

(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2006-511652

(P2006-511652A)

(43) 公表日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C08L 101/12 (2006.01)	C08L 101/12	4 J 002
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/04	4 J 029
C08G 63/78 (2006.01)	C08G 63/78	5 G 301
HO1B 1/24 (2006.01)	HO1B 1/24	Z
HO1B 1/00 (2006.01)	HO1B 1/00	H

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-563861 (P2004-563861)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ワシントン ストリート, 1790 ビルディング
(86) (22) 出願日	平成15年12月19日 (2003.12.19)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月23日 (2005.6.23)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/040722	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	WO2004/058872	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(87) 國際公開日	平成16年7月15日 (2004.7.15)		
(31) 優先権主張番号	60/436,400		
(32) 優先日	平成14年12月23日 (2002.12.23)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性重合大環状オリゴマーーカーボンナノファイバー組成物

(57) 【要約】

本発明は、大環状オリゴマーから得られたポリマー及びカーボンナノファイバーを含む導電性組成物に関する。また、この導電性組成物を含む成形品を開示する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a) 大環状オリゴマーから得られるポリマー及び b) 緩やかに組み合されたナノファイバーの網状構造を含んでなる組成物であって、カーボンナノファイバーがポリマーマトリックス中に分散されており、そして組成物が 1×10^{-5} S / cm の導電率を示す組成物。

【請求項 2】

多官能価連鎖延長剤を更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

コアシェルゴムを更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記コアシェルゴムがコアシェルゴム表面に官能基を有する請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

多官能価活性水素含有ポリマーを更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

a) 組成物 100 重量部当り約 50 ~ 約 98 部のポリマーマトリックス及び b) 組成物 100 重量部当り約 2 ~ 約 20 部のカーボンナノファイバーを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記カーボンナノファイバーのアスペクト比が 150 又はそれ以上である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記ポリマーマトリックスが大環状オリゴエステルから得られるポリエステルを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

組み合されたカーボンナノファイバーの網状構造が分散されたポリマーマトリックスを製造するための、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法であって、カーボンナノチューブの網状構造と、溶融大環状オリゴマー及び前記大環状オリゴマーの重合用触媒とを、前記大環状オリゴマーが環化し且つ内部に分散されたカーボンナノファイバーと一緒に重合する条件下で接触させることを含んでなる前記ポリマーマトリックスの製造方法。

【請求項 10】

反応混合物の温度が 150 ~ 約 300 である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物を含んでなる成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、大環状オリゴマー及びカーボンナノファイバーから得られるポリマーを含む導電性組成物に関する。本発明はこのような組成物の製造方法にも関する。更に、本発明は本発明の組成物から製造された製品に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車、電気製品などのような大量消費材の機能性及び環境への影響を改善するために、金属部品をプラスチック系部品に置き換えるとする動きがもち上がっている。これは、より低重量、より大きい設計の融通性並びに、場合によっては、より低い加工コスト及び組立てコストを可能にする。部品を被覆する用途の場合には、低コストの商業的被覆法は、基体（下地）が導電性であることを必要とする静電被覆及び電気メッキ技術を使用するので、プラスチック系部品による金属部品の置き換えは問題を生じるおそれがある。組成物を導電性にするために炭素系材料のような多量の導電性充填材がポリマーマトリックスに添加された導電性ポリマー複合材料が開発されている。これらの解決法の問題は、多量の充填材がポリマーマトリックスの有利な性質の一部にマイナスの影響を与えるおそれ

10

20

30

40

50

があると共に、かなりのコストを上乗せするおそれもあることである。

【0003】

繊維の網状構造の形態で製造されるカーボンナノファイバーは導電性である。このようなカーボンナノファイバー網状構造は特許文献1及び2に記載されている。これらの特許を引用することによって本明細書中に組み入れる。網状構造は凝集し且つ相互連結しているので、繊維をポリマー又はポリマー前駆体でウェットアウトするのは困難である。従って、実際には、カーボンナノファイバー網状構造を粉碎して微粉にし且つ前記粉体をポリマー又はポリマー前駆体中に分散させる方法が採られている。これは、導電性を得るために比較的高い配合量を必要とする。

【0004】

強度、韌性、高光沢度及び耐溶剤性のような望ましい性質を有するポリマー組成物を反応条件下で形成できる大環状オリゴマーが開発されている。好ましい大環状オリゴマーには、特許文献3（引用することによって本明細書中に組み入れる）に開示されたような大環状ポリエステルオリゴマーがある。このような大環状ポリエステルオリゴマーは、他のポリマー及びポリマー前駆体に比較して低い粘度を示し、そのため、一部の複合材料の用途において優れた含浸及びウェットアウトが促進されるので、ポリマー複合材料の優れたマトリックスとなる点で、望ましい性質を有する。更に、このような大環状オリゴマーは、従来の加工技術を用いて加工するのが容易である。大環状オリゴマーから製造されたポリマーからは、化学的、物理的及び電気的性質の独特的な組合せを特徴とする製品が製造される。特に、それらは化学的に安定であり、高い衝撃強さを有する。

10

20

30

40

50

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,846,509号

【特許文献2】米国特許第5,594,060号

【特許文献3】米国特許第5,498,651号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

必要なのは、導電性であるが、導電性材料の配合量が比較的少ないポリマー組成物である。更に必要なのは、粉碎によって粉体にしなくてもカーボンナノファイバー網状構造を使用でき且つカーボンファイバー網状構造を破壊することなく使用できる導電性ポリマー複合材料である。また、従来の方法及び装置を用いてこのような導電性ポリマーから製品を製造することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

a) 大環状オリゴマーから得られるポリマーマトリックス；
 b) カーボンナノファイバーがポリマーマトリックス中に分散されたカーボンナノファイバーの凝集（agglomerated）網状構造
 を含んでなる、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 又はそれ以上の導電率を示す組成物である。

【0008】

更に別の実施態様において、本発明は、大環状オリゴマーが重合してカーボンナノファイバーがその中に分散される条件下において、カーボンナノファイバーの1つ又はそれ以上の網状構造を溶融大環状オリゴマー及び大環状オリゴマーの重合用触媒と接触させることを含んでなる、カーボンナノファイバーの網状構造が分散されたポリマーマトリックスの製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の組成物は、優れた導電率、韌性、耐熱性及び延性を示す。本発明の組成物はまた、ポリマーマトリックス中へのカーボンナノファイバーの分散性が優れている。大環状オリゴマーはカーボンナノファイバー網状構造の優れたウェットアウトを示す。本発明の

組成物は従来の方法及び装置を用いて種々の有用な製品を製造するために加工もされる。

【0010】

一般的には、本発明は大環状オリゴマーから得られる導電性ポリマー組成物に関する。ポリマーマトリックスは、大環状オリゴマーが開環されて重合可能な反応性基を形成した後に、又は環拡大重合によって大環状オリゴマーを重合することによって形成される。カーボンナノファイバーは一般に、個々の纖維が緩やかに組み合された (loosely associated) 網状構造の形態の非常に細長いナノチューブの形態で製造される。網状構造を無傷に保つことによって、纖維は網状構造に電気を通す働きをすることができる、ポリマーマトリックス中に分散された場合にはポリマーマトリックスにも電気を通すことができる。本発明の一実施態様においては、開環された大環状オリゴマーと反応することができる少なくとも2個の官能基を有するポリマー鎖を含む多官能価ポリマーを組成物に添加する。好ましくは、このポリマーは、低いガラス転移温度を有する。好ましくは、所望の延性が得られるように、ポリマー及び量を選択する。このようなポリマー複合材料は、好ましくは50%又はそれ以上、より好ましくは200%又はそれ以上、最も好ましくは500%又はそれ以上の延性の増加を示す。延性は好ましくは50インチ/1bs (279cm/kg) 又はそれ以上、より好ましくは150インチ/1bs (838cm/kg) 又はそれ以上、最も好ましくは300インチ/1bs (1680cm/kg) 又はそれ以上である。多官能価ポリマーが低いガラス転移温度を示す場合には、ポリマー複合材料は、共有結合によって結合された2つの相を示すこともある。一方の相は、環状オリゴマーから得られるポリマーを主に含んでなり、もう一方の相は主に低ガラス転移ポリマー相である。特定の条件下では、形成されたポリマーは、一部の用途に求められる分子量よりも低い分子量を有する場合がある。本発明の一実施態様において、ポリマー組成物は更に、大環状オリゴマーの2つ又はそれ以上の末端基と反応することによってポリマーマトリックス中により高分子量のポリマーを形成する働きをする多官能価連鎖延長化合物を含む。大環状オリゴマーに基づくポリマーの分子量(重量平均分子量)は好ましくは40,000又はそれ以上、より好ましくは80,000又はそれ以上、最も好ましくは120,000又はそれ以上である。

【0011】

別の実施態様において、ポリマーマトリックスは、目的とする用途に対して充分にはエラストマー性ではない場合がある。得られるポリマー組成物の韌性を改善するために、コアシェルゴムを組成物に添加して韌性を改善することができる。一般に、韌性は、ASTM D3763-99に従って落槍衝撃(dart impact)を測定することによって測定する。韌性は、好ましくは50in 1bs又はそれ以上、より好ましくは150in 1bs又はそれ以上、最も好ましくは300in 1bsの落槍衝撃を有することによって示される。

【0012】

本発明において使用できる大環状オリゴマーは、熱可塑性ポリマーマトリックスを形成するのに適当な条件下で重合を受けることができる任意の大環状オリゴマーである。本明細書中で使用する「大環状分子(macroyclic molecule)」は、共有結合されて環を形成する8個又はそれ以上の原子を含む少なくとも1つの環を分子構造内に有する環状分子を意味する確認可能な構造反復単位を含む分子である。大環状オリゴマーはコオリゴマー又はマルチオリゴマー、即ち1つの環状分子内に2個又はそれ以上の異なる構造反復単位を有するオリゴマーであることもできる。本明細書中において、「開環」は、環構造の破壊による非環構造の形成を意味する。本発明との関連では、このような開環は一般に、重合を起こすことができる1個又はそれ以上の、好ましくは2個又はそれ以上の反応性官能基を有する化合物の形成を引き起こす。別の実施態様において、大環状オリゴマーは、環拡大によって重合することができる。

【0013】

好ましくは、大環状オリゴマーは、大環状ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル・ポリカーボネートコオリゴマー、ポ

10

20

30

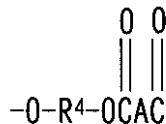
40

50

リエーテルイミド - ポリカーボネートコオリゴマー並びにそれらから製造されたブレンド、組成物及びコオリゴマーを含み、より好ましくは、大環状オリゴマーは大環状ポリエステル、ポリカーボネート若しくはポリフェニレンエーテル、それらのブレンド、組成物又はコオリゴマーを含み、更に好ましくは、大環状オリゴマーは大環状ポリエステルである。好ましくは、大環状ポリエステルオリゴマーは、式：

【0014】

【化1】



10

【0015】

[式中、 R^4 は、それぞれ独立に、アルキレン、シクロアルキレン、モノ又はポリオキシアルキレン基であり、Aは、それぞれ独立に、二価芳香族又は非環式基である] 20
に対応する構造反復単位を含む。好ましくは、Aはメタ又はパラ結合した单環式芳香族又は非環式基である。より好ましくは、Aは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 单環式芳香族又は非環式基である。

【0016】

好ましくは、 R^4 は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキレン、又はモノ若しくはポリオキシアルキレン基である。更に好ましくは、 R^4 は、グリコールテレフタレート、イソフタレート及びそれらの混合物から成る好ましい大環状ポリエステルオリゴマーの残基であり、より好ましいのは、1,4-ブチレンテレフタレート、1,3-プロピレンテレフタレート、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート、1,2-エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレートから成る大環状オリゴマー又は前記大環状オリゴマーの2種又はそれ以上から成る大環状コオリゴマーの残基である。

【0017】

大環状オリゴマーから得られるポリマーは、ポリマー組成物中にポリマー組成物100重量部に基づき50重量部又はそれ以上、より好ましくは65重量部又はそれ以上、最も好ましくは75重量部又はそれ以上の量で存在する。大環状オリゴマーから得られるポリマーは、ポリマー組成物中に、ポリマー組成物100重量部当り、99重量部又はそれ以下、より好ましくは約98重量部又はそれ以下、更に好ましくは95重量部又はそれ以下、最も好ましくは80重量部又はそれ以下の量で存在する。本明細書中で使用する「ポリマー組成物」は、有機クレイカーボンナノファイバー及び他の補助添加剤を含む、製造されたポリマー組成物の全重量を意味する。これに関連して「得られる」とは、結果として生じたポリマーが、列挙した反応体、これに関連しては大環状オリゴマーから製造されたことを意味する。このようなポリマーは、それらを得た化合物の残基を含む。本明細書中において使用する「残基」とは、ポリマー組成物が、列挙した反応体、ここでは大環状オリゴマーに由来する反復単位を含むことを意味する。

【0018】

ポリマーマトリックスは、カーボンナノチューブ、カーボンブラック及びカーボンナノファイバー並びにそれらの混合物のような任意の導電性材料を内部に分散させることができる。大環状オリゴマーの加工上の利点のため、本発明は特に高アスペクト比の導電性材料との併用が有用であり、導電性纖維の網状構造との併用が更に有利である。従って、好ましい導電性材料は導電性纖維の網状構造、特に導電性材料のち密に組み合された(dense associated)網状構造である。好ましいカーボンナノファイバーとしては、以下に開示されたものが挙げられる。米国特許第4,391,787号；第4,481,569号；第4,497,788号；第4,565,684号；第5,024,8

30

40

50

18号；第5，374，415号；第5，389，400号；第5，413，773号；第5，424，126号；第5，587，257号；第5，594，060号；第5，604，037号；第5，814，408号；第5，837，081号；第5，846，509；号及び第5，853，865号。これらの特許全てを引用することによって本明細書中に組み入れる。好ましいカーボンナノファイバーの類は、Applied Sciences Inc. (Cedartville Ohio) から商標及び呼称 Pyrograph (商標) IIIとして入手できる。

【0019】

使用するカーボンナノファイバーは好ましくは10ミクロン又はそれ以上、より好ましくは30ミクロン又はそれ以上、最も好ましくは50ミクロン又はそれ以上の最大長さ寸法を有する。カーボンナノファイバーは好ましくは100ミクロン又はそれ以下の最大長さを示す。カーボンナノファイバーは、好ましくは60ナノメーター又はそれ以上、より好ましくは70ナノメーター又はそれ以上、最も好ましくは100ナノメーター又はそれ以上の直径を有する。カーボンナノファイバーは好ましくは200ナノメーター又はそれ以下、より好ましくは150ナノメーター又はそれ以下の直径を有する。カーボンナノファイバーは好ましくは150又はそれ以上、より好ましくは200又はそれ以上のアスペクト比を示す、本明細書中で使用する「アスペクト比」は、纖維長÷纖維直径を意味する。カーボンファイバーは組成物中に、所望の導電率レベルを提供するのに充分な量で存在する。カーボンナノファイバーのレベルが高いほど、高導電率レベルが得られる。導電率は最終用途に必要な導電率と一致させることが必要である。カーボンナノファイバーは、好ましくはポリマー組成物100重量部に基づき、2重量部又はそれ以上、より好ましくは3重量部又はそれ以上、最も好ましくは5重量部又はそれ以上で存在する。カーボンナノファイバーは、好ましくはポリマー組成物100重量部に基づき、20重量部又はそれ以下、より好ましくは15重量部又はそれ以下、最も好ましくは5重量部又はそれ以下の量で存在する。

【0020】

組成物は導電性カーボンブラックのような追加の導電性材料を含むこともできる。任意の導電性材料を組成物に含ませることもでき、このような材料は当業者によく知られている。

【0021】

一部の用途に関しては、本発明のポリマー組成物は充分な分子量を有さない場合がある。従って、ポリマーの分子量を増大させるために、多官能価連鎖延長化合物を組成物に添加することによってポリマー鎖を結合して分子量を増加させることができる。大環状オリゴマーの開環又は環拡大の結果として形成された官能基と反応する2つ又はそれ以上の官能基を有する任意の多官能価化合物を使用できる。好ましくは、官能基はグリシジルエーテル(エポキシ化合物)、イソシアネート部分、エステル部分又は活性水素含有化合物を含む。より好ましくは、官能基はイソシアネート又はエポキシであり、エポキシ官能基が最も好ましい。多官能価化合物は好ましくは2~4、より好ましくは2~3、最も好ましくは2の官能価を有する。本明細書中で使用する、官能価への言及は理論的官能価を指す。当業者ならば、化合物の混合物中の官能基の実際の平均数は、化合物への不完全な転化、副生成物などのため、理論値よりも小さい場合があることがわかるであろう。ポリマーに添加するカップリング剤の量は、所望の性質を与えるのに望ましい分子量を獲得するのに充分な量でなければならない。好ましくは、グリシジルエーテルに基づくカップリング剤は脂肪族又は芳香族グリシジルエーテルである。好ましいイソシアネートカップリング剤としては芳香族又は脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。より好ましいイソシアネートカップリング剤としては芳香族ジイソシアネートが挙げられる。カップリゲートは、大環状オリゴマーに関するポリマー末端基に基づき、大環状オリゴマーに関するモルベースで0.25:1又はそれ以上の量で、最も好ましくは0.5:1又はそれ以上の量で存在する。

【0022】

10

20

30

40

50

別の実施態様において、組成物は更に、活性水素原子を有する2個又はそれ以上の官能基の残基を有する多官能価ポリマーの残基を含むことができ、前記多官能価ポリマーは、大環状オリゴマーから得られたポリマーに結合している。本明細書中で使用する「多官能価」とは、各ポリマー鎖に関して少なくとも2個又はそれ以上の官能基が、好ましくは2~4個の官能基が、より好ましくは2~3個の官能基が、最も好ましくは2個の官能基が存在することを意味する。好ましくは、ポリマーは、大環状オリゴマーから得られたポリマーのガラス転移温度より著しく低いガラス転移温度を有するように選ぶ。好ましくは、多官能価活性水素含有ポリマーは、製造されるポリマー組成物の延性を改善するように選ぶ。ポリマーは、好ましくは1,000又はそれ以上、より好ましくは5,000又はそれ以上、最も好ましくは10,000又はそれ以上の重量平均分子量を有する。多官能価活性水素含有ポリマーは、好ましくは50,000又はそれ以下、好ましくは30,000又はそれ以下、最も好ましくは20,000又はそれ以下の分子量を有する。多官能価活性水素含有ポリマーは、本発明の所望の結果を達成する任意の主鎖を含むことができる。好ましくは、主鎖はアルキレン主鎖、シクロアルキレン主鎖又はモノ若しくはポリオキシアルキレンに基づく主鎖である。好ましい類の主鎖はポリオキシアルキレンに基づく主鎖である。好ましくはアルキレン基はC₂~C₄アルキレン基、即ちエチレン、プロピレン若しくはブチレン又はその混合物である。アルキレン基の混合物を使用する場合には、アルキレン基は、同様なアルキレン基のブロックで配列することもできるし、又はランダムに配列することもできる。好ましい活性水素官能基はアミン又はヒドロキシル基であり、ヒドロキシル基が最も好ましい。活性水素原子を有する官能基を含む多官能価ポリマーの残基は、組成物中に存在するポリマー100重量部当り5重量部又はそれ以上、より好ましくは10重量部又はそれ以上、最も好ましくは15重量部又はそれ以上の量で存在する。活性水素原子を有する官能基を含む多官能価ポリマーの残基は、組成物中に存在するポリマー100重量部当り40重量部又はそれ以下、より好ましくは30重量部又はそれ以下、最も好ましくは25重量部又はそれ以下の量で存在する。好ましくは、活性水素含有官能基を有する多官能価ポリマーは、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールである。

10

20

20

30

【0023】

本発明の更に別の実施態様において、組成物はポリマー組成物の韌性を改善するために、コアシェルゴムを更に含むことができる。当業者に知られた任意のコアシェルゴムを組成物に添加できる。好ましくはコアシェルゴムはコアシェルゴムの表面に官能基を有する官能化コアシェルゴムである。開環された大環状オリゴマーから得られた官能基と反応するか又は大環状オリゴマーと環拡大によって反応することができる任意の官能基を使用できる。好ましくは官能基はグリシジルエーテル部分又はグリシジルアクリレート部分を含む。好ましくは組成物はポリマー組成物の韌性を改善するのに充分な量のコアシェルゴムを含む。

30

40

【0024】

コアシェルゴムは、コアシェルゴム改質剤からのゴムコアがポリマー組成物100重量部に基づき、5重量部又はそれ以上、好ましくは10重量部又はそれ以上、最も好ましくは15重量部又はそれ以上で存在するような充分な量で存在する。コアシェルゴムは、コアシェルゴム改質剤からのゴムコアがポリマー組成物100重量部に基づき、35重量部又はそれ以下、好ましくは30重量部又はそれ以下、最も好ましくは25重量部又はそれ以下で存在するように充分な量で存在する。

40

【0025】

コアシェルゴムは、好ましくはシェル中の官能基の10重量%又はそれ以下、より好ましくは5重量%又はそれ以下を含む表面を有する。コアシェルゴムは、好ましくはシェル中の官能基の0重量%又はそれ以上、より好ましくは0.5重量%又はそれ以上を含む表面を有する。シェル上の官能基に関する重量%は、シェル相中の官能性モノマーの重量分率に基づく。

50

【0026】

本発明の組成物は、溶融大環状オリゴマー、導電性纖維及び大環状オリゴマー重合用触媒を接触させることによって製造する。大環状オリゴマー及び導電性纖維を接触させ、次いで大環状オリゴマーが溶融する温度まで加熱することができる。触媒は、オリゴマー及び炭素及び纖維を接触させるのと同時に、又は混合物を加熱してオリゴマーを溶融させた後に添加する。オリゴマーの溶融前に触媒を添加する場合には、オリゴマーを溶融する温度は、選択された触媒の存在下で実質的なオリゴマー重合が起こる温度より低温でなければならない。成分の分散を助けるために、材料は混合しながら接触させるのが好ましい。別法として、大環状オリゴマーを、溶融される温度まで加熱し、次いで導電性纖維及び触媒と接触させることができる。オリゴマーを溶融し且つ成分を混合した後、混合物を、オリゴマーが重合する温度まで加熱する。溶融環状オリゴマーが、纖維間隙を満たし、触媒への暴露時に適所で重合し、それによって纖維の周囲にポリマーマトリックスが形成される。大環状オリゴマーに含まれる官能基に応じて、適当な大環状オリゴマーに対する触媒を選択する。触媒を添加し、好ましくは、組成物を混合物中全体に触媒を分散させる時間の間、混合する。その後、混合物を、大環状オリゴマーが重合される温度まで混合物の温度を上昇させる条件に暴露する。触媒の選択は、大環状オリゴマーの性質によって決定し、当業者ならば、種々の大環状オリゴマーに適当な触媒がわかるであろう。好ましい実施態様において大環状オリゴマーはエステル含有大環状オリゴマーである。この実施態様においては、錫又はチタネートに基づくエステル交換触媒を使用できる。このような触媒の例は、米国特許第5,498,651号及び第5,547,984号に記載されており、それらの開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。本発明に使用する触媒は、大環状オリゴマーのエステル交換重合を触媒できるものである。1種又はそれ以上の触媒と一緒に又は順次使用できる。大環状オリゴマーの最新式の重合方法と同様に、有機錫及び有機チタネート化合物が好ましい触媒であるが、他の触媒も使用できる。

【0027】

本発明に使用できる錫化合物の類の具体例としては以下のものが挙げられる。モノアルキル錫ヒドロキシドオキシド、モノアルキル錫クロリドジヒドロキシド、ジアルキル錫オキシド、ピストリアルキル錫オキシド、モノアルキル錫トリスアルコキシド、ジアルキル錫ジアルコキシド、トリアルキル錫アルコキシド、式：

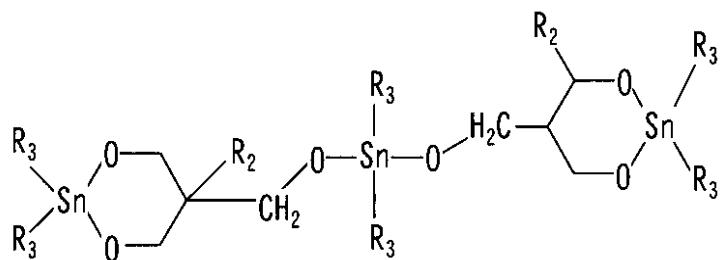
【0028】

【化2】

10

20

30



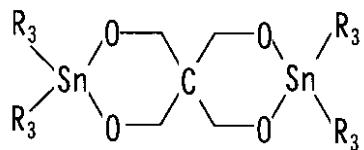
40

【0029】

を有する錫化合物及び式：

【0030】

【化3】



【0031】

10

を有する錫化合物 [式中、R₂はC₁～C₄の1級アルキル基であり、R₃はC₁～C₁₀アルキル基である]。本発明に使用できる有機錫化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。ジブチル錫ジオキシド、1,1,6,6-テトラ-n-ブチル-1,6-ジスタンナ-2,5,7,10-テトラオキサシクロデカン、n-ブチル錫クロリドジヒドロキシド、ジ-n-ブチル錫オキシド、ジブチル錫ジオキシド、ジ-n-オクチル錫オキシド、n-ブチル錫トリ-n-ブトキシド、ジ-n-ブチル錫ジ-n-ブトキシド、2,2,-ジ-n-ブチル-2-スタンナ-1,3-ジオキサシクロヘプタン及びトリブチル錫エトキシド。例えば、米国特許第5,348,985号(Pearceら)を参照されたい。更に、米国特許出願09/754,934(以下に引用することによって組み入れる)に記載された錫触媒も重合反応に使用できる。

20

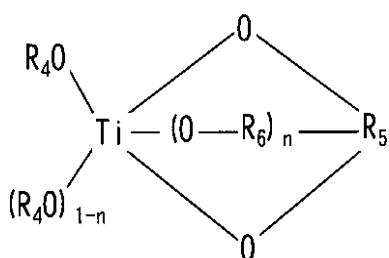
【0032】

本発明に使用できるチタネート化合物としては、米国特許出願09/754,943(以下に引用することによって組み入れる)に記載されたチタネート化合物が挙げられる。具体例としては以下のものが挙げられる：テトラアルキルチタネート(例えばテトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトライソプロピルチタネート及びテトラブチルチタネート)、イソプロピルチタネート、チタネートテトラアルコキシド。他の具体例としては、(a)式：

【0033】

【化4】

30



40

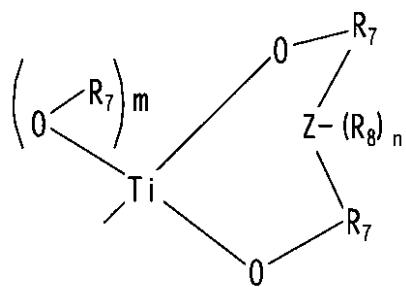
【0034】

[式中、各R₄は独立してアルキル基であるか、又は2つのR₄基が一緒になって二価脂肪族炭化水素基を形成し；R₅はC₂～C₁₀二価又は酸化脂肪族炭化水素基であり；R₆はメチレン又はエチレン基であり；nは0又は1である]

を有するチタネート化合物、(b)式：

【0035】

【化5】



10

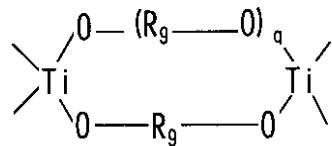
【0036】

[式中、各R₇は独立してC₂～C₃アルキレン基であり、ZはO又はNであり、R₈はC₁～C₆アルキル基又は非置換若しくは置換フェニル基であるが、ZがOである場合には、m-n=0、ZがNである場合には、m=0又は1で且つm+n=1である]の少なくとも1つの部分を有するチタネートエステル化合物及び(c)式：

【0037】

【化6】

20



【0038】

30

[式中、各R₉は独立してC₂～C₆アルキレン基であり、qは0又は1である]の少なくとも1つの部分を有するチタネートエステル化合物が挙げられる。

【0039】

触媒レベルは、速く且つ完全な重合を可能にすると共に高分子量のポリマーを生成する最も低いレベルでなければならない。エステル交換触媒対大環状オリゴマーのモル比は、0.01モル%又はそれ以上、より好ましくは0.1モル%又はそれ以上、更に好ましくは0.2モル%又はそれ以上の範囲であることができる。エステル交換触媒対大環状オリゴマーのモル比は10モル%又はそれ以下、より好ましくは2モル%又はそれ以下、更に好ましくは1モル%又はそれ以下、最も好ましくは0.6モル%又はそれ以下である。

【0040】

40

エステル交換又は重合反応は好ましくは、大環状オリゴマーの開環及び重合が適当な速度で進行する温度であって且つポリマーが分解を受ける温度より低温で行う。このような温度は当業者によく知るところである。

【0041】

エステル交換又は重合反応は、好ましくは150又はそれ以上、より好ましくは170又はそれ以上、最も好ましくは190又はそれ以上の温度において行う。重合反応は、好ましくは300又はそれ以下、より好ましくは250又はそれ以下、更に好ましくは230又はそれ以下、最も好ましくは210又はそれ以下の温度において行う。

【0042】

多官能価活性水素含有ポリマーは、重合用触媒の投入の直前に添加できる。大環状オリ

50

ゴマーの重合用触媒の存在及び／又は高温は、多官能価活性水素含有ポリマーが大環状オリゴマーと反応する反応を駆動するのに充分である。

【0043】

重合工程は、好ましくは乾燥窒素又はアルゴンの存在下のような不活性雰囲気下で実施する。

【0044】

重合の完了後、前記の多官能価連鎖延長剤を組成物と接触させることができる。次に、組成物は大環状オリゴマーから得られるポリマーの官能性末端と連鎖延長剤が反応する温度に暴露することができる。重合には、追加の触媒は必要なく、前記のような高温を重合に使用する。

【0045】

コア・シェル改質剤は、押出機のような高剪断環境において、重合の完了後に優先的に添加する。

【0046】

得られるポリマー組成物は成形品の製造に使用できる。このような成形品は、当業界で一般に知られている方法、例えば射出成形、圧縮成形、熱成形、ブロー成形、樹脂トランスファー成形、所有者が共通で且つ同時に出願された特許出願である米国特許出願第60/435,170号（発明の名称：POLYMERIZED MACROCYCLIC OLIGOMER NANOCOMPOSITE COMPOSITIONS）に開示されたようなフレーム溶射法による複合材料の製造によって成形できる。この特許を参考することによって本明細書中に引用する。本発明のポリマー複合材料は更に、安定剤、カラーコンセントレートなどのような成形用に一般に使用される他の添加剤を含むことができる。

【0047】

一般に、成形品は、本発明の組成物を、それらが溶融される温度に暴露し、それらを金型に射出し又は流し込み、次いで加圧して適当な形状の部品を形成することによって成形する。本発明の組成物は、自動車用に使用される高熱ボディーパネル部品の製造に使用できる。

【実施例】

【0048】

以下の実施例は、説明のためにのみ記載するのであって、本発明の範囲を限定することを目的としない。特に断らない限り、全ての部及び百分率は重量に基づく。

【0049】

実施例1

グラファイトナノチューブ1.5g、緩やかに組み合された纖維塊（Pyrograph IIIVGCF）を、乾燥ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマー（Cyclics Corporationから入手可能）28.5gと共に100mlの2口丸底フラスコ中に装入した。混合物を90、2mmHgで16時間乾燥した。混合物の排気及び窒素バージを3回繰り返し、次いでオーバーヘッドスターから攪拌しながら、160において80分間加熱した。溶融し且つよく混合した後、0.13モル%のSnを、ブチル錫クロリドジヒドロキシドの形態で添加した。混合物を14分間混合させておいた。フラスコを250の浴に移し、材料を20分間攪拌しながら加熱し、グラファイトの配合量が5重量%のポリブチレンテレフタレート／グラファイト複合材料を生成した。この複合材料を室温まで冷却し、ペレットに粉碎した。

【0050】

実施例2～6

実施例2においては、実施例1の手順に従って、ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマーとブチル錫クロリドジヒドロキシド（錫のモル%）との混合物90重量部及びグラファイトナノチューブ10重量部を接触させ、160において53分間、次いで250において10分間加熱した。

【0051】

実施例3においては、実施例1の手順に従って、ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマー90重量部及びグラファイトナノチューブ10重量部を接触させ、160において70分間加熱した。0.13モル%のブチル錫クロリドジヒドロキシドを提供するのに充分な量を添加し、混合物を160において10分間混合した。混合物を250に加熱し、同温度で15分間混合した。

【0052】

実施例4においては、実施例3の手順に従って、ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマー80重量部及びグラファイトナノチューブ20重量部を接触させ、160において79分間加熱した。0.15モル%のブチル錫クロリドジヒドロキシドを提供するのに充分な量の触媒を添加し、混合物を160において15分間混合した。混合物を250に加熱し、同温度で15分間攪拌した。10

【0053】

実施例5においては、実施例2の手順に従って、ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマーとブチル錫クロリドジヒドロキシド(錫のモル%)との混合物80重量部及びグラファイトナノチューブ20重量部を接触させ、160において51分間、次いで250において10分間加熱した。

【0054】

実施例6においては、実施例2の手順に従って、ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマーとブチル錫クロリドジヒドロキシド(錫のモル%)との混合物95重量部及びグラファイトナノチューブ5重量部を接触させ、160において58分間、次いで250において10分間加熱した。20

【0055】

実施例1～5に記載したサンプルを、ASTMの1型引張試験片に射出成形し、これらのサンプルを導電率に関して試験した。実施例2のサンプル4部及び実施例6のサンプル1部を含むサンプルを、導電率に関して試験したところ、 $4.06 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (64500オーム)の導電率を示した。

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月1日(2004.11.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 大環状オリゴマーから得られるポリマー及びb) 直径が $200 \mu\text{m}$ 又はそれ以下のカーボンナノチューブの一つ又はそれ以上の網状構造を含んでなる組成物であって、前記カーボンナノチューブの網状構造がポリマーマトリックス中に分散し、そしてカーボンナノチューブが組成物が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 又はそれ以上の導電率を示すような量で存在している組成物。

【請求項2】

多官能価連鎖延長剤を更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

コアシェルゴムを更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記コアシェルゴムがコアシェルゴム表面に官能基を有する請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

多官能価活性水素含有ポリマーを更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

a) 組成物 100 重量部当り 50 ~ 98 部のポリマー・マトリックス及び b) 組成物 100 重量部当り 2 部以上で 15 部より少ない量のカーボンナノチューブの網状構造を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記カーボンナノチューブのアスペクト比が 150 又はそれ以上である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記ポリマー・マトリックスが大環状オリゴエステルから得られるポリエステルを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

カーボンナノチューブの一つ又はそれ以上の網状構造が分散されたポリマー・マトリックスを製造するための、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法であって、カーボンナノチューブの網状構造と、溶融大環状オリゴマー及び前記大環状オリゴマーの重合用触媒とを、前記大環状オリゴマーが環分解し且つ内部に分散されたカーボンナノチューブの網目構造と一緒に重合する条件下で接触させることを含んでなる前記ポリマー・マトリックスの製造方法。

【請求項 10】

反応混合物の温度が 150 ~ 約 300 である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物を含んでなる成形品。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 03/40722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K7/06 C08L67/00 C08J5/04

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 C08J C08L C08K

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 01/53379 A (WINCKLER STEVEN J ; CYCLICS CORP (US); TAKEKOSHI TOHRU (US)) 26 July 2001 (2001-07-26) examples 12,14,17 -----	1,7-11
X	EP 0 589 640 A (GEN ELECTRIC) 30 March 1994 (1994-03-30) claims 1,3,11 -----	1,6-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

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.

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

26 May 2004	02/06/2004
-------------	------------

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
--	--------------------

Meiners, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No.
PCT/US 03/40722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0153379	A 26-07-2001	US	6369157 B1	09-04-2002
		US	2001049430 A1	06-12-2001
		AU	2968901 A	31-07-2001
		EP	1250374 A1	23-10-2002
		JP	2003520875 T	08-07-2003
		WO	0153379 A1	26-07-2001
		US	2003130477 A1	10-07-2003
		US	2004011992 A1	22-01-2004
EP 0589640	A 30-03-1994	CA	2108424 A1	15-04-1995
		EP	0589640 A1	30-03-1994
		JP	6206987 A	26-07-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,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,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ディオン, ロバート ピー.

スイス国, ツェーハー - 8810 ホルゲン, バイドリッシュトラーセ 32

(72)発明者 パンク, デイビッド エイチ.

アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, ブラックハースト レーン 2931

F ターム(参考) 4J002 CF051 CG001 CH071 CM041 DA016 DA036 FA056 FD116 GN00

4J029 AA01 AB01 AC01 AE01 BA02 BA03 BA04 BA05 BD07A CB06A
CC06A HA01 HB01 KE05
5G301 DA18 DA20 DA42 DA53 DD10 DE01