）および標準偏差（σ）は、繊維状炭素ナノ構造体の製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られた繊維状炭素ナノ構造体を複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

[0029] そして、繊維状炭素ナノ構造体としては、前述のようにして測定した直径を横軸に、その頻度を縦軸に取ってプロットし、ガウシアンで近似した際に、正規分布を取るものが通常使用される。

[0030] また、繊維状炭素ナノ構造体は、平均長さが、１０μｍ以上であることが好ましく、５０μｍ以上であることがより好ましく、８０μｍ以上であることがさらに好ましく、６００μｍ以下であることが好ましく、５００μｍ以下であることがより好ましく、４００μｍ以下であることがさらに好ましい。平均長さが上記下限値以上であれば、少ない配合量で複合樹脂材料および成形体中において導電パスを形成できる。そして、平均長さが上記上限値以下であれば、複合樹脂材料および成形体の導電性を安定化させることができる。従って、繊維状炭素ナノ構造体の平均長さを上記範囲内とすれば、成形体の表面抵抗率を十分に低下させることができる。

[0031] 更に、繊維状炭素ナノ構造体は、通常、アスペクト比が１０超である。なお、繊維状炭素ナノ構造体のアスペクト比は、走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡を用いて、無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体１００本の直径および長さを測定し、直径と長さとの比（長さ／直径）の平均値を算出することにより求めることができる。

[0032] また、繊維状炭素ナノ構造体は、ＢＥＴ比表面積が、２００m^2／ｇ以上であることが好ましく、４００m^2／ｇ以上であることがより好ましく、６００m^2／ｇ以上であることがさらに好ましく、２０００m^2／ｇ以下であることが好ましく、１８００m^2／ｇ以下であることがより好ましく、１６００m^2／ｇ

以下であることがさらに好ましい。繊維状炭素ナノ構造体のＢＥＴ比表面積が２００m^2／ｇ以上であれば、少ない配合量で複合樹脂材料および成形体の導電性を十分に高め、成形体の表面抵抗率を十分に低下させることができると共に、成形体の機械的強度を向上させることができる。また、繊維状炭素ナノ構造体のＢＥＴ比表面積が２０００m^2／ｇ以下であれば、複合樹脂材料および成形体の導電性を安定化させることができる。

なお、本発明において、「ＢＥＴ比表面積」とは、ＢＥＴ法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0033] また、繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られるｔ－プロットが上に凸な形状を示すことが好ましい。なお、「ｔ－プロット」は、窒素ガス吸着法により測定された繊維状炭素ナノ構造体の吸着等温線において、相対圧を窒素ガス吸着層の平均厚みｔ（ｎｍ）に変換することにより得ることができる。すなわち、窒素ガス吸着層の平均厚みｔを相対圧Ｐ／Ｐ０に対してプロットした、既知の標準等温線から、相対圧に対応する窒素ガス吸着層の平均厚みｔを求めて上記変換を行うことにより、繊維状炭素ナノ構造体のｔ－プロットが得られる（de Boerらによるｔ－プロット法）。

[0034] ここで、表面に細孔を有する物質では、窒素ガス吸着層の成長は、次の（１）～（３）の過程に分類される。そして、下記の（１）～（３）の過程によって、ｔ－プロットの傾きに変化が生じる。

（１）全表面への窒素分子の単分子吸着層形成過程

（２）多分子吸着層形成とそれに伴う細孔内での毛管凝縮充填過程

（３）細孔が窒素によって満たされた見かけ上の非多孔性表面への多分子吸着層形成過程

[0035] そして、上に凸な形状を示すｔ－プロットは、窒素ガス吸着層の平均厚みｔが小さい領域では、原点を通る直線上にプロットが位置するのに対し、ｔが大きくなると、プロットが当該直線から下にずれた位置となる。かかるｔ－プロットの形状を有する繊維状炭素ナノ構造体は、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積に対する内部比表面積の割合が大きく、繊維状炭素ナノ構造体

を構成する炭素ナノ構造体に多数の開口が形成されていることを示している。

[0036] なお、繊維状炭素ナノ構造体のｔ－プロットの屈曲点は、０．２≦ｔ（ｎｍ）≦１．５を満たす範囲にあることが好ましく、０．４５≦ｔ（ｎｍ）≦１．５の範囲にあることがより好ましく、０．５５≦ｔ（ｎｍ）≦１．０の範囲にあることが更に好ましい。繊維状炭素ナノ構造体のｔ－プロットの屈曲点がかかる範囲内にあれば、少ない配合量で複合樹脂材料および成形体の導電性を高めることができる。

なお、「屈曲点の位置」は、前述した（１）の過程の近似直線Ａと、前述した（３）の過程の近似直線Ｂとの交点である。

[0037] 更に、繊維状炭素ナノ構造体は、ｔ－プロットから得られる全比表面積Ｓ１に対する内部比表面積Ｓ２の比（Ｓ２／Ｓ１）が０．０５以上０．３０以下であるのが好ましい。繊維状炭素ナノ構造体のＳ２／Ｓ１の値がかかる範囲内であれば、少ない配合量で複合樹脂材料および成形体の導電性を高めることができると共に、成形体の機械的強度を向上させることができる。

ここで、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積Ｓ１および内部比表面積Ｓ２は、そのｔ－プロットから求めることができる。具体的には、まず、（１）の過程の近似直線の傾きから全比表面積Ｓ１を、（３）の過程の近似直線の傾きから外部比表面積Ｓ３を、それぞれ求めることができる。そして、全比表面積Ｓ１から外部比表面積Ｓ３を差し引くことにより、内部比表面積Ｓ２を算出することができる。

[0038] 因みに、繊維状炭素ナノ構造体の吸着等温線の測定、ｔ－プロットの作成、および、ｔ－プロットの解析に基づく全比表面積Ｓ１と内部比表面積Ｓ２との算出は、例えば、市販の測定装置である「ＢＥＬＳＯＲＰ（登録商標）－ｍｉｎｉ」（日本ベル（株）製）を用いて行うことができる。

[0039] 更に、繊維状炭素ナノ構造体として好適なＣＮＴを含む繊維状炭素ナノ構造体は、ラマン分光法を用いて評価した際に、Ｒａｄｉａｌ Ｂｒｅａｔｈｉｎｇ Ｍｏｄｅ（ＲＢＭ）のピークを有することが好ましい。なお、三層以上

の多層カーボンナノチューブのみからなる繊維状炭素ナノ構造体のラマンスペクトルには、ＲＢＭが存在しない。

[0040] また、ＣＮＴを含む繊維状炭素ナノ構造体は、ラマンスペクトルにおけるＤバンドピーク強度に対するＧバンドピーク強度の比（Ｇ／Ｄ比）が０．５以上５．０以下であることが好ましい。Ｇ／Ｄ比が０．５以上５．０以下であれば、製造される複合樹脂材料および成形体の性能を更に向上させることができる。

[0041] なお、ＣＮＴを含む繊維状炭素ナノ構造体は、特に限定されることなく、アーク放電法、レーザーアブレーション法、化学的気相成長法（ＣＶＤ法）などの既知のＣＮＴの合成方法を用いて製造することができる。具体的には、ＣＮＴを含む繊維状炭素ナノ構造体は、例えば、カーボンナノチューブ製造用の触媒層を表面に有する基材上に原料化合物およびキャリアガスを供給し、化学的気相成長法（ＣＶＤ法）によりＣＮＴを合成する際に、系内に微量の酸化剤（触媒賦活物質）を存在させることで、触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法（スーパーグロース法；国際公開第２００６／０１１６５５号参照）に準じて、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られるカーボンナノチューブを「ＳＧＣＮＴ」と称することがある。

そして、スーパーグロース法により製造された繊維状炭素ナノ構造体は、ＳＧＣＮＴのみから構成されていてもよいし、ＳＧＣＮＴに加え、例えば、非円筒形状の炭素ナノ構造体等の他の炭素ナノ構造体を含んでいてもよい。

[0042] そして、スラリー中に含まれる繊維状炭素ナノ構造体の量は、前述したフッ素樹脂粒子１００質量部当たり、０．０１質量部以上０．５質量部以下であることが必要であり、０．０２質量部以上であることが好ましく、０．０３質量部以上であることがより好ましく、０．０６質量部以上であることが更に好ましく、０．２５質量部以下であることが好ましく、０．２質量部以下であることがより好ましく、０．１５質量部以下であることが更に好ましい。繊維状炭素ナノ構造体の量が上記下限値以上であれば、複合樹脂材料お

よび成形体の導電性を高め、成形体の表面抵抗率を十分に低下させることができると共に、成形体の機械的強度を十分に確保することができる。また、繊維状炭素ナノ構造体の量が上記上限値以下であれば、成形体の導電性にムラが生じるのを抑制することができる。従って、繊維状炭素ナノ構造体の量を上記範囲内とすれば、成形体の機械的強度を十分に確保しつつ、成形体に十分な帯電防止能を発揮させることができる。

[0043] ＜分散媒＞

分散媒としては、特に限定されるものではなく、フッ素樹脂粒子および繊維状炭素ナノ構造体を分散可能な任意の分散媒を用いることができる。中でも、分散媒としては、ハンセン溶解度パラメータの分散項ｄＤが１６以上２２以下であり、且つ、水素結合項ｄＨが０以上６以下である溶媒が好ましい。具体的には、分散媒としては、例えば、ジイソブチルケトン（ｄＤ＝１６、ｄＨ＝４．１）、シクロペンタン（ｄＤ＝１６．４、ｄＨ＝１．８）、キシレン（ｄＤ＝１７．６、ｄＨ＝３．１）、トルエン（ｄＤ＝１８、ｄＨ＝２）、シクロヘキサン（ｄＤ＝１６．８、ｄＨ＝０．２）、クロロベンゼン（ｄＤ＝１９、ｄＨ＝２）、イソホロン（ｄＤ＝１７、ｄＨ＝５）、メチルエチルケトン（ｄＤ＝１６、ｄＨ＝５．１）、１，２－ジクロロベンゼン（ｄＤ＝１９．２、ｄＨ＝３．３）、シクロヘキサノン（ｄＤ＝１７．８、ｄＨ＝５．１）、二硫化炭素（ｄＤ＝２０．２、ｄＨ＝０．６）、シクロペンタノン（ｄＤ＝１７．９、ｄＨ＝５．２）、ニトロベンゼン（ｄＤ＝２０、ｄＨ＝４．１）、アセトフェノン（ｄＤ＝１９．６、ｄＨ＝３．７）、テトラヒドロナフタレン（ｄＤ＝１９、ｄＨ＝５．９）、ビス－（ｍ－フェノキシフェニル）エーテル（ｄＤ＝１９．６、ｄＨ＝５．１）、ナフタレン（ｄＤ＝１９．２、ｄＨ＝５．９）、１－メチルナフタレン（ｄＤ＝２０．６、ｄＨ＝４．７）、シクロブタノン（ｄＤ＝１８．３、ｄＨ＝５．２）、クロロホルム（ｄＤ＝１７．８、ｄＨ＝５．７）、ピリジン（ｄＤ＝１９、ｄＨ＝５．９）などが挙げられる。これらの溶媒は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、スラリーを用いて得られる成形体の表面抵抗率を更に低下させる観点からは、分散媒としては、シクロヘキサン、キシレン、メチルエチルケトン、およびトルエンからなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましく、シクロヘキサンを用いることがより好ましい。

[0044] ＜添加剤＞

スラリー中に任意に配合し得る添加剤としては、特に限定されることなく、分散剤などの既知の添加剤が挙げられる。

ここで、分散剤としては、繊維状炭素ナノ構造体の分散を補助し得る既知の分散剤を用いることができる。具体的には、分散剤としては、例えば界面活性剤、多糖類、π共役系高分子およびエチレン鎖を主鎖とする高分子などが挙げられる。中でも界面活性剤がより好ましい。

[0045] なお、複合樹脂材料および成形体の導電性が低下するのを抑制する観点からは、スラリー中の添加剤の量は、前述したフッ素樹脂粒子１００質量部当たり、５質量部以下であることが好ましく、０質量部である（即ち、スラリーは添加剤を含まない）ことがより好ましい。

[0046] ＜スラリーの性状＞

そして、本発明のスラリーは、深さ０．５ｍｍの溝付きスライドガラスに入れ、光学顕微鏡を用いてスライドガラスの溝内の３ｍｍ×２ｍｍの範囲を観察した際に、観察した範囲内における繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率Ｓ（％）と、スラリーの全固形分中に占める繊維状炭素ナノ構造体の体積分率Ｖ（体積％）とが関係式：３≦Ｓ／Ｖ≦３０を満たすことを必要とし、５≦Ｓ／Ｖ≦２５を満たすことが好ましい。体積分率Ｖに対する面積率Ｓの比（Ｓ／Ｖ）が上記下限値以上であれば、成形体中において繊維状炭素ナノ構造体が導電パスを良好に形成し、成形体の導電性を高めることができる。また、体積分率Ｖに対する面積率Ｓの比（Ｓ／Ｖ）が上記上限値以下であれば、成形体の導電性にムラが生じるのを抑制することができる。従って、Ｓ／Ｖを上記範囲内とすれば、成形体に十分な帯電防止能を発揮させることができる。更に、体積分率Ｖに対する面積率Ｓの比（Ｓ／Ｖ）が上記上限値

以下であれば、成形体の機械的強度を確保することもできる。

[0047] なお、繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率Ｓ（％）は、例えば、フッ素樹脂粒子、繊維状炭素ナノ構造体および分散媒の混合・分散条件、分散媒の種類、並びに、繊維状炭素ナノ構造体の種類、性状および配合量を変更することにより、調整することができる。具体的には、混合・分散条件を繊維状炭素ナノ構造体が凝集し易い条件としたり、凝集し易い繊維状炭素ナノ構造体を使用したりすれば、面積率Ｓ（％）は増加する。

[0048] ＜スラリーの調製方法＞

そして、上述したスラリーは、特に限定されることなく、例えば、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒と、任意の添加剤とを含む混合液に対して分散処理を施すことにより、或いは、分散媒に対してフッ素樹脂粒子、繊維状炭素ナノ構造体および任意の添加剤の一部を添加してなる混合液に対し、フッ素樹脂粒子、繊維状炭素ナノ構造体および任意の添加剤の残部の添加および分散処理を施すことにより、調製することができる。即ち、スラリーは、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒と、任意の添加剤とを一括で混合・分散することにより、或いは、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒と、任意の添加剤とを多段階で混合・分散することにより、調製することができる。

[0049] 中でも、スラリーは、フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒と、任意の添加剤とを含む混合液に対して分散処理を施すことにより調製することが好ましい。

[0050] また、スラリーの調製に用いる分散処理としては、上述した性状を有するスラリーを容易に得る観点から、プロペラミキサー、ハイスピードミキサー、ディゾルバー、ホモジナイザー、アルテマイザー、湿式ジェットミル、コロイドミル、マスコロイダー、ビーズミル、サンドミル、ボールミル、サンドグラインダー、インラインミキサー、メディアレス型高速撹拌分散機等の湿式混合分散機を使用した湿式分散処理を用いることが好ましい。中でも、メディアレスの湿式混合分散機を使用した湿式分散処理を用いることがより

好ましく、ホモジナイザーまたはインライミキサーを使用した湿式分散処理を用いることが更に好ましく、ホモジナイザーを使用した湿式分散処理を用いることが特に好ましい。また、分散処理の際に混合液にかける圧力は、５ＭＰａ以下とすることが好ましい。

[0051] （複合樹脂材料の製造方法）

本発明の複合樹脂材料の製造方法は、本発明のスラリーから分散媒を除去して複合樹脂材料を形成する工程を含む。そして、本発明の複合樹脂材料の製造方法では、上述したスラリーを使用しているので、機械的強度に優れ、更に表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料を得ることができる。

[0052] ここで、スラリーから分散媒を除去する方法としては、特に限定されることなく、乾燥やろ過などの既知の方法を用いることができる。中でも、分散媒を除去する方法としては、乾燥が好ましく、真空乾燥、不活性ガスの流通による乾燥、スプレードライヤーを用いた乾燥およびＣＤドライヤーを用いた乾燥がより好ましく、真空乾燥、スプレードライヤーを用いた乾燥およびＣＤドライヤーを用いた乾燥が更に好ましい。

[0053] また、本発明の複合樹脂材料の製造方法では、スラリーから分散媒を除去して得られる、フッ素樹脂と繊維状炭素ナノ構造体との複合体をそのまま複合樹脂材料としてもよいし、複合体を粉砕や薄片化などの任意の方法で造粒して複合樹脂材料としてもよい。

[0054] （成形体の製造方法）

本発明の成形体の製造方法は、複合樹脂材料の製造方法を用いて製造した複合樹脂材料を成形する工程を含む。そして、本発明の成形体の製造方法では、上述した複合樹脂材料を使用しているので、機械的強度に優れ、且つ、表面抵抗率が十分に低い成形体を得ることができる。

[0055] ここで、複合樹脂材料の成形は、特に限定されることなく、圧縮成形等の既知の成形方法を用いて行うことができる。また、複合樹脂材料を成形して得られる成形体には、任意に焼成処理を施してもよい。

[0056] そして、本発明の成形体の製造方法を用いて得られる成形体は、表面抵抗率が、例えば１×１０^{8}Ω／ｓｑ未満、好ましくは１×１０^{7}Ω／ｓｑ未満となる。

実施例

[0057] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「％」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例および比較例において、繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率および体積分率、並びに、成形体の表面抵抗率および引張強度は、それぞれ以下の方法を使用して測定または評価した。

[0058] ＜繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率＞

作製したスラリーを、深さ０．５ｍｍの溝付きスライドガラス（島津製作所社製、名称「ガラス試料板（０．５ｍｍ）」）に密封し、デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、製品名「ＶＨＸ－９００」）を用い、３ｍｍ×２ｍｍの視野（倍率１００倍）を側射照明にて観察し、画像を得た。画像処理ソフト（三谷商事社製、製品名「ＷｉｎＲＯＯＦ２０１５」）を用い、得られた画像を二値化処理後、画像中の繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積を計測し、３ｍｍ×２ｍｍ範囲内の繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の合計面積（Ｓｃ）を求めた。そして、その値を観察視野面積（Ｓｔ）で割ることで、繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率（Ｓ）を求めた。

Ｓ＝（Ｓｃ／Ｓｔ）×１００　（％）

＜繊維状炭素ナノ構造体の体積分率＞

スラリーから分散媒を除去してなる複合樹脂材料（全固形分）を用いて繊維状炭素ナノ構造体の体積分率を求めた。

具体的には、作製した複合樹脂材料について、熱重量測定装置（ＴＡインスツルメント社製、製品名「Ｄｉｓｃｏｖｅｒｙ　ＴＧＡ」）を用い、窒素雰囲気下、室温～７００℃の温度範囲において、２０℃／分の速度で昇温させ、７００℃で５分間保持することにより、樹脂（フッ素樹脂）を熱分解させ

た。そして、複合樹脂材料中の樹脂の重量（W_P）を算出した。次いで、窒素雰囲気から空気雰囲気に切り替え、空気雰囲気下にて７００℃で１０分間保持し、繊維状炭素ナノ構造体を分解することで、複合樹脂材料中の繊維状炭素ナノ構造体の重量（W_C）を算出した。そして、樹脂の比重ρ_P、繊維状炭素ナノ構造体の比重ρ_Cから、以下の式を用いて、スラリーに含まれていた固形分中の繊維状炭素ナノ構造体の体積分率（Ｖ）を求めた。

$$V = (W_C / \rho_C) / \{(W_P / \rho_P) + (W_C / \rho_C)\} \times 100 \quad (\%)$$

＜表面抵抗率＞

焼成後の成形体の表面を耐水研磨紙（３０００番）で研磨した後、抵抗率計（三菱化学アナリテック社製、製品名「ハイレスタ　ＭＣＰ－ＨＴ８００」、プローブ：ＵＲＳＳ）を用いて成形体の表面抵抗率（Ω／□）を測定した。

＜引張強度、伸び＞

焼成後の成形体をダンベル状（ＪＩＳ　Ｋ７１３７－２、タイプＡ規格に準拠）に打ち抜き、試験片を得た。得られた試験片について、ＪＩＳ　Ｋ７１３７－１に準拠し、２３℃において引張強度および引張伸びを測定した。２３℃での引張強度および引張伸びが高いほど、機械特性に優れることを示す。

なお、繊維状炭素ナノ構造体を含有する複合樹脂材料を用いて成形した成形体は、繊維状炭素ナノ構造体を含有しない樹脂材料を用いて成形した成形体に比べて、引張強度が低下することがある。本発明においては、引張強度の比（繊維状炭素ナノ構造体を含有する複合樹脂材料を用いて成形した成形体の引張強度／繊維状炭素ナノ構造体を含有しない樹脂材料を用いて成形した成形体の引張強度）が、０．８０以上であることが好ましく、０．８５以上であることがより好ましく、０．９０以上であることが更に好ましい。

また、引張強度の場合と同様に、引張伸びについても、繊維状炭素ナノ構造体を添加することにより、低下することがある。本発明においては、引張伸びの比（繊維状炭素ナノ構造体を含有する複合樹脂材料を用いて成形した成形体の引張伸び／繊維状炭素ナノ構造体を含有しない樹脂材料を用いて成

形した成形体の引張伸び）が、０．８０以上であることが好ましい。

[0059]（実施例１）

１ＬのＳＵＳ缶に、分散媒としてシクロヘキサン（ハンセン溶解度パラメータ：ｄＤ＝１６．８、ｄＨ＝０．２）を４００ｇと、フッ素樹脂粒子（ダイキン工業社製、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）モールディングパウダー、製品名「ポリフロンＰＴＦＥ－Ｍ１２」、平均粒子径：５０μｍ、比重：２．１６）を１００ｇと、繊維状炭素ナノ構造体としてのカーボンナノチューブ（ゼオンナノテクノロジー社製、製品名「ＺＥＯＮＡＮＯ ＳＧ１０１」、単層ＣＮＴ、比重：１．７、平均直径：３．５ｎｍ、平均長さ：４００μｍ、ＢＥＴ比表面積：１０５０m^2／ｇ、Ｇ／Ｄ比：２．１、ｔ－プロットは上に凸）を０．１ｇとを投入し、ホモジナイザー（プライミクス社製、製品名「ラボ・リューション」（登録商標）、ネオミクサー（登録商標））を用い、２０℃、回転数１００００ｒｐｍで６０分撹拌し、フッ素樹脂粒子と、カーボンナノチューブとを含むスラリーを得た。そして、得られたスラリーについて、繊維状炭素ナノ構造体（カーボンナノチューブ）の凝集体の面積率Ｓを測定した。結果を表１に示す。

次いで、スラリーを遠心分離機（シンキー社製、製品名「自転・公転ミキサーあわとり練太郎ＡＲＥ－３１０」）を用いて遠心分離した後、上澄みの分散媒を除去した。その後、真空乾燥機（ヤマト科学社製）にて、８０℃で１２時間真空乾燥することで、フッ素樹脂とカーボンナノチューブとを複合した複合体（複合樹脂材料）を得た。そして、得られた複合体（複合樹脂材料）を用いて繊維状炭素ナノ構造体の体積分率Ｖを求めた。次いで、得られた複合体をミルミキサーで粉砕し、複合樹脂材料の粒子を金型に投入後、圧縮成型機（ダンベル社製、型番「ＳＤＯＰ－１０３２ＩＶ－２ＨＣ－ＡＴ」）を用いて、２０℃、圧力２１ＭＰａ、圧力保持時間５分の条件にて予備成形を行い、縦１３０ｍｍ×横８０ｍｍ、厚み２０ｍｍのシート状の予備成形体を得た。予備成形体を脱型後、フリーの状態で熱風循環炉にて３７０℃で６時間焼成することにより、成形体を得た。そして、得られた成形体につい

て、表面抵抗率、並びに、引張強度および伸びの各評価を行った。結果を表１に示す。

[0060]（実施例２）

スラリーを調製する際に、ホモジナイザーの回転数を１５０００ｒｐｍ、撹拌時間を３０分に変更した以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0061]（実施例３）

スラリーを調製する際に、分散媒としてトルエン（ハンセン溶解度パラメータ：ｄＤ＝１８、ｄＨ＝２）を用いた以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0062]（実施例４）

スラリーを調製する際に、分散媒としてｐ－キシレン（ハンセン溶解度パラメータ：ｄＤ＝１７．６、ｄＨ＝３．１）を用いた以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0063]（実施例５）

スラリーを調製する際に、カーボンナノチューブの配合量を０．０５ｇとした以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0064]（実施例６）

スラリーを調製する際に、カーボンナノチューブの配合量を０．２ｇとした以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0065]（比較例１）

スラリーを調製する際に、ホモジナイザーの回転数を５０００ｒｐｍ、撹拌時間を３０分に変更した以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹

脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0066]（比較例２）

スラリーを調製する際に、ホモジナイザーに替えて、湿式ジェットミル（吉田機械興業社製、製品名「Ｌ－ＥＳ００７」）を用いて、圧力１００ＭＰａで分散処理を施してスラリーを得た以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0067]（比較例３）

スラリーを調製する際に、分散媒として酢酸エチル（ハンセン溶解度パラメータ：ｄＤ＝１５．８、ｄＨ＝７．２）を用いた以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0068]（比較例４）

スラリーを調製する際に、分散媒としてアセトン（ハンセン溶媒度パラメータｄＤ＝１５．５、ｄＨ＝７）を用いた以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0069]（比較例５）

スラリーを調製する際に、カーボンナノチューブの配合量を１．０ｇとした以外は実施例１と同様にして、スラリー、複合樹脂材料および成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0070]（参考例）

実施例１で用いたフッ素樹脂粒子（ダイキン工業社製、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）モールディングパウダー、製品名「ポリフロンＰＴＦＥ－Ｍ１２」、平均粒子径：５０μｍ、比重：２．１６）のみを用いて、実施例１と同様にして成形体を作製し、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0071] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	参考例
スラリー組成物		フッ素樹脂粒子［質量部］	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		カーボンナノチューブ［質量部］	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	1	—
	分散媒	酢酸エチル［質量部］	–	–	–	–	–	–	–	–	400	–	–	—
		アセトン［質量部］	–	–	–	–	–	–	–	–	–	400	–	—
		シクロヘキサン［質量部］	400	400	–	–	400	400	400	400	–	–	400	—
		トルエン［質量部］	–	–	400	–	–	–	–	–	–	–	–	—
		p－キシレン［質量部］	–	–	–	400	–	–	–	–	–	–	–	—
製造方法	ジェットミル	圧力［MPa］	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	—
	ホモジナイザー	回転数［rpm］	10000	15000	10000	10000	10000	10000	5000	–	10000	10000	10000	—
		時間［分］	60	30	60	60	60	60	30	–	60	60	60	—
評価結果		面積率S［%］	1.0	2.9	1.4	1.2	1.0	5.0	7.2	0.23	7.8	7.5	18	—
		体積分率V［%］	0.128	0.128	0.128	0.128	0.064	0.256	0.128	0.128	0.128	0.128	1.28	—
		S／V［－］	7.8	22.7	10.9	9.4	15.0	19.6	56.3	1.8	60.9	58.6	14.1	—
		表面抵抗率［Ω／□］	3.3×10^{6}	2.6×10^{6}	4.4×10^{6}	2.7×10^{7}	9×10^{7}	3×10^{4}	1.8×10^{10}	3.1×10^{15}	1.6×10^{8}	5×10^{8}	1×10^{2}	5×10^{15}
		引張強度（@23℃）［MPa］	35	34.5	32.9	35.9	36	33	29.1	37.1	29.7	29	28	37.3
		参考例に対する比	0.94	0.92	0.88	0.96	0.97	0.88	0.78	0.99	0.80	0.78	0.75	–
		引張伸び（@23℃）［%］	395	392	381	394	396	380	356	472	351	340	260	475
		参考例に対する比	0.83	0.83	0.80	0.83	0.83	0.80	0.75	0.99	0.74	0.72	0.55	–

[0072] 表１より、カーボンナノチューブを所定の割合で含有し、かつ、所定の条

件下で観察した画像のカーボンナノチューブの凝集体の面積率Ｓとカーボンナノチューブの体積分率Ｖとの比（Ｓ／Ｖ）が所定の範囲内であるスラリーを用いた実施例１～６では、カーボンナノチューブを所定の割合で含むスラリーを使用しなかった比較例５と比較し、引張強度に優れる成形体が得られることがわかる。また、比較例１、３、４では、Ｓ／Ｖが所定の範囲より大きいため、カーボンナノチューブの分散性が悪化し、成形体の表面抵抗率が高く、かつ、引張強度が低くなることがわかる。更に、比較例２では、Ｓ／Ｖが所定の範囲より小さいため、得られる成形体は、引張強度は優れるものの、表面抵抗率が劣っていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明のスラリーを使用すれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料を得ることができる。

また、本発明の複合樹脂材料の製造方法によれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体を形成可能な複合樹脂材料が得られる。

更に、本発明の成形体の製造方法によれば、機械的強度に優れ、かつ、表面抵抗率が十分に低い成形体が得られる。

請求の範囲

[請求項1] フッ素樹脂粒子と、繊維状炭素ナノ構造体と、分散媒とを含むスラリーであって、

前記フッ素樹脂粒子１００質量部当たり、前記繊維状炭素ナノ構造体を０．０１質量部以上０．５質量部以下の割合で含み、

深さ０．５ｍｍの溝付きスライドガラスに入れ、光学顕微鏡を用いて前記スライドガラスの溝内の３ｍｍ×２ｍｍの範囲を観察した際に、前記範囲内における前記繊維状炭素ナノ構造体の凝集体の面積率Ｓ（％）と、前記スラリーの固形分中の前記繊維状炭素ナノ構造体の体積分率Ｖ（体積％）とが関係式：３≦Ｓ／Ｖ≦３０を満たす、スラリー。

[請求項2] 前記繊維状炭素ナノ構造体は、平均直径が１ｎｍ以上６０ｎｍ以下であり、かつ、平均長さが１０μｍ以上である、請求項１に記載のスラリー。

[請求項3] 前記繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られるｔ－プロットが上に凸な形状を示す、請求項１または２に記載のスラリー。

[請求項4] 前記分散媒は、ハンセン溶解度パラメータの分散項ｄＤが１６以上２２以下であり、水素結合項ｄＨが０以上６以下である、請求項１～３のいずれかに記載のスラリー。

[請求項5] 前記分散媒は、シクロヘキサン、キシレン、メチルエチルケトンおよびトルエンからなる群より選択される少なくとも一種である、請求項１～４のいずれかに記載のスラリー。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載のスラリーから前記分散媒を除去して複合樹脂材料を形成する工程を含む、複合樹脂材料の製造方法。

[請求項7] 請求項６に記載の複合樹脂材料の製造方法を用いて製造した複合樹脂材料を成形する工程を含む、成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/035879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, B29C43/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K7/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08L27/12, B29C43/02, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-210796 A (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.) 01 November 2012, claims, paragraphs [0007]-[0009], [0013], examples (Family: none)	1-7
A	JP 2015-030821 A (TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) 16 February 2015, (Family: none)	1-7
A	JP 2014-034591 A (TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) 24 February 2014, (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 November 2017 (28.11.2017)	26 December 2017 (26.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/035879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/107991 A1 (TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) 16 August 2012, & US 2013/0310522 A1	1-7
P, X	JP 2017-031323 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 09 February 2017, claims, examples (Family: none)	1-7
P, X	WO 2017/022229 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 09 February 2017, claims, examples (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３５８７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L27/12(2006.01)i, B29C43/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K7/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L27/12, B29C43/02, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2012-210796 A (日本バルカー工業株式会社) 2012.11.01, 特許請求の範囲、[0007]-[0009]、[0013]、実施例 (ファミリーなし)	１－７
A	JP 2015-030821 A (大陽日酸株式会社) 2015.02.16, (ファミリーなし)	１－７
A	JP 2014-034591 A (大陽日酸株式会社) 2014.02.24, (ファミリーなし)	１－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．１１．２０１７	２６．１２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４５
安田　周史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	WO 2012/107991 A1（大陽日酸株式会社）2012.08.16, & US 2013/0310522 A1	１－７
Ｐ，Ｘ	JP 2017-031323 A（日本ゼオン株式会社）2017.02.09, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	１－７
Ｐ，Ｘ	WO 2017/022229 A1（日本ゼオン株式会社）2017.02.09, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	１－７