

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-506257

(P2006-506257A)

(43) 公表日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29B 9/10 (2006.01)	B29B 9/10	4F201
B29B 9/12 (2006.01)	B29B 9/12	4J002
B29B 11/06 (2006.01)	B29B 11/06	5H026
B29B 11/14 (2006.01)	B29B 11/14	
CO8L 3/00 (2006.01)	CO8L 3/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-553426 (P2004-553426)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月19日 (2003.9.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年5月18日 (2005.5.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/029591
 (87) 国際公開番号 W02004/045820
 (87) 国際公開日 平成16年6月3日 (2004.6.3)
 (31) 優先権主張番号 10/299,144
 (32) 優先日 平成14年11月19日 (2002.11.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

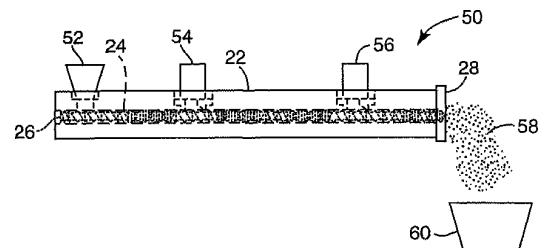
(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂およびフィラーを含有する高充填複合材料

(57) 【要約】

高充填複合材料は、熱可塑性樹脂と自己造粒性押出物が押出機バレルを出るのに十分なフィラーとを多軸スクリー押出機によって押し出すことによって形成される。押出機は出口マニホールド、ストランドダイまたはブレードプレートなしで運転される。押出物は不規則な形状の顆粒を形成する。顆粒は、圧縮、射出または圧縮-射出成形によって燃料電池セパレータープレートおよびエンドプレートのような高充填成形物品を形成するのに使用することができる成形用組成物を提供する。



- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
- a. 熱可塑性樹脂と、
b. 自己造粒性押出物が押出機バレルを出るのに十分なフィラーと、
を多軸スクリーウ押出機によって押し出す工程を含む熱可塑性複合材料顆粒の形成方法。
- 【請求項 2】
前記押出機が二軸スクリーウ押出機である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 3】
前記押出物が成形可能である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 4】 10
前記押出物が容易にペレット化できない、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 5】
前記樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、液晶ポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデンまたはポリオレフィンを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 6】
前記樹脂が液晶ポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 7】
前記フィラーが導電性粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 8】 20
前記フィラーがカーボン、金属、金属炭化物、金属窒化物、または金属で被覆された粒子、フレークもしくは繊維を含む、請求項 7 に記載の方法。
- 【請求項 9】
前記フィラーがグラファイトを含む、請求項 7 に記載の方法。
- 【請求項 10】
前記押出物を成形して燃料電池セパレーターまたはエンドプレートを形成する工程をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。
- 【請求項 11】 30
プレート間の少なくとも 1 つの膜によって分離された複数のかかるセパレータープレートを組み立てて燃料電池を形成する工程をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。
- 【請求項 12】
前記フィラーが前記押出物の重量の約 40 ~ 約 95 パーセントである、請求項 7 に記載の方法。
- 【請求項 13】
前記フィラーが前記押出物の重量の約 60 ~ 約 95 パーセントである、請求項 7 に記載の方法。
- 【請求項 14】
前記フィラーが前記押出物の重量の約 80 ~ 約 95 パーセントである、請求項 7 に記載の方法。
- 【請求項 15】 40
前記フィラーが非導電性粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 16】
熱可塑性樹脂とフィラーとを含有する不規則な形状の顆粒のブレンドを含む自己造粒性の熱可塑性複合材料。
- 【請求項 17】
前記複合材料が成形可能なものである、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。
- 【請求項 18】
前記複合材料が容易にペレット化できないものである、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。
- 【請求項 19】 50

前記樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、液晶ポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデンまたはポリオレフィンを含む、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 20】

前記樹脂が液晶ポリマーを含む、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 21】

前記複合材料が約 5 mm 未満の直径を有する扁平な塊を含む、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 22】

前記複合材料が約 3 mm 未満の直径を有する扁平な塊を含む、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。 10

【請求項 23】

前記フィラーが導電性粒子を含む、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 24】

前記フィラーがカーボン、金属、金属炭化物、金属窒化物、または金属で被覆された粒子、フレークもしくは繊維を含む、請求項 23 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 25】

前記フィラーがグラファイトを含む、請求項 23 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 26】

前記フィラーが前記複合材料の重量の約 40 ~ 約 95 パーセントである、請求項 23 に記載の熱可塑性複合材料。 20

【請求項 27】

前記フィラーが前記複合材料の重量の約 60 ~ 約 95 パーセントである、請求項 23 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 28】

前記フィラーが前記複合材料の重量の約 80 ~ 約 95 パーセントである、請求項 23 に記載の熱可塑性複合材料。

【請求項 29】

前記複合材料を圧縮成形することによって形成された成形物品が約 0.1 オーム・cm 以下の体積抵抗率を有する、請求項 23 に記載の熱可塑性複合材料。 30

【請求項 30】

前記複合材料を圧縮成形することによって形成された成形物品が約 0.01 オーム・cm 以下の体積抵抗率を有する、請求項 23 に記載の熱可塑性材料。

【請求項 31】

前記フィラーが非導電性粒子を含む、請求項 16 に記載の熱可塑性複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高充填複合材料におよびそれらの調製方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

燃料電池は典型的には熱可塑性樹脂と導電性フィラーとを含有する高充填複合材料から製造されたエンドプレートとセパレータープレートとを用いて構築される。かかる複合材料を記載する参考文献には、米国特許第 5,798,188 号明細書、同第 6,083,641 号明細書、同第 6,180,275 号明細書、同第 6,251,978 号明細書および同第 6,261,495 号明細書；米国特許出願公開第 2002/0039675 A1 号明細書；欧州特許出願公開第 1 059 348 A1 号明細書；特開平 8-1663 号公報、特開 2000-200142 号公報、特開 2000-348739 号公報および特開 2001-122677 号公報；台湾特許出願第 434930 号明細書ならびに PCT 特許出願国際公開第 97/50138 号パンフレット、同第 97/50139 号パ 50

ンフレット、同第00/30202号パンフレット、同第00/30203号パンフレット、同第00/44005号パンフレットおよび同第01/89013号パンフレットが含まれる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

多くの研究者が燃料電池セパレータープレートおよび他の導電性部品の圧縮または射出成形に使用できる成形用組成物を探求してきた。例えば、上述の参考文献の幾つかで、熱可塑性樹脂と導電性フィラーとを押し出機で組み合わせ、ペレタイザーを用いて押し出機からのアウトプットをペレットへ変換し、このように形成されたペレットを好適な成形装置に供給することによって高充填複合材料のペレットが形成されている。ペレットは典型的にはかなり規則的な形状、例えば、円筒形を有する。熱可塑性樹脂と導電性フィラーとを含有するそれほど高充填ではないペレット、例えば、セラニーズAGのチコナ・ディビジョン(Ticona Division of Celanese AG)から商業的に入手可能な、ベクトラ(VECTRA)(商標)A230炭素繊維強化液晶ポリマーはまた商業的に入手可能である。特開平8-1663号公報は、ダイおよびブレーカープレートなしで運転される押し出機を用いるフレック形ペレットの調製を報告している。米国特許出願公開第2002/0039675 A1号明細書は、より微細な粒子と混合されていてもよい、および好ましくはそれから分離されるペレットの調製を報告している。

10

【0004】

本発明者らは、出口マニホールド(いわゆる「8-0」アダプター)、ダイ、ブレーカープレートまたはペレタイザーなしで運転される多軸スクリュウ押し出機で熱可塑性樹脂とフィラー(例えば、導電性フィラー)とを組み合わせることによって特に有用な成形用組成物が形成され得ることを見いだした。生じた押し出物は「自己造粒性」であり、または「自己造粒する」であろう、すなわち、押し出物は、ペレットまたは他の造形粒子を形成するためのペレット化、チョッピング、粉碎、粗砕または他の微粉碎技術を必要とすることなく不規則な形状の顆粒として押し出機バレルを出るであろう。自己造粒性押し出物は、ペレット化する必要がなく、好ましい実施形態ではそれは容易にペレット化できないほど十分に高充填されている。押し出物はより微細な粒子の分離および除去によって分級する必要がなく、好ましい実施形態ではそのように分級されない。押し出物は、造形物品を成形するための熱可塑性複合材料として、その押し出されたままの自己造粒した形態で使用することができる。このように、本発明は、一態様では、

20

a) 熱可塑性樹脂と、

b) 自己造粒性押し出物が押し出機バレルを出るのに十分なフィラーと、

を多軸スクリュウ押し出機によって押し出す工程を含む熱可塑性複合材料顆粒の形成方法を提供する。

30

【0005】

別の態様では、本発明は、熱可塑性樹脂とフィラーとを含有する不規則な形状の顆粒のブレンドを含む自己造粒性の熱可塑性複合材料を提供する。

【0006】

熱可塑性複合材料顆粒の好ましい実施形態は、圧縮成形、射出成形または圧縮-射出成形によって高充填物品(例えば、燃料電池セパレータープレートおよびエンドプレート)を形成するための成形用コンパウンドとして使用することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の実施では、「不規則な形状の」顆粒は、その大部分がペレット化された押し出熱可塑性樹脂に特徴的に見いだされる規則的な円筒形状を持たない顆粒である。

【0008】

図1は、ガス拡散電極13の対の間に挟まれる、かつ、集電装置としての機能を果たすバイポーラガスセパレータープレート14間に差し入れられる一連のポリマー電解質膜1

50

2 から組み立てられた典型的な燃料電池 10 の分解斜視図である。流体導管 18 および締め具 19 を備えたエンドプレート 16 は、膜 12 およびセパレータープレート 14 を一緒にスタック中に固定する。セパレータープレート 14 およびエンドプレート 16 は好ましくは本発明の熱可塑性複合材料顆粒から成形される。

【0009】

図 2 は、典型的な二軸スクリュウ押出機 20 の出口端の分解斜視図である。バレル 22 は、2 つの共回転する十分に互いに噛み合う押出機スクリュウ 26 を含有する 8 の字形の穴 24 を有する。バレル 22 の出口面 28 は、8 - 0 アダプターベース 32 と 8 - 0 アダプター 34 とでできている 2 部分出口マニホールドを出口面 28 に固定する締め具 (図 2 では示されていない) を普通は収容している穴 30 を備えている。8 - 0 アダプター 34 内の集中チャンバは、8 の字形の穴 24 から出る対の押出物流れを単一の押出物流れに変換し、それは普通は出口 36 を通過する。押出物は、普通は、1 つもしくはそれ以上のストランドオリフィス 40 を備えた押出ダイ 38 を通過し、次に、翼 44 または押出物をさらに混合するために使用されてもよい他の好適なオリフィスを備えたブレーカープレート 42 を通過する。次に押出物はペレタイザー 46 のような好適な装置によってペレット化される。

10

【0010】

図 3 は、本発明の方法を実施する際での使用のための改良された二軸スクリュウ押出機の側面図である。押出機 50 は、図 2 からバレル 22 および二軸スクリュウ 26 (その 1 つは穴 24 中に隠線を用いて示されている) を用いているが、8 - 0 アダプターベース 32、8 - 0 アダプター 34、ダイ 38 およびブレーカープレート 42 は取り除いた。これらの部品は押出機中で背圧を増加させ、高いフィラー配合レベルの達成を妨げ得る。これらの部品が取り除かれた場合、押出中により高いフィラー量を添加することができる。

20

【0011】

熱可塑性樹脂はインプット端主供給口 52 で押出機 50 に加えることができ、フィラーは供給口 54 および 56 のようなバレル 22 の長さに沿った 1 つもしくはそれ以上の場所で押出機 50 に加えることができる。十分なフィラーが押出機に加えらる (例えば、押出物の総重量を基準にして約 40 重量% もしくはそれ以上の量) という条件で、自己造粒性押出物は、それが押出機 50 を出る時に顆粒 58 を形成することができ、出口面 28 の下方に置かれたホッパー 60 中に集めることができる。自己造粒法は、ある範囲のサイズの高充填顆粒を最小の装置および加工コストで効率的に形成する。図 2 のペレタイザー 46 もまた必要とされず、顆粒 58 はさらに加工することなくそれらの自己造粒した状態で使用することができる。

30

【0012】

伝統的なペレット化された成形用組成物は典型的には非常に規則的な形状および一様なサイズ、例えば、ペレットごとにおおよそ同じサイズである円筒形または枕形を有する。本発明の自己造粒押出物は典型的には、ある範囲の形状およびサイズを有する不規則な形状の顆粒のブレンドであり、伝統的なペレット化された成形用組成物の一様な外観を欠くであろう。かかる一様でない外観にもかかわらず、自己造粒押出物は、例えば、燃料電池セパレーターおよびエンドプレートのような複雑な形状を有する高充填導電性部品を圧縮成形するための優れた成形用組成物を提供することができる。

40

【0013】

好適な押出機は様々な供給業者から入手可能である。必要ならば、3 つ以上のスクリュウを有する押出機、例えば 3 または 4 スクリュー押出機を用いることができる。当業者であれば分かるように、スクリュウ構成および押出機運転条件は、用いられる材料および装置と自己造粒押出物の所望の最終用途とに依存する最適化または調節から恩恵を受けるかもしれない。代表的な押出機および押出機スクリュウは、米国特許第 4,875,847 号明細書、同第 4,900,156 号明細書、同第 4,911,558 号明細書、同第 5,267,788 号明細書、同第 5,499,870 号明細書、同第 5,593,227 号明細書、同第 5,597,235 号明細書、同第 5,628,560 号明細書および同

50

第5, 873, 654号明細書に示されている。

【0014】

様々な熱可塑性樹脂を本発明で使用することができる。好適な樹脂には、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、液晶ポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデンおよびポリエチレンまたはポリプロピレンのようなポリオレフィンが含まれる。他の好適な樹脂は、上述の参考文献にリストされているか、または「チコナ・インブルー燃料電池システムズからの高性能プラスチック (High Performance Plastics from Ticona Improve Fuel Cell Systems)」(セラニーズAGのチコナ・ディビジョン)のような出版物に記載されている。代表的な商業的に入手可能なポリフェニレンサルファイドには、商標フォルトロン (FORTRON) でセラニーズAGのチコナ・ディビジョンから入手可能なもの、および商標ライトン (RYTON) でシェブロン・フィリップス・ケミカル・カンパニーLP (Chevron Phillips Chemical Company LP) から入手可能なものが含まれる。代表的な商業的に入手可能なポリフェニレンオキシドには、商標ノリール (NORYL) でGEプラスチック (GE Plastics) から入手可能なものが含まれる。代表的な液晶ポリマーには、商標ベクトラでセラニーズAGのチコナ・ディビジョンから入手可能なもの、商標キシダール (XYDAR) でアモコ・パフォーマンス・プロダクツ社 (Amoco Performance Products, Inc.) から入手可能なもの、および商標ゼンナイト (ZENITE) でイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から入手可能なものが含まれる。液晶ポリマーが特に好ましい。樹脂は、ニート(すなわち、フィラーなし)形で(例えば、ベクトラA950液晶ポリマー)、または1つもしくはそれ以上のフィラーを既に含む形で(例えば、ベクトラA230・30%炭素繊維強化液晶ポリマーおよびベクトラA625・25%グラファイト充填液晶ポリマー)使用することができる。リサイクルされた自己造粒押出物(そして必要ならば、リサイクルされた、そして再びすり碎かれた、かかる押出物から製造された成形品)を好適な量で熱可塑性樹脂に添加することができる。

【0015】

様々なフィラーを、粒子、フレーク、繊維およびそれらの組合せをはじめとする様々な形で、本発明で使用することができる。カーボン(例えば、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブ)、金属(例えば、チタン、金およびニオブ)、金属炭化物(例えば、炭化チタン)、金属窒化物(例えば、窒化チタンおよび窒化クロム)ならびに金属で被覆された粒子、フレークまたは繊維(例えば、ニッケル被覆グラファイトファイバー)をはじめとする、導電性フィラーが特に好ましい。グラファイトが特に好ましい導電性フィラーである。好適な非導電性フィラーには、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、酸化亜鉛、粘土、タルク、ガラス粉末、ガラス・マイクロバブル、硫酸バリウム、プラスチックビーズ(例えば、ポリエステルまたはポリスチレンビーズ)、オレフィンベース繊維(例えば、ポリエチレン繊維およびポリプロピレン繊維)、アラミド繊維(例えば、ノメックス (NOMEX) (商標) またはケブラー (KEVLAR) (商標) 繊維)、岩綿、ガラスフレークおよび雲母が含まれる。フィラーは様々なサイズ(例えば、粒径、繊維長さ、または繊維長さ/直径比)および様々な表面積を有することができる。例えば、グラファイト粒子が本発明で使用される時、それらは好ましくは約0.1~約200マイクロメートル、より好ましくは約0.1~約25マイクロメートルの粒径、およびBET法を用いて測定される場所では約1~約100m²/g、より好ましくは約1~約10m²/gの表面積を有する。カーボンブラック粒子は好ましくは約1マイクロメートル未満の粒度および約500m²/gよりも大きい表面積を有する。カーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブは好ましくは数ナノメートル~数百ナノメートルの範囲の直径、および約50~約1,500の範囲のアスペクト比を有する。

【0016】

自己造粒押出物は、非常に高いフィラー配合レベルを含むことができる。少なくとも40重量%フィラーの配合レベルが好ましく、50~95重量%、60~95重量%、70~95重量%または80~95重量%フィラーの配合レベルがより好ましい。フィラーレベルは、押出物の自己造粒が起こらないほどに低くあるべきではなく、通常の成形装置および300以下の温度を用いて自己支持性の単一物品へ押出物を圧縮成形できないほどに高くあるべきではない。より高い配合率では押出物は容易にペレット化できない、すなわち、そのレオロジー挙動は、押出物を、ストランドダイを通して押し出し、通常のフィラー入り熱可塑性樹脂ペレット化装置を用いてペレットへ切り刻むことができないようなものである。自己造粒押出物は典型的には顆粒のブレンドを含有し、その平均粒径は約40~約4000マイクロメートルの範囲であってもよい。ブレンドは、単峰性または多峰性の(例えば、2峰性の)粒度分布を有することができる。押出物を篩にかけるまたは他のやり方で分級することは一般に必要ではないであろうし、それはブレンドから細粒の除去なしにそのまま成形することができる。篩にかけることなく押出物を使用できることは圧縮成形にとって特に望ましい。必要ならば、異なる重量分率のフィラーを含有する自己造粒した押出物は、例えば、乾式混合によって互いに組み合わせることができる。

10

【0017】

熱可塑性複合材料顆粒は、染料、顔料、指示薬、光安定剤および防火剤または難燃剤のような他の補助剤を含有してもよい。かかる補助剤のタイプおよび量は当業者によく知られているであろう。

20

【0018】

熱可塑性複合材料顆粒は、典型的には、それらが押出機を出た後に成形されるかまたは別のやり方でさらなる加工を受けるであろう。顆粒は圧縮または射出成形に特に好適である。好適な成形装置および条件は当業者によく知られているであろう。生じた成形されたまたは別のやり方で加工された物品は、燃料電池セパレータープレートおよびエンドプレート、バッテリー電極、医療機器電極、電磁放射線吸収材料、熱伝導性または導電性遮蔽材、トレイおよびヒートシンクをはじめとする、多種多様な用途を有する。当業者であれば分かるように、最終加工物品は、所望レベルの表面または体積抵抗率の達成次第で、中空でない、中空の、発泡したまたは他の好適な構造を有することができる。導電性物品については、ブライズ、エイ・アール・(Blythe, A. R.)著「ポリマー材料の電気抵抗率測定(Electrical Resistivity Measurements of Polymer Materials)」、ポリマー・テストング(Polymer Testing)、4(1984)、195~200ページに記載されている4点探触子法を用いて評価されるところでは、約0.1オーム-cm以下、より好ましくは約0.01オーム-cm以下の体積抵抗率値が好ましい。

30

【0019】

本発明は次の例示実施例でさらに例示され、実施例ではすべての部および百分率は特に明記しない限り重量による。

【実施例】

【0020】

実施例1

8-0アダプター、ペレット化ダイまたはブレーカープレートなしで運転される、モデルZE40A二軸スクリュウ押出機(クラウス-マフェイ社のバーストーフ・ディビジョン(Berstorf division of Krauss-Maffei Corp.)から商業的な入手可能な)で、粉末化ポリフェニレンサルファイド樹脂(フォルトロンTM203B6、セラニーズAGのチョコナ・ディビジョンから商業的に入手可能な)を70重量%No.8920グラファイトフレック(シュペリア・グラファイト社(Superior Graphite Co.)から商業的に入手可能な)と二軸スクリュウ配合した。押出機パレルを出ると直ぐに、押出物は自発的に顆粒サイズの範囲の不規則な形状の顆粒を形成した。個々の顆粒は主として、丸い扁平な部分、幾らかの表面筋状痕

40

50

および輝く灰色外観を有する扁平な塊 (chunk) であった。顆粒の不規則なサイズおよび外観にもかかわらず、それらはペレット化を受けず、代わりに、それらの押し出されたままの形で成形用組成物として評価された。加熱されたラボプレス (カーバー社 (Carver, Inc.) から商業的に入手可能な) を用いて顆粒を圧縮成形した。プレスを先ず 34.5 MPa で 300 にした。300 に達した後、圧力を 137.9 MPa に上げ、この圧力に3分間保持して顆粒を 102 × 102 × 3.2 mm の平らな長方形プレートに成形した。生じた成形部品は、かなり十分に形作られたコーナー付きの一樣で低光沢の艶消外観を有した。

【0021】

比較例 1

実施例 1 で使用した樹脂とグラファイトフレークとの混合物を押し出すよりもむしろ乾式ブレンドした。生じたブレンドは、カーバー・ラボプレスをを用いて十分に形作られたセパレータープレートへ成形できなかった。ち密な成形品を得るためには、成形サイクルに組み入れられたブレンドの数回の添加が必要とされた。しかしながら、金型を開いた時に成形品は薄い層に裂けた。

【0022】

比較例 2

マニホールドおよび 1.5 mm 直径ダイを備えた射出成形機 (エンゲル・マシーナリー社 (Engel Machinery Inc.) から商業的に入手可能な 150 トン (Ton) 成形機) の往復単軸スクリュウ押出機によって実施例 1 で使用した樹脂とグラファイトフレークとの混合物を押し出した。押出物を、パージ操作中にまたはエアショットを行う時に通常用いられる射出サイクルの間に成形した。押し出されたストランドを約 4 mm の長さを有するペレットへ手動で切り刻んだ。生じたペレットは、カーバー・ラボプレスをを用いて、または 20 MPa および 300 の温度で運転されるより大きな加熱された圧縮成形機 (ハル社 (Hull Corp.) から商業的に入手可能な) を用いて十分に形作られたセパレータープレートへ成形できなかった。成形された部品は不満足に形作られたコーナーを有し、その「カッターチーズ」外観は部分的に溶融したペレットの突き出た断片のせいであると思われた。

【0023】

実施例 2

ペレット形液晶ポリマー樹脂 (ベクトラ (商標) A950、セラニーズ AG のチコナ・ディビジョンから商業的に入手可能な) を実施例 1 で用いた二軸スクリュウ押出機の入口端に加えた。押出品中 70 重量 % グラファイト配合レベルを与えるために No. 2937 G グラファイトフレーク (シューペリア・グラファイト社から商業的に入手可能な) を主供給口で押出機に加えた。押出機バレルを出ると直ぐに、押出物は自発的に顆粒サイズの範囲の不規則な形状の顆粒を形成した。個々の顆粒は主として、丸い扁平な部分、幾らかの表面筋状痕および輝く灰色外観を有する扁平なチャンクであった。顆粒は、4 ~ 400 メッシュ・サイズのダブリュ・エス・タイラー・シープ・トレイ (W. S. Tyler Sieve Trays) を用いて測定したところでは約 586 マイクロメートルの平均直径を有した。図 4 にさらに例示するように、顆粒はサイズが約 45 マイクロメートル ~ 約 2000 マイクロメートルの範囲であり、顆粒の大部分は約 250 ~ 約 2000 マイクロメートルの直径を有した。一点 BET 試験およびモデル SA-6201 表面積分析器 (ホリバ・インスツルメンツ社 (Horiba Instruments Inc.) から商業的に入手可能な) を用いて行う表面積測定は図 4 に示す各サイズ分画について行った。全体的な平均表面積は 0.13 m² / g であり、グラファイトフレークの 50 m² / g 表面積をはるかに下回った。図 4 に示す各サイズ分画の密度は、米国材料試験協会 (ASTM) 方法 D782-91 を用いて測定したところでは、1.78 g / cc の平均で 1.73 ~ 1.80 g / cc の範囲であった。真空で評価した時、密度は 1.84 g / cc の平均で 1.81 ~ 2.09 g / cc の範囲であった。これは、各分画の気孔率が著しく異なり、かつ、(成形法に依存して) 導電性に影響を与えるかもしれないことを示唆する。嵩

10

20

30

40

50

密度もまた表面積分析器用の自動タップ付属品を用いて測定した。600タップ後に、嵩密度は1.02 g/ccであり、顆粒は、真空中のその1.84 g/cc平均密度を基準にして平均して約45%気孔率となった。

【0024】

顆粒の不規則なサイズおよび外観にもかかわらず、それらはペレット化を受けず、代わりに、それらの押し出されたままの形で成形用組成物として評価した。顆粒を100×100×2.5 mmの平らな長方形プレート金型へ注ぎ込んだ。顆粒を、比較例2で用いたハルプレス(Hull Press)を用いて300の温度および20 MPaの圧力で圧縮成形した。生じた成形部品は、十分に形作られた鋭いエッジのコーナー付きの一般的な低光沢艶消外観を有した。上述の4点探触子試験を用いて、成形部品の平均体積抵抗率は約0.274 オーム・cmであると測定した。

10

【0025】

実施例3~4

実施例1の方法および材料を用いて、80重量%または90重量%フィラーを含有する熱可塑性複合材料顆粒を調製し、圧縮成形して燃料電池セパレータープレートを形成した。プレートは、それぞれ、0.0996または0.02094 オーム・cmの4点探触子試験平均体積抵抗率を示した。これらの値は非常に低い抵抗率を表す。

【0026】

実施例5~11および比較例3

実施例1の方法を用いて、熱可塑性複合材料顆粒を、キシダール(商標)液晶ポリマー(アモコ・パフォーマンス・プロダクツ社から商業的に入手可能な)と実施例1で使用したグラファイトフレークとを使用して調製した。液晶ポリマー樹脂の密度は1.38 g/cm³であり、グラファイトフレーク・フィラーの密度は2.25 g/cm³であった。下の表1に、実施例番号、重量パーセント・フィラー、重量パーセント樹脂、計算された押出物の密度、計算された体積パーセント・フィラー、計算された体積パーセント樹脂、および押出物の外観および成形性を示す。

20

【0027】

【表1】

実施例番号	重量% フィラー	重量% バインダー	押出物 密度 (g/cm ³)	表1		押出物 外観	成形性
				体積% フィラー	体積% バインダー		
5	40%	60%	1.63	29%	71%	長い破片、 約4-12 mm	優秀
6	50%	50%	1.71	38%	62%	扁平チャンク、 約1-5 mm	優秀
7	60%	40%	1.80	48%	52%	扁平チャンク、 約1-4 mm	優秀
8	70%	30%	1.89	59%	41%	扁平チャンク、 約<1-4 mm	優秀
9	80%	20%	2.00	71%	29%	扁平チャンク、 約<1-3 mm	優秀
10	90%	10%	2.12	85%	15%	扁平チャンク、 約<1-2 mm	優秀
11	95%	5%	2.18	92%	8%	粉末<<1 mm	まずまず
比較3	100%	0%	2.25	100%	0%	ダスト	不満足

30

40

【0028】

50

表 1 に示されるように、自己造粒性押出物は非常に高いフィラー配合レベルで形成され、有用な物品へ成形することができた。

【 0 0 2 9 】

本発明の様々な修正および変更は、本発明の範囲および精神から逸脱することなく当業者には明らかであろう。本発明は、例示目的のためだけに本明細書に述べられたものに限定されるべきではない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 0 】

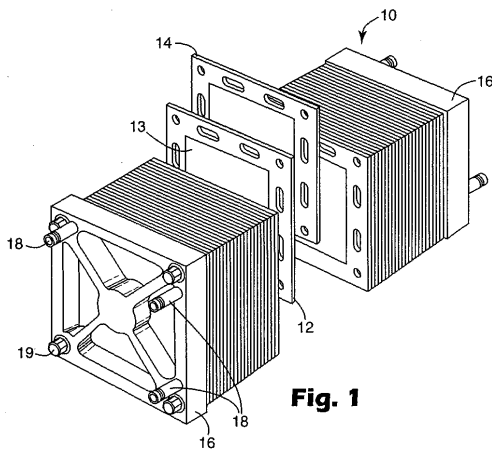
【 図 1 】 典型的な燃料電池の分解斜視図である。

【 図 2 】 典型的な二軸スクリープ押出機の出口端の分解斜視図である。

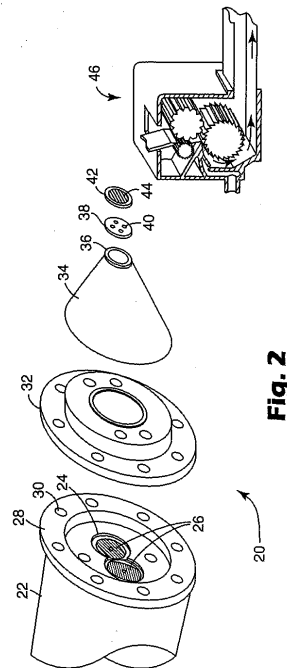
【 図 3 】 本発明の方法の実施での使用のための改良された二軸スクリープ押出機の斜視図である。

【 図 4 】 実施例 2 の導電性複合材料について粒度範囲を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

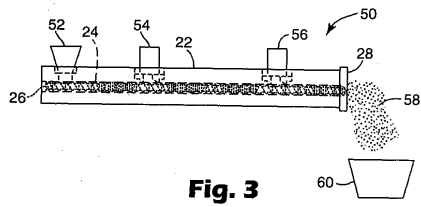


Fig. 3

【 図 4 】

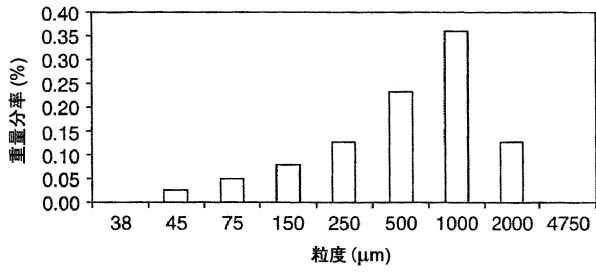


Fig. 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/29591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29B9/12 H01M8/02		
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) IPC 7 B29B C08J H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 01660 A (SAKAMOTO ARATA ;OKAZAKI HIROYUKI (JP); OSAKA GAS CO LTD (JP)) 3 January 2002 (2002-01-03) the whole document	1-31
X	US 5 659 009 A (PIPPER GUNTER ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) column 2, line 12 - line 13 column 3, line 14 - line 15 column 3, line 37 - line 45 column 4, line 40 - line 63	1-31
X	US 5 804 116 A (SCHMID MANFRED ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) column 1, line 7 - column 3, line 11 column 5, line 10 - line 29 column 7, line 40 - line 53	1-31
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 January 2004		Date of mailing of the international search report 04/02/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fageot, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/29591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 663 103 A (MCCULLOUGH ROBERT W ET AL) 5 May 1987 (1987-05-05) column 1, line 65 - line 68 column 6, line 1 -column 7, line 2 column 13, line 55 -column 14, line 28; figures 2,3	1-31
A	US 5 137 942 A (SHORR NORMAN) 11 August 1992 (1992-08-11) the whole document	1-3,5, 16-19

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 03/29591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0201660 A	03-01-2002	CA 2413146 A1	03-01-2002
		EP 1315223 A1	28-05-2003
		WO 0201660 A1	03-01-2002
		US 2003180597 A1	25-09-2003
US 5659009 A	19-08-1997	DE 4202004 A1	29-07-1993
		CA 2086907 A1	26-07-1993
		DE 59306949 D1	28-08-1997
		EP 0553617 A1	04-08-1993
		ES 2103983 T3	01-10-1997
US 5804116 A	08-09-1998	DE 19542721 A1	22-05-1997
		AT 210546 T	15-12-2001
		CA 2190079 A1	17-05-1997
		DE 59608435 D1	24-01-2002
		EP 0774337 A1	21-05-1997
		US 6106263 A	22-08-2000
US 4663103 A	05-05-1987	AU 3173584 A	14-02-1985
		CA 1263209 A1	28-11-1989
		DE 3428817 A1	21-02-1985
		GB 2144676 A ,B	13-03-1985
		JP 60071222 A	23-04-1985
		NL 8402440 A	01-03-1985
US 5137942 A	11-08-1992	US 4980390 A	25-12-1990

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/00	(2006.01)	C 0 8 L	101/00	
H 0 1 M 8/02	(2006.01)	H 0 1 M	8/02	B
H 0 1 M 8/24	(2006.01)	H 0 1 M	8/24	T

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 ウィダグド, ソマントリ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72) 発明者 ドリスコール, ポール ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72) 発明者 ベンツ, プリジット エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72) 発明者 ブーン, メアリー, アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4F201 AA16 AA24 AA28 AA29 AA32 AB13 AB16 AB18 AB25 BA02
BC01 BC02 BD02 BK13 BK26 BL29 BL42 BL45
4J002 BB022 BB112 BC022 BD141 CF001 CF002 CG001 CH071 CL001 CL062
CN011 DA016 DA026 DA036 DA076 DA086 DA116 DE076 DE106 DE146
DE236 DF016 DG046 DJ016 DJ046 DJ056 DL006 FA016 FA022 FA046
FB076 FD012 FD016 GQ00
5H026 AA01 BB02 CX02 EE02 EE05 EE06 EE11 EE18 EE19 HH01
HH05 HH06