

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年5月16日(16.05.2019)

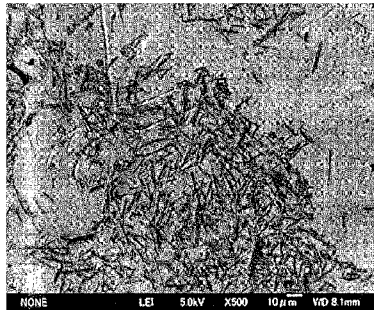


(10) 国際公開番号
WO 2019/093360 A1

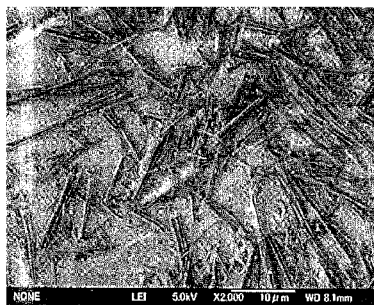
- (51) 国際特許分類:
C01B 32/15 (2017.01) C09D 11/52 (2014.01)
C09D 5/24 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) D01F 9/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041299
- (22) 国際出願日: 2018年11月7日(07.11.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-218129 2017年11月13日(13.11.2017) JP
- (71) 出願人: A C A 株式会社(ACA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉五丁目4番6号 東葛テクノプラザ6階 Chiba (JP).
- (72) 発明者: 秋澤 成久 (AKIZAWA Shigehisa); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉五丁目4番6号 東葛テクノプラザ6階 A C A 株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人たかはし国際特許事務所 (TAKAHASHI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1670043 東京都杉並区上荻一丁目25番1号 ヤマキ産業ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: CARBON NANOWIRE DISPERSION LIQUID AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノワイヤー分散液及びその製造方法



(a)



(b)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a carbon nanowire dispersion liquid in which carbon nanofibers having an average fiber diameter in the nano-size range have a long average fiber length compared to the narrowness of said average fiber diameter, are easy to grind and disperse within a dispersion medium, and are unlikely to reaggregate; and a method for producing the carbon nanowire dispersion liquid. The problem is solved by a carbon nanowire dispersion liquid in which carbon nanowires having an average fiber diameter of 300 nm or less and an average



WO 2019/093360 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

aspect ratio of 30-200 are dispersed within a dispersion medium, and by a method for producing the carbon nanowire dispersion liquid in which carbon fibers are subjected to dry grinding or dry-ground carbon fibers are prepared, then said carbon fibers are ground while being dispersed in a dispersion medium by performing wet grinding within the dispersion medium. When performing the wet grinding, the dry-ground carbon fibers are incorporated into the dispersion medium, bead mill processing is performed in the presence of an anionic surfactant, and the carbon fibers thereby become carbon fibers having an average fiber diameter of 300 nm or less and an average aspect ratio of 30-200.

(57) 要約 : 平均繊維径がナノサイズのカーボン繊維において、該平均繊維径の細さに比較して平均繊維長が長く、分散媒体の中で粉碎及び分散がし易く、また再凝集がし難いカーボンナノワイヤー分散液、及び、その製造方法を提供することを課題とし、分散媒中に平均繊維径が300 nm以下であり、平均アスペクト比が30以上200以下のカーボンナノワイヤーが分散されたカーボンナノワイヤー分散液、並びに、炭素繊維を乾式粉碎し、又は、乾式粉碎された炭素繊維を用意し、分散媒中で湿式粉碎することによって、該炭素繊維を粉碎しつつ該分散媒に分散させる製造方法であって、該湿式粉碎は、該分散媒の中に、該乾式粉碎した炭素繊維を含有させ、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理することによって、該炭素繊維を平均繊維径300 nm以下、かつ平均アスペクト比30以上200以下にするカーボンナノワイヤー分散液の製造方法により前記課題を解決した。

明 細 書

発明の名称：カーボンナノワイヤー分散液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定の形状を有するカーボンナノワイヤーが分散された分散液、その製造方法、及び、該分散液から得られる塗料若しくはインクに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、炭素繊維、サイジング処理された炭素繊維、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）（carbon fiber reinforced plastics）は、軽量であり、強靱さとしなやかさを合わせ持っているため、金属の代替として種々の成形品に多く利用されており、更にその廃CFRPも利用されている（例えば、特許文献1～4）。

中でも最も短い炭素繊維は、ミルドファイバーとも言われ、一般には平均繊維長は70 μ m以上200 μ m以下であり、平均繊維径は約10 μ mであり、そのサイズの細かさから、研磨剤、補強補助剤等に利用されていることが多い。

[0003] ミルドファイバーより長い平均繊維長を持つチョップドファイバーやラインCFRPは、プリプレグ、フォージド等の成型品に用いられることが主流である。

また、これ以外のサイズとして、ミルドファイバーを更に粉碎し、繊維長を短くした微粒CFRPは、例えばコンクリートの補強材等に利用されている。

[0004] しかし、CFRPや所謂「炭素繊維」は、短くなるほど加工性が難しくなり、凝集し易くなることから利用価値は少ないと考えられており、炭素繊維の繊維径やアスペクト比が記載された文献はあるが（例えば、特許文献5、6）、現在のところ、ミルドファイバーより細いサイズを有するナノサイズの炭素繊維は現実にはない。

すなわち、現在、ナノサイズの炭素繊維の需要や利用度は極めて低く、特にアスペクト比が大きいナノサイズの炭素繊維は市場には（商業的には）存在せず、少なくともかかる炭素繊維が安定して分散している分散液は知られていない。

[0005] その背景として、導電性においては、カーボンナノチューブ、銀、銅等のナノ粒子が市場に出ていて一般的であるため、ナノサイズの炭素繊維は不要である等の理由で存在していなかったと考えられる。

また、ナノサイズの炭素繊維は、導電性等を必要とする種々のアプリケーションに利用が可能であると考えられるところ、分散液においては、平均繊維径が小さく、極めてアスペクト比が大きい炭素繊維の分散液は知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平7-118440号公報
特許文献2：特開2000-254919号公報
特許文献3：特開2001-030245号公報
特許文献4：特開2009-138143号公報
特許文献5：特開2012-188790号公報
特許文献6：特開2017-066546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、平均繊維径がナノサイズのカーボン繊維において、該平均繊維径の細さに比較して平均繊維長が長く、すなわちアスペクト比が大きく、分散媒体の中で粉碎及び分散がし易く、また再凝集がし難いカーボンナノワイヤー分散液、及び、その製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、サイジング処理された炭素繊維、炭素繊維強化プラスチック (carbon fiber reinforced plastics) (以下、「CFRP」と略記する) 等の所謂「炭素繊維」の粉碎方法と分散方法とを特定のものとするれば、上記課題を解決できることを見出した。

特に粉碎方法については、特定の2段階で粉碎すること、特定の界面活性剤の存在下で特定の方法で粉碎すること、特に分散方法については、特定の方法によってカーボンナノワイヤー表面に特定の界面活性剤を均一に付与することで、上記課題を解決し、優れたナノサイズのカーボンナノワイヤー分散液を製造できることを見出して本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、分散媒中に平均繊維径が300nm以下であり、かつ、平均アスペクト比が30以上200以下のカーボンナノワイヤーが分散されたものであることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液を提供するものである。

[0010] また、本発明は、上記のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法であって、

炭素繊維を乾式粉碎し、又は、乾式粉碎された炭素繊維を用意し、その後、分散媒中で湿式粉碎することによって、該炭素繊維を粉碎しつつ該分散媒に分散させるカーボンナノワイヤー分散液の製造方法であって、

該湿式粉碎は、該分散媒の中に、該乾式粉碎した炭素繊維を含有させ、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理することによって、該炭素繊維を平均繊維径300nm以下、かつ平均アスペクト比30以上200以下にすることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液の製造方法を提供するものである。

[0011] また、本発明は、上記陰イオン系界面活性剤が、酸基を有する(共)重合物の、アルカリ金属塩又はアルキロールアンモニウム塩である上記のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法を提供するものである。

[0012] また、本発明は、上記分散媒が、水、又は、「窒素原子が炭化水素基で置

換されていてもよい2-ピロリドン」である上記のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法を提供するものである。

[0013] また、本発明は、上記カーボンナノワイヤー分散液の製造方法で製造されるようなものであることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液を提供するものである。

[0014] また、本発明は、上記のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が水であり、そこに更に少なくとも水溶性高分子を含有してなるものであることを特徴とする塗料若しくはインクを提供するものである。

[0015] また、本発明は、上記のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよい2-ピロリドン」であり、そこに更に少なくともポリイミドを含有してなるものであることを特徴とする塗料若しくはインクを提供するものである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、前記問題点や上記課題を解決し、平均繊維径が300nm以下と十分に小さく、かつ、平均アスペクト比が極めて大きい炭素繊維（カーボンナノワイヤー）の分散液を得ることが可能である。分散媒中に平均繊維径が300nm以下であり、かつ、平均アスペクト比が30以上200以下のカーボンナノワイヤーが分散されたカーボンナノワイヤー分散液は、今までに知られておらず、新規なものである。

本発明のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法によれば、平均アスペクト比が大きい特定のナノサイズの形状に好適に粉碎ができ、更に好適に分散媒中に分散することが可能で、そうして得られた分散液は、極めて分散安定性にも優れている。

[0017] 本発明のカーボンナノワイヤー分散液において分散されているカーボンナノワイヤーは、形状的には、所謂カーボンナノファイバー（CNF）より、所謂銀ナノワイヤーやカーボンナノチューブに近い。従って、本発明におけるカーボンナノワイヤーは、化学構造的にはグラファイトであるが、形状的には銀ナノワイヤーに近いため、現在、銀ナノワイヤーが使用されている用

途と同様の用途に好適に利用される。しかも、本発明のカーボンナノワイヤー分散液中のカーボンナノワイヤーは、価格的に銀ナノワイヤー（15万円/g）より極めて安価である（安価に製造できる）。

[0018] 本発明におけるカーボンナノワイヤーは、光散乱しない程度に平均径が小さく、低い電気抵抗率を有するため、透明導電膜等に対する用途が期待される。

また、分散液であるため、蒸着、CVD等による用途（分野）ではなく、分散液として塗布し、膜、層、配線等を形成する用途（分野）用途に好適に利用できる。すなわち、例えば、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性、漆黒性の「各種塗料や各種印刷インク等」として好適に利用できる。

[0019] また、分散体が粒子状ではなくワイヤー状であるため、すなわち、平均繊維径がナノサイズであると共にアスペクト比が大きいので、マイクロサイズの空隙を有する基板（紙；ポリイミドフィルム等の基板；等）に塗布した場合、「該分散体が該空隙に入り込んで十分な導電性を示さなくなる」と言うことがない。すなわち、平均繊維長が十分長いので、該空隙に流れ込むことがなく、該基板上でカーボンナノワイヤー同士のネットワークを形成する。その結果、本発明のカーボンナノワイヤー分散液を用いて、例えば、塗布、印刷等で形成した、膜、層、配線等は、たとえ厚さが薄くても高い導電性を有する。

[0020] また、該基板を屈曲させたり、折り曲げたりしても、アスペクト比が大きいので、カーボンナノワイヤー同士のネットワークが切れることが少なく、導電性を維持できる。

そのため、フレキシブル基板等の変形性基板に、特に好適に適用可能である。また、塗布面を外側にして180°折り曲げても、例えば、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性、漆黒性を全面で確保できる。特に、導電性に関しては、折り曲げ部分でも導電性が確保されるので、全面導電性の「畳んだ折り紙やフレキシブルフィルムによる構造体」も作製可能である。

[0021] 一般に、配線基板に用いられている銅はグラファイトより電気抵抗が低い

と言われているが、それは表面の電気抵抗が大きく影響していると考えられる。炭素繊維をナノ化すると、銅をナノ化したものに比べて電気容量が大きいため、細い配線でも大きな電流を流すことが可能である。そのため、本発明のカーボンナノワイヤー分散液は、配線基板の配線の材料として特に有用である。

[0022] また、本発明のカーボンナノワイヤー分散液を用いて印刷等をして形成した配線は、導電性を有するので、該配線を陰極にして、その上に更に電解金属めっきを施すことができ、そうすることで、通常の導電体厚さ（配線厚さ）を有するプリント配線板が作製できる。例えば、電解金属めっき液として、電解銅めっき液を用いれば、基板の上に任意の厚さで銅配線を作製することが可能である。

本発明のカーボンナノワイヤー分散液を用いてなる導電性回路形成用インクは、上記したように基板上に印刷できるだけでなく、スルーホールやビアホール内にも充填できるので、各種多層配線板に適用可能である。

[0023] 本発明のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法は、原料として、炭素繊維、サイジング処理された炭素繊維、又は、CFRPを用い、まず「乾式粉碎を行う」又は「乾式粉碎してあるものを原料として使用する」が、該CFRPとして、廃棄物や不要物を使用することもできる。また、市販されているCFRP製品を使用して、要すれば粗粉碎後、乾式粉碎する（原料として使用する）ことができる。本発明の特定の条件での粉碎と分散処理によって、得られた分散液から炭素繊維自体以外のプラスチックがほぼ除かれ、出発原料によらずほぼ同質のものとなる。

[0024] 本発明のカーボンナノワイヤー分散液は、分散媒を水とし、そこに更に水溶性高分子を含有させることで更に分散安定性が増し、例えば各種の導電体形成用水系塗料等として好適に使用可能である。

また、本発明のカーボンナノワイヤー分散液は、分散媒を「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよい2-ピロリドン」とし、そこに更にポリイミドを含有させることで、更に分散安定性が増し、例えば各種の有機溶剤系

塗料や導電性回路形成用インクとして好適に使用可能である。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]乾式粉碎後であって湿式粉碎前の炭素繊維の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。(a)重なっている500倍の写真 (b)重なっていない500倍の写真 (c)2000倍の写真

[図2]湿式粉碎後の本発明のカーボンナノワイヤー分散液に分散されているカーボンナノワイヤーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。(a)500倍の写真 (b)2000倍の写真

[図3]湿式粉碎の条件を強過ぎる範囲として製造した参考例1のカーボンナノワイヤー分散液に分散されているカーボンナノワイヤーの粒度分布を示す図である。該カーボンナノワイヤーの平均繊維径は200nm、平均繊維長は0.67 μ m、平均アスペクト比は3.4である。

[図4]湿式粉碎の条件を好適な範囲として製造した実施例2のカーボンナノワイヤー分散液に分散されているカーボンナノワイヤーの粒度分布を示す図である。該カーボンナノワイヤーの平均繊維径は200nm、平均繊維長は15 μ m、平均アスペクト比は75である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明について説明するが、本発明は、以下の具体的形態に限定されるものではなく、技術的思想の範囲内で任意に変形することができる。

[0027] <カーボンナノワイヤー分散液>

本発明は、分散媒中に平均繊維径が300nm以下であり、かつ、平均アスペクト比が30以上200以下のカーボンナノワイヤーが分散されたものであることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液である。

本発明において、炭素繊維やカーボンナノワイヤーの、平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比及び粒度分布は、実施例に記載の方法で測定し、そのように測定されたものとして定義する。平均アスペクト比は、[平均アスペクト比] = [平均繊維長] / [平均繊維径] である。

[0028] <<カーボンナノワイヤー>>

ここで、「カーボンナノワイヤー」とは、グラファイト（黒鉛）の化学構造、炭素繊維の化学構造を有し、平均繊維径が300 nm以下であり、平均アスペクト比が30以上のものを言う。平均繊維長が70 μm以上200 μm以下の所謂ミルドファイバーと比較して、平均繊維長が短いものであり、平均繊維径も細いものである。また、それより大きい所謂チョップドファイバーと比較すれば、当然に平均繊維長も平均繊維径も小さいものである。

また、サイジング剤、「CFRP由来のプラスチック」等と言った「グラファイト等の炭素質物」以外のものの含有を排除するものではないが、実質的には含有しないものであることが好ましい。

[0029] カーボンナノワイヤーの平均繊維径は、300 nm以下であるが、好ましくは200 nm以下であり、より好ましくは130 nm以下であり、更に好ましくは100 nm以下であり、特に好ましくは80 nm以下である。上限が上記以下であれば、分散性や分散安定性が良くなり、得られた分散液（を有する塗料やインク）を塗布・印刷して得られる「塗膜、回路等の構造体」の、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性、漆黑性、均一性等が向上する。また、前記した本発明の効果を奏するようになる。

一方、カーボンナノワイヤーの平均繊維径の下限は、特に限定はないが、粉碎、分散等を含めた製造の容易さの点等から、20 nm以上が好ましく、30 nm以上が特に好ましい。

[0030] カーボンナノワイヤーの平均繊維長は、60 μm以下が好ましく、40 μm以下がより好ましく、25 μm以下が更に好ましく、15 μm以下が特に好ましい。上限が上記以下であれば、分散性や分散安定性が良くなり、前記した本発明の効果を奏するようになる。

一方、カーボンナノワイヤーの平均繊維長の下限は、1 μm以上が好ましく、2 μm以上がより好ましく、3 μm以上が更に好ましく、4 μm以上が特に好ましい。

下限が上記以上であれば、得られた分散液（を有する塗料やインク）を塗布・印刷した場合、基板の微小凹部に入り込んで孤立してしまうことが少な

く、塗布・印刷して得られる「塗膜、回路等の構造体」の、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性、漆黒性等が向上する。また、粉碎、分散等を含めた製造が容易になり、更に、前記した本発明の効果を奏するようになる。

[0031] カーボンナノワイヤーの平均アスペクト比は、30以上200以下であるが、好ましくは40以上180以下であり、より好ましくは50以上170以下であり、特に好ましくは60以上150以下である。

カーボンナノワイヤーの平均アスペクト比の下限が上記以上であると、上記した「平均繊維径の上限が上記以下である効果や平均繊維長の下限が上記以上である効果と同様の効果」を奏し、カーボンナノワイヤーの平均アスペクト比の上限が上記以下であると、上記した「平均繊維径の下限が上記以上である効果や平均繊維長の上限が上記以下である効果と同様の効果」を奏する。

[0032] 実施例に記載の方法で測定される粒度分布は、例えば図3に示したように、粒径（横軸）が2桁未満の範囲に95%が分布しているようなものより、例えば図4に示したように、粒径（横軸）が2桁以上の範囲に95%が分布しているようなものの方が、平均繊維長が長いまま維持され、平均アスペクト比が大きい状態になるので好ましい。過度の湿式粉碎は、平均繊維長を短くし過ぎて、平均アスペクト比を小さくしてしまう場合がある。

[0033] <<分散媒>>

本発明のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒としては、塗料、インク等の溶媒若しくは分散媒として使用されるものや、塗料、インク等を製造する際のマスターバッチの溶媒若しくは分散媒として使用されるものが挙げられる。

限定はされないが、具体的には、例えば、以下のものが挙げられる。

水；エチレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエチレングリコール縮合物；それらのジアセテート；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のエチレングリコールモノアルキル（又はフェニル）エーテル；それらのモノア

セテート；エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル等のエチレングリコールジアルキル（又はジフェニル）エーテル；上記「エチレングリコール」を「ジエチレングリコール」又は「トリエチレングリコール」に代えた溶剤；上記の「エチレングリコール」を「プロピレングリコール」に代えた溶剤；等が挙げられる。

[0034] また、3，5，5-トリメチルヘキサノール、2-エチル-1，3-ヘキサジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール等のアルコール；それらのカルボン酸エステル； γ -ブチラクトン等の環状エステル；プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルカーボネート等の炭酸エステル；ピロリドン、N-メチルピロリドン（NMP）、N-エチルピロリドン等の「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよいピロリドン」（「ピロリドン」は、「2-ピロリドン」が好ましい）；等が挙げられる。

[0035] 更に、酢酸；テトラヒドロフラン；ベンゼン、シクロヘキサン、キシレン等の炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、フタル酸ジオクチル、芳香族エステル等のエステル；アセトフェノン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン、アセトン等のケトン；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等の塩素含有溶剤；オクチレングリコール、アセトンアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；二硫化炭素；ピリジン、ニトロエタン、アセトニトリル等の窒素含有溶剤；ジオキサン； ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン（GBL）等のラクトン；等が挙げられる。

[0036] 上記分散媒は、単独又は2種以上を混合して用いられる。

[0037] 中でも、カーボンナノワイヤー分散液の「塗料やインク等と言った用途」が広いこと、粉碎性、分散性が良いこと、特定の界面活性剤が好適に機能すること、分散安定性が良いこと、取り扱いが安全・簡単であること、等の点から水が好ましい。該水は、脱塩水、蒸留水等の純水がより好ましい。

[0038] また、中でも、本発明のカーボンナノワイヤー分散液の特に好適な用途が、導電性塗料や導電性インクであるため、その基板であるポリイミド、ポリ

エポキシ等のポリマー基板にマッチングしている；ビーズミル処理による粉碎との相性が良い；カーボンナノワイヤーの分散性が特に好適である；特定の界面活性剤が好適に機能する；等の理由から、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等の「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよいピロリドン」、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン； γ -ブチロラクトン（GBL）等のラクトン；等が好ましく、「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよい2-ピロリドン」、メチルエチルケトン（MEK）、 γ -ブチロラクトン（GBL）等がより好ましく、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が特に好ましい。

[0039] <<分散液中のカーボンナノワイヤーの含有割合>>

本発明のカーボンナノワイヤー分散液中に分散されているカーボンナノワイヤーの含有割合は、特に限定はないが、カーボンナノワイヤー分散液全体に対して、0.01質量%以上20質量%以下が好ましく、0.1質量%以上15質量%以下がより好ましく、0.3質量%以上10質量%以下が更に好ましく、1質量%以上6質量%以下が特に好ましい。

[0040] 含有割合が上記下限以上であると、分散液が薄過ぎずに分散媒が無駄にならない；必要以上に分散液の体積が大きくなる；分散液を塗料やインク等の製造に使用する場合に過剰の分散媒が含有されていないので用途が広がる；等の効果がある。

一方、含有割合が上記上限以下であると、カーボンナノワイヤーの分散性や分散安定性が良くなる；ビーズミル処理等の粉碎に際して、分散液の粘度や濃度が高くなり過ぎずに、分散性が向上したり分散時間の短縮がなされたりする；アスペクト比が大きなカーボンナノワイヤーが得られる；等の効果がある。

[0041] <カーボンナノワイヤー分散液の製造方法>

本発明の「カーボンナノワイヤー分散液の製造方法」は、「上記したカーボンナノワイヤー分散液」の製造方法であって、

炭素繊維を乾式粉碎し、又は、乾式粉碎された炭素繊維を用意し、その後

、分散媒中で湿式粉碎することによって、該炭素繊維を粉碎しつつ該分散媒に分散させる方法であって、

該湿式粉碎は、該分散媒の中に、該乾式粉碎した炭素繊維を含有させ、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理することによって、該炭素繊維を平均繊維径300nm以下、かつ平均アスペクト比30以上200以下にすることを特徴とする。

[0042] <<原料である炭素繊維>>

本発明においては、原料となる上記「炭素繊維」には、サイジング処理された炭素繊維；炭素繊維強化プラスチック（carbon fiber reinforced plastics）（以下、「CFRP」と略記する）；炭素繊維強化炭素複合材料；JIS規格で言う90質量%以上が炭素質物である炭素繊維；炭素繊維単身若しくは炭素質物単身；所謂炭素繊維と言われているもの；等が含まれる。

[0043] 該CFRPは、炭素繊維をマトリックス樹脂に含有・並存させたプリプレグ等をオートクレーブ内で加圧下に加熱したもの、マイクロ波等を用いて加熱したりして成型したもの等何れでもよい。

本発明のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法によれば、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理することによって、CFRP等の「炭素繊維」を縦に解き、平均繊維長に対し平均繊維径を特異的に細くすることができるので、原料となる上記「炭素繊維」として、CFRPを使用することが、本発明の特徴を生かすためにも特に好ましい。

[0044] 「原料となる上記『炭素繊維』に含まれる炭素繊維単身以外の物質」は、湿式粉碎の過程で多くが分散媒中に移行し、分散されているカーボンナノワイヤーには殆ど又は全く残っていないが、カーボンナノワイヤーに該物質が残存・付着している場合を、本発明は排除するものではない。なお、上記「分散媒中に移行」とは、分散媒に溶解する場合；微分散や塊となって分散する場合；分散媒中で浮遊又は分離する場合；等がある。

[0045] 本発明の「カーボンナノワイヤー分散液の製造方法」においては、まず、「炭素繊維」を乾式粉碎するか、又は、乾式粉碎された炭素繊維を用意する

。すなわち、炭素繊維を（改めて）乾式粉碎してもよいし、既に乾式粉碎されている炭素繊維を入手して使用してもよいが、後述するビーズミル処理する前に、炭素繊維を乾式粉碎することが好ましい。

[0046] 乾式粉碎する前の原料である「炭素繊維」は、ある程度粉碎等されたチョップドファイバー、ミルドファイバー等であっても、大きなCFRP等を要すれば粗粉碎したものであってもよい。また、廃棄物であったり不要になったりしたCFRP（を粗粉碎したもの）であってもよい。

[0047] 「不要になったCFRP」とは、一般に使用・販売されているCFRPで不要となったもの、廃棄物であるCFRP、メーカー等で試作品（失敗品を含む）として出てきたCFRP等が挙げられる。限定はされないが、具体的には、例えば、ゴルフクラブのシャフト；テニスラケットの枠材；釣り竿；自動車のフレームや種々のパーツ；飛行機の翼や種々のパーツ；船・ロケット・宇宙船等の種々のパーツ；楽器、携帯品等のケース；等が挙げられる。

[0048] 原料である「炭素繊維」は、アクリル繊維を高温で炭化して得られるPAN系（PAN系）の炭素繊維であっても、ピッチを高温で炭化して得られるピッチ系（PITCH系）の炭素繊維であってもよいが、導電性に優れる点、アスペクト比が大きいカーボンナノワイヤーが得られ易い点等から、ピッチ系（PITCH系）の炭素繊維であることが好ましい。

[0049] <<乾式粉碎>>

本発明においては、まず乾式粉碎がなされるが、該乾式粉碎としては、「サイクロンミル等の気流粉碎機；ジェットミル；等」を用いた気流式粉碎；「クラッシャーミル、ピンミル、カッターミル、ハンマーミル、軸流ミル等」を用いた「回転衝突式粉碎、ロール式粉碎、媒体式粉碎、石臼式粉碎、カッター式粉碎」；等が挙げられる。中でも、サイクロンミル、ジェットミル等を用いた気流式粉碎が、本発明における乾式粉碎として特に好ましい。

サイクロンミルによる気流式粉碎は、インペラ（回転翼）の回転によって気流を発生させ、気流中に投入された対象物を乾式で粉碎して微粒子を製造するものである。また、ジェットミルによる気流粉碎は、衝突板に対象物を

衝突させて対象物を乾式で粉砕して微粒子を製造するものである。

[0050] 乾式粉砕に、クラッシャーミル、ピンミル、カッターミル、ハンマーミル、軸流ミル等を用いると、（コストを抑えつつ）平均繊維径や平均繊維長を十分に小さくすることが難しい、繊維径や繊維長の分布が広過ぎる、特に大きい方にテーリングする；等の場合がある。

一方、サイクロンミル、ジェットミル等を用いた気流式粉砕では、上記したような問題が生じず、その後のビーズミルを用いた湿式粉砕に供するのに好ましい平均繊維径、平均繊維長及びそれらの分布（粒度分布）とすることが可能である。

[0051] サイクロンミルとしては、市販されている装置も好適に使用できる。市販品としては、例えば、株式会社静岡プラント製のサイクロンミル、静岡製機株式会社製のサイクロンミル、株式会社西村機械製作所製のスーパーパウダーミル、三庄インダストリー株式会社製のトルネードミル、古河産機システムズ株式会社製のドリームミル等が挙げられる。

[0052] 上記サイクロンミルの構造は、特に限定はないが、1個又は2個以上のインペラを有し、該インペラが発生させる旋回気流によって主に粉砕対象物同士を衝突させて粉砕するものであることが、前記気流粉砕機を使用することによる前記効果を奏し易い；金属コンタミが非常に少ない；等の点から特に好ましい。

該インペラは、それぞれ同方向に回転させても、反対方向に回転させてもよい。

[0053] 特に限定はないが、上記気流粉砕機は、内部に分級機能を有し、分級された粗粉が内部で再度粉砕されると共に、分級された微粉が取り出せるようになっているものであることが、粗粉除去のため、狭い分布を得るため等の点から特に好ましい。上記分級機能は、特に限定はないが、サイクロン分級機能であることが分級能力の高い点から特に好ましい。

[0054] サイクロンミルを使用する場合の雰囲気温度又は設定温度は、特に限定はなく使用する装置の使用方法に従えばよいが、好ましくは0℃以上50℃以

下、特に好ましくは 5°C 以上 35°C 以下である。また、サイクロンミルを使用する場合のインペラ回転数も、使用する装置の使用方法に従えばよいが、好ましくは 4000rpm 以上 20000rpm 以下、特に好ましくは 8000rpm 以上 15000rpm 以下である。

[0055] ジェットミルとしては、市販されている装置も好適に使用できる。市販しているメーカーとしては、例えば、株式会社セイシン企業、ホソカワミクロン株式会社、日本ニューマチック株式会社、日清エンジニアリング株式会社が挙げられる。

[0056] ジェットミルを使用する場合の雰囲気温度又は設定温度は、特に限定はなく使用する装置の使用方法に従えばよいが、好ましくは 0°C 以上 50°C 以下、特に好ましくは 5°C 以上 35°C 以下である。

また、ジェット噴射圧又は噴射速度も、使用する装置の使用方法に従えばよいが、最も好ましくは、 20°C 、 6bar (0.6MPaG) の圧縮空気が粉砕ガスとして使われ、 500m/s のノズル噴出速度が最も好ましい。好ましくは上記値の $\pm 20\%$ の値範囲であり、特に好ましくは上記値の $\pm 10\%$ の値範囲である。

[0057] 本発明において原料となる上記「炭素繊維」を、特に限定はないが平均繊維長 $70\mu\text{m}$ 以下になるまで乾式粉砕してから湿式粉砕をすることが好ましい。

平均繊維長が $70\mu\text{m}$ 以下になるまで乾式粉砕してから湿式粉砕をすることによって、カーボンナノワイヤー分散液中のカーボンナノワイヤーの平均繊維径、平均繊維長、形状分布等が前記した必須の範囲又は好適な範囲に収まり易くなる。

[0058] 乾式粉砕によって、平均繊維長を $70\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましいが、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下にする。

上限が上記より大きいと、次の工程であるビーズミルによる湿式粉砕で、該湿式粉砕の条件を調整しても、最終的にカーボンナノワイヤーの平均繊維

径が300nm以下になり難い場合、又は、最終的に上記した（より好ましい若しくは特に好ましい）カーボンナノワイヤーの平均繊維径になり難い等の場合がある。また、該湿式粉碎の条件を調整しても、最終的にカーボンナノワイヤーの平均繊維長や平均アスペクト比が上記した（「より好ましい」若しくは「特に好ましい」）範囲になり難い等の場合がある。

[0059] 一方、下限が上記より小さいと、湿式粉碎後にカーボンナノワイヤーの平均繊維長が該下限以上にはなり得ないので、最終的にカーボンナノワイヤーの平均繊維長や平均アスペクト比が上記した（「より好ましい」若しくは「特に好ましい」）範囲になり難い等の場合がある。特に、最終的なカーボンナノワイヤーの平均アスペクト比が小さくなり過ぎる場合がある。

[0060] 乾式粉碎によっては、そもそも平均繊維径を小さくし難く、すなわち平均アスペクト比が大きくなるように粉碎し難く、また乾式粉碎で無理に平均繊維径を小さくしてしまつては平均繊維長も短くなってしまい、湿式粉碎後の最終的なアスペクト比が好適な範囲に収まり難くなるが、乾式粉碎後の平均繊維径は、3000nm以上が好ましく、5000nm以上15000nm以下が特に好ましい。

[0061] 乾式粉碎後の平均アスペクト比は、特に限定はないが、10以下であることが好ましく、より好ましくは7以下、特に好ましくは0.5以上5以下である。

乾式粉碎によっては、そもそも平均アスペクト比を上記上限より大きくし難い。すなわち、平均アスペクト比を上記上限より大きくできる程度に平均繊維径を小さくし難い。

本発明は、乾式粉碎によって、比較的大きな平均繊維径や比較的小さな平均アスペクト比にしておいても、或いは、しておくことによって、後の特定の湿式粉碎によって、最終的に前記したような、好適な「小さな平均繊維径や大きな平均アスペクト比」が得られることを見出してなされた。

[0062] 本発明のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法においては、湿式粉碎前の「上記乾式粉碎後の炭素繊維」の平均繊維径が3000nm以上であり、

かつ、平均アスペクト比が10以下であることが特に好ましい。

[0063] <<湿式粉碎>>

乾式粉碎の後に湿式粉碎をするが、該湿式粉碎は、上記分散媒の中に、上記乾式粉碎した炭素繊維を含有させ、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理することによって、所定のカーボンナノワイヤーの形状（平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比）や粒度分布にする。

すなわち、最終的に炭素繊維を平均繊維径300nm以下、かつ平均アスペクト比30以上200以下のカーボンナノワイヤーにし、更に前記した<カーボンナノワイヤー分散液><<カーボンナノワイヤー>>の（（より若しくは特に）好ましい）範囲の形状や粒度分布のカーボンナノワイヤーにする。

なお、乾式粉碎と湿式粉碎の間には、他の処理を挟んでもよいことは言うまでもない。該「他の処理」としては、予備混合、予備調液等が挙げられる。

[0064] <<<湿式粉碎の方式・装置・条件>>>

湿式粉碎は、ビーズミルを用いてビーズミル処理をする。それによって、はじめて前記したような特定の形状や粒度分布のカーボンナノワイヤーと、カーボンナノワイヤー分散液が得られた。

ビーズミル処理の条件は、前記した特定の、平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比、及び、粒度分布のカーボンナノワイヤーとカーボンナノワイヤー分散液が得られるように調整する。下記するビーズミル処理の条件は、乾式粉碎後の炭素繊維を粉碎して最終的に前記した形状のカーボンナノワイヤーを得るために極めて重要であり、ビーズミル処理における各条件の組み合わせは、容易に選択できる当たり前の範囲ではない。

[0065] ビーズミルに用いられるビーズの材質としては、ガラス、アルミナ、ジルコン（ジルコニア・シリカ系セラミックス）、ジルコニア、金属（スチール）等が挙げられるが、ジルコニア等が好ましく、ジルコニアが硬度等の点から特に好ましい。

[0066] ビーズミルに用いられるビーズのビーズ径は、0.1 mm以上1.5 mm以下が好ましく、0.3 mm以上1 mm以下がより好ましく、0.5 mm以上0.8 mm以下が特に好ましい。

ビーズ径が大きすぎると、ビーズミル容器内のビーズ個数が減り、接触点が減ることになり、好適に分散できない場合、平均繊維径等を十分小さく粉碎できない場合等がある。一方、ビーズ径が小さすぎると、好適に分散できない場合、粉碎に時間がかかり過ぎる場合等がある。

[0067] ビーズミルに用いられるビーズ充填率としては、45%以上85%以下が好ましく、55%以上80%以下がより好ましく、65%以上75%以下が特に好ましい。

ビーズ充填率が小さすぎると、炭素繊維が縦割れし難くなり、アスペクト比の大きなカーボンナノワイヤーができ難い場合等がある。一方、ビーズ充填率が大きすぎると、ビーズミルの攪拌羽根が回り難くなる場合等がある。

[0068] 上記ビーズミル処理に用いる攪拌羽根の形状は、プロペラ型であることが、分散液が極めて高い構造粘性やチクソトピー性を有するため、ずり速度を大きくし（粘度を大きくさせず）、攪拌性、粉碎性、分散性等を好適に保つために好ましい。

[0069] 攪拌羽根（アジテータ）の回転数は、攪拌羽根の差し渡し長さにも依るが、500 rpm以上2000 rpm以下が好ましく、700 rpm以上1500 rpm以下がより好ましく、1000 rpm以上1200 rpm以下が特に好ましい。

攪拌羽根（アジテータ）の先端の周速度は、攪拌羽根の差し渡し長さにも依るが、直径20 cmとして、上記回転数から計算できる範囲が好ましい。具体的には、5 m/s以上20 m/s以下が好ましく、7 m/s以上16 m/s以下がより好ましく、9 m/s以上13 m/s以下が特に好ましい。

[0070] ビーズミルの粉碎分散の運転方式は、循環式でもバッチ式でもよいが、循環式が好ましい。循環式の場合は、バッチ式のように容器に受け渡しすることがないので、その際に再凝集が進んでしまうことがない。

循環式で行う場合、パス回数で微細化の程度が変わってくる。例えば、5000 mLで1パス当たりの滞留時間を60分と長くした場合、処理物のショートパスがないことで、粒度分布はシャープになるが、カーボンナノワイヤー自体のアスペクト比も小さくなってしまふ。そのため、例えば、循環速度を1パス当たり、好ましくは10分～40分、特に好ましくは15分以上30分とし、好ましくは2パス以上、特に好ましくは3パス以上することが望ましい。

[0071] 1パス当たりの時間（連続運転時間）、パス回数、及び、トータルの時間は、装置構造、濃度、粉碎分散条件、炭素繊維（CFRP）の種類、陰イオン系界面活性剤の種類等に依存する場合があるので、湿式粉碎した後の分散液を、粒子径分布測定装置、走査型電子顕微鏡（SEM）等で逐一観察して適宜調節する。本発明のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法を使用すれば、平均繊維径300 nm以下、平均アスペクト比30以上200以下のカーボンナノワイヤーが分散された分散液を調製可能である。

[0072] 湿式粉碎・分散の時間は、1パス当たりの時間（連続運転時間）は、7分以上45分未満が好ましく、10分以上40分以下がより好ましく、15分以上30分以下が特に好ましい。上限を上記以下にすると、平均アスペクト比を大きくできる。また、湿式粉碎・分散のトータルの時間は、20分以上180分以下が好ましく、60分以上90分以下が特に好ましい。

[0073] ビーズミル処理における分散液と炭素繊維（カーボンナノワイヤー）の温度は、好ましくは0℃以上50℃以下、特に好ましくは5℃以上35℃以下である。

[0074] 本発明におけるビーズミルは、湿式ビーズミルであるが、縦型でも横型でもよい。

また、ビーズミルは、市販の装置も使用できる。市販の装置としては、例えば、アシザワ・ファインテック株式会社製のビーズミル、ウィリー・エ・バッコーフェン（WAB）社のダイノームル、アイメックス株式会社のビーズミル、ネッチ社（米）のビーズミル等が挙げられる。

[0075] <<<界面活性剤>>>

湿式粉碎は、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理をして、粉碎と同時に分散させることが好ましい。

上記陰イオン系界面活性剤は、高分子陰イオン系界面活性剤（「高分子」にはオリゴマーも含まれる）であることが好ましく、酸基を有する（共）重合物の、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アルキロールアンモニウム塩等であることがより好ましい。

[0076] 更に、上記「酸基を有する（共）重合体」は、（メタ）アクリル酸の（共）重合体、（無水）フタル酸の（共）重合体、ビニルベンゼンスルホン酸の（共）重合体、及び、ナフタレンスルホン酸の（共）縮合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の（共）重合体であることが特に好ましい。ここで、「（共）」、「（メタ）」、「（無水）」と言う記載は、括弧がある場合もない場合も含むことを示す。共重合体の場合の共重合モノマーとしては、特に限定はないが、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、スチレン等が挙げられる。

ナフタレンスルホン酸の（共）縮合物とは、ホルムアルデヒド等のアルデヒドで環を結合したものが挙げられる。共縮合物の場合の共縮合モノマーとしては、フェノール、クレゾール、ナフトール等が挙げられる。

[0077] 酸基を有する（共）重合体のカウンターカチオンは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、又は、アルキロールアンモニウム塩であることがより好ましいが、特に好ましくはナトリウム塩又はアルキロールアンモニウム塩である。

[0078] 上記した陰イオン系界面活性剤は、単独で用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

[0079] 陰イオン系界面活性剤を用いることによって、更には（「より」若しくは「特に」）好ましい陰イオン系界面活性剤を用いることによって、炭素繊維を縦に解く効果を奏し、平均繊維長を短くさせずに平均繊維径を細くすることができ、平均アスペクト比の大きなカーボンナノワイヤー（分散液）を得

ることができる。

[0080] 陰イオン系界面活性剤の使用量は、特に限定はないが、粉碎・分散対象である炭素繊維（カーボンナノワイヤーでも同じ）100質量部に対して、（陰イオン系界面活性剤を2種以上を併用するときはその合計量として）、好ましくは10質量部以上200質量部以下が好ましく、より好ましくは20質量部以上150質量部以下であり、特に好ましくは30質量部以上100質量部以下である。

陰イオン系界面活性剤の使用量が少な過ぎると、炭素繊維を縦に解く効果を奏し難くなり、平均繊維長を短くさせずに平均繊維径を細くすることができ難くなり、平均アスペクト比の大きなカーボンナノワイヤー（分散液）を得難くなる場合がある。

一方、陰イオン系界面活性剤の使用量が多過ぎると、炭素繊維が縦に解けていく途中で凝集を招く場合がある。その結果、カーボンナノワイヤーが凝集した状態の分散液になるので、対象物に付与した場合、得られたものの導電性に影響がでる場合等がある。

[0081] <<<分散媒>>>

使用される分散媒や好ましい分散媒は、<カーボンナノワイヤー分散液>の<<分散媒>>の項で前記した通りである。

[0082] <<<ビーズミル処理における炭素繊維の含有割合>>>

本発明のカーボンナノワイヤー分散液中に分散されているカーボンナノワイヤーの含有割合は、前記した通りであるが、製造法においては、分散媒100質量部の中に、乾式粉碎した炭素繊維を2質量部以上7質量部以下で含有させて湿式粉碎をすることが好ましい。より好ましくは3質量部以上6.5質量部以下であり、特に好ましくは4質量部以上6質量部以下である。

含有割合が小さ過ぎると、分散液の粘度が下がり過ぎて、粉碎の効率が低下する場合があります。一方、含有割合が大き過ぎると、分散液の粘度が上がり過ぎて、攪拌翼が回り難くなったり、粉碎の効率が低下したりする場合があります。

[0083] <<<カーボンナノワイヤー分散液>>>

本発明は、上記の「カーボンナノワイヤー分散液の製造方法」で製造されるようなものであることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液でもある。

[0084] <カーボンナノワイヤー分散液の用途>

本発明の前記したカーボンナノワイヤー分散液は、塗料やインクのような、構造体若しくは基板の表面に付与する用途に用いることが特に好適である。

本発明のカーボンナノワイヤー分散液を用いた塗料やインクは、対象物の表面に、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性、漆黒性等を好適に与えることができる。本発明は、対象物の表面に、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性又は漆黒性を与えるための塗料若しくはインクでもある。

また、本発明のカーボンナノワイヤー分散液や、それに高分子を溶解させ分散媒（溶媒）を留去してなる「該高分子にカーボンナノワイヤーが内包された」「塗膜、回路、構造体若しくは粉末」は、上記性能を持った機能性のものとして好適である。

[0085] 該インクの印刷方法としては、特に限定はなく、インクジェット印刷、スクリーン印刷、電子写真印刷、オフセット印刷、凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、タンポ印刷、手書き印刷等が挙げられる。

[0086] <<水系>>

また、本発明は、前記のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が水であり、そこに更に少なくとも水溶性高分子を含有してなるものであることを特徴とする「塗料若しくはインク」でもある。特に好ましくは、上記のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が水であり、そこに更に少なくとも水溶性高分子を含有してなるものであることを特徴とする「導電体形成用水系塗料若しくは水系インク」である。

[0087] 上記水溶性高分子としては、水系の塗料やインクに使用されるものが使用できるが、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、高分子量ポリエ

ステル等が、フィルム、紙面、繊維へのコーティングによる密着性が良い、浸透性に影響する硬さを調整できる等の点から好ましい。上記水溶性高分子には、水溶性を維持する範囲で共重合体も含まれる。

[0088] <<有機溶剤系>>

本発明のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒は、有機溶媒であってもよい。該有機溶媒としては、前記したものが挙げられる。好ましくは前記したものが挙げられる。特に好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、γ-ブチロラクトン（GBL）、メチルエチルケトン（MEK）等である。

[0089] 塗料やインクとするためには、バインダー又はビヒクルとして、高分子を含有させる。

該高分子としては、特に限定はないが、ポリイミド、ポリエポキシ（前駆体）等が好ましいものとして挙げられる。より好ましくは、芳香族ポリイミド、ポリエポキシ（前駆体）等である。

該ポリイミドとしてはワニス状態のものを使用できる。また、該ポリエポキシ（前駆体）の場合は、主剤側にでも硬化剤側にでも、該カーボンナノワイヤー分散液を配合することができる。

芳香族ポリイミドは、通常の高分子に比べて、高強度、高耐熱性を有している。また、線膨張係数は、有機物としては非常に低く金属に近いため、電子回路としたときに、金属（配線）との熱膨張によるひずみが生じ難く、高精度の配線加工が可能であるため、特に芳香族ポリイミドが好ましい。

[0090] 本発明は、前記のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよい2-ピロリドン」であり、そこに更に少なくともポリイミドを含有してなるものであることを特徴とする「塗料若しくはインク」でもある。

また、本発明のカーボンナノワイヤー分散液は、導電性回路形成用インク、導電性塗料等の導電性付与材料に応用されることが特に好ましい。

[0091] <<水系と有機溶剤系に共通>>

水系でも有機溶剤系でも、塗料若しくはインクの中には、それらの用途や「塗布方法若しくは印刷方法」に応じて、更に公知の配合剤を含有させることができる。該配合剤としては、例えば、消泡剤、流動性調整剤、有機若しくは無機フィラー、安定化剤、分散（安定）剤、前記以外の界面活性剤、前記分散液の溶媒以外の溶剤、濡れ性改良剤、レベリング剤、可塑剤、構造粘性付与剤、チクソトロピー付与剤等が挙げられる。

[0092] 本発明は、カーボンナノワイヤー分散液であり、該分散液中のカーボンナノワイヤーを含有する「塗料若しくはインク」であると共に、該カーボンナノワイヤーが内包された「塗膜、回路、構造体若しくは粉末」でもある。

実施例

[0093] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

[0094] 測定例 1

<平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比、粒度分布>

本発明における平均繊維径、平均繊維長は、SEM（日本電子株式会社製のJSM7000番シリーズ）を用いて測定した。平均アスペクト比は、上記方法で求めた平均繊維長を平均繊維径で割って求めた。

粒度分布は、日機装株式会社製のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置ナノトラックを用いて湿式で測定し、該測定装置（方法）で測定したものと定義される。

[0095] 測定例 2

<分散液の粘度>

B型粘度計BMタイプを用い、No. 4号ローターを6rpmで回転させて、そのずり速度での粘度を測定した。温度は25℃とした。

[0096] 測定例 3

<表面処理フィルムの表面抵抗率>

JIS L6911に準じて、体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。

[0097] 実施例 1

<原料>

原料の「炭素繊維」として、CFRPミルドファイバー（長さ70 μm ～150 μm 、直径11000nm）を使用した。この炭素繊維はピッチ系（PITCH系）であった。

[0098] <乾式粉碎>

上記原料500gを、以下の条件で乾式粉碎を行った。乾式粉碎には以下の気流粉碎機であるサイクロンミルを用いた。

[0099] <<装置と乾式粉碎条件>>

使用装置：株式会社静岡プラント製、サイクロンミル150S

雰囲気温度：室温（25 $^{\circ}\text{C}$ ）

インペラ回転数：8000rpm～15000rpm

粉碎時間：15分

[0100] <<結果>>

その結果、得られたものは、平均繊維径は8000nm（90体積%の分布幅で、5000nm～11000nm）、平均繊維長は45 μm （90体積%の分布幅で、20 μm ～70 μm ）、平均アスペクト比は5.6であった。

[0101] <予備混合>

次に、以下の条件で水と界面活性剤を加えて攪拌する予備混合を行った。

[0102] <<処方>>

精製水：100質量部

上記で乾式粉碎したもの：5質量部

陰イオン系界面活性剤：

高縮合ナフタレンスルホン酸ナトリウム：1質量部、及び、

ポリ（メタ）アクリル酸共重合体のアルキロールアンモニウム塩：1

質量部

[0103] <<装置と条件>>

攪拌機：新東科学株式会社製、スリーワンモーターBLh1200

攪拌翼：プロペラ型

回転数：1000rpm～1200rpm

液温：室温（25℃）

攪拌時間：3分～5分

[0104] <<結果>>

この予備混合の終了時点で、陰イオン系界面活性剤のために、既に「炭素繊維」が縦に解れて平均繊維径の減少が見られた。

また、2種の陰イオン系界面活性剤の量を、それぞれ2倍にしたところ、平均繊維径の更なる減少が見られた。平均アスペクト比の増大に関して、陰イオン系界面活性剤、特に高分子（オリゴマーを含む）陰イオン系界面活性剤の効果が確認された。

[0105] <湿式粉碎と分散処理>

次に、上記予備混合で得られた液をそのまま用いて、以下の条件で乾式粉碎を行ってカーボンナノワイヤー分散液を調製した。

[0106] <<装置と湿式粉碎条件>>

使用装置：アシザワ・ファインテック株式会社製の湿式ビーズミル

方式：循環式

容器体積：5L

使用ビーズ：

ビーズ材質：ジルコニア

ビーズ径：0.5mm

ビーズ使用量：3500g（嵩3.5L）

ビーズ充填率：70%

回転数：アジテータ周速10m/s

液温：室温（25℃）

ビーズミル処理時間：90分

1パスの時間：30分

パスの回数：3回

[0107] <<結果>>

上記湿式粉碎により得られたものは、平均繊維径は200nm（90体積%の分布幅で、100nm～300nm）、平均繊維長は15 μ m（90体積%の分布幅で、10 μ m～20 μ m）、平均アスペクト比は75であった。

[0108] 実施例1の乾式粉碎後であって湿式粉碎前の炭素繊維の走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）を図1に示し、湿式粉碎後のカーボンナノワイヤー分散液に分散されているカーボンナノワイヤーの走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）を図2に示す。

[0109] 参考例1

実施例1において、<乾式粉碎>と<予備混合>は同一とし、<湿式粉碎と分散処理>において、ビーズミル処理時間（1パスの時間とパスの回数）を以下のようにした以外は、実施例1と同様に湿式粉碎と分散処理を行った。

[0110] ビーズミル処理時間：90分

1パスの時間：45分

パスの回数：2回

[0111] <<結果>>

上記湿式粉碎により得られたものは、平均繊維径は200nm、平均繊維長は0.67 μ m、平均アスペクト比は3.4であった。粒度分布を図3に示す。

[0112] 実施例2

実施例1及び参考例1において、<乾式粉碎>と<予備混合>は同一とし、<湿式粉碎と分散処理>において、ビーズミル処理時間（1パスの時間とパスの回数）を以下のようにした以外は、実施例1及び参考例1と同様に湿式粉碎と分散処理を行った。

[0113] ビーズミル処理時間：30分

1パスの時間：15分

パスの回数：2回

[0114] <<結果>>

上記湿式粉碎により得られたものは、平均繊維径は200nm、平均繊維長は15 μ m、平均アスペクト比は75であった。粒度分布を図4に示す。

[0115] 1パスの時間が短い実施例1は、1パスの時間が長い参考例1より、粒度分布はシャープでなくなるが、平均繊維長は長いままを保ち、平均アスペクト比は75と大きかった。

一方、1パスの時間が長い参考例1は、粒度分布はシャープになるが、平均繊維長も短くなり、平均アスペクト比は3.4と小さくなった。

[0116] 実施例3

実施例1で得られた水系のカーボンナノワイヤー分散液50g（カーボンナノワイヤーを2.5g含有する）、ポリビニルアルコール50g、及び、ポリメチルメタクリレート（PMMA）（共重合体）20gを攪拌混合し、得られた塗料を汎用のコピー用紙の上に、バーコーターを用いて、120g/m²で塗布し乾燥した。

[0117] 得られた導電性塗膜は、電気抵抗が極めて小さく、しかも塗布面を外側にして180°強く折りたたんでも（完全に山折りにしても）、紙の表面は導電性を維持していた。

平均繊維長が長いために、繊維長が短いナノ粒子よりも繊維長が長いワイヤーが介在する方が相互に接触している部分が多く導電性が途切れなかったと考えられる。また、平均繊維長が長いために、紙の繊維に絡みつくことで粒子の脱落もなく、紙を折り曲げても空隙がカーボンナノワイヤーで接触しているため、複雑に折り曲げても導電性を保持していたと考えられる。

[0118] 実施例4

実施例1において、<乾式粉碎>は同一とし、<予備混合>と<湿式粉碎と分散処理>を以下のようにした。

[0119] <<予備混合の処方>>

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) : 100 質量部

前記実施例 1 で乾式粉碎したもの : 5 質量部

陰イオン系界面活性剤 :

ポリ (メタ) アクリル酸共重合体のアルキロールアンモニウム塩 : 2
質量部

[0120] <<装置と条件>>

混合容器 : 下記の湿式ビーズミル容器内

攪拌機 : 防爆用ハンドドリル (2枚の羽根つき)

回転数 : 500 rpm

液温 : 室温 (25℃)

攪拌条件 : 下記の湿式ビーズミルの回転を停止し、原料循環戻り容器 (ホッパー) に直接上記攪拌機を投入

攪拌時間 : 10 秒

[0121] <湿式粉碎と分散処理>

次に、上記予備混合で得られた液をそのまま同一容器内で用いて、以下の湿式粉碎を行った。

[0122] <<装置と湿式粉碎条件>>

使用装置 : アシザワ・ファインテック株式会社製の湿式ビーズミル

方式 : 循環式

容器体積 : 5 L

使用ビーズ :

ビーズ材質 : ジルコニア

ビーズ径 : 0.5 mm

ビーズ使用量 : 3500 g (嵩 3.5 L)

ビーズ充填率 : 70%

回転数 : アジテータ周速 10 m/s

液温 : 室温 (25℃)

ビーズミル処理時間 : 90 分

パス回数：3パス

1パスの時間：30分

[0123] <<結果>>

上記湿式粉碎により得られたものは、最終的に平均繊維径は200nm（90体積%の分布幅で、100nm～300nm）、平均繊維長は10μm（90体積%の分布幅で、5μm～15μm）、平均アスペクト比は50であった。

[0124] 実施例5

実施例4において、実施例4と同一の陰イオン系界面活性剤を同量、実施例4の湿式粉碎と分散処理の途中でビーズミル容器内に投入し、実施例4と同様に攪拌した。

ビーズミル湿式粉碎の過程（時間推移）における、平均繊維径、平均繊維長、粘度の推移は以下の通りであった。ビーズ条件、攪拌条件等は、実施例4と同一とし、時間が推移しても常に条件は固定した。以下は、下に行く程、時間が経過している。「平均」の記載は省略した。

[0125] ビーズミル湿式粉碎開始

繊維径5000nm、繊維長25μm、アスペクト比 5.0、粘度1300MPa・s

繊維径1000nm、繊維長20μm、アスペクト比20、粘度800MPa・s

ここで、陰イオン系界面活性剤を添加して、更にケミカル分散開始
繊維径1000nm、繊維長10μm、アスペクト比10、粘度700MPa・s

繊維径200nm、繊維長10μm、アスペクト比50、粘度700MPa・s

ビーズミル湿式粉碎終了

[0126] 実施例6

実施例4及び実施例5において、分散媒として、N-メチル-2-ピロリ

ドン（NMP）100質量部に代えて、 γ -ブチロラクトン（GBL）100質量部、又は、メチルエチルケトン（MEK）100質量部を用いた以外は、実施例4及び実施例5と同様に湿式粉碎と分散処理を行った。

[0127] GBLでもMEKでも、NMPと同様に良好にカーボンナノワイヤー分散液を得ることができた。ただし、GBLでもMEKでも、湿式粉碎・分散開始後10分程で凝集性が高まる傾向があったため、分散の進め方や界面活性剤の添加量等のコントロールが、NMPに比較して難しかった。

[0128] 実施例7

実施例4で得られたカーボンナノワイヤー分散液を、ポリイミド（ワニスタイプ）に添加した。

ポリイミドワニスとしては、宇部興産株式会社製、ユピア（登録商標）-AT（U-ワニス-A）〔一般耐熱用〕、及び、ユピア（登録商標）-ST（U-ワニス-S）〔高耐熱用〕を用いた。

[0129] 上記ポリイミドワニス、それぞれ100質量部に、実施例4で得られたカーボンナノワイヤー分散液を、以下の質量部だけ加えた。

5質量部（カーボンナノワイヤー0.25質量部）

10質量部（カーボンナノワイヤー0.50質量部）

20質量部（カーボンナノワイヤー1.0質量部）

40質量部（カーボンナノワイヤー2.0質量部）

50質量部（カーボンナノワイヤー2.5質量部）

80質量部（カーボンナノワイヤー4.0質量部）

[0130] 上記を混合する機械として、アズワン株式会社製、オートミキサーAS100を用い、攪拌時間は14秒として、それを2回繰り返すことにより、塗料若しくはインクを得た。

[0131] 得られた塗料若しくはインクを、20 μ mのポリイミド樹脂フィルムにコーティングを行った。コーターはバーコーターを用い、12 μ mでコーティングをした。

コーティング後、オープン中で、140 $^{\circ}$ Cで5分間、加熱焼成し、表面処

理フィルムを得た。

[0132] ポリイミドワニス100質量部に、実施例4で得られたカーボンナノワイヤー分散液40質量部（カーボンナノワイヤー2.0質量部を含有）加えた「塗料若しくはインク」までは、極めて良好な表面処理フィルムが得られた。ただ、50質量部以上（カーボンナノワイヤー2.5質量部以上）では、表面処理フィルムはできたが、加熱焼成後に樹脂に若干問題が生じた。

[0133] <<結果>>

上記で得られた塗料若しくはインクを、ポリイミド樹脂フィルムにコーティングを行い、加熱焼成して得られた表面処理フィルムは、何れも、評価方法3で測定した体積抵抗率が 1.0×10^{-8} [$\Omega \cdot \text{cm}$]以下であった。

上記で得られた塗料若しくはインクは、対象物であるポリイミド樹脂フィルムの表面に、導電性、熱伝導性、放熱性、漆黑性を与えることができた。対象物が金属であれば、防錆性を与えると考えられる。

[0134] これより、本発明のカーボンナノワイヤー分散液、本発明の塗料若しくはインクを用いることによって、導電性フィルム、熱伝導性フィルム、放熱性フィルム、防錆性フィルム、漆黑性フィルム等が得られた。

[0135] 実施例8

実施例7のポリイミドに代えて、エポキシ樹脂、アクリル樹脂を用いて、実施例7と同様にして、塗料若しくはインクを調製し、表面処理フィルムを得た。分散媒としては何れもNMPを用いた。

何れも、実施例7と同様に、導電性フィルム、熱伝導性フィルム、放熱性フィルム、防錆性フィルム、漆黑性フィルムが得られた。

硬化剤を含むエポキシ樹脂の場合、硬化して得られたエポキシ樹脂硬化物が、ミクロ相分離構造を形成した。

[0136] 実施例9

実施例7及び実施例8で得られた「塗料若しくはインク」をガラス瓶の中に入れ、オープン中、120℃で1時間～1時間20分加熱することで、分散媒を蒸発させ、乾燥体となった粉末を得た。

[0137] 該粉末は、ナノサイズの粉末であった。何れも凝集したものであったが、水、アクリルモノマー、及び、エポキシ樹脂主剤に容易に拡散させることが可能であった。

理由として以下が考えられた。すなわち、カーボンナノワイヤーの表面に、湿式粉碎・分散工程において使用した陰イオン界面活性剤（例えば、酸基を含む共重合物のアルキロールアンモニウム塩）が添着しており、乾燥温度120℃でも揮発することなく残存しているため、上記分散媒、モノマー、バインダー等に拡散が非常に良かったと考えられる。

この添着する量は、ビーズミル湿式粉碎・分散の粘度調整時に、添加する陰イオン界面活性剤の量や種類によっても調整し変えることが可能であるので、陰イオン界面活性剤の量や種類によって応用範囲が広がる。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明のカーボンナノワイヤー分散液、及び、該分散液を使用した塗料若しくはインクは、特定の形状をしたカーボンナノワイヤーを含有するので、その表面に、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性、漆黑性等を有するようになれる。そのため、該性能を持った「膜、層等」を有する「フィルム、構造体等」や、該性能を持った「粉末、回路、構造体等」が得られるので、該性能を要求されている（要求される）種々の分野に広く利用されるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 分散媒中に平均繊維径が300nm以下であり、かつ、平均アスペクト比が30以上200以下のカーボンナノワイヤーが分散されたものであることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液。
- [請求項2] 請求項1に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法であって、
炭素繊維を乾式粉碎し、又は、乾式粉碎された炭素繊維を用意し、その後、分散媒中で湿式粉碎することによって、該炭素繊維を粉碎しつつ該分散媒に分散させるカーボンナノワイヤー分散液の製造方法であって、
該湿式粉碎は、該分散媒の中に、該乾式粉碎した炭素繊維を含有させ、陰イオン系界面活性剤の存在下でビーズミル処理することによって、該炭素繊維を平均繊維径300nm以下、かつ平均アスペクト比30以上200以下にすることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項3] 炭素繊維を平均繊維長70 μ m以下になるまで乾式粉碎してから上記湿式粉碎をする請求項2に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項4] 湿式粉碎前の「上記乾式粉碎した炭素繊維」の平均繊維径が3000nm以上であり、かつ平均アスペクト比が10以下である請求項2又は請求項3に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項5] 上記分散媒100質量部の中に、上記乾式粉碎した炭素繊維を2質量部以上7質量部以下で含有させて湿式粉碎をする請求項2ないし請求項4の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項6] 上記ビーズミル処理におけるビーズ径が0.3mm以上1mm以下であり、ビーズ充填率が55%以上80%以下である請求項2ないし請求項5の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製

造方法。

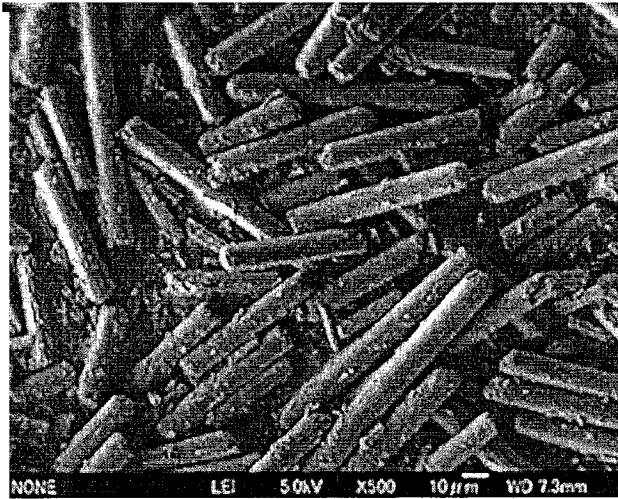
- [請求項7] 上記ビーズミル処理に用いる攪拌羽根がプロペラ型であり、該攪拌羽根の回転数が、500rpm以上2000rpm以下である請求項2ないし請求項6の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項8] 上記陰イオン系界面活性剤が、酸基を有する(共)重合物の、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩又はアルキロールアンモニウム塩である請求項2ないし請求項7の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項9] 上記酸基を有する(共)重合物が、(メタ)アクリル酸の(共)重合物、(無水)フタル酸の(共)重合物、ビニルベンゼンスルホン酸の(共)重合物、及び、ナフタレンスルホン酸の(共)縮合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の(共)重合物である請求項8に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項10] 上記炭素繊維が、サイジング処理された炭素繊維又はCFRPである請求項2ないし請求項9の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項11] 上記分散媒が、水、又は、窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよい2-ピロリドンである請求項2ないし請求項10の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法。
- [請求項12] 請求項2ないし請求項11の何れかの請求項に記載のカーボンナノワイヤー分散液の製造方法で製造されるようなものであることを特徴とするカーボンナノワイヤー分散液。
- [請求項13] 請求項1又は請求項12に記載のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が水であり、そこに更に少なくとも水溶性高分子を含有してなるものであることを特徴とする塗料若しくはインク。
- [請求項14] 請求項1又は請求項12に記載のカーボンナノワイヤー分散液の分散媒が「窒素原子が炭化水素基で置換されていてもよい2-ピロリド

ン」であり、そこに更に少なくともポリイミドを含有してなるものであることを特徴とする塗料若しくはインク。

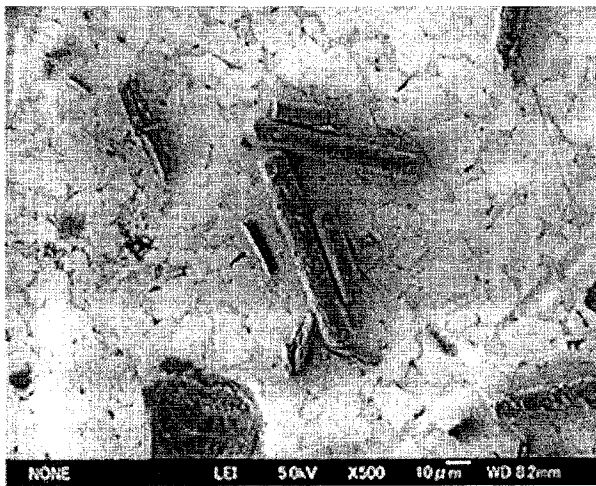
[請求項15] 対象物の表面に、導電性、熱伝導性、放熱性、防錆性又は漆黒性を与えるためのものである請求項13又は請求項14に記載の塗料若しくはインク。

[請求項16] 導電性回路形成用インクである請求項13ないし請求項15の何れかの請求項に記載の塗料若しくはインク。

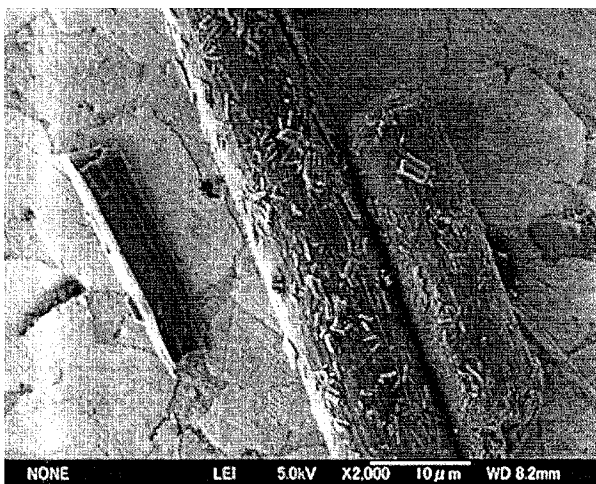
[図1]



(a)

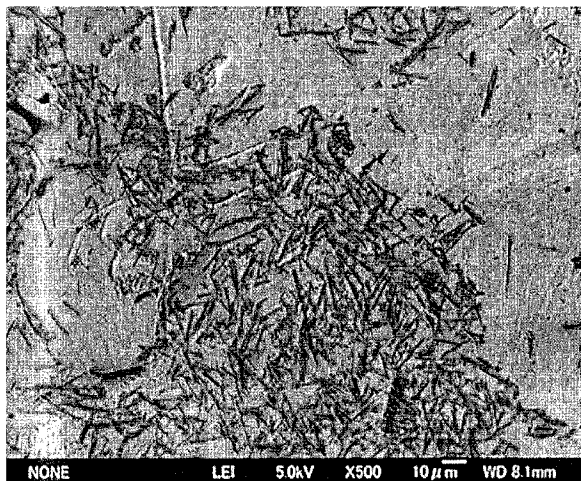


(b)

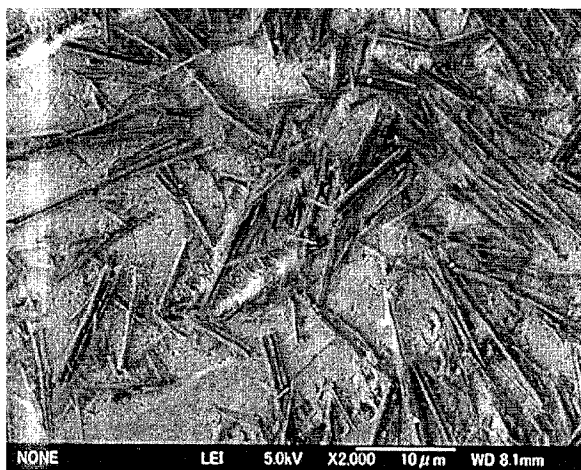


(c)

[図2]



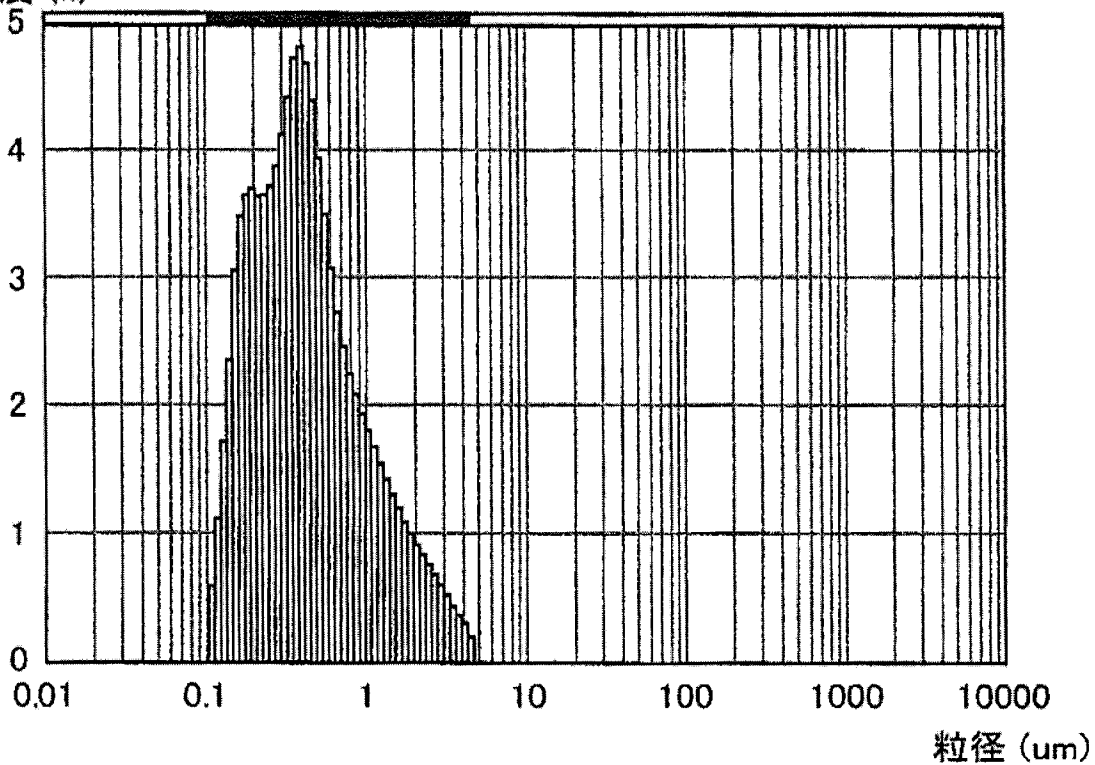
(a)



(b)

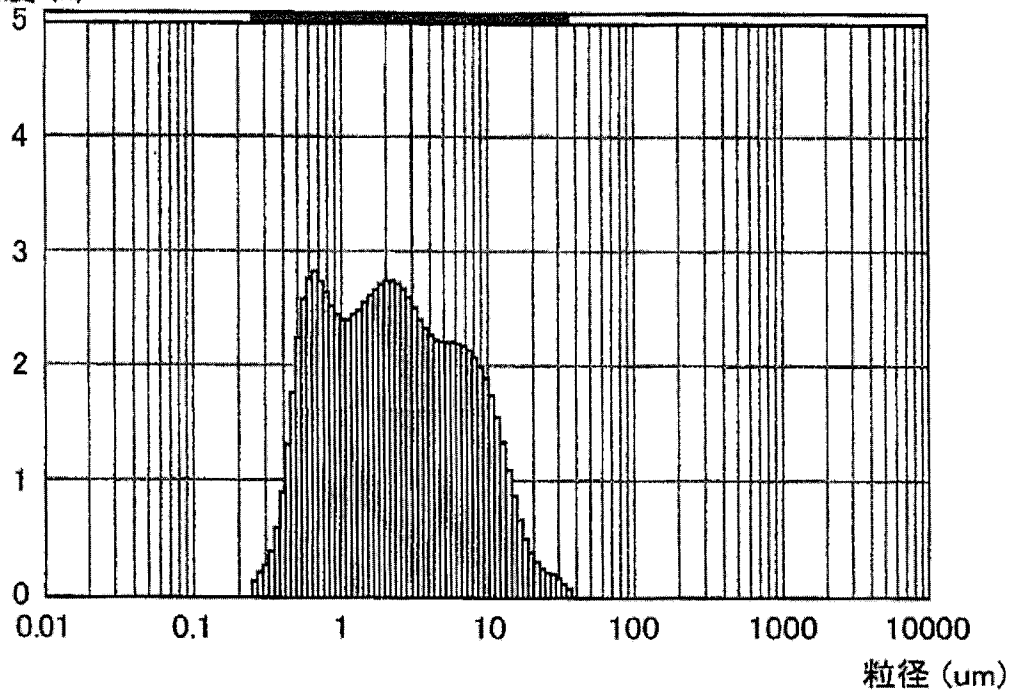
[図3]

頻度 (%)



[図4]

頻度 (%)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C01B32/15(2017.01) i, C09D5/24(2006.01) i, C09D7/61(2018.01) i,
 C09D11/02(2014.01) i, C09D11/52(2014.01) i, C09D201/00(2006.01) i,
 D01F9/12(2006.01) i
 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)
 Int.Cl. C01B32/15, C09D5/24, C09D7/61, C09D11/02, C09D11/52, C09D201/00,
 D01F9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2015-162262 A (MEIJO NANO CARBON CO., LTD.) 07 September 2015, claims, paragraphs [0021], [0026], [0029], [0030], [0063], [0064] (Family: none)	1, 12, 13, 15 1-3, 5-8, 11- 16 4, 9, 10
X Y A	WO 2016/084697 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 02 June 2016, claims, paragraphs [0019], [0023], [0047], [0051], [0053] & US 2017/0331112 A1, claims, paragraphs [0031], [0035], [0062], [0067], [0069] & EP 3226257 A1 & KR 10-2017-0073679 A & CN 107004472 A	1, 12, 13, 15 1-3, 5-8, 11- 16 4, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 January 2019 (16.01.2019)	Date of mailing of the international search report 12 February 2019 (12.02.2019)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-217011 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 24 October 2013, paragraphs [0003], [0055], [0056] & JP 2004-360160 A & JP 2010-84316 A & US 2006/0286361 A1 & US 2012/0107599 A1, example 1 & WO 2004/099477 A2 & KR 10-2006-0018216 A & CN 1784516 A	1, 12 16
X Y	JP 2012-082077 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO., LTD.) 26 April 2012, paragraphs [0044], [0161], [0162], example 1 (Family: none)	1, 12 16
X	JP 2009-235650 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 15 October 2009, paragraphs [0002], [0050]-[0058], [0061] (Family: none)	1, 12, 13, 15
X	JP 2005-154200 A (TEIJIN LTD.) 16 June 2005, examples 3, 4, table 1 (Family: none)	1, 12
Y	JP 2017-66546 A (TEIJIN LTD.) 06 April 2017, claims, paragraphs [0079]-[0087] (Family: none)	14, 16
Y	JP 2013-534897 A (DESIGNED NANOTUBES, LLC) 09 September 2013, paragraph [0100] & US 2012/0183770 A1, paragraph [0112] & WO 2011/163129 A2 & WO 2012/080158 A1 & CA 2803136 A1 & CN 103189308 A & KR 10-2013-0121079 A	14, 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/15(2017.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/61(2018.01)i, C09D11/02(2014.01)i, C09D11/52(2014.01)i, C09D201/00(2006.01)i, D01F9/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/15, C09D5/24, C09D7/61, C09D11/02, C09D11/52, C09D201/00, D01F9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2015-162262 A (株式会社名城ナノカーボン) 2015.09.07, 特許請求の範囲、[0021]、[0026]、[0029]、[0030]、[0063]、[0064] (ファミリーなし)	1, 12, 13, 15 1-3, 5-8, 11-16 4, 9, 10
X Y A	WO 2016/084697 A1 (昭和電工株式会社) 2016.06.02, 特許請求の範囲、[0019]、[0023]、[0047]、[0051]、[0053] & US 2017/0331112 A1, Claims, [0031], [0035], [0062], [0067], [0069] & EP 3226257 A1 & KR 10-2017-0073679 A & CN 107004472 A	1, 12, 13, 15 1-3, 5-8, 11-16 4, 9, 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.2019

国際調査報告の発送日

12.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 久子

4G

4035

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-217011 A (昭和電工株式会社) 2013. 10. 24, [0003]、 [0055]、[0056] & JP 2004-360160 A & JP 2010-84316 A & US 2006/0286361 A1 & US 2012/0107599 A1, Example 1 & WO 2004/099477 A2 & KR 10-2006-0018216 A & CN 1784516 A	1, 12 16
X Y	JP 2012-082077 A (川研ファインケミカル株式会社) 2012. 04. 26, [0044]、[0161]、[0162]、実施例1 (ファミリーなし)	1, 12 16
X	JP 2009-235650 A (株式会社豊田中央研究所) 2009. 10. 15, [00 02]、[0050] - [0058]、[0061] (ファミリーなし)	1, 12, 13, 15
X	JP 2005-154200 A (帝人株式会社) 2005. 06. 16, 実施例3, 4、表 1 (ファミリーなし)	1, 12
Y	JP 2017-66546 A (帝人株式会社) 2017. 04. 06, 特許請求の範囲、[0 079]-[0087] (ファミリーなし)	14, 16
Y	JP 2013-534897 A (デザインド・ナノチューブス・リミテッド・ラ イアビリティ・カンパニー) 2013. 09. 09, [0100] & US 2012/0183770 A1, [0112] & WO 2011/163129 A2 & WO 2012/080158 A1 & CA 2803136 A1 & CN 103189308 A & KR 10-2013-0121079 A	14, 16