(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6749175号
(P6749175)

(45)発行日　令和2年9月2日(2020.9.2)　(24)登録日　令和2年8月13日(2020.8.13)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00
C08K 9/04	(2006.01)	C08K	9/04
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04
C08K 3/34	(2006.01)	C08K	3/34
C08K 3/22	(2006.01)	C08K	3/22

請求項の数 3　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-157774(P2016-157774)
(22)出願日　平成28年8月10日(2016.8.10)
(65)公開番号　特開2017-48378(P2017-48378A)
(43)公開日　平成29年3月9日(2017.3.9)
審査請求日　令和1年8月13日(2019.8.13)
(31)優先権主張番号　14/840,913
(32)優先日　平成27年8月31日(2015.8.31)
(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　504407000
パロ　アルト　リサーチ　センター　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９４３０４　パロ　アルト　カイオーテ　ヒル　ロード　３３３３
(74)代理人　100086771
弁理士　西島　孝喜
(74)代理人　100088694
弁理士　弟子丸　健
(74)代理人　100094569
弁理士　田中　伸一郎
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】機械的に頑強な接続した粒子の網目構造

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
物質の組成物であって、
化学的に接続した異方性粒子の網目構造を含み、この化学的に接続した異方性粒子が、有機接続分子と、前記異方性粒子の上に存在する反応性官能基との反応から作られる、隣接異方性粒子を接続する直接的接続有機ポリマーセグメントを有し、前記接続した異方性粒子が、シートを形成するように面内で粒子から粒子に、およびシート間に平行に整列し、異方性粒子が、グラフェン層状シリケートクレイ、ラポナイト、ヒドロキシアパタイト、アルミナ板状晶、および水酸化アルミニウム板状晶からなる群から選ばれる板状の粒子を含む、物質の組成物。
【請求項２】
ポリマーマトリックスに埋め込まれた化学的に接続した異方性粒子の網目構造をさらに含む、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項３】
ポリマーマトリックスが硬化した構造である、請求項２に記載の物質の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、コンポジット材料に関し、さらに特定的には、化学的に接続し、整列した粒子から作られる材料に関する。

【背景技術】
【０００２】
自動車産業および航空産業で使用される部品のような軽量部品の製造には、強いポリマーコンポジットが必要である。現行の技術水準は、長い強化繊維がポリマーマトリックスに埋め込まれたプリプレグを含む。「プリプレグ」という用語は、典型的には、あらかじめ樹脂系を含浸させた繊維強化を指す。樹脂系は、一般的に、適切な硬化剤をすでに含んだエポキシからなる。織られた炭素繊維およびファイバーガラス繊維は、プリプレグ産業での材料の選択肢である。これらの材料によって、他の追随を許さない機械特性を有する構造が可能となるが、製造には多くの困難を伴い、例えば時間がかかり、平坦な層状の形状しか作ることができないという点でいくらか制限がある。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
これとは対照的に、安価な混合装置によって、粒子フィラーをポリマーに混合し、分散させることによってコンポジット構造を作成することができ、次いで、任意の所望な形状を作成することができる。しかし、これらの粒子ポリマーコンポジット材料は、航空産業に必要な機械特性を達成することができない。プリプレグの長繊維構造の機械特性に近い機械特性を有する、粒子に基づくポリマー構造の大きな需要が存在する。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
一実施形態は、異方性材料の粒子の縁部を官能基化することと；前記粒子を薄片化し、材料のシートを作成することと；前記材料のシートを整列させ、多層に整列した粒子の網目構造を形成することと；前記粒子の網目構造から外に出た構造を作成することとを含む方法を含む。
【０００５】
一実施形態は、異方性材料の粒子の縁部を官能基化することと；前記粒子を薄片化し、材料のシートを作成することと；前記材料のシートを整列させ、多層に整列した粒子の網目構造を形成することと；前記粒子の網目構造から外に出た構造を作成することとを含む方法を含む。
【図面の簡単な説明】
【０００６】
【図１】図１は、当該技術水準の粒子強化されたポリマーコンポジットと、開示する化学的に接続した粒子の網目構造との差を示す。
【図２】図２は、化学的に接続した異方性粒子の網目構造を製造するためのプロセスの一実施形態を示す。
【図３】図３は、化学的に接続したグラフェン粒子の網目構造を製造するためのプロセスの一実施形態を示す。
【図４】図４は、アミノ官能基化されたグラフェン平板と、種々の接続部分とを反応させることによって得ることができるグラフェン－ポリマー網目構造のコンポジットを示す。
【図５】図５は、化学的に接続したクレイ粒子の網目構造を製造するためのプロセスの一実施形態を示す。
【図６】図６は、複数の粒子が化学的に接続した網目構造の一実施形態を示す。
【図７】図７は、粒子の整列した網目構造を製造するノズルの一実施形態を示す。
【図８】図８は、粒子の整列した網目構造を製造するノズルの一実施形態を示す。
【図９】図９は、粒子の整列した網目構造を製造するノズルの一実施形態を示す。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
図１は、粒子間の直接的な化学接続が存在せず、ポリマーマトリックス１０の中にランダムに分散した粒子からなる当該技術水準の粒子強化されたポリマーコンポジット材料と、化学的に接続した粒子の網目構造１２との差を示す。直接的な衝撃に対して応力が加え

られる場合には、これらの粒子１０は、応力にさらされたポリマー部分と共に比較的自由に動くことができる。このようなコンポジット材料の機械的頑強性は、一般的に、同じような粒子が自由に動くポリマーより大きいが、その強化は制限されている。対照的に、図１に１２で示されるような粒子の化学的に接続した網目構造は、衝撃時の移動が制限されるため、コンポジット粒子材料は、靱性、弾性率が高く、一般的に、構造一体性が高い。

【０００８】

最も一般的な実施形態において、接続した粒子は、図１に示されるようなランダム形状または等方性（球状）の粒子を用いることを含め、任意の形状を有していてもよい。さらなる実施形態において、官能基化された粒子は、異方性である。一実施形態において、粒子は、ある好ましい様式でのみ反応し、接続した粒子の整列した網目構造を生成することができるような様式で選択された官能基を有する。一般的に、これらの粒子は、ここでは異方性粒子と呼ばれる。異方性粒子は、板状の粒子、例えば、グラフェンまたはクレイを含んでいてもよい。板状の粒子は、典型的には、平行に配列した、平坦であり、平板状の形状を有する。他の異方性粒子としては、繊維状物または棒状物が挙げられる。

【０００９】

適切な板状の異方性粒子としては、層状シリケートクレイ、ラポナイト、ヒドロキシアパタイト、アルミナ板状晶、グラフェン、繊維状物および棒状物が挙げられる。適切な層状シリケートの例としては、カオリナイト群（例えば、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト）の層状シリケート；スメクタイト群（例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチーブンサイト）の層状シリケート；バーミキュライト群（例えば、複八面体バーミキュライトおよび三八面体バーミキュライト）；雲母群（例えば、白雲母、パラゴナイト、フロゴパイト、黒雲母およびレピドライト）の層状シリケート；脆雲母群（例えば、マーガライト、クリントナイトおよびアナンダイト）の層状シリケート；クロライト群（例えば、クーク石、須藤石、クリノクロア、シャモサイトおよびニマイト）の層状シリケートが挙げられる。

【００１０】

図２は、頑強な化学的に接続した粒子の網目構造を作成するための全体的なプロセスおよびシステム２０を示す。このシステムの基本は、反応性粒子からなる。図２において、異方性粒子２２は、２４で活性化される（この場合には、縁部の官能基化）。さらにもっと詳細に記載するように、縁部の官能基化は、ある種の流体にこの粒子を加えることによって起こってもよい。縁部の官能基化によって、この粒子から、２６で示される縁部の官能基が作られ、プロセス中、この官能基を後で使用し、面上の化学接続を生成する。これに加え、図２の３６に示される平行な整列は、適切な整列手段によって達成することができる。

【００１１】

最初に凝集した粒子の縁部に接続点を作成した後、これらの凝集物を２８で薄片化し、３０で、接続した粒子の整列した個々のシートにする。３２で、接続した粒子をノズルの中で整列させ、次いで、化学的な接続を、可能ならば外からの励起をある程度用いて誘発し、固体の硬化した構造３４を作成する。得られた化学的に接続した粒子の網目構造は、３６に示される整列した粒子の面上およびシート間の接続を有し、プリプレグの炭素繊維が必要とするような時間がかかる複雑な製造プロセスを必要とすることなく、プリプレグの炭素繊維と同等とはいえないにしても、近い強度および可撓性を与える。

【００１２】

もっと迅速に、もっと簡単に製造することに加え、これらの粒子の網目構造は、「デジタルに適合」する。デジタルに適合するとは、印刷ヘッドと似たシステムから分注することができることを意味する。上述のノズルを、これらの材料の容器に取り付け、分注している間の粒子の整列を補助する。この手法を一般的な用語で記載したが、ここで、このプロセスの具体的な実施形態に移る。図３に示されるように、一実施形態は、グラフェンを使用する。このシステムは、５０で縁部の官能基化を行うために、４－アミノ安息香酸（

$H_2NC_6H_4CO_2H$）に混合した安価なグラファイト粉末を使用する。次いで、グラファイト粒子は、５２で薄片化を受け、一実施形態では、適切な溶媒中、音波処理を行うことによって、薄片化される。縁部の官能基の存在によって、薄片化が促進されてもよい。ここで使用する薄片化とは、一般的に、三次元の粒子シートを二次元のシートに変えるプロセスを意味する。その後、５４で縮合してもよく、この実施形態では、アクリレート成分を用いて縮合してもよい。

【００１３】

次の工程において、薄片化したアミノ官能基化グラフェンシートを、適切な有機接続分子存在下に置き、次いで、縁部の官能基化、縮合および薄片化によって引き起こされるレベルを超えて整列させる。このことは、典型的には、５４で整列ノズルを含む。これらの例は、図７および図８に関して示され、記載される。また、ノズルは、整列した粒子を分注し、望ましい構造を作成し、この望ましい構造は、有機接続分子を介して粒子を接続する化学反応を誘発することによって、５８で硬化される。

【００１４】

広範囲のグラフェン強化された化学的に接続した網目構造を製造するために、粒子間の化学接続剤の種類の関数として、いくつかの材料の実施形態が可能である。一実施形態において、化学接続剤は、縮合反応によってアミノ官能基と直接反応するように選択される。典型的には、これらの接続剤は、アミノ基と反応することができる２個以上の官能基を有する。図４は、化学接続剤の関数としての化学接続剤の種類を模式的に示す。このプロセスによって、産業的に関連するポリマー接続剤を組み込んだいくつかの化学的に接続したグラフェン構造が得られる。これらとしては、グラフェン－エポキシ；グラフェン－ナイロン；グラフェンケブラーおよびグラフェン－ポリ尿素が挙げられる。別の実施形態において、アミノ官能基は、ビニル基を含有する縮合反応剤と反応する。中間体のビニル官能基化グラフェンシートをビニル重合反応によって架橋する。重合反応は、グラフェン縁部に存在するビニル基の結合によって直接的に進められてもよい。または、グラフェン縁部に存在するビニル官能基を、ビニル官能性モノマーおよびオリゴマーと共重合してもよい。この手法は、反応性ポリマー鎖の長さを単純に変えることによって、機械強度に加え、種々の可撓性度を有する網目構造を製造できるため、有利である。

【００１５】

この例は、グラフェンフレークのみを記載する。板状の粒子の別の例として、図５に示されるクレイから外に出た化学的に接続した粒子を作成することができる。クレイの化学は、グラフェンの化学とは顕著に異なる。層状シリケート粒子は、典型的には、反応性ヒドロキシル基（－ＯＨ）を有する。本発明は、適切な化学接続剤を導入するために、これらの基を利用する。一実施形態において、シランカップリング剤との反応によって、凝集したクレイ粒子の縁部にビニル基が導入される（６０）。シランカップリング剤は、アルコキシ基によって粒子の縁部に接続する。この実施形態は、６０で一官能シランカップリング剤を使用する。

【００１６】

典型的には、この産業は、クレイまたはシリカのような粒子が、有機ポリマー中に分散させるために官能基化される場合に、三官能シランを使用する。しかし、三官能シランは、典型的には、隣接するクレイシートに接続し、薄片化の間にクレイシートが分離するのを防ぐ。モノアルコキシシランは、隣接するクレイシートの接続を防ぐ唯一のクレイの可能な接続様式である。粒子間接続の可能性が与えられ、この可能性は、この実施形態において、シランカップリング剤の化学構造中に存在するビニル基である。重合可能なビニル基を組み込んだ適切な一官能シラン剤が知られている。例えば、メタクリルオキシプロピルジメチルエトキシシランおよびメタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシランといったシランカップリング剤が、Ｇｅｌｅｓｔ　Ｉｎｃ．（モリスビル、ＰＡ）から市販されている。

【００１７】

官能基化されたクレイシートは、６２で、ＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）および水の

中で薄片化される。次いで、個々のクレイのシートが得られ、次いで、これを制御可能な様式で接続することができる。これは、クレイとクレイの間、またはクレイとポリマーの間で起こってもよい。これにより、機械特性および気体透過性が向上する。次いで、化学的に接続したシートが、６４で上述のようにノズル中で整列する。次いで、６６で構造を作成することができる。

【００１８】

さらなる実施形態は、図６の６８で、間に挿入された異なる粒子からなる化学的に接続した網目構造を与える。このような構造は、異なる種類の構成粒子によって与えられる複数の特性を有していてもよい。これらの新しく構築された構造は、現存する技術を用いて達成することが非常に困難である。一例として、グラフェンとヒドロキシアパタイトが接続した粒子を含む混合構造は、機械的に強い構造（グラフェンの特性）を与えてもよく、同時に、優れた気体遮断性（ヒドロキシアパタイトの特性）を有する。

【００１９】

上に記載した化学接続剤と反応する反応性基で粒子が適切に官能基化されたら、これらの粒子は、整列／堆積および最終的な硬化工程に使用される。この目的のための典型的な配合物は、溶媒、接続する多官能要素および硬化開始剤を含む混合物に分散した、官能基化された粒子からなる。溶媒は、これらの配合物について作業可能な粘度を達成するために、場合により必要である。接続材料は、粒子の表面または縁部に存在する官能基と適切な活性化反応条件で反応性であるように選択される。

【００２０】

例えば、図４に示されるように、エポキシ接続剤前駆体は、硬化したエポキシ粒子コンポジットを生成し、塩化アシルは、ケブラーまたはナイロンに似た粒子網目構造を生成し、一方、イソシアネートは、ポリ尿素が接続した粒子網目構造を生成する。これらの縮合反応は、典型的には、酸触媒または塩基触媒を必要とする。粒子上に存在するビニル基のラジカル重合は、ビニル基が接続した粒子網目構造を生成する。ラジカル重合は、ラジカル開始剤を必要とする。有用な熱開始剤は、熱によって開始ラジカルを生成するものである。適切な例としては、過酸化ベンゾイルまたはアゾビスイソブチロニトリルおよびこれらの機能性誘導体が挙げられる。特定の波長の光（最も多くは紫外線）によって活性化するとラジカルを生成する光開始剤も好ましい。例としては、Ｉ型光開始剤、例えば、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、α－ジアルコキシアセトフェノン、α－ヒドロキシアルキルフェノン、α－アミノアルキルフェノンおよびアシルホスフィンオキシド、およびＩＩ型光開始剤、例えば、アミン共力剤と組み合わせたベンゾフェノンおよびチオキサントンが挙げられる。

【００２１】

粒子の整列は、多くの形態をとってもよい。一例として、整列がノズルの中で誘発される場合、ノズルは、米国特許出願第１４／５７８，０７１号に開示されるもののいずれかであってもよい。図７および図８は、整列ノズルの実施形態を開示する。図７において、２つのロールミルを備えるノズル７０の例。ローラ７４および７４は、反対方向に回転する。液体は、７６の方向でノズル７０に入り、２個のロールミルを通る。粒子（例えば、７８）は、整列した様式でノズルを出る。

【００２２】

図８は、整列ノズル７０の別の例を示す。この例において、流体（例えば、容器８４からの流体）は、矢印８２の方向でノズル７０に入る。流体は、ノズルの狭い部分に入り、整列した流れ８６の方向でノズルを出る。ノズルの細くなった部分によって、接続した粒子が、整列した様式でノズルを出る。

【００２３】

図９は、２０１４年１２月１９日に出願された米国特許出願第１４／５７８，０４４号に記載されるような４個のロールミルを使用するノズルの一例を示す。ノズル９０は、内部の４個のロールミル９８を有する。ローラが回転するにつれて、流体中の粒子が、流れ９４としてノズルを出て行くときに整列し、矢印９６の方向に整列する。ノズルが図示さ

れた方向に移動するにつれて、材料９２が、この流れから作られる。

【００２４】

別の方法において、剪断によって誘発される面上に整列した異方性粒子の構造は、単純に、市販の膜塗布機を用いるドクターブレードコーティング技術によって作られる。

【００２５】

溶媒に分散した高濃度の粒子からなる配合物は、本発明で堆積させるために必要な場合、１，０００Ｐａ・ｓ～１００，０００Ｐａ・ｓ程度の高い濃度を有する。これらの組成物をノズルによって堆積させ、または塗布機でコーティングするために、これらの配合物は、高剪断時には顕著に粘度低下するという特性を示す。言い換えると、これらの配合物は、硬化前にチキソトロピー挙動を示す。ノズルを通って吐出するとき、または配合物を高速でコーティングするとき、高剪断が達成される。適切な配合物は、１０～１００ｓ$^{-1}$の剪断速度で、１～１０Ｐａ・ｓの範囲の粘度低下を示す。

【００２６】

この様式で、整列した粒子の化学的に接続した網目構造が作られる。網目構造または粒子は、プリプレグ炭素繊維の機械特性に近い機械特性を有する粒子ポリマーコンポジット材料を作成することができる。しかし、プリプレグ炭素繊維よりも製造するのがずっと簡単であり、時間もそれほどかからない。

【図１】

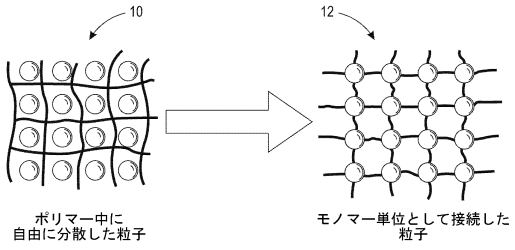

図１

【図２】

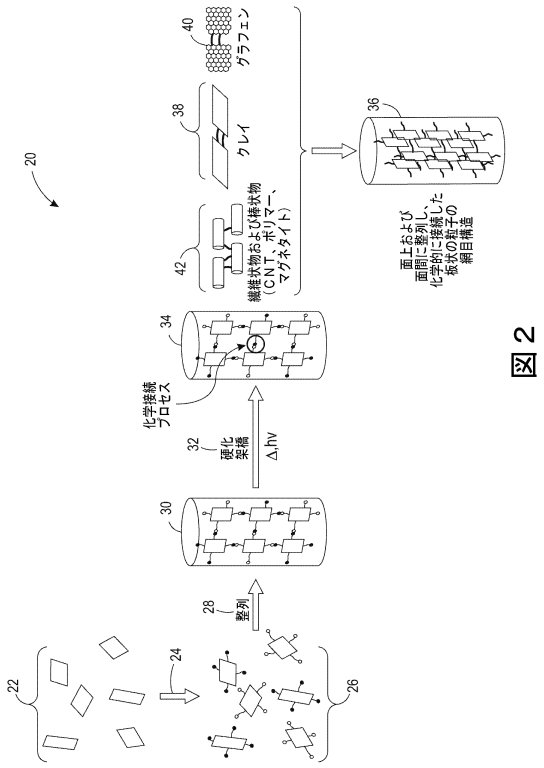

図２

【図３】

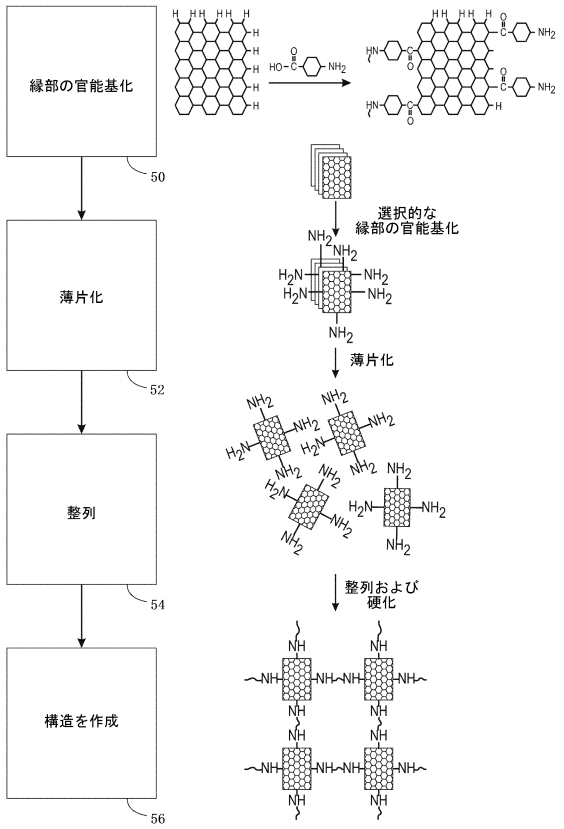

図３

【図４】

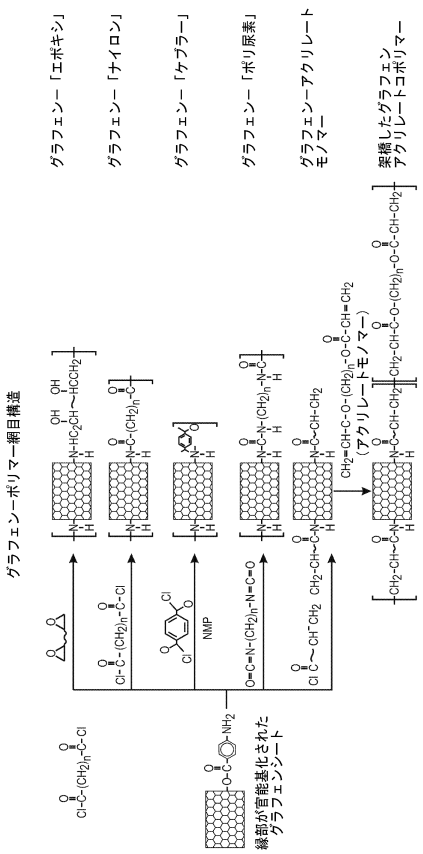

図４

【図５】

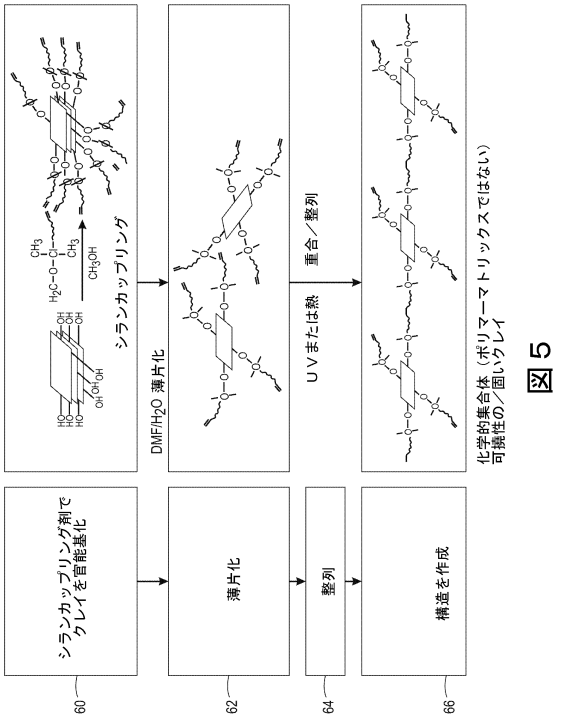

図５

【図６】

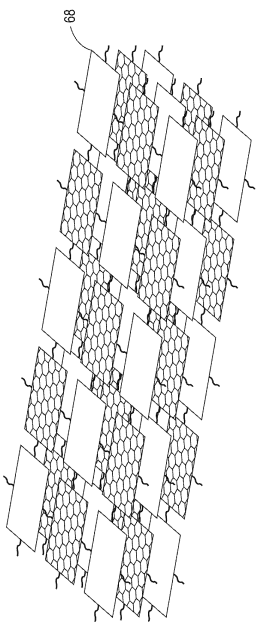

図６

【図７】

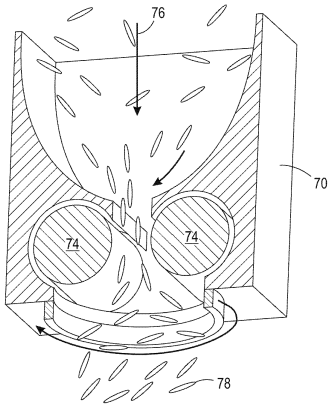

図７

【図８】

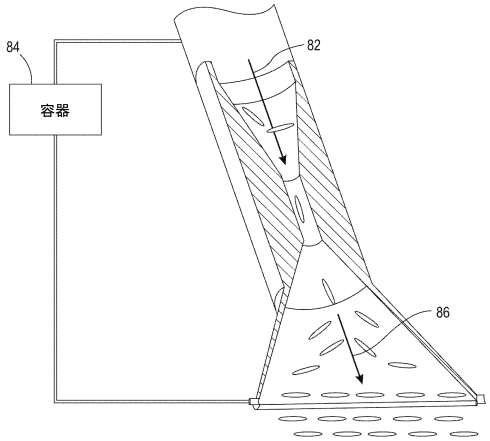

図８

【図９】

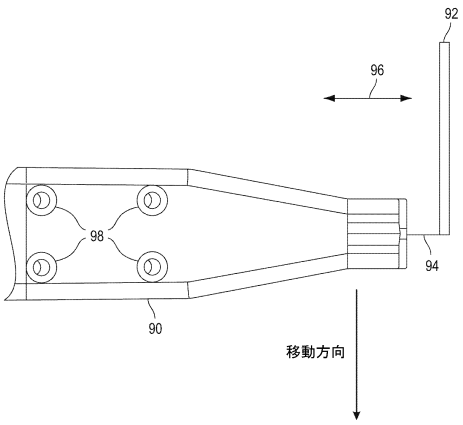

図９

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08K	***7/00***	***(2006.01)***	C08K	7/00
C01B	***32/194***	***(2017.01)***	C01B	32/194
C01B	***33/38***	***(2006.01)***	C01B	33/38

(74)代理人 100109070
弁理士 須田 洋之
(74)代理人 100109335
弁理士 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(72)発明者 ガブリエル・イフタイム
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９４５６８ ダブリン マングローブ・ドライブ ４８４１
(72)発明者 ジョン・スティーブン・パスケヴィッツ
アメリカ合衆国 バージニア州 ２２１０１ マクラーン リッジ・ドライブ ７４９

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開２０１３－１１２５９０（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１３３０６２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０６７０５９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ ３／００－ １３／０８
Ｃ０１Ｂ ３２／００－ ３２／９９１
Ｃ０１Ｂ ３３／２０－ ３９／５４