

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6789129号
(P6789129)

(45) 発行日 令和2年11月25日(2020.11.25)

(24) 登録日 令和2年11月5日(2020.11.5)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12
CO8K 9/02 (2006.01)	CO8K 9/02
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04
CO8K 3/08 (2006.01)	CO8K 3/08
B33Y 70/10 (2020.01)	B33Y 70/10

請求項の数 20 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-2432 (P2017-2432)
(22) 出願日	平成29年1月11日 (2017.1.11)
(65) 公開番号	特開2017-128719 (P2017-128719A)
(43) 公開日	平成29年7月27日 (2017.7.27)
審査請求日	令和2年1月8日 (2020.1.8)
(31) 優先権主張番号	15/000,609
(32) 優先日	平成28年1月19日 (2016.1.19)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国 コネチカット州 068 51-1056 ノーウォーク メリット 7 201
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
(72) 発明者	サラ・ジェイ・ウェラ カナダ国 オンタリオ州 エル9ティ 8 イー1 ミルトン リゴ・クロッシング 921

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性ポリマーコンポジット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性ポリマーコンポジットであって、
ポリベンズイミダゾール、ポリ(エチレン-コ-酢酸ビニル)、ポリ(ステレンイソブレンスチレン)、ポリ(ステレンエチレンブチレンスチレン)(SEBS)、ポリ乳酸(PLA)、及びポリカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含む熱可塑性ポリマーと；

複数の金属メッキされたカーボンナノチューブであって、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、1重量%～50重量%の範囲の量である金属メッキされたカーボンナノチューブと；

銀を含む複数の導電性金属フレークであって、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、1重量%～50重量%の範囲の量である導電性金属フレークと；

を含み、

前記熱可塑性ポリマー、前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブ及び前記複数の導電性金属フレークは混合されて混合物を形成し、

前記導電性ポリマーコンポジットは、金属メッキされていないカーボンナノチューブを使用して作成された同じコンポジットより導電率の増加を示し、導電性ポリマーコンポジットは、0.65/cmから0.85/cmのバルク導電率を有し、前記導電率は、前記コンポジットから作られる押出成型されたフィラメントであって、銀が塗布されたチップを有し、10cmの長さ(L)及び1.75mmの直径を有するフィラメントの測定され

10

20

た抵抗 (R) に基づいて、式 $= L / (R * A)$ を使用して計算される、導電性ポリマーコンポジット。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つのポリマーは、ポリベンズイミダゾール、ポリ乳酸 (PLA)、ポリカプロラクトンからなる群から選択される、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリマーは、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、30 重量 % ~ 95 重量 % の範囲の量である、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 4】

前記金属メッキされたカーボンナノチューブの金属メッキは、銀、銅、ニッケル、パラジウム、金、コバルトからなる群から選択される、請求項 1 に記載のコンポジット。 10

【請求項 5】

前記金属メッキは、少なくとも 1 つの金属を含むアロイである、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 6】

前記金属メッキされたカーボンナノチューブは、無電解メッキされたカーボンナノチューブである、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 7】

前記金属メッキされたカーボンナノチューブは、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、10 重量 % ~ 50 重量 % の範囲の量である、請求項 1 に記載のコンポジット。 20

【請求項 8】

前記導電性金属フレークは銀を含む、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 9】

前記導電性金属フレークは、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、10 重量 % ~ 50 重量 % の範囲の量である、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 10】

少なくとも 1 つの担体液体をさらに含み、前記コンポジットはペーストの形態である、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 11】

前記コンポジットは、5 % 未満の液体担体を有する、請求項 1 に記載のコンポジット。 30

【請求項 12】

前記導電性ポリマーコンポジットは、前記熱可塑性ポリマー、前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブ、前記複数の導電性金属フレーク、任意のキャリア液体、任意の可塑剤、任意の分散剤及び任意の界面活性剤から構成される、請求項 1 に記載の導電性ポリマーコンポジット。

【請求項 13】

前記導電性ポリマーコンポジットは、本質的に、前記熱可塑性ポリマー、前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブ、前記複数の導電性金属フレーク、任意のキャリア液体、任意の可塑剤、任意の分散剤及び任意の界面活性剤から構成される、請求項 1 に記載の導電性ポリマーコンポジット。 40

【請求項 14】

前記金属メッキされたカーボンナノチューブは、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、10 重量 % ~ 50 重量 % の範囲の量であり、前記金属メッキされたカーボンナノチューブの前記金属メッキは、銀を含み、前記複数の導電性金属フレークは銀を含み、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、10 重量 % ~ 50 重量 % の範囲の量である、請求項 1 に記載の導電性ポリマーコンポジット。

【請求項 15】

導電性ポリマーコンポジットフィラメントであって、

ポリベンズイミダゾール、ポリ(エチレン-コ-酢酸ビニル)、ポリ(スチレンイソブ

50

レンスチレン)、ポリ(スチレンエチレンブチレンスチレン)(S E B S)、ポリ乳酸(P L A)、及びポリカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含む熱可塑性ポリマーと;

複数の金属メッキされたカーボンナノチューブであって、導電性ポリマーコンポジットフィラメントの合計重量を基準として、5重量%~50重量%の範囲の量である複数の金属メッキされたカーボンナノチューブと;

銀を含む複数の導電性金属フレークであって、導電性ポリマーコンポジットフィラメントの合計重量を基準として、5重量%~50重量%の範囲の量である導電性金属フレークと:

を含み、

10

前記熱可塑性ポリマー、前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブ及び前記複数の導電性金属フレークは混合されて混合物を形成し、

前記導電性ポリマーコンポジットフィラメントは、金属メッキされていないカーボンナノチューブを使用して作成された同じコンポジットフィラメントより導電率の増加を示し、導電性ポリマーコンポジットフィラメントは、0.6 S/cmから0.8 S/cmのバルク導電率を有し、前記導電率は、銀が塗布されたチップを有し、10 cmの長さ(L)及び1.75 mmの直径を有するフィラメントの測定された抵抗(R)に基づいて、式 = L / (R * A)を使用して計算される、導電性ポリマーコンポジットフィラメント。

【請求項16】

金属メッキされたカーボンナノチューブの金属メッキは、銀、銅、ニッケル、パラジウム、金およびコバルトからなる群から選択される少なくとも1つの金属を含む、請求項15に記載の導電性ポリマーコンポジットフィラメント。

20

【請求項17】

前記導電性ポリマーコンポジットフィラメントは、前記熱可塑性ポリマー、前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブ、前記複数の導電性金属フレーク、任意のキャリア液体、任意の可塑剤、任意の分散剤及び任意の界面活性剤から構成される、請求項15に記載の導電性ポリマーコンポジットフィラメント。

【請求項18】

前記導電性ポリマーコンポジットフィラメントは、本質的に、前記熱可塑性ポリマー、前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブ、前記複数の導電性金属フレーク、任意のキャリア液体、任意の可塑剤、任意の分散剤及び任意の界面活性剤から構成される、請求項15に記載の導電性ポリマーコンポジットフィラメント。

30

【請求項19】

三次元印刷の方法であって、この方法は、

三次元プリンタに、導電性ポリマーコンポジットを提供することであって、前記導電性ポリマーコンポジットは、熱可塑性ポリマーと、複数の金属メッキされたカーボンナノチューブと、複数の導電性金属フレークとを含み、前記熱可塑性ポリマーはポリベンズイミダゾール、ポリ(エチレン-コ-酢酸ビニル)、ポリ(スチレンイソプレンスチレン)、ポリ(スチレンエチレンブチレンスチレン)(S E B S)、ポリ乳酸(P L A)、及びポリカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含み、前記熱可塑性ポリマー、前記金属メッキされたカーボンナノチューブ、前記複数の導電性金属フレークが混合されて混合物を形成する、導電性ポリマーコンポジットを提供することと;

40

前記導電性ポリマーコンポジットを加熱することと;

加熱したコンポジットを基材の上に押出成型し、三次元物体を作成することと
を含み、

前記導電性ポリマーコンポジットは、金属メッキされていないカーボンナノチューブを使用して作成された同じコンポジットより導電率の増加を示し、前記導電性ポリマーコンポジットは、0.6 S/cmから0.8 S/cmのバルク導電率を有し、前記導電率は、前記導電性ポリマーコンポジットから作られる押出成型フィラメントであって、銀が塗布された先端を有し、10 cmの長さ(L)及び1.75 mmの直径を有するフィラメント

50

の測定された抵抗 (R) に基づいて、式 $= L / (R * A)$ を使用して計算され、

前記複数の金属メッキされたカーボンナノチューブは、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に基づいて、5重量% ~ 50重量%の範囲の量である金属メッキされたカーボンナノチューブと；

前記複数の導電性金属フレークは銀を含み、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に基づいて、5重量% ~ 50重量%の範囲の量である、方法。

【請求項 20】

加熱するコンポジットがフィラメントの形態である、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、導電性ポリマーコンポジットに関する。

【背景技術】

【0002】

現在までに産業界で実施されている積層造形（三次元印刷としても知られる）は、ほとんどの場合、構造的な特徴を印刷することに关心がある。機能的な特性（例えば、電気特性）を積層造形に組み込む材料およびプロセスが必要とされている。近年、積層造形に潜在的に有用な導電性材料が商業化されているが、その導電率は、 $\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ から $\sim 0.5 \text{ S/cm}$ までと一般的に低いが、もっと高い導電率（例えば、 $\sim 2.0 \text{ S/cm}$ ）を有するいくつかの材料が知られている。市販材料、特に、導電性材料（例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）またはポリ乳酸（PLA））の機械特性は、一般的に制限されており（例えば、柔軟ではない）。

20

【0003】

積層造形の一般的な技術は、ペーストまたは熱可塑性ポリマーの押出成型を利用する。ペーストは、室温または高温で押出成型することができ、一方、熱可塑性ポリマーは、押出成型するために溶融状態へと加熱される。例えば、熱溶解積層法（FDM）において、連続押出成型のために可塑性フィラメントが加熱領域に供給される。三次元物体を作成するために、溶融ポリマーを構築プレートの上に層ごとに堆積させることができる。

【0004】

30

積層造形の分野で、後の組立てが制限される完全に一体化された機能的な物体を簡単に印刷するために使用可能な改良された材料を開発することに大きな関心がもたれている。これにより、日々の物体の製造および消費において、特に、導電性材料と共に実施することができる場合、完全に新しいデザインが可能になるだろう。物体の中に導電性要素を印刷する能力によって、埋め込まれたセンサおよび電子機器の可能性を与えることができる。従って、三次元印刷のための可塑性コンポジットの導電率を上げることに非常に关心がある。

【0005】

導電性を高めるために、ポリマーに添加剤を加えることが当該技術分野で一般的によく知られている。例えば、ゼログラフィー要素に帯電防止特性を与るために、カーボンナノチューブをポリマーに加え、導電性を上げてきた。カーボンナノチューブへの金属（例えば、銅または銀）の無電解メッキも一般的に知られている。Nature Nanotechnology 2010, 5, 853 に記載されているように、銀フレークおよびイオン性液体と組み合わせた、銀ナノ粒子が MWCNT に（無電解メッキとは対照的に）吸着した組成物が知られている。これらのコンポジット材料は、フィルムの溶液流延のために調製された。金属は、無電解メッキを用いて MWCNT に直接メッキされるのではなく、その代わりとしてナノ粒子配位子の - 相互作用に基づき、あらかじめ作成したナノ粒子をカーボンナノチューブに吸着させることを含んでいた。

40

【0006】

導電性ポリマーは、上述のように、一般的によく知られているが、現時点では三次元印刷

50

するために市場で入手可能な導電性を示す材料は非常にわずかである。これは、少なくとの一部には、三次元印刷に使用される材料の処理能力の必要条件が厳しいことに起因しており、この必要条件には、最終製品の望ましい材料特性を維持しつつ、押出成型され、複雑な印刷された形状を作成することができる能力を含む。入手可能な材料は導電性が比較的低く、潜在的な用途の範囲を限定する。この材料は、典型的には、絶縁性ポリマー基材の中に導電性材料が入り込んで網目構造を形成し、電子が連続した経路を流れるように構築される。この導電性の網目構造の形成は、導電性粒子がポリマー基材内に整列する方法を限定する。これらの材料は、学術研究界および産業界の両方で広範囲に開発されてきたが、典型的には、中に入り込む網目構造を形成するのに必要な導電性添加剤の量をできるだけ少なくすることに注目が向けられており、導電性は比較的低い。

10

【0007】

三次元印刷に適しており、増加した導電率を示す新規可塑性コンポジット材料は、当該技術分野で歓迎される進歩であろう。このような材料は、積層造形の分野に顕著な影響を与えるだろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示の一実施形態は、導電性ポリマーコンポジットに関する。このコンポジットは、熱可塑性ポリマーと、複数の金属メッキされたカーボンナノチューブとを含む。

20

【0009】

本開示の一実施形態は、三次元印刷の方法に関する。この方法は、三次元プリンタにコンポジットを提供することを含む。このコンポジットは、熱可塑性ポリマーと、複数の金属メッキされたカーボンナノチューブとを含む。コンポジットを加熱し、加熱したコンポジットを基材の上に押出成型し、三次元物体を作成する。

【0010】

本開示のさらに別の実施形態は、導電性ポリマーコンポジットフィラメントに関する。このフィラメントは、熱可塑性ポリマーと、複数の金属メッキされたカーボンナノチューブとを含む。

【0011】

本出願の組成物は、以下の1つ以上の利点を示す。三次元印刷用途、例えば、熱溶解積層法(FDM)のためのフィラメントの改良された導電率；金属でメッキされたMWCNTは、メッキされていないMWCNTを含むコンポジットと比較して、コンポジット材料の導電率が向上した；金属メッキされた多層カーボンナノチューブと第2の金属添加剤を含むコンポジットについて、PCL中のMWCNTのみ、またはPCLコンポジット中のフレーク/ナノ粒子/ナノワイヤのみと比較して、導電率の相乗的な増加；コンポジット材料の測定したヤング弾性率および/または曲げ弾性率は、ベースポリマーと同程度の柔軟性を維持することを示す；および/または積層造形に適した材料特性を維持しつつ、コンポジット中の導電性を上げるための改良された方法。

30

【0012】

上の一般的な記載および以下の詳細な記載は、両方とも例示であり、単なる説明であり、特許請求の範囲に記載されるような本教示を制限するものではないことを理解すべきである。

40

【0013】

添付の図面は、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成し、本教示の実施形態を説明し、本記載とともに本教示の原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本開示の組成物を用いて作られたフィラメントを使用する三次元プリンタを示す。

【図2A】図2Aは、本開示の一例の銀粒子で修飾された多層カーボンナノチューブ(「

50

MWCNT」)のSEM画像を示す。

【図2B】図2Bは、TEMホルダーの上にある本開示の一例の銀粒子(画像の明るい点)で修飾されたMWCNTのSEM画像である。

【図2C】図2Cは、本開示の一例の銀粒子(図2Bの円の半径から)で修飾されたMWCNTのエネルギー分散分光法(EDS)スペクトルを示す。

【図3A】図3Aは、本開示の一例のPCL中の10重量%の銀でメッキされた多層カーボンナノチューブを示す。

【図3B】図3Bは、本開示の一例のPCL中の10重量%の銀でメッキされた多層カーボンナノチューブと10重量%の銀フレークを示す。

【発明を実施するための形態】

10

【0015】

図面のいくつかの詳細は単純化されており、厳格な構造的な正確性、詳細および縮尺を維持するのではなく、本実施形態の理解を促進するために描かれていることを注記すべきである。

【0016】

本教示の実施形態について詳細に参照し、その例を添付の図面に示す。以下の図面では、全体で同一の要素を示すために同じ参照番号を使用した。以下の記載では、その一部を生成する添付の図面を参照し、本教示を実施し得る特定の例示的な実施形態を説明することによって示される。従って、以下の記載は、単なる例示である。

【0017】

20

本開示の一実施形態は、導電性ポリマーコンポジットに関する。このコンポジットは、熱可塑性ポリマーと、複数の金属メッキされたカーボンナノチューブとを含む。このコンポジットは、金属メッキされていないカーボンナノチューブと同じ含有量で使用する同じコンポジットよりも高い導電率を示す。

【0018】

三次元印刷に有用な任意の適切な熱可塑性ポリマーを本開示のコンポジットに使用することができる。コンポジットは、単一のポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物を含んでいてもよく、本明細書に開示される任意の熱可塑性ポリマーの混合物を含む。一実施形態において、熱可塑性ポリマーは、アクリレート単位、カルボン酸エステル単位、アミド単位、乳酸単位、ベンズイミダゾール単位、炭酸エステル単位、エーテル単位、スルホン単位、アリールケトン単位、アリールエーテル単位、アリールアルキル単位、エーテルイミド単位、エチレン単位、フェニレンオキシド単位、プロピレン単位、スチレン単位、ハロゲン化ビニル単位およびカルバメート単位からなる群から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含む。一実施形態において、熱可塑性ポリマーは、コポリマー、例えば、上に列挙した任意の繰り返し単位の2つ以上のコポリマーである。一例として、熱可塑性ポリマーは、ポリアクリレート、ポリベンズイミダゾール、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリールエーテルケトン、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、例えば、ポリエチレンおよびポリ(エチレン-コ-酢酸ビニル)、ポリフェニレンオキシド、ポリプロピレン、例えば、ポリプロピレンおよびポリ(フッ化ビニリデン-コ-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリスチレン、例えば、ポリスチレン、ポリ(スチレンイソプレンスチレン)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)およびポリ(スチレンエチレンブタレンスチレン)(SEBS)、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸(PLA)およびポリカプロラクトン、ポリウレタン、ポリアミド、例えば、ナイロン、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVD)およびポリ塩化ビニルからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含んでいてもよい。一実施形態において、熱可塑性ポリマーは、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)またはPLAを含まない。

【0019】

一実施形態において、熱可塑性ポリマーは、ポリアクリレートおよびアクリレートのコポリマー、(例えば、アクリレートのコポリマー)からなる群を含んでいてもよい。アクリ

30

40

50

リレートコポリマーは、少なくとも1つのアクリレートモノマーと、場合により、1つ以上のさらなるモノマー（例えば、熱可塑性ポリマーに使用するために上に列挙した任意のモノマー）を含んでいてもよい。このようなポリマーを、望ましい程度の柔軟性を有するように配合してもよい。一実施形態において、ポリマーは、ポリエステル、例えば、ポリカプロラクトンであってもよい。

【0020】

熱可塑性樹脂の使用は、エポキシまたは他の熱硬化性型のポリマーとは対照的に、材料を再成形するために、コンポジットを1回より多く熱処理することを可能にする。これにより、材料を加熱し、溶融して、例えば、三次元プリンタと共に使用するためのフィラメントを作成することができる。次いで、三次元印刷の押出成型プロセス中に、フィラメントコンポジットを加熱して再び溶融することができる。

10

【0021】

多くの製品のために、特定の望ましい程度の弾性および/または柔軟性を有するエラストマー性ポリマーを使用することが有利であろう。ここで、弾性および/または柔軟性は、ヤング弾性率および曲げ弾性率によって特徴付けることができる。本開示において、ASTM D 638法を使用し、材料のヤング弾性率を決定した。ASTM D 790のPlastic Flexural 3 Point Bend Testを使用し、材料の曲げ弾性率を決定した。一例として、本開示の材料は、ヤング弾性率が1.5 GPa未満、例えば、1 GPa未満、または0.5 GPa未満であってもよい。別の例として、材料は、曲げ弾性率が2 GPa未満、例えば、1 GPa未満、または0.5 GPa未満であってもよい。

20

【0022】

三次元印刷プロセスでコンポジットが機能するような任意の適切な量で、熱可塑性ポリマーがコンポジットに含まれていてもよい。適切な量の例としては、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、約30重量%～約99.5重量%、例えば、約50～約99重量%、約50～約95重量%が挙げられる。

【0023】

金属メッキされたカーボンナノチューブは、コンポジットの導電率を高める任意の適切な金属メッキを含んでいてもよい。例として、金属メッキは、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルトおよび金からなる群から選択される少なくとも1つの金属を含む。金属メッキは、純粋な金属、またはこれら任意の金属のアロイであってもよい。一実施形態において、金属は、純度が、90重量%以上、例えば、95重量%、98重量%、99重量%、または100重量%の純度であり、金属は、上に列挙したもののいずれかから選択される。例えば、金属は、95重量%以上が銀であってもよく、例えば、実質的に100%の純粋な銀であってもよい。一実施形態において、金属メッキされたカーボンナノチューブまたは金属-アロイでメッキされたカーボンナノチューブは、無電解メッキされたカーボンナノチューブである。任意のコーティング方法を使用してもよいが、カーボンナノチューブに対する直接的な金属メッキが、いくつかの他のコーティング方法よりも優れた導電率を与えることが理論上推定される。

30

【0024】

ナノチューブへの無電解メッキを任意の適切な様式で行ってもよい。適切な無電解メッキ技術の種々の例が、当該技術分野で知られている。例えば、多層カーボンナノチューブへ銀を無電解堆積させる既知の技術の1つは、以下の工程を含む。(i)CNTの酸化(例えば、空気-プラズマ酸化または濃酸浴中の環流を用いる); (ii)表面の増感処理(例えば、 Sn^{2+} の吸着)(前活性化とも呼ばれる); (iii)場合により、促進工程(例えば、HClを用い、 Sn^{2+} コアからClイオン殻をエッチングする); Sn^{2+} イオンと置き換えるためのAgまたはPdの活性化/還元(増感処理と同じ工程で行われるときもある); および金属の無電解堆積(例えば、Agの自己触媒還元)。他の適切な無電解堆積方法を使用してもよい。

40

【0025】

50

任意の適切なカーボンナノチューブを、金属メッキのための基材として使用してもよい。適切なカーボンナノチューブの例としては、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、およびこれらの混合物が挙げられる。一実施形態において、カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブである。任意の適切な寸法を有するナノチューブを使用してもよい。例として、カーボンナノチューブの長さは、0.045 μm ~ 200 μmの範囲であってもよく、外径は、1nm ~ 30nmの範囲であってもよい。さらなる例として、外径に対する長さのアスペクト比は、50 ~ 5000の範囲であってもよい。カーボンナノチューブの市販の供給源としては、例えば、CHEAP TUBES（商標）またはNANO CYL（商標）から入手可能なカーボンナノチューブ、例えば、Nano cyl 7000が挙げられる。

10

【0026】

コンポジットは、金属メッキされたカーボンナノチューブを、望ましい材料特性と望ましい処理能を維持しつつ、望ましい導電率を与えるような任意の適切な量で含んでいてもよい。カーボンナノチューブの量の例としては、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、1重量% ~ 約50重量%、例えば、約2重量% ~ 約20重量%、または約5重量% ~ 約15重量%、または約10重量%が挙げられる。

【0027】

一実施形態において、コンポジットは、金属メッキされたカーボンナノチューブではない複数の任意要素の導電性粒子を含んでいてもよい。任意要素の導電性粒子の添加は、さらに、金属化されたカーボンナノチューブによって作られる既に存在する中に入り込む網目構造の一部となってもよく、それによって、導電率がさらに高まる。任意要素の導電性粒子は、任意の望ましい形態、例えば、金属ワイヤ、金属フレークおよび金属ナノ粒子からなる群から選択される少なくとも1つの粒子を有していてもよい。ここでも、これらの任意要素のワイヤおよびナノ粒子は、金属コーティングされたカーボンナノチューブではない。任意要素の粒子は、任意の適切な導電性材料、例えば、金属、例えば、金、銀、アルミニウムおよび銅、および金属メッキされていないグラフェン、グラファイト、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーを含んでいてもよい。このような粒子の例としては、金、銀、アルミニウムまたは銅のナノワイヤ、金、銀、アルミニウムまたは銅のナノ粒子、金、銀、アルミニウムまたは銅のフレークが挙げられる。任意要素の導電性粒子は、任意の適切な量であってもよく、例えば、導電性ポリマーコンポジットの合計重量を基準として、約1重量% ~ 約50重量%、例えば、約5重量% ~ 約50重量%、または約1重量% ~ 約30重量%、または約5重量% ~ 約30重量%、または約10重量% ~ 約30重量%、または約20重量% ~ 約30重量%の範囲の量であってもよい。

20

【0028】

本開示の導電性ポリマーコンポジットは、任意の他の適切な任意要素の成分、例えば、担体液体、可塑剤、分散剤および界面活性剤を任意の望ましい量で含んでいてもよい。または、本開示の明確に引用されていない成分は、本明細書に開示される導電性ポリマーコンポジットに限定されてもよく、および/または本明細書に開示される導電性ポリマーコンポジットから除外されていてもよい。従って、熱可塑性ポリマー、金属メッキされたカーボンナノチューブの量は、本明細書に引用される任意要素の成分（例えば、導電性粒子、担体液体、可塑剤、分散剤および界面活性剤）を含むか、または含まずに、本開示のコンポジットに使用される全成分の90重量% ~ 100重量%、例えば、95重量% ~ 100重量%、または98重量% ~ 100重量%、または99重量% ~ 100重量%、または100重量%になるように加えてよい。

30

【0029】

本開示のコンポジットは、任意の適切な形態であってもよい。一実施形態において、コンポジットは、導電性ペーストである。ペーストは、室温でペーストであってもよく、またはペーストのように流動させるために加熱することが必要な材料であってもよい。一実施形態において、ペーストは、少なくとも1つの担体液体を含む。一実施形態において、担体液体は、1つ以上のペースト成分を溶解することができる溶媒であってもよい。別の

40

50

実施形態において、担体液体は、溶媒ではない。ペーストに適した担体液体としては、例えば、トルエン、ピロリドン（例えば、N - メチルピロリドン、1 - シクロヘキシリ - 2 - ピロリドン）、N, N - ジメチルホルムアミド（DMF）、N, N - ジメチルアセトアミドジメチルスルホキシドおよびヘキサメチルホスホラミドが挙げられる。担体液体は、ペースト中に任意の適切な量で、例えば、濡れたコンポジットペーストの合計重量を基準として約0.5重量%～約6.0重量%の量で含まれていてもよい。ペーストに含まれ得る任意要素の添加剤は、例えば、担体液体および他の導電性添加剤に加え、分散剤、界面活性剤、他の溶媒である。

【0030】

代替的な実施形態において、コンポジットは、乾燥したコンポジット（例えば、液体担体を含まない）の合計重量を基準として、5重量%未満、例えば、3重量%未満、2重量%未満、または1重量%未満の液体担体を含む、乾燥したコンポジットの形態であってもよい。乾燥したコンポジットは、溶媒を用いて作られてもよく、次いで、任意の方法によつて（例えば、加熱、減圧および／または他の液体除去技術によって）溶媒を除去する。または、コンポジットは、無溶媒処理技術を用い、担体液体または溶媒を用いずに製造することができる。

【0031】

コンポジットは、バルク導電率が、約0.0001S/cm～約200S/cm、例えば、約0.5～約100S/cm、または約0.6～約5S/cmの範囲である。バルク導電率は、以下の式を用いて計算される。

$$= L / (R * A) \quad (1)$$

式中、

は、バルク導電率であり；

Lは、フィラメントの長さであり；

Rは、押出成型されたフィラメントの測定された抵抗であり；

Aは、フィラメントの断面積（ r^2 ）であり、ここで、rは、フィラメントの半径である。

【0032】

抵抗Rは、コンポジットから作られる押出成型されたフィラメントを作成することによって測定することができる。フィラメントの先端に銀を塗り、試験装置（例えば、デジタルマルチメーター）との良好な電気接続を与えるが、積層造形にフィラメントを使用する場合、塗ることは必須ではないだろう。次いで、フィラメントの長さ方向に沿って、抵抗を測定することができる。次いで、フィラメントの寸法およびRの測定値を使用し、コンポジットのバルク導電率（）を計算することができる。

【0033】

本開示のコンポジットは、金属メッキされたコンポジット材料の導電率が、金属メッキされていないCNTを用いて作られた同じコンポジットと比較して、増加していることを示すことができる。一実施形態において、金属メッキされたカーボンナノチューブを含む本開示のコンポジットは、金属メッキされていないCNTを用いて作られた同じコンポジットと比較して導電率の増加を示し、金属メッキされていないCNTでは、CNTをメッキするために使用されるのと同じ重量での含有量の金属も、カーボンナノチューブと共にポリマー中に使用され、金属は、ナノチューブ上をメッキする変わりに、ナノ粒子の形態である。一実施形態において、本開示のコンポジットは、金属メッキされたCNTの既に存在する導電性網目構造の一部になることによって、本明細書に記載されるさらなる任意要素の導電性添加剤がコンポジット材料に組み込まれるとき、さらなる相乗的な導電率の増加を示す。

【0034】

導電率を上げつつ、本開示のコンポジットは、積層造形に使用することが可能な望ましい程度の処理能を保持することもでき、これは、CNTが充填されたコンポジットの場合には、非常に剛性になる場合があるため、常に当てはまるとは言えない。従って、本開示

10

20

30

40

50

のコンポジットを用いて作られるフィラメントは、現時点で市販されている F D M 印刷のためのいくつかの他の材料よりも柔軟性が高い場合がある。柔軟性の程度は、熱可塑性ポリマー材料および任意要素の使用されるフィラーに依存して変わらう。一実施形態において、コンポジット材料は、ベースポリマーと同程度の柔軟性を維持することができる。例えば、金属メッキされたカーボンナノチューブを含むコンポジットは、ヤング弾性率のための A S T M D 6 3 8 試験によって測定されるように、熱可塑性ポリマー単独の場合と比較して、5 0 0 M P a 未満、例えば、3 0 0 M P a 未満までのヤング弾性率の増加を示すことができる。

【 0 0 3 5 】

本開示のコンポジットを任意の適切な方法によって製造することができる。例えば、溶融混合技術を用い、熱可塑性ポリマーを、金属メッキされたカーボンナノチューブおよび任意要素の成分、例えば、本明細書に開示される任意の他の成分と合わせてもよい。所望な場合、任意要素の溶媒および / または液体担体をこの混合物に使用してもよい。このような組成物を混合するための他の適切な技術は、当該技術分野でよく知られている。

10

【 0 0 3 6 】

本開示は、三次元印刷の方法にも関する。例えば、フィラメント印刷（例えば、F D M ）またはペーストの押出成型のような任意の種類の三次元印刷を使用してもよい。この方法は、三次元プリンタに本開示の任意の導電性ポリマーコンポジットを提供することを含む。コンポジットは、三次元印刷に有用な任意の適切な形態、例えば、フィラメントまたはペーストであってもよい。導電性ポリマーを、押出成型に適した溶融状態になるまで加熱してもよい。次いで、加熱した導電率ポリマーを、基材の上に押出成型し、三次元物体を作成する。

20

【 0 0 3 7 】

まず、コンポジットから、所望の形状および寸法を有するフィラメントを作成することによって（例えば、押出成型または任意の他の適切なプロセスによって）本開示の導電性ポリマーコンポジットを F D M プロセスに使用してもよい。フィラメントは、3 D F D M プリンタにフィラメントを入れ、印刷することができる任意の適切な形状を有していてもよい。最初に供給したときのフィラメントは、その厚み T よりかなり長い連続的な長さを有していてもよく（図 1 ）、例えば、厚みに対する長さの比率は、1 に対して 1 0 0 より大きく、例えば、1 に対して 5 0 0 より大きく、または 1 に対して 1 0 0 0 以上であり、 T は、フィラメントの最も小さな厚み寸法である（例えば、フィラメントが円形の断面を有する場合は直径）。任意の適切な厚みを使用してもよく、厚みは、使用する 3 D プリンタに依存して変わらう。一例として、厚みは、約 0 . 1 m m ~ 約 1 0 m m 、例えば、約 0 . 5 m m ~ 約 5 m m 、または約 1 m m ~ 約 3 m m の範囲であってもよい。

30

【 0 0 3 8 】

本開示のフィラメントを使用する三次元プリンタ 1 0 0 の一例を図 1 に示す。三次元プリンタ 1 0 0 は、フィラメント 1 0 4 を液化部 1 0 6 に供給するためのフィーダー機構 1 0 2 を備えている。液化部 1 0 6 は、フィラメント 1 0 4 を溶融し、得られた溶融プラスチックを、ノズル 1 0 8 を介して押出成型し、構築プラットフォーム 1 1 0 の上に堆積させる。フィーダー機構 1 0 2 は、フィラメント 1 0 4 を供給することができるローラーまたは任意の他の適切な機構、例えば、フィラメントのスプール（図示せず）を備えている。液化部 1 0 6 は、フィラメントを加熱するための任意の技術、例えば、加熱要素、レーザーなどを使用してもよい。図 1 に示される三次元プリンタ 1 0 0 は、単なる例であり、任意の種類の三次元プリンタを使用し、本開示のフィラメントを堆積させてもよい。

40

【 0 0 3 9 】

以下の実施例に関し、無電解メッキ、溶融混合およびフィラメントの押出成型の条件は最適化されなかったことを注記しておく。従って、さらに最適化すると、ここに示したものよりも高い導電率が測定されることもあるだろう。

【 実施例 】

50

【0040】

実施例1

各溶液 (~300mL) を別個の500mLの使い捨て容器に調製した。空気-プラズマ処理または濃硝酸中の環流を行い、MWCNTの表面を酸化した(5.5g)。酸化したMWCNTを増感溶液に加え(30分間)(0.1M SnCl₂、0.1M HCl(aq))、次いで、活性化溶液に加え(30分間)(DI水中、0.0014PdCl₂、0.25M HCl)、最後に、無電解メッキ溶液に加えた(10分間)(0.059M AgNO₃、4.5mL NH₄OH_{conc}、9mLの37%ホルムアルデヒド溶液)。MWCNTを加える直前に、このメッキ溶液にホルムアルデヒドをゆっくりと加えた。それぞれの溶液に浸した後、MWCNTを減圧濾過によって単離し、その後、1000mLのDIで洗浄した。得られたメッキされたMWCNTを減圧炉中、70°で乾燥させた。図2Aは、銀粒子で修飾されたMWCNTのSEM画像を示し、銀粒子は、画像中の明るい点として示す。図2Bは、TEMホルダーの上にある銀粒子(画像中の明るい点)で修飾されたMWCNTのSEM画像を示す。

【0041】

図2Cは、銀粒子(図2Bの円の半径から)で修飾されたMWCNTのエネルギー分散分光法(EDS)スペクトルを示す。銀のピークは、2.5keV付近にあらわれる。EDSスペクトル中のC1、O、Cu、NaおよびSのピークは、メッキされたMWCNTが取り付けられているTEMホルダーからのバックグラウンドシグナルである。

【0042】

実施例2-銀でコーティングされたMWCNTコンポジットの調製

ツインスクリューHaake Rheocordミキサーを用い、溶融混合によって導電性ポリマーコンポジットを調製した。Haake中、ポリマーベース(ポリカプロラクトン(PCL))を、銀メッキされたMWCNTと70°で30分間、30rpmで混合した。

【0043】

PCLコンポジット材料中の得られたAgメッキされたMWCNTを低温粉碎し、改変されたダイ(直径=1.8mm)および16.96kgのおもりを取り付けたTinius Olson Melt Flow Indexer(MFI)を用い、100および150°でそれぞれさらに処理し、フィラメント(d=1.75mm)にした。

【0044】

実施例3

実施例2のフィラメントを10cm片に切断し、銀塗料(SPI supplies)を末端に塗った。この銀塗料を使用し、サンプルと、抵抗装置のクランプとの間の良好な接続を確実にした。2点プローブによる抵抗装置を使用し、体積抵抗を測定した。上の式1を用い、体積抵抗をバルク導電率に変換した。結果を以下の表1に示す。

【0045】

実施例4

実施例2および3と同様のコンポジットフィラメントを製造したが、但し、10重量%の銀メッキされたMWCNTに加え、10重量%の銀フレークが含まれていた。PCL中のAgメッキされたMWCNT+銀フレークのバルク導電率を、実施例3に記載したのと同様に決定した。結果を表1に示す。

【0046】

図3Aおよび図3Bは、(a)実施例3からのPCL中の10wt%のAgメッキされたMWCNT(図3A)および(b)実施例4からのPCL中の10wt%のAgメッキされたMWCNT+10重量%のAgフレーク(図3B)を含むコンポジットフィラメントの断面のSEM画像を示す。図3Aは、分散した銀と、AgメッキされたCNTの凝集した塊を示す。図3Bは、分散したAgフレークと、AgメッキされたCNTの分布した凝集物を示す。

【0047】

10

20

30

40

50

比較例 A

実施例 2 および実施例 3 と同様のコンポジットフィラメントを製造したが、但し、金属メッキされた CNT を、金属でメッキされていない 10 重量 % の MW CNT と置き換えた。実施例 3 に記載したのと同様にバルク導電率を決定し、結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】**比較例 B**

実施例 2 および実施例 3 と同様のコンポジットフィラメントを製造したが、但し、 10 重量 % の MW CNT は、金属でメッキされておらず、 30 % の銀ナノ粒子が熱可塑性ポリマー中に含まれていた。実施例 3 に記載したのと同様にバルク導電率を決定し、結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 4 9 】**比較例 C**

実施例 2 および実施例 3 と同様のコンポジットフィラメントを製造したが、但し、 MW CNT を、 65 重量 % の Ag フレークと置き換えた。実施例 3 に記載したのと同様にバルク導電率を決定し、結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】**比較例 D**

実施例 2 および実施例 3 と同様のコンポジットフィラメントを製造したが、但し、 MW CNT を、 39 重量 % の Ag ナノ粒子と置き換えた。実施例 3 に記載したのと同様にバルク導電率を決定し、結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 1 】

表 1 のバルク導電率の測定によって示されるように、 (i) 10 wt % の MW CNT を含む PCL (0.55 S/cm) と (ii) 銀 (Ag) でメッキされた 10 wt % の MW CNT を含む PCL (0.65 S/cm) の間で、導電率の約 15 % の増加が観察された。 10 重量 % の MW CNT および 30 % の銀ナノ粒子 (Ag NP) を PCL 中で合わせることによって作られた同様のコンポジット材料からは、かなり低い導電率 (0.07 S/cm) が得られ、 MW CNT への銀の直接的なメッキが導電率を高めると考えられる。 MW CNT に直接メッキされた Ag は、接触抵抗を減らし、芳香族環の を積み重ね、中に入り込む網目構造を作成するために MW CNT が近くに整列する必要性を低減すると考えられ、メッキされた金属によって、金属の接触点を与えることによって、 CNT をもっとランダムに配置することができる。 PCL 中の 39 wt % の Ag NP は、導電率について、 0 S/cm を測定することを注記しておく。比較例 B の銀ナノ粒子は、実際に、比較例 A の銀ナノチューブを含まない MWNT と比較して、導電率が低いことも注記しておく。この結果は、予想されないものであった。なぜこの現象が起きたのか明らかではないが、可能な説明の 1 つは、 Ag ナノ粒子の存在によって MWNT がさらに凝集し、望ましい中に入り込む網目構造を形成しなかったということである。

30

【 0 0 5 2 】

(i) PCL 中の銀 (Ag) でメッキされた 10 wt % の MW CNT (0.65 S/cm) と、 (ii) PCL 中の銀 (Ag) でメッキされた 10 wt % の MW CNT + 10 wt % の Ag フレーク (2 ~ 5 μm) の間で、導電率のさらなる 20 % の増加が観察され、一方、 PCL 中の 65 % (2 ~ 5 μm) の Ag フレークのみの場合、 0 S/cm が測定された。

40

【 0 0 5 3 】

【表1】

表1. コンポジット材料のバルク導電率 (S/cm) の比較

PCLのコンポジット材料	導電率 (S/cm)	
比較例A (10 wt % MWCNT)	0.55	
実施例3 (Agメッキされた10 wt % MWCNT)	0.65	
実施例4 (Ag + 10 wt % Agフレークでメッキされた10 wt % MWCNT)	0.80	
比較例B (10 wt % MWCNT + 30 % AgNP)	0.07	10
比較例C (65 wt % Agフレーク)	0	
比較例D (39 wt % AgNP)	0	

【0054】

実施例5 - 材料の印刷

フィラメントを、*Makerbot FDM 3D* プリンタを用いて印刷し、印刷された角材を作成した。印刷された角材 (75 mm × 9 mm × 3 mm) を用い、材料の曲げ弾性率を決定した。表2は、それぞれのポリマーコンポジットフィラメントを印刷するため用いられる印刷パラメータを記載する。

20

【0055】

【表2】

表2. PCLおよびコンポジット材料のための*Makerbot*印刷パラメータ

材料	押出成型機の温度 (°C)	層の高さ (μm)	枚の数	供給速度 (mm/s)	供給ストックの乗数	プラットフォームの温度 (°C)
PCL	100	200	3	40	0.93	25
PCL + 10 wt % MWCNT	200	200	3	20	0.93	25
PCL + 10 wt % のAgメッキされた MWCNT	200	200	3	20	0.93	25
PCL + 10 wt % のAgメッキされた MWCNT + 10 wt % のAgフレーク	240	200	3	30	0.93	25

【0056】

表3には、上の実施例に記載される一連のPCL中のフィラメントの機械特性をまとめている。比較のために、添加剤を含まないPCLフィラメントを、上の実施例3のフィラメントと同じ寸法で製造した。ヤング弾性率と曲げ弾性率は、両方とも、コンポジット材料が、ベースポリマー材料PCLと比較して、CNTを加えたにもかかわらず、非常によく似た曲げ性を維持していることを示している。ASTM D638の方法を使用し、材料のヤング弾性率を決定した。ASTM D790のPlastic Flexural 3 Point Bend Testを使用し、材料の曲げ弾性率を決定した。

40

【0057】

【表3】

表3. コンポジット材料のヤング弾性率 (GPa) の比較

材料	ヤング弾性率 (GPa)	曲げ弾性率 (GPa)
PCL	241	352
PCL + 10 wt% MWCNT (比較例A)	349	408
PCL + 10 wt% の Ag メッキされた MWCNT (実施例3)	436 ± 96	496
PCL + 10 wt% の Ag メッキされた MWCNT + 10 wt% の Ag フレーク (実施例4)	363 ± 89	500

10

【0058】

本開示の広い範囲に記載する数値範囲およびパラメータは概算値であるが、具体例に記載する数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら、任意の数値は、それぞれの試験測定で見出される標準偏差から必然的に得られる特定の誤差を本質的に含む。さらに、本明細書に開示するすべての範囲は、その範囲に包含される任意の部分範囲およびあらゆる部分範囲を包含することが理解されるべきである。

【0059】

本教示を1つ以上の実施の観点で示してきたが、添付の特許請求の範囲の精神および範囲から逸脱することなく、示されている実施例に対し、変更および/または改変を行ってもよい。それに加え、本教示の具体的な特徴が、いくつかの実施例の1つのみに関して開示されてもよいが、このような特徴を、所望なように、任意の所与の機能または具体的な機能に有利な他の実施例の1つ以上の他の特徴と組み合わせてもよい。さらに、「～を含む(including)」、「～を含む(includes)」、「～を有する(having)」、「～有する(has)」、「～伴う(with)」という用語またはこれらの変形語をいずれかの詳細な記載および特許請求の範囲に使用する程度まで、このような用語は、「～を含む(comprising)」という語句と同様の様式で包括的であることを意図している。さらに、本明細書の記載および特許請求の範囲では、「約」という語句は、変更によって、示されている実施形態に対するプロセスまたは構造と不整合がない限り、列挙した値をある程度変えてよいことを示す。最終的に、「例示的な」は、理想的であると暗示されているのではなく、その記載が実施例として使用されることを示す。

20

30

【図1】

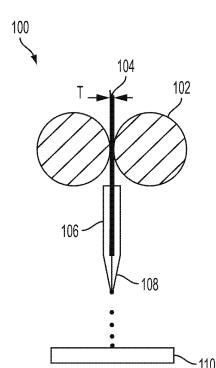


図1

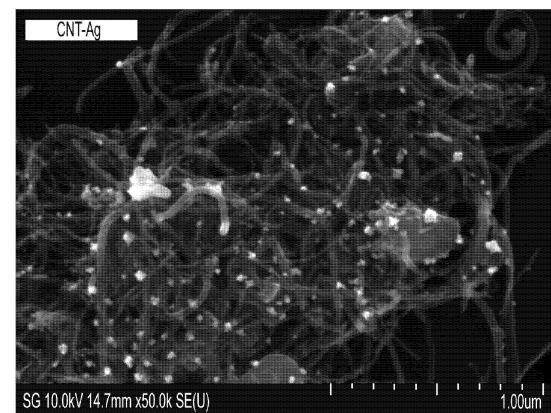


図2A

【図2B】

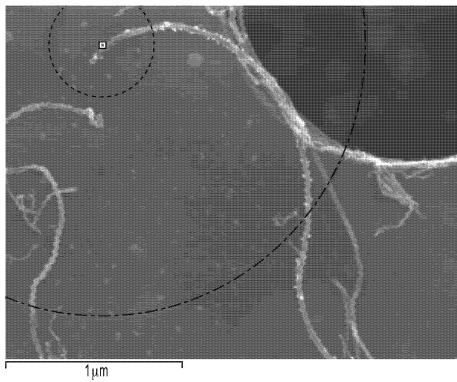


図2B

【図2C】

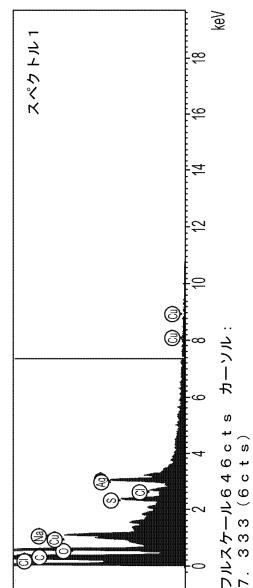


図2C

【図3A】

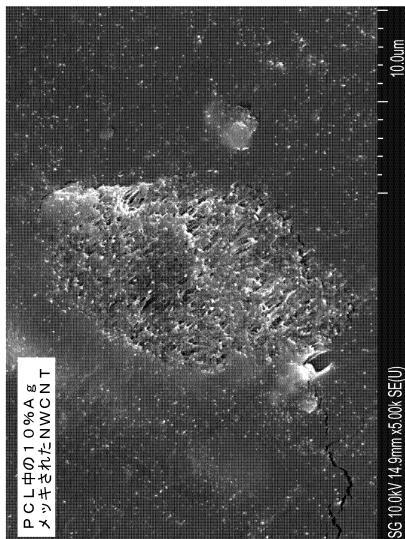


図3A

【図3B】

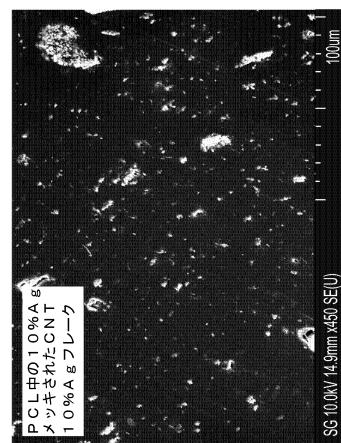


図3B

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 18/44 (2006.01) C 2 3 C 18/44
C 2 3 C 18/32 (2006.01) C 2 3 C 18/32
C 2 3 C 18/38 (2006.01) C 2 3 C 18/38

(72)発明者 レイチャエル・プレスタイコ
カナダ国 オンタリオ州 エル9シー 2ジェイ7 ハミルトン バミューダ・コート 9
(72)発明者 キャロライン・ムーアラグ
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジー 4エイ7 ミシサガ カンタベリー・ロード 1278
(72)発明者 バーケフ・コシュケリアン
カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・サークル
40

審査官 幸田 俊希

(56)参考文献 特表2012-518056 (JP, A)
特開2007-138026 (JP, A)
国際公開第2014/209994 (WO, A1)
特開2006-120665 (JP, A)
特表2015-528915 (JP, A)
国際公開第2015/130401 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
B 3 3 Y 7 0 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0