

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-265387

(P2010-265387A)

(43) 公開日 平成22年11月25日(2010.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 101/08</b> (2006.01)	CO8L 101/08	4J002
<b>CO8K 3/04</b> (2006.01)	CO8K 3/04	
<b>CO8K 5/09</b> (2006.01)	CO8K 5/09	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-117977 (P2009-117977)	(71) 出願人	000227054 日精樹脂工業株式会社 長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地
(22) 出願日	平成21年5月14日 (2009.5.14)	(74) 代理人	100067356 弁理士 下田 容一郎
		(72) 発明者	小塚 誠 長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地 日精樹脂工業株式会社内
		(72) 発明者	山極 佳年 長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地 日精樹脂工業株式会社内
		(72) 発明者	高橋 幸彦 長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地 日精樹脂工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノ複合樹脂材料の製造方法

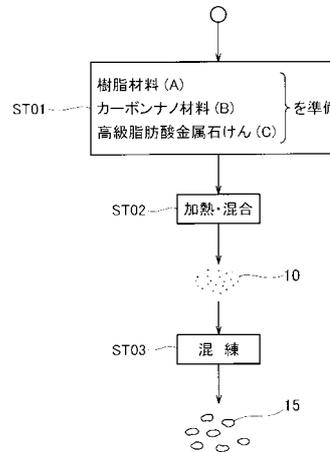
(57) 【要約】

【課題】より平易な方法で安定的に良品のカーボンナノ複合樹脂材料を得ることができる製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】ST01：まず、樹脂材料(A)、カーボンナノ材料(B)及び高級脂肪酸金属石けん(C)を所定量準備する。ST02：樹脂材料及びカーボンナノ材料を混合装置に入れ、樹脂材料の表面全体が軟化する温度に保ちつつ混合する。これで、混合物10を得ることができる。ST03：得られた混合物10を、混練機により混練して、例えばペレット形状のカーボンナノ複合樹脂材料15を得る。すなわち、樹脂の流動化促進剤として知られる高級脂肪酸金属石けん(C)を本発明では分散剤としたことに特徴がある。

【効果】高級脂肪酸金属石けん(C)を分散剤として使用することにより、カーボンナノ材料の凝集を抑制することができ、機械的性質の改善を図ることができる。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂成形に供される素材としてのカーボンナノ複合樹脂材料を製造する方法であって、アリアル基及びカルボニル基を有する樹脂材料(A)と、カーボンナノ材料(B)と、遷移金属塩を主体とする高級脂肪酸金属石けん(C)と、を準備する工程と、前記樹脂材料(A)に、前記カーボンナノ材料(B)及び前記高級脂肪酸金属石けん(C)を混合して混合物を得る混合工程と、得られた混合物を、混練機により混練してカーボンナノ複合樹脂材料を得る成形工程と、からなることを特徴とするカーボンナノ複合樹脂材料の製造方法。

## 【請求項 2】

前記樹脂材料(A)は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、芳香族ポリエーテルケトン樹脂の1つ又は複数からなることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノ複合樹脂材料の製造方法。

## 【請求項 3】

前記樹脂材料(A)は、粉末であることを特徴とする請求項1記載又は請求項2記載のカーボンナノ複合樹脂材料の製造方法。

## 【請求項 4】

前記混合工程では、前記樹脂材料(A)の表面に前記カーボンナノ材料(B)が付着するように加熱することを特徴とする請求項3記載のカーボンナノ複合樹脂材料の製造方法。

## 【請求項 5】

前記高級脂肪酸金属石けん(C)は、亜鉛を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のカーボンナノ複合樹脂材料の製造方法。

## 【請求項 6】

前記高級脂肪酸金属石けん(C)は、100ppm～1000ppm相当量が混合されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載のカーボンナノ複合樹脂材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、樹脂成形に供される素材としてのカーボンナノ複合樹脂材料を製造する技術に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

カーボンナノ材料の代表例であるカーボンナノファイバは、六角網目状に配列した炭素原子のシートを筒状に巻いた形態のものであり、直径が1.0nm(ナノメートル)～150nmであり、ナノレベルであるため、カーボンナノファイバ(又は、カーボンナノチューブ)と呼ばれる。なお、アスペクト比は100以上である。

## 【0003】

このようなカーボンナノ材料を、樹脂材料に添加して樹脂製品の機械的性質の改善、電気的性質の改善などが行われるようになってきた。

ただし、カーボンナノ材料は、 $\mu\text{m}$ サイズのカーボン材料に比較して格段に微細であるため、凝集しやすく扱いにくい。そこで、従来、メカニカルアロイ法と呼ばれる機械式攪拌により、樹脂粒子の表面にカーボンナノ材料を付着させることが提案された(例えば、特許文献1(図1、図2)参照。)

## 【0004】

特許文献1の技術を図面に基づいて説明する。

図8は従来の製造フロー図であり、STxxはステップ番号を示す。

ST101: 先ず、樹脂材料及びカーボンナノ材料を所定量準備する。樹脂材料は、粉末や粒状物など表面積が大きな形態の材料が望ましい。

10

20

30

40

50

ST102：樹脂材料及びカーボンナノ材料を混合器に入れ、樹脂材料の表面全体が軟化する温度に保ちつつ混合する。これで、混合物を得ることができる。

【0005】

樹脂材料の表面全体が軟化する温度は、樹脂材料がポリプロピレンであれば、その融点温度は160～170 であり、加熱温度は140～160 とする。また、樹脂材料がPET（ポリエチレンテレフタレート）であれば、その融点温度は253～265 であり、加熱温度は200～210 とする。

【0006】

図9は従来の方法で得た混合物の模式図であり、混合物110は、樹脂材料111の表面に無数のカーボンナノ材料112が付着したものである。この形態であれば、カーボンナノ材料112同士が接触し、凝集することは避けられる。

10

【0007】

得られた混合物110を射出成形機に投入し、射出成形を行い、得られた成形品の引張強さを測定したところ、次の結果が得られた。

図10は混合時間と引張強さの関係を示すグラフであり、混合（攪拌）開始から5時間までは混合時間の増加と共に引張強さが増加した。しかし、それ以降は、逆に引張強さが減少した。混合時間が延びたため、カーボンナノ材料が切断され、繊維長さが失われたことに起因すると想定される。最適混合時間は、樹脂材料の種類、カーボンナノ材料の添加割合などにより変化することが考えられ、最適値に合わせるには熟練を要する。すなわち、特許文献1の技術では、高度な作業形態が必要となる。

20

【0008】

生産性を考慮すると、より平易な方法で安定的に良品の混合物（カーボンナノ複合樹脂材料）を得ることができる製造方法が求められる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-298553公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、より平易な方法で安定的に良品のカーボンナノ複合樹脂材料を得ることができる製造方法を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1に係る発明は、樹脂成形に供される素材としてのカーボンナノ複合樹脂材料を製造する方法であって、

アリール基及びカルボニル基を有する樹脂材料（A）と、カーボンナノ材料（B）と、遷移金属塩を主体とする高級脂肪酸金属石けん（C）と、を準備する工程と、

前記樹脂材料（A）に、前記カーボンナノ材料（B）及び前記高級脂肪酸金属石けん（C）を混合して混合物を得る混合工程と、

40

得られた混合物を、混練機により混練してカーボンナノ複合樹脂材料を得る成形工程と、からなることを特徴とする。

【0012】

請求項2に係る発明では、樹脂材料（A）は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、芳香族ポリエーテルケトン樹脂の1つ又は複数からなることを特徴とする。

【0013】

請求項3に係る発明では、樹脂材料（A）は、粉末であることを特徴とする。

【0014】

請求項4に係る発明は、混合工程では、前記樹脂材料（A）の表面に前記カーボンナノ

50

材料 ( B ) が付着するように加熱することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 5 に係る発明では、高級脂肪酸金属石けん ( C ) は、亜鉛を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

請求項 6 に係る発明では、高級脂肪酸金属石けん ( C ) は、1 0 0 p p m ~ 1 0 0 0 p p m 相当量が混合されることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

請求項 1 に係る発明では、混合工程で、樹脂材料 ( A ) とカーボンナノ材料 ( B ) とに、高級脂肪酸金属石けん ( C ) を混合させた。高級脂肪酸金属石けん ( C ) を分散剤として使用することにより、カーボンナノ材料の凝集を抑制することができ、機械的性質の改善を図ることができる。すなわち、樹脂の流動化促進剤として知られる高級脂肪酸金属石けん ( C ) を本発明では分散剤としたことに用途上の特徴がある。

10

【 0 0 1 8 】

そして、従来のメカニカルアロイ法であれば、5 ~ 1 0 時間の攪拌が必要であるが、本発明によれば、3 0 分程度の混合で済ませることができ、生産性の向上が図れる。

すなわち、より平易な方法で安定的に良品のカーボンナノ複合樹脂材料を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

請求項 2 に係る発明では、樹脂材料 ( A ) は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、芳香族ポリエーテルケトン樹脂の 1 つ又は複数とした。これらの樹脂は何れもアリール基及びカルボニル基を有し、高級脂肪酸金属石けんと金属錯体を形成する。そして、これらの樹脂は、入手が容易で安価であるため、カーボンナノ複合樹脂材料の低コスト化に貢献する。

20

【 0 0 2 0 】

請求項 3 に係る発明では、粉末の樹脂材料 ( A ) を採用する。粉末であれば、表面にカーボンナノ材料を均等に分散して配置することができる。

【 0 0 2 1 】

請求項 4 に係る発明は、混合工程では、樹脂材料 ( A ) の表面にカーボンナノ材料 ( B ) が付着するように加熱する。樹脂材料の表面にカーボンナノ材料を融着させることができ、両者の結合性を強固にすることができる。

30

【 0 0 2 2 】

請求項 5 に係る発明では、高級脂肪酸金属石けん ( C ) は、亜鉛を含む。亜鉛であれば入手が容易であり安価である。

【 0 0 2 3 】

請求項 6 に係る発明では、高級脂肪酸金属石けん ( C ) は、1 0 0 p p m ~ 1 0 0 0 p p m 相当量を混合する。1 0 0 p p m 未満では分散作用が不足し凝集が起こり、機械的性質等が低下する。また、1 0 0 0 p p m 超では分散作用は十分であるが、樹脂の特性が失われ機械的性質等が低下する。そこで、高級脂肪酸金属石けん ( C ) は、1 0 0 p p m ~ 1 0 0 0 p p m 相当量とすることが望まれる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図 1】本発明に係る製造フロー図である。

【図 2】本発明の製造に用いる混合装置の例を示す図である。

【図 3】混合装置を射出機構に適用した例を示す図である。

【図 4】ステアリン酸亜鉛の添加量と引張強さの関係を示すグラフである。

【図 5】ステアリン酸亜鉛の添加量と伸びの関係を示すグラフである。

【図 6】ステアリン酸亜鉛の添加量と分散率の関係を示すグラフである。

【図 7】ステアリン酸亜鉛の分散作用を説明する模式図である。

50

【図 8】従来の製造フロー図である。

【図 9】従来の方法で得た混合物の模式図である。

【図 10】従来の方法における混合時間と引張強さの関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明の実施の形態を添付図に基づいて以下に説明する。なお、図面は符号の向きに見るものとする。

【実施例】

【0026】

本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

図 1 は本発明に係る製造フロー図であり、ST××はステップ番号を示す。

ST01：先ず、樹脂材料(A)、カーボンナノ材料(B)及び高級脂肪酸金属石けん(C)を所定量準備する。樹脂材料(A)は、粉末や粒状物など表面積が大きな形態の材料が望ましい。

【0027】

樹脂材料(A)は、アリアル基及びカルボニル基を有する樹脂であれば種類は問わない。このような樹脂には、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、芳香族ポリエーテルケトン樹脂がある。このうちの一つ又は複数を混合して使用することができる。

【0028】

カーボンナノ材料(B)は、ナノサイズのカーボン材料であれば種類は問わない。このような材料には、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、フラーレンがある。

【0029】

高級脂肪酸金属石けん(C)は、炭素数が12以上の高級脂肪酸と、遷移金属との結合体であれば種類は問わない。高級脂肪酸には、ステアリン酸、オレフィン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチル酸がある。遷移金属には、マンガン、銅、亜鉛が挙げられる。なかでもステアリン酸亜鉛は、亜鉛が安価で入手容易であるため、使用に適している。

【0030】

ST02：樹脂材料及びカーボンナノ材料を混合装置(図2、符号20)に入れ、樹脂材料の表面全体が軟化する温度に保ちつつ混合する。これで、混合物10を得ることができる。

【0031】

ST03：得られた混合物10を、混練機により混練して、例えばペレット形状のカーボンナノ複合樹脂材料15を得る。混練機は、1本又は2本のスクリューを筒内で回転させて、混合物10を混練しながら圧縮する、一軸又は二軸スクリュー式混練機が好適である。

【0032】

以上に述べた製造フローを実施するために好適な混合装置20を次に説明する。

図2に示すように、混合装置20は、樹脂材料11の投入口21並びにカーボンナノ材料12及び高級脂肪酸金属石けん13の投入口22を備えた蓋23を有するホッパ形状の容器24と、この容器24に貼り付けたヒータ25と、このヒータ25に被せた保温材26と、容器24の内部温度を計測するために容器24に設けた温度センサ27と、この温度センサ27で検出した温度が所定温度になるようにヒータ25の出力を制御する温度制御部28と、容器24内の材料を攪拌して混合する攪拌手段30と、からなる。

【0033】

攪拌手段30は、蓋23にモータ軸31が下向きになるように取付けた攪拌モータ32と、蓋23に設けた軸受リング33に下から挿入する回転軸34と、この回転軸34の途中に設けたボス35と、ボス35から放射方向へ突出した攪拌羽根36と、容器24の底部を攪拌する下部攪拌羽根38と、回転軸34の下端を回転自在に支持するために容器24から延ばした軸支持ブラケット37とからなる。50は断熱構造体であり、必須要素で

10

20

30

40

50

はないが、回転軸 3 4 に介在させることが望ましい。

【 0 0 3 4 】

以上の構成からなる混合装置 2 0 の作用を次に述べる。

先ず、ヒータ 2 5 に通電し、温度制御部 2 8 で制御することで、容器 2 4 の内部温度を樹脂材料の表面全体が軟化する温度に保つ。

この状態で、攪拌モータ 3 2 を始動し、回転軸 3 4、攪拌羽根 3 6 及び下部攪拌羽根 3 8 を所定の速度で連続的に回す。弁 4 1、4 2、4 3 は閉じておく。

【 0 0 3 5 】

弁 4 1 を開いて投入口 2 1 から所定量の樹脂材料 1 1 を投入し、弁 4 2 を開いて投入口 2 2 から所定量のカーボンナノ材料 1 2 及び高級脂肪酸金属石けん 1 3 を投入し、弁 4 1、4 2 を閉じる。

10

攪拌羽根 3 6 及び下部攪拌羽根 3 8 で攪拌しつつ、ヒータ 2 5 で加熱することで、樹脂材料 1 1 の表面が軟化し、粘着性が増す。すると、カーボンナノ材料 1 2 が樹脂材料 1 1 の表面に付着する。必要に応じて、弁 4 3 を開けば、混合物 1 0 を落下させることができる。

【 0 0 3 6 】

得られた混合物 1 0 は、混練機により混練してカーボンナノ複合樹脂材料 ( 図 1、符号 1 5 ) を得ることを原則とする。カーボンナノ複合樹脂材料がペレットであれば、運搬、保管が容易である。ペレット状のカーボンナノ複合樹脂材料は、必要なときに射出成形機、圧縮成形機、押出し成形機などの樹脂成形機に供給することができる。

20

【 0 0 3 7 】

しかし、得られた混合物 1 0 を、滞留させることなく、直ちに樹脂成形機へ供給することは差し支えない。この形態を次図で説明する。

図 3 は混合装置を射出機構に適用した例を示す図であり、樹脂の射出機構には各種あるが、その一つが予備可塑化 ( 一般にプリプラと呼ぶ ) 方式の射出機構である。

プリプラ式射出機構 7 0 は、プリプラ筒体 7 1 にプリプラスクリー 7 2 を内蔵したプリプラ部 7 3 と、射出筒 7 4 にプランジャ 7 5 を内蔵し、このプランジャ 7 5 を射出ラム 7 6 で前後進させるようにした射出部 7 7 とからなり、予めプリプラ部 7 3 で可塑化処理した材料を、射出部 7 7 で射出することができる射出機である。

【 0 0 3 8 】

30

プリプラ筒体 7 1 の基部に本発明の混合装置 2 0 を装着することで、樹脂材料 1 1 にカーボンナノ材料 1 2 を付着させた混合物を、直接的に射出機構 7 0 へ供給することができる。なお、射出機構 7 0 は、プリプラ式射出機構の他、スクリー式射出機構であってもよく、樹脂の射出成形に使用される射出機構であれば、種類は問わない。

【 0 0 3 9 】

( 実験例 )

本発明に係る実験例を以下に述べる。なお、本発明は実験例に限定されるものではない。

準備する材料 :

- ・樹脂材料 ( A ) : P C ( ポリカーボネート樹脂 ) の粉末
- ・カーボンナノ材料 ( B ) : 樹脂材料 ( A ) の 3 質量 %
- ・高級脂肪酸金属石けん ( C ) : ステアリン酸亜鉛、全体の 1 0 0 p p m、1 0 0 0 p p m 又は 3 0 0 0 p p m 相当量

40

【 0 0 4 0 】

混合 :

上記樹脂材料 ( A )、カーボンナノ材料 ( B ) 及び高級脂肪酸金属石けん ( C ) を、混合装置に投入し、1 5 0、3 0 分間の条件で攪拌混合を実施する。

【 0 0 4 1 】

乾燥 :

試験片の作製の一環として、混合物を 3 時間にわたって乾燥させた。

50

射出成形：

試験片の取得と混練工程とを兼ねて、射出成形機により、混練を実施し、試験片を得た。

【0042】

機械的性質の評価：

試験片に破壊検査を施し、引張強さと伸びとを計測した。結果を図面に基づいて説明する。

図4に示すように、引張強さは、0～100ppmの間で、ステアリン酸亜鉛の添加率の増加に比例して増加し、100～1000ppmの間にピークがあり、1000～3000ppmの間ではステアリン酸亜鉛の添加率の増加に対して減少した。

すなわち、100～1000ppmで高い引張強さが得られる。

【0043】

伸び（延ばし始めから破断までの間の伸び）は、図5に示すように、0～100ppmの間で、ステアリン酸亜鉛の添加率の増加に比例して増加し、100～3000ppmの間ではステアリン酸亜鉛の添加率の増加に対して減少した。100～1000ppmで大きな伸びが得られた。

【0044】

分散性：

試験片を破断し、破断面を金属顕微鏡で観察し、分散性を調べた。結果を次図で説明する。

ステアリン酸亜鉛は分散剤として機能するが、図6に示すように1000ppm付近に分散率のピークがあり、それ以上ではむしろ分散率が低下した。すなわち、100～1000ppmで高い分散率が得られた。

【0045】

ステアリン酸亜鉛の分散作用は次のように説明することができる。

図7(a)に示すように、樹脂材料であるポリカーボネート81、81に、カーボンナノ材料82、82が混合され、これらにステアリング酸亜鉛83が介在している模式図を想定する。

【0046】

ステアリング酸亜鉛83のZn（亜鉛）は基本的に直線型（手が2本）の錯体を形成するが弱い結合ながらも平面正方形（手が4本）の金属錯体を形成する。そのため、ポリカーボネート81のカルボキシル基の酸素の電子が亜鉛と錯体を形成し平面正方形となる。このとき、カーボンナノ材料82のベンゼン環とポリカーボネート81のベンゼン環が、

- スタッキングを起こしポリカーボネート81の周りにカーボンナノ材料82が矢印（1）のように引かれる。

また、カーボンナノ材料82同士も - スタッキングにより、矢印（2）のように互いに引き合う。矢印（2）はカーボンナノ材料82の凝集化を招く。

【0047】

一方、(b)に示すように、Zn（亜鉛）の周りに存在するC-C単結合とカーボンナノ材料82のベンゼン環との間で、矢印（3）のように反発力が働く。

この反発力は、矢印（1）、（2）で示した引き力よりも十分に大きい。そのため、ステアリング酸亜鉛83は、カーボンナノ材料82の凝集を有効に抑制する分散剤の役割を果たす。

【0048】

ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸金属石けんは、炭素数が12以上の高級脂肪酸と、遷移金属との結合体であれば種類は問わない。高級脂肪酸には、ステアリン酸、オレフィン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチル酸がある。遷移金属には、マンガン、銅、亜鉛が挙げられる。なかでもステアリン酸亜鉛は、亜鉛が安価で入手容易であるため、特に使用に適している。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

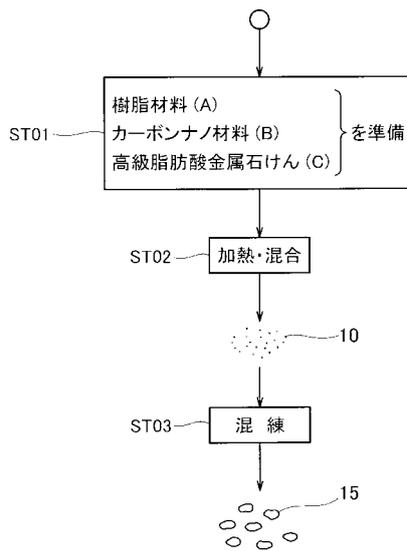
本発明は、樹脂成形に供される素材としてのカーボンナノ複合樹脂材料を製造する方法に好適である。

【 符号の説明 】

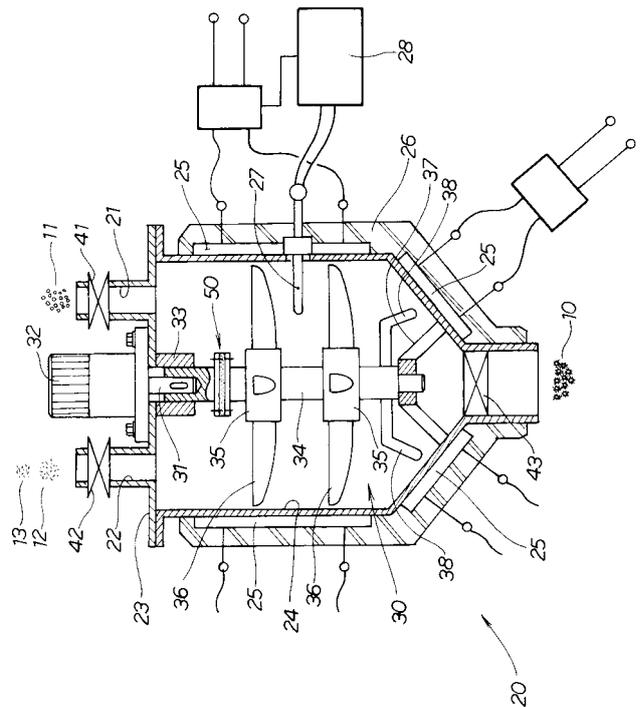
【 0 0 5 0 】

10 ... 混合物、11 ... 樹脂材料、12、82 ... カーボンナノ材料、13 ... 高級脂肪酸金属石けん、15 ... カーボンナノ複合樹脂材料、20 ... 混合装置、81 ... ポリカーボネート、83 ... ステアリン酸亜鉛。

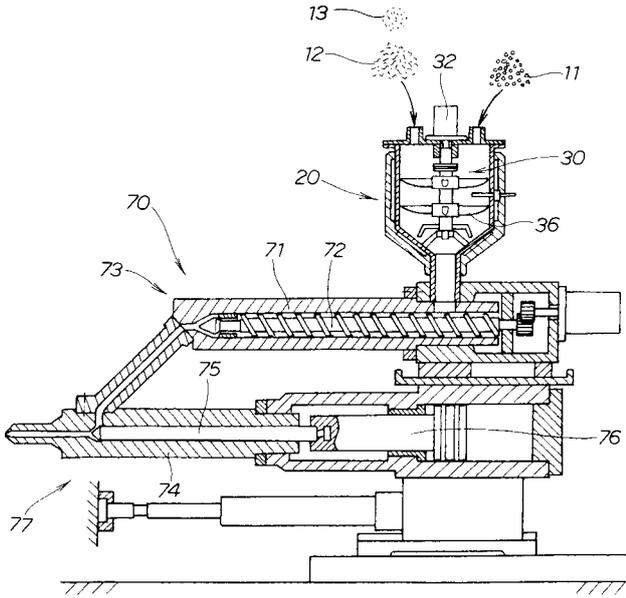
【 図 1 】



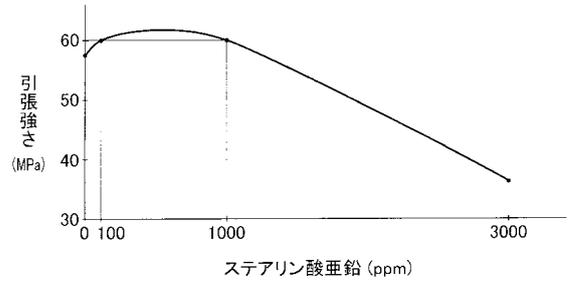
【 図 2 】



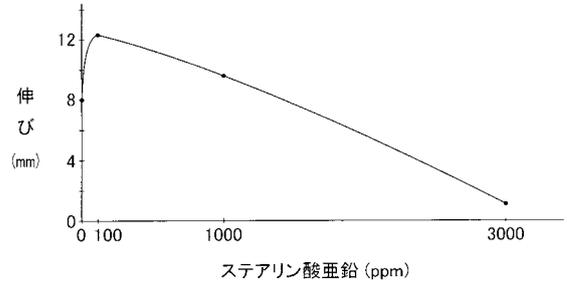
【 図 3 】



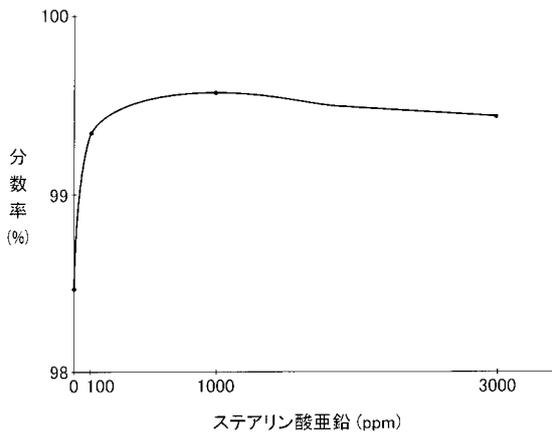
【 図 4 】



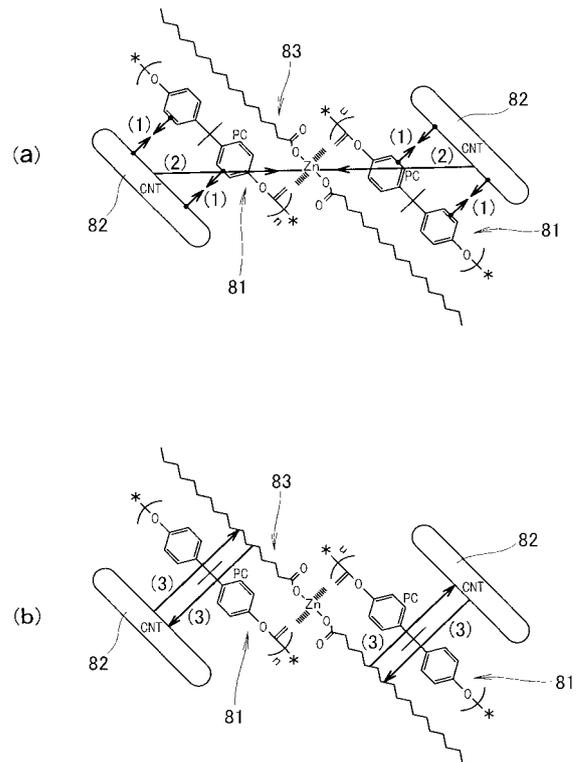
【 図 5 】



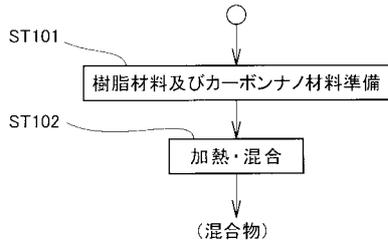
【 図 6 】



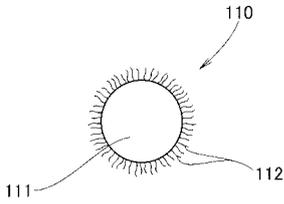
【 図 7 】



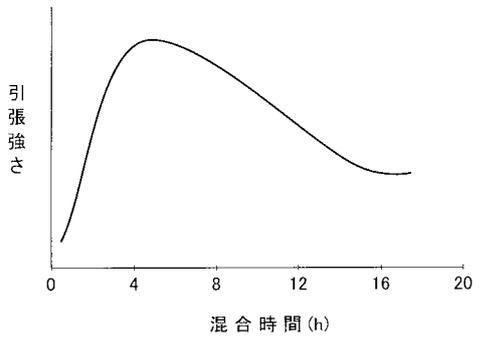
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 帯刀 康彦

長野県埴科郡坂城町大字南条 2 1 1 0 番地 日精樹脂工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BG001 CF001 CG001 CH091 DA016 EG047 FD016 FD207