

(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2004-339427

(P2004-339427A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8J 3/20</b>	CO8J 3/20 CFHB	4FO70
<b>CO8K 7/24</b>	CO8K 7/24	4G146
<b>CO8L 83/04</b>	CO8L 83/04	4J002
<b>// CO1B 31/02</b>	CO1B 31/02 IO1F	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-140049 (P2003-140049)	(71) 出願人	394018225 フィーサ株式会社 東京都大田区池上7丁目12番11号
(22) 出願日	平成15年5月19日 (2003.5.19)	(71) 出願人	502205145 株式会社物産ナノテク研究所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号
		(74) 代理人	100073210 弁理士 坂口 信昭
		(72) 発明者	大野 誠 愛知県春日井市高森台4-16-6 フィーサ株式会社内
		(72) 発明者	斎藤 勝 愛知県春日井市高森台4-16-6 フィーサ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを含有するシリコーン樹脂組成物及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 微細炭素繊維を特定の樹脂中に混練する方法に関する。

【解決手段】 シリコーン樹脂に、化学反応を伴うことなくカーボンナノチューブを混合させて分散性の高いシリコーン樹脂混合物を製造する方法において、該シリコーン樹脂を包皮として、前記カーボンナノチューブを包み込んでパーセルを形成する工程と、該パーセルを圧延して板状体に形成した後に、折り畳んで再び圧延する重層圧延工程とを有し、混練用添加物を必須としないことを特徴とするカーボンナノチューブを含有するシリコーン樹脂組成物の製造方法である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリコン樹脂に、  
 化学反応を伴うことなくカーボンナノチューブを混合させて分散性の高いシリコン樹脂混合物を製造する方法において、  
 該シリコン樹脂を包皮として、前記カーボンナノチューブを包み込んでパーセルを形成する工程と、  
 該パーセルを圧延して板状体に形成した後に、折り畳んで再び圧延する重層圧延工程とを有し、  
 混練用添加物を必須としないことを特徴とする  
 カーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法。

10

## 【請求項 2】

最終含有濃度の  $1/N_1$  (但し、 $N_1$  は 2 以上の正数) のカーボンナノチューブを包み込んだ 1 次パーセルを形成して複数回の重層圧延を行い、  
 得られた圧延体 (板状体) によって最終含有濃度の  $1/N_2$  (但し、 $N_2$  は 2 以上の正数) のカーボンナノチューブを包み込んで 2 次パーセルを形成して複数回の重層圧延を行い、  
 以下順次、最終含有濃度となるまで  $n$  次のパーセル形成及び重層圧延を行う (  $(1/N_n)$  ) ことを特徴とする  
 請求項 1 に記載のカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法。

20

## 【請求項 3】

その都度包み込まれるカーボンナノチューブの量が、1 次、2 次・・・ $n$  次の順に、( 1 ) 増加する、( 2 ) 減少する、( 3 ) 増減する又は ( 4 ) 同等とする、のいずれかであることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 4】

重層圧延工程に、圧延ローラ又は圧延ベルトが用いられることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 5】

シリコン樹脂が、シリコンゴム、シリコンエラストマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のシリコン樹脂組成物の製造方法。

30

## 【請求項 6】

上記カーボンナノチューブの、繊維長さ方向に直角な外形の直径が  $0.4 \sim 100 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のシリコン樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 7】

上記カーボンナノチューブが、フラーレンまたはメタルフラーレンを内包するカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシリコン樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法で製造されるシリコン樹脂組成物。

40

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のシリコン樹脂組成物が、カーボンナノチューブを含有しない樹脂組成物との混合に用いられるマスターバッチであることを特徴とするシリコン樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物及びその製造方法に関し、さらに詳しくはカーボンナノチューブをシリコン樹脂中に混練する方法に関する。

## 【0002】

50

## 【従来の技術】

特許文献1には、カーボンナノチューブの製造方法の具体的内容に関して記載がある。

特許文献2には、シリコンゴムの具体的内容に関して説明がある。

特許文献3には、シリカ及び六方晶窒化硼素粉末をシリコン生ゴムに練り込んだシリコンゴムベースコンパウンドを加熱加硫してなるシリコンゴム製品に関して記載がある。

## 【0003】

特許文献4には、ポリエチレン、ポリプロピレン又はこれらの混合物中にカーボンナノチューブを混入分散した素材で半導電性遮蔽を形成した多層電力ケーブルが記載されているが、各素材の配合に関しては慣用の押出機（米国特許第4,857,600号、同5,575,965号を参照）を利用すると開示されているだけであり、シリコン樹脂については触れる所がない。

10

## 【0004】

特許文献5には、カーボンブラックなどの添加剤を入れ、対向配置されて回転駆動されるロールからなるロールミルによってゴムを練るゴム練り方法が記載されている。

## 【0005】

特許文献6には、板状に成形した被混練材料を、互いに並行配置した一对の圧延ローラを1組とする複数組みからなる圧延ローラ群の間を通すことによって帯状に成形し、その帯状の被混練材料を順次折り返して複数の層状に重ね合わせ、その重層状の被混練材料を、圧延ローラ群の間を再度通すことによって混練することが記載されている。

20

## 【0006】

【特許文献1】米国特許第5,707,916号公報

【特許文献2】特開平11-71523号公報

【特許文献3】特開平7-41675号公報

【特許文献4】特開2000-357419

【特許文献5】特開平4-59310号公報

【特許文献6】特開平9-253471号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が対象とするカーボンナノチューブは特異な微細構造を有する。即ち、カーボンナノチューブはグラフェンシートが同心円状に積層した構造を持ち、外形の直径が0.4~100nmの中空構造を有する繊維状物質であり、半導体から金属までの特性を示す物質である。A. OBERLIN and M. ENDOが最初にその存在と合成方法を報告し[Journal of Crystal Growth vol 32, pp 335~349 (1976)]、その後、飯島らによってその中空構造の電子顕微鏡撮影に成功したことが報告され(Iijima, et, al Nature, vol 354, No. 6348, pp 56~58, 7 Nov. 1991)、さらにはハイピリオンカタリシスインターナショナルインコーポレイテッドがカーボンナノチューブに関する技術の特開昭62-500943号として特許出願している。

30

## 【0008】

合成樹脂に種々の添加剤ないしは混合物を加えることにより、その用途に応じた物理的・化学的性質を所望のものに改変することは広く行われていることである。カーボンナノチューブを加えることにより、これら物質の持つ半導体的、金属的性質を樹脂に付与することは、樹脂の応用範囲を革命的に広げることができるため、上記飯島等の報告以降、数多く試みられている。

40

## 【0009】

一般に、カーボンナノチューブは微細な繊維が絡み合った構造で生成され、これを樹脂に混練する時には困難が伴う。これを克服するため、種々の方法が提案されている。例えば特表2000-511864号では添加物を加えるか、添加物をカーボンナノチューブと反応させることによって樹脂と混合を容易にすることを提案している。さらには、樹脂の

50

モノマーにカーボンナノチューブを混合し、カーボンナノチューブの周りにポリマーを形成することによって、均一なカーボンナノチューブ混合の樹脂を製造することも試みられている。

【0010】

合成樹脂に種々の添加剤ないしは混合物を加える場合、通常は混練工程を必要とするが、カーボンナノチューブを単に混練使用とすると、その微細なサイズであること、繊維が絡み合って比重が極めて小さいことが相俟って、樹脂の帯びている静電気によりカーボンナノチューブを反発する現象が発生する。この反発により、混練中にカーボンナノチューブが局所的偏在を起したり、はなはだしい場合には、カーボンナノチューブが樹脂中に含まれる気体により、空間に噴出され飛散することも起こる。このような操作上の困難を克服するため、上記の様に添加物を加えたり、カーボンナノチューブそのものを反応させたりする方法を考案するのであるが、これらの方法は、添加物や、付加反応などの起きたカーボンナノチューブにより、樹脂あるいはカーボンナノチューブ本来の性質を損ない、所望する性質のカーボンナノチューブと樹脂の混合物を製造することを結果的に妨げるものであった。

10

【0011】

特に、シリコン樹脂は静電氣的に帯電している度合いが強く、これにカーボンナノチューブを混練して成功した例は報告されていない。

【0012】

シリコン樹脂は、Si-O-Siのように1つおきに酸素原子が入った長いケイ素鎖から成るポリマーであり、他の炭化水素系ゴムと比較して物理的・化学的に有益な性質を持つことから、例えばシリコンゴムなどのように、様々な用途に利用されている。

20

【0013】

本発明は、上記から明らかなように、カーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法、特に、シリコンゴム中へのカーボンナノチューブの混練方法を明らかにすることを課題とするものであり、具体的には、シリコン樹脂組成物中でのカーボンナノチューブの偏在を防止し、分散性の高いカーボンナノチューブの混練方法、並びにこの方法によって得られるシリコン樹脂組成物を明らかにすることである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明は、下記構成を有する。

30

1. シリコン樹脂に、

化学反応を伴うことなくカーボンナノチューブを混合させて分散性の高いシリコン樹脂混合物を製造する方法において、

該シリコン樹脂を包皮として、前記カーボンナノチューブを包み込んでパーセルを形成する工程と、

該パーセルを圧延して板状体に形成した後に、折り畳んで再び圧延する重層圧延工程とを有し、

混練用添加物を必須としないことを特徴とする

カーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法。

40

【0015】

2. 最終含有濃度の  $1/N_1$  (但し、 $N_1$  は2以上の正数) のカーボンナノチューブを包み込んだ1次パーセルを形成して複数回の重層圧延を行い、

得られた圧延体(板状体)によって最終含有濃度の  $1/N_2$  (但し、 $N_2$  は2以上の正数) のカーボンナノチューブを包み込んで2次パーセルを形成して複数回の重層圧延を行い、

、

以下順次、最終含有濃度となるまでn次のパーセル形成及び重層圧延を行う(  $(1/N_n)$  )ことを特徴とする

前記1に記載のカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法。

【0016】

50

3. その都度包み込まれるカーボンナノチューブの量が、1次、2次・・・n次の順に、(1)増加する、(2)減少する、(3)増減する又は(4)同等とする、のいずれかであることを特徴とする前記2に記載のカーボンナノチューブを含有するシリコーン樹脂組成物の製造方法。

【0017】

4. 重層圧延工程に、圧延ローラ又は圧延ベルトが用いられることを特徴とする前記1、2又は3に記載のカーボンナノチューブを含有するシリコーン樹脂組成物の製造方法。

【0018】

5. シリコーン樹脂が、シリコーンゴム、シリコーンエラストマーであることを特徴とする前記1～4のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物の製造方法。

10

【0019】

6. 上記カーボンナノチューブの、繊維長さ方向に直角な外形の直径が0.4～100nmであることを特徴とする前記1～5のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物の製造方法。

【0020】

7. 上記カーボンナノチューブが、フラーレンまたはメタルフラーレンを内包するカーボンナノチューブであることを特徴とする前記1～6のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物の製造方法。

【0021】

8. 前記1～7のいずれかに記載の方法で製造されるシリコーン樹脂組成物。

20

【0022】

9. 前記8に記載のシリコーン樹脂組成物が、カーボンナノチューブを含有しない樹脂組成物との混合に用いられるマスターバッチであることを特徴とするシリコーン樹脂組成物。

【0023】

本発明者等が、上記の発明に至った経緯を説明する。

先ず、本発明者等は、混練方法として知られている種々の公知の手法により、シリコーンゴム中へのカーボンナノチューブの混練を試みたが、期待を満足させる製品を得ることができなかった。これは、前述のように、混練時にシリコーン樹脂が分子レベルで静電的に帯電していることによるものである。カーボンナノチューブは半導体ないし導体であり、通電するものである。しかし、その極微細な構造により、カーボンナノチューブがシリコーン樹脂に接触して、あるいはカーボンナノチューブがトンネル効果を起こす距離まで接近して、シリコーン樹脂に帯電している電荷を逃がすことが起こる前に、静電的クーロン力による反発により、シリコーン樹脂から跳ね返される。さらに、バルクではカーボンナノチューブは繊維の絡まりあった状態で、非常にかさ比重が低く(0.1以下)、またこの絡まりあいの中に空気を抱き込んでいるので、仮にシリコーン樹脂中にカーボンナノチューブを押し込んでも、シリコーン樹脂中に空気も練りこんでしまうことになり、シリコーン樹脂の品質を落としてしまう。

30

【0024】

また、カーボンナノチューブ混練の困難性は、カーボンナノチューブの軽量性とその外形形状とに起因すること、即ち、従来公知の混練装置でカーボンナノチューブの混練を行うと、カーボンナノチューブが軽量であり、微細な絡まった綿状であるために、均質な混練が困難で、カーボンナノチューブが被混練シリコーン樹脂中において部分的に偏在してしまう、との知見が得られた。シリコーンゴム中においてカーボンナノチューブが偏在している場合、即ち、混練不良の場合、カーボンナノチューブ含有シリコーンゴム組成物は、予定された物理的・化学的特性を持っていない。

40

【0025】

更に、これらの知見に従えば、例えばカーボンナノチューブを所定量ずつ供給して、シリコーン樹脂中へ連続混練工程を行うことは、バッチ処理以上の困難性を伴っている。

本発明者らは、上記知見を基礎に検討を重ね、本発明を完成するに至った。

50

## 【0026】

尚、本発明に用いられるシリコーンゴム組成物は、ポリシロキサンベースポリマーの重合度は1000以上のもの、いわゆるミラブル型と称されるものが好ましい。

## 【0027】

尚また、本発明に係るシリコーン樹脂は、ゴムであってもエラストマーであってもよく、シリコーンゴム組成物のように硬化に加硫剤を要するシリコーン樹脂組成物は、加硫剤を含有していても良いし、含有しなくてもよいが、加硫剤を含有しない場合、製品成形工程前に添加されればよい。加硫剤を加える時期は、本発明の混練の前、混練中又は混練の後で成形前までなど、何時でもよい。

## 【0028】

本発明のシリコーンゴム組成物には、カーボンナノチューブ以外の添加剤（例えば、カーボンブラックなど）を含有せしめてもよい。

そして、本発明に用いられるカーボンナノチューブとしては、用途に応じて、各種のものを採用できる。

## 【0029】

本発明の製造方法は、混練の困難性が著しいシリコーンゴム、シリコーンエラストマー（ゲルを含む。）に対し適用する。

## 【0030】

本発明においてエラストマーは、ウィリアムズ可塑性80～400のもの、好ましくは130～220のものが良い。

## 【0031】

## 【発明の実施の形態】

以下、添付の図面に従って、本発明を詳細に説明する。

先ず、図1に従って、本発明に係るカーボンナノチューブを含有するシリコーンゴム組成物の製造方法の各工程を概略説明する。

## 【0032】

図1において、 $M_1$  は包皮としてのシリコーンゴム、 $M_2$  はこの包皮としてのシリコーンゴム $M_1$  に包み込まれるカーボンナノチューブであり、公知の種々の貯蔵槽に用意されている。貯蔵槽をどのように構成するかは、後述する原料供給手段 $F_1$ 、 $F_2$  或いは被包手段 $PM$ の構成により異なったものとなる。

## 【0033】

ここで、原材料であるシリコーンゴム $M_1$  及びカーボンナノチューブ $M_2$  の組成或いは性状若しくは形状（カーボンナノチューブでは、例えば、単層と多層の違いがある）、物理的ないし化学的性質は、両者が混練されて得られるカーボンナノチューブ含有シリコーンゴム組成物で製造された製品に影響を及ぼすものであるが、混練方法自体を説明する上では直接には関係しないので、説明を省略する。但し、実際の製造の段階では重要なファクターである。

## 【0034】

$F_1$  はシリコーンゴム $M_1$  の供給手段、 $F_2$  はカーボンナノチューブ $M_2$  の供給手段であり、貯蔵槽にある原料シリコーンゴム $M_1$  とカーボンナノチューブ $M_2$  とを所定量ずつ、後述する被包手段 $PM$ に案内供給するものである。具体的構成としては、圧送ポンプによる圧送、スクリュウによる圧送、コンベアベルトによる搬送、ピストンによる押し出しなどの手法が採用されるが、具体的構成は後述する。

## 【0035】

供給された原料は、被包手段 $PM$ によりパーセル（小包ないし包子） $P$ として形成される。パーセル $P$ の具体例は後述するが、シリコーンゴム $M_1$  が包皮として形成された中に、カーボンナノチューブ $M_2$  が包み込まれた状態である。包皮となるシリコーンゴム $M_1$  及び包み込まれるカーボンナノチューブ $M_2$  の量は、一定の比率で定量であることが好ましいが、請求項3に示されるように、複数回に亘って包み込まれる場合、1次、2次・・・ $n$ 次の順に増量してもよいし、減量してもよいし、或いは増減を混在させてもよいし、一

10

20

30

40

50

定量であってもよい。但し、最終含有濃度になるように、予め決定される。

【0036】

形成されたパーセルPは、限定的でない移設手段CMにより、重層圧延手段RMに案内供給され、重層圧延が繰り返し行われる。重層圧延は、対ローラを通過させることによってブロック状物が長尺の板状に形成される単純な引き延ばし（伸延ないし転延）とは区別される。即ち、重層圧延は、ブロック状物（パーセルP）が板状（多くの場合は長方形の板状）に形成された後、中央部分から折り曲げられて2重（3重以上でもよい）に重ね合わされ、再び対ローラによる圧延が行われ、この重層圧延工程が繰り返されることを意味する。

【0037】

尚、対ローラによる圧延は、一例であって、例えば、図9に示すような重層圧延手段RMが採用されてもよい。即ち、上側ロール群50Aに上側圧延ベルト51Aが張設され、下側ロール群50Bに下側圧延ベルト51Bが張設されており、上側圧延ベルト51Aと下側圧延ベルト51Bとが強力に引張られ、上下ベルト51A、51B間をパーセルPが通される構成（尚、上下ベルト51A、51Bは脱気のため通気性のものが好ましい。）など、公知の手段が採用されてよい。

【0038】

所定の複数回の重層圧延工程の繰り返しが完了すると、板状体PLは装置から排出され、成形等の次工程に案内搬送されるか、若しくは、そのままの形状で1次製品Prod.1とされるか、又は、後工程処理手段PPにより、ペレット状、短冊状、板状、細断された小片などとして2次製品Prod.2とされる。この1次製品Prod.1及び2次製品Prod.2は、加硫剤を含有していてもよいし、含有していてもよいが、含有していない場合、成形品の材料として使用される前に加硫剤が含有される。

【0039】

本発明の別の態様では、重層圧延手段RMから排出された板状体PLが被包手段PMに戻され、この板状体PLに対して、新たなカーボンナノチューブM<sub>2</sub>が供給されて、いわば2次パーセルが形成される。2次パーセルは、重層圧延手段RMにより複数回の重層圧延工程が行われる。同様の工程により、3次～n次のパーセルが形成され、それぞれ複数回の重層圧延工程が行われる。この態様では、例えば、カーボンナノチューブM<sub>2</sub>の含有率が10重量%であるカーボンナノチューブ含有シリコンゴム組成物を製造する場合、先ず、最初のパーセルP形成の段階では、シリコンゴム90重量%に対してカーボンナノチューブ1重量%の比率とし、2次パーセルの形成の段階で、板状体PLに対して新たにカーボンナノチューブ1重量%が加えられる。この工程を順次繰り返して、10次パーセルの形成の段階でカーボンナノチューブ1重量%を加えれば、10重量%のカーボンナノチューブM<sub>2</sub>を含有するシリコンゴム組成物が製造されることになる。この例は、前記N<sub>1</sub>及びN<sub>2</sub>が10であり、等量ずつを順次と包み込む例であり、これに限定されない。

【0040】

上記N<sub>1</sub>とN<sub>2</sub>は、各々2以上の正数であるが、互いに同一数であっても異なる数であってもよい。また、N<sub>1</sub>とN<sub>2</sub>は各々3以上、特に5以上であることが好ましい。

【0041】

尚、この態様の製造工程を行うには、上記したような循環型とすることもできるし、2次パーセルの形成及び2次重層圧延からn次パーセルの形成及びn次重層圧延のために、別々の工程（装置）を配列することにより、直線的連続型とすることもできる。勿論、1次型や3次型など低次型の装置を並列して、必要に応じてこれらを直線状に連結して利用する態様とすることもできる。

【0042】

ここで、本発明の理解を容易にするために、パーセルPと1次製品Prod.1とを説明する。

【0043】

図2は、パーセルPの1例を表わしており、やや縦長の立方体として形成されているが、

10

20

30

40

50

外形形状は限定的ではなく、球状、餡入り団子のような偏平な団子状、大福餅やアンパンのような偏平形状、又は食品の餃子や包子のような形状などが採用可能である。後工程の被包手段PMの圧延ローラへの供給を考慮すると球状よりも偏平である方が好ましい。但し、球状の場合でも、圧延ローラへの供給に先立って、偏平にする工程を行うことにより、支障なく実施することが可能である。

【0044】

図2に断面図B及びCとして示すように、包皮となるシリコンゴムM<sub>1</sub>及び包み込まれるカーボンナノチューブM<sub>2</sub>の厚みはできるだけ均一であることが好ましいが、後工程である重層圧延工程で厚みの違いは解消されるので、厳格な均一さは要求されない。

【0045】

パーセルPに対して重層圧延が繰り返されると、図2の断面図Dに示すように、シリコンゴムM<sub>1</sub>中にカーボンナノチューブM<sub>2</sub>が、相互に絡み合った状態で、実質的に均一に分散される。カーボンナノチューブの分散度は著しく高いものとなり、また、バッチ槽での攪拌棒などによる混練の場合と比較して、カーボンナノチューブの偏在という事態も生じることがない。カーボンナノチューブM<sub>2</sub>の分散性は、重層圧延の繰り返し度数に比例する。

【0046】

本発明において更に重要な点は、重層圧延の繰り返しにより、カーボンナノチューブM<sub>2</sub>を供給する際に取り込まれた空気がシリコンゴム中から排出され易いことである。従って、減圧装置を必要とすることなく、カーボンナノチューブを含有するシリコンゴム組成物の製造が可能である。

【0047】

一方、開放型の攪拌槽での攪拌棒による混練では、当然のことながら大量の空気が練り込まれることになるから、攪拌槽の密封・減圧による脱気が必要である。また、連続的混練を重視して、例えば密封シリンダ内でのスクリュウの回転による混練などでは、取り込まれた空気の逃げ場がなく、空気は混合物中に練り込まれてしまう結果となるから、複雑な構成による減圧・脱気が必要である。

【0048】

次に、被包手段PMの実施例を図面に従って説明する。

図3に示す態様は、材料の排出部を二重パイプ構造に構成するもので、外側のパイプ10の空隙を通して、包皮となるシリコンゴムM<sub>1</sub>を中空状に排出し、このシリコンゴムM<sub>1</sub>の中空部に、内側パイプ11を通してカーボンナノチューブM<sub>2</sub>を投入する方式である。シリコンゴムM<sub>1</sub>は、スクリュウ圧送機などで圧送し、カッター12で所定量ずつカットする際に圧送を停止する。勿論、後述するカーボンナノチューブM<sub>2</sub>の供給が連続的に行われる態様では、シリコンゴムM<sub>1</sub>の圧送供給を断続的に止める必要はない。このような態様では、カッター12によってカットされるシリコンゴムM<sub>2</sub>の部分にカーボンナノチューブM<sub>2</sub>が残存する可能性(包皮による完全な被包でない状態を指す)があるが、後の重層圧延工程で被包されているカーボンナノチューブM<sub>2</sub>が飛び出さない状態に絞る手段を設ければ、このような態様でもよい。この態様の利点は、カーボンナノチューブM<sub>2</sub>の供給に関して、別個のカッターを必要とせず、カッター12によって、シリコンゴムM<sub>1</sub>-カーボンナノチューブM<sub>2</sub>-シリコンゴムM<sub>1</sub>の形のサンドイッチ構造で同時にカットが可能であることである。

【0049】

図示の態様では、緩やかに撚った状態に形成したカーボンナノチューブM<sub>2</sub>を内側パイプ11に案内供給し、ピストン13の側面に用意されているカッターエッジ14により定量ずつカットする構成である。但し、本発明は、カーボンナノチューブM<sub>2</sub>を撚らない状態で連続的に供給する態様を排除するものではない。

【0050】

カットされたカーボンナノチューブM<sub>2</sub>は、引き続くピストン13の下降により、内側パイプ11の端部から排出される。尚、ピストン13が図示の原位置に復帰するまで、カー

10

20

30

40

50

ボンナノチューブ  $M_2$  の内側パイプ 11 への挿入は停止させておく。

【0051】

カーボンナノチューブ  $M_2$  は、撚った状態でなく、予め所定の量づつ塊状に纏めたものを間欠的に供給する態様とすることができる。この態様では、カーボンナノチューブ  $M_2$  を所定量づつカットするカッターエッジ 14 は不要である。

【0052】

上記した態様では、パーセル P の断面形状は、外側パイプ 10 の断面形状に従うことになるから、断面真円から偏平或いは方形まで自由に設定が可能である。カーボンナノチューブ  $M_2$  は、図 2 に示したように、包皮としてのシリコンゴム  $M_1$  の中に均一的な厚みで被包されるのが好ましいので、内側パイプ 11 の断面形状は、外側パイプ 10 の断面形状に対応させることが好ましい。

10

【0053】

この態様の被包手段 PM では、カッター 12 を作動させる時間を遅らせれば、それだけ長いパーセル P を形成することができることになる。

尚、パーセル P の外形寸法は、シリコンゴム  $M_1$  及びカーボンナノチューブ  $M_2$  の量と重層圧延手段 RM のサイズ等によって変動する。

【0054】

ここで、シリコンゴム  $M_1$  に対して混練するカーボンナノチューブ  $M_2$  の量（重量比）を説明すると、本発明の製造方法で得られるシリコンゴム組成物は、シリコンゴム  $M_1$  に対し、0.1 ~ 30 重量%、特に 1 ~ 10 重量%のカーボンナノチューブを含有することが好ましい。

20

【0055】

特に、本発明においては、例えば、10 ~ 20 重量%のカーボンナノチューブの含有のシリコンゴム組成物をマスターバッチとして製品化することが好ましい。この高濃度のマスターバッチを利用すれば、本発明以外のシリコンゴムとの一般的な混練によって、用途に応じた低濃度（例えば、0.1 ~ 5 重量%濃度）のシリコンゴム組成物を容易に得ることができる。

【0056】

図 4 に従って、被包手段 PM の他の実施例を説明する。

この実施例は、シリコンゴム  $M_1$  を長尺の帯状に形成し、下側帯状シリコンゴム  $M_1$  としてから、被包手段 PM に案内し、その上にカーボンナノチューブ  $M_2$  を敷き詰め、更にその上に、上側帯状カーボンナノチューブ  $M_2$  を載せてサンドイッチ状に形成してから、先端部及び後端部と両サイドをシールして、一定の長さ L のパーセル P を形成する構成である。先端部及び後端部のシールは、例えば、カッター 12 で行うことが可能である。但し、先端部及び後端部のシールは、ローラの回転で行うこともできるし、枠体の上下動で行うこともできる。上記ローラの回転で行う構成では、このローラは搬送ローラを兼用させることも可能である。

30

【0057】

尚、カーボンナノチューブ  $M_2$  の供給を、図示の態様のようには上方から行うのではなく、横手方向から行う態様とすることもできる。

40

【0058】

図 4 に示される態様は、予め短冊状に形成したシリコンゴム  $M_1$  を供給して行う構成を包含する。

【0059】

更に、この態様では、シリコンゴム  $M_1$  の上にカーボンナノチューブ  $M_2$  を均一な面積で且つ厚みで敷き詰めるために、例えば、回転棒の周面に多数の植毛構造を持つ均し手段を備える構成とすることができる。

【0060】

上記した実施例は、後述する板状体 PL を利用した 2 次パーセル ~ n 次パーセルの形成にも適用される。

50

## 【0061】

続いて、重層圧延手段RMの実施例を図面に従って説明する。

図5に示す態様を説明する。圧延ローラ20は、1段若しくは2段以上の対ローラで構成され、図示の態様では、パーセルPは、図示しない搬送手段により、水平方向に搬送されて、圧延ローラ20に案内供給される。1方向、例えば図示の態様では右方向への搬送で1回の圧延が終わって、折り畳み手段30の上に搬送されたパーセルPの圧延体(板状体)PLは、略中央部に設定されている軸部31を中心として回転部32が反時計方向に回転させることにより、パーセルPの圧延体PLの前方半分が折り畳まれることとなる。折り畳まれたパーセルPの圧延体PLは、図示しない搬送手段により図面上左方向に搬送され、前記圧延ローラ20により2回目の圧延が行われる。図面上省略したが、前記圧延ローラ20の左手位置には、図示したものと同様の構成の折り畳み手段30が用意されており、この折り畳み手段30によって、上記で説明したのと同様の手順で2回目の折り畳みが行われ、続けて右方向への搬送で3回目の圧延が行われる。この工程を繰り返すことにより、任意回数の重層圧延が行われることとなる。

10

## 【0062】

上記の態様は、圧延ローラ20に対してパーセルPの圧延体PLを往復動させることで重層圧延を繰り返す構成であるが、折り畳み手段30により折り畳んだパーセルPの圧延体PLを別ルートで圧延ローラ20の左位置に回送して圧延を行う、いわば周回方式とすることも可能である。

## 【0063】

尚、図面上は省略したが、圧延ローラ20の両端部側には、側面規制板が配置されており、圧延ローラ20の端部からシリコンゴムM<sub>1</sub>がはみ出るのが防止される。この構成により、圧延ローラ20を通過したシリコンゴムM<sub>1</sub>は、カーボンナノチューブM<sub>2</sub>を包み込んだ状態で所定の幅の板状体に形成され、重層圧延が進行する毎に、包み込まれたカーボンナノチューブM<sub>2</sub>はシリコンゴムM<sub>1</sub>中に分散される。板状体の長さは、シリコンゴムM<sub>1</sub>の量に対応し、量が多ければ、それだけ長い板状体となる。

20

## 【0064】

図6に示す態様を説明する。この態様は、縦方向に搬送して圧延ローラ20Aにより圧延したパーセルPの圧延体(板状体)PLを、垂れ下がった状態に停止させた上で、突き出し板33の突き出しによって折り畳んで、案内ローラ21により次の圧延ローラ20Bに回送して2回目の圧延を行い、続けて、前記圧延ローラ20Aの方に移送し、以下同様の手順で圧延と折り畳みとを繰り返す方式である。

30

## 【0065】

上記の方式は、多段構成とすることも可能である。例えば、図示の案内ローラ21を圧延ローラとすることにより、折り畳んだ状態での圧延を行うことが可能となり、その下方に、2段目の圧延ローラ20Aと折り畳み手段30との組み合わせ構造を多段に配置することにより、折り畳みと圧延の連続的な繰り返しが可能である。

## 【0066】

図7に示す態様を説明する。この態様は、折り畳み手段30に特徴がある。圧延ローラ20通過して基板34の上に案内されたパーセルPの圧延体(板状体)PLは、その先端がセンサー35により検知されると、基板34の中間位置に配置されている押し上げ部材36が上方に作動して、パーセルPの圧延体(板状体)PLを、そのほぼ中央部で押し上げ、搬送系40の取り込みローラ41に案内する。パーセルPの圧延体(板状体)PLの折り返し部が取り込みローラ41に係合されて搬送が開始すると、押し上げ部材36は原位置に復帰する。

40

## 【0067】

上記した態様は、搬送系40を基板34の下方に配置し、押し上げ部材36を落とし込み部材として働かせ、基板34の中間部に用意した長孔部分から、折り畳んだパーセルPの圧延体(板状体)PLを搬送系40に導入する構成とすることも可能である。

## 【0068】

50

図 8 に示す態様を説明する。この態様は、折り畳み手段 30 に特徴がある。即ち、図 7 に示した基板 34 を傾斜基板 37 として構成した以外は、図 7 と同一構成であり、圧延ローラ 20 を通過したパーセル P の圧延体 (板状体) PL を斜状に案内搬送し、先端部がセンサー 35 により検知されると、押し出し部材 38 が略水平の左方向に移動して、パーセル P の圧延体 (板状体) PL の中間部分を押し出して、折り畳む構成である。

#### 【0069】

別の態様では、折り畳まれたパーセル P の圧延体 (板状体) PL を左方向に搬送させれば、前記圧延ローラ 20 によって 2 回目の圧延が行われることとなり、この圧延ローラ 20 を挟んで折り畳み手段 30 を左右 1 対で設ける構成を付加することにより、往復動により連続的な重層圧延が可能となる。

10

#### 【0070】

本発明において、被包手段、重層圧延手段、折り畳み手段等の具体的構成は、上記に限定されず、公知の構成を採用できる。例えば、折り畳み手段としては、特開 2000-178825 号、同 2000-246829 号、特開平 8-218218 号、同 9-95817 号、同 9-95818 号、同 11-1818 号、同 11-124773 号、同 11-188810 号、同 11-189911 号等に記載の技術を応用できる。

#### 【0071】

以上説明したように、本発明に係るカーボンナノチューブ  $M_2$  をシリコーンゴム  $M_1$  中に混練する方法は、第 1 段階として、カーボンナノチューブ  $M_2$  をシリコーンゴム  $M_1$  で被包してパーセル P を形成すること、第 2 段階として、このパーセル P を重層圧延手段 RM により繰り返し重層圧延すること、そして、必要に応じて、重層圧延されたパーセル P の圧延体 (板状体) PL に対して新たに所定量のカーボンナノチューブ  $M_2$  を加えて重層圧延すること、更に、この工程をカーボンナノチューブ  $M_2$  の含有量が所定値になるまで、 $n$  次まで複数回繰り返すこと、に特徴を持つものであり、シリコーンゴム中におけるカーボンナノチューブの分散性に優れていること、カーボンナノチューブの混練に際しての空気の取り込みが少なく、取り込まれた空気も重層圧延を繰り返すことにより外部に排除されること、混練を連続工程で行うことができるので、量産性にも有益である。

20

#### 【0072】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により実証する。

30

#### 【0073】

##### 【実施例 1】

##### 原材料

シリコーンゴム (以下、Si ということもある。) として、予め過酸化加硫剤 (硬化剤) が添加済み (以下に示すように、本実施例は製品成形まで行なうため、加硫剤を予め添加したものを使用した。) のミラブルシリコーンゴム (信越化学工業社製ゴムパウンド、ウィリアムズ可塑性 250 相当品) を利用した。ゴム硬度は、JIS A 硬度計で 30 度及び 50 度のものである。

#### 【0074】

カーボンナノチューブ (以下、CNT ということもある。) として、(株)カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート社製 CNT 20 試作品を利用した。

40

#### 【0075】

##### 試料の調整

カーボンナノチューブの添加量 (重量%) は、最終の含有濃度が 1%、3%、5% となるよう、 $CNT + Si = 10g$  となるよう、各試料を次のように調整した。

#### 【0076】

	Si量	CNT量	合計
試料1 a (ゴム硬度30度)	0.1g	9.9g	=10g
試料1 b (ゴム硬度50度)	0.1g	9.9g	=10g
試料2 a (ゴム硬度30度)	0.3g	9.7g	=10g
試料2 b (ゴム硬度50度)	0.3g	9.7g	=10g
試料3 a (ゴム硬度30度)	0.5g	9.5g	=10g
試料3 b (ゴム硬度50度)	0.5g	9.5g	=10g

10

## 【0077】

## パーセルの形成

上記した試料1 a ~ 試料3 bに対応させるべく、ゴム硬度30度とゴム硬度50度のシリコーンゴムを秤量して、包皮を手作りにより形成し、次いで、上記最終含有濃度の1/10量のカーボンナノチューブを秤量して、前記Si包皮に包み込み、6種類のパーセルを作成した。

## 【0078】

## 混練(重層圧延)

小型回転の2本で対構成であるローラー式練り機(モリヤマ社製6インチテスト用ニードラー)を利用して、5回、10回又は15回の重層圧延を繰り返し、パーセルの圧延体を作成した。重層圧延の繰り返し回数により、各試料を、例えば、試料1 a - 5(5回の重層圧延)、試料1 a - 10(10回の重層圧延)、試料1 a - 15(15回の重層圧延)の如く調整した。

20

## 【0079】

次に、上記により得られた圧延体PLに対して、上記最終含有濃度の1/10量のカーボンナノチューブを秤量して包み込んで5回、10回又は15回の重層圧延を行った。以下、同様の手法により、前工程で得られた圧延体PLに対して最終含有濃度の1/10量づつのカーボンナノチューブを包み込んで、10次の重層圧延を行って試料10 a - 5(5回の重層圧延を10次に亘って行なった。)、試料10 a - 10(10回の重層圧延を10次に亘って行なった。)、試料10 a - 15(15回の重層圧延を10次に亘って行なった。)を得た。

30

## 【0080】

## 比較試料の調整

上記した各試料と同じものを得るため、本発明に係る重層圧延の手法によらず、手練りの方法で混練を行ってみたが、カーボンナノチューブを分散、含有させることが全くなかった。また、最終含有濃度(1重量%)のカーボンナノチューブM<sub>2</sub>を1度に投入して、パーセルの形成と重層圧延を行ってみたが、カーボンナノチューブを分散・含有させることが全くなかった。

## 【0081】

## 成形試験

上記試料10 a - 5、試料10 a - 10、試料10 a - 15を材料として、プレス機として縦型の型締め成形機を用い、プレス圧力75トン、金型温度180度、加硫時間3分に設定して、「長さ30mm×幅30mm×厚み0.1mm」「長さ30mm×幅30mm×厚み0.3mm」「長さ30mm×幅30mm×厚み0.5mm」である3種のシートと、「外径23.5mm、内径18.5mm、厚み1.0mm」「外径23.5mm、内径18.5mm、厚み2.0mm」「外径23.5mm、内径18.5mm、厚み3.0mm」である3種のパッキンを各々成形した。

40

## 【0082】

成形手順は、コンプレッション成形の方法で、キャビティ製品部に上記したパーセルの圧

50

延体（上記試料 10 a - 5、試料 10 a - 10、試料 10 a - 15）を載置し、プレス機にて加圧した。加圧の際、加圧開始後に一旦金型を開き（加圧中断）、製品部とゴム（パーセルの圧延体）との隙間に溜まっている空気を排出し、再度加圧／加硫した。加圧／加硫が完了後、金型を開いて成形品の取り出しを行った。尚、厚さ 3.0 mm のパッキンを成形する際には、加硫時間を 4 分に設定した。

#### 【0083】

本発明による試料（上記試料 10 a - 5、試料 10 a - 10、試料 10 a - 15 を）からは、いずれも復元性の強い成形品が得られることが実証された。

#### 【0084】

##### 【実施例 2】

上記試料 10 a - 10 の製造において、カーボンナノチューブの最終含有量が 20 重量% となるように、40 回の包み込み混練の操作を行ない、マスターバッチ試料 40 a - 10（1 次当り 10 回の重層圧延を 40 次に亘って行ったもの。）を得た。この試料 40 a - 10 の重量の 20 倍重量のシリコンゴムと混合（スクリュース式ミキサーとスタチックミキサーとの連結構成ミキサー）したところ、1 重量% のカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物が得られた。この組成物は前記 1 重量% のカーボンナノチューブを含有するシリコンゴム組成物試料と同じ物理的特性を有していた。

#### 【0085】

##### 【発明の効果】

本発明に係るカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物の製造方法によれば、カーボンナノチューブの分散性が良好であり、空気の混入が有効に防止されたカーボンナノチューブを含有するシリコン樹脂組成物を得ることが可能であり、しかも連続工程による製造が可能で量産性にも有効であるから、頭記した課題が解決される。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る製造方法の工程説明図

【図 2】本発明に係る製造方法によるパーセルの斜視図（A）、断面図（B 及び C）並びに拡大図（D）

【図 3】本発明のパーセルを得るための被包手段の 1 例を示す概略図

【図 4】本発明のパーセルを得るための被包手段の他の例を示す概略図

【図 5】本発明の重層圧延手段の 1 例を示す概略図

【図 6】本発明の重層圧延手段の他の例を示す概略図

【図 7】本発明の重層圧延手段の他の例を示す概略図

【図 8】本発明の重層圧延手段の他の例を示す概略図

【図 9】本発明に用いられる延手段における圧延ロールに代わる圧延ベルトの例を示す概略図

##### 【符号の説明】

M<sub>1</sub> - シリコンゴム

M<sub>2</sub> - カーボンナノチューブ

F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub> - 材料供給手段

PM - 被包手段（パーセル成形手段）

P - パーセル

CM - 移設手段

RM - 重層圧延手段

PP - 後工程処理手段

PL - 板状体

Prod. 1 - 1 次製品（カーボンナノチューブを含有するシリコンゴム組成物）

Prod. 2 - 2 次製品（カーボンナノチューブを含有するシリコンゴム組成物）

10 - 外側パイプ

11 - 内側パイプ

12 - カッター

10

20

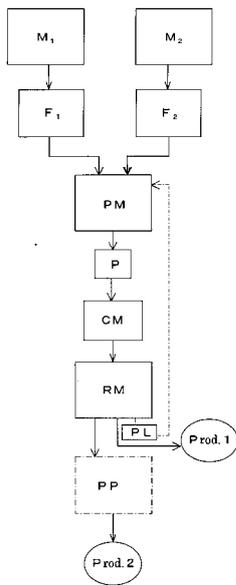
30

40

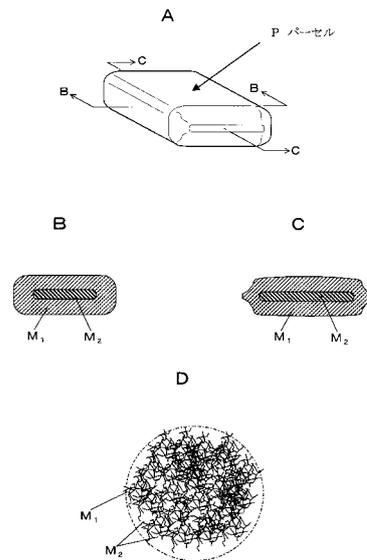
50

- 13 - ピストン
- 14 - カッターエッジ
- 20、20A、20B - 圧延ローラ
- 21 - 案内ローラ
- 30 - 折り畳み手段
- 31 - 軸部
- 34 - 基板
- 35 - 先端検知センサー
- 36 - 押し上げ部材
- 37 - 基板
- 38 - 押し出し部材
- 40 - 搬送系
- 41 - 取り込みローラ
- 50A - 上側ロール群
- 50B - 下側ロール群
- 51A - 上側圧延ベルト
- 51B - 下側圧延ベルト

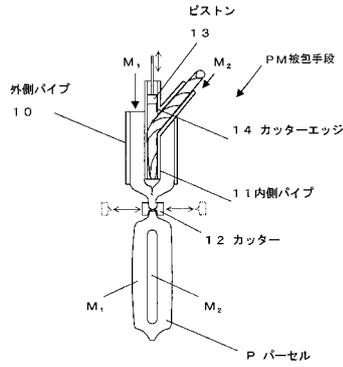
【図1】



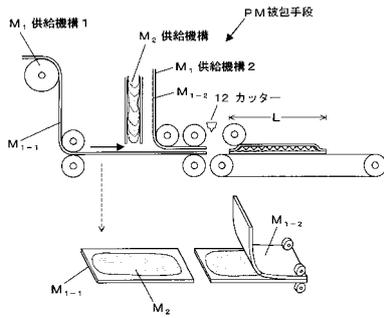
【図2】



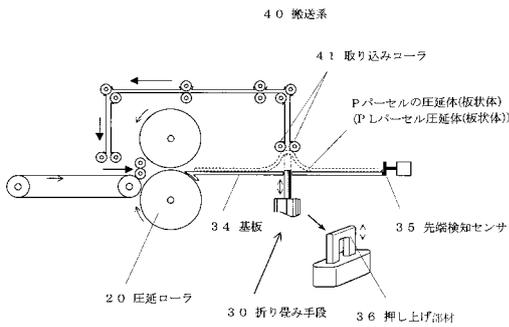
【図 3】



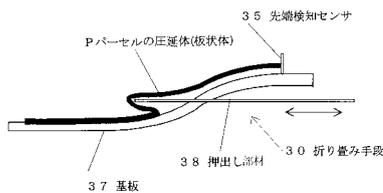
【図 4】



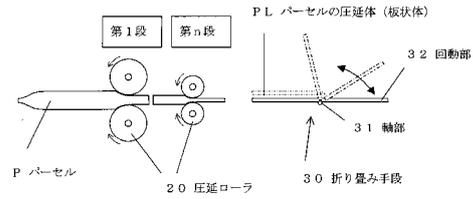
【図 7】



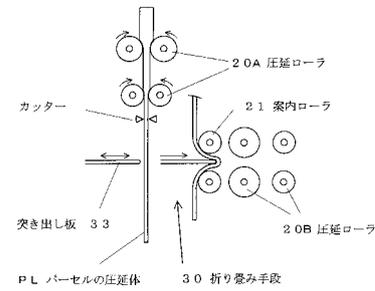
【図 8】



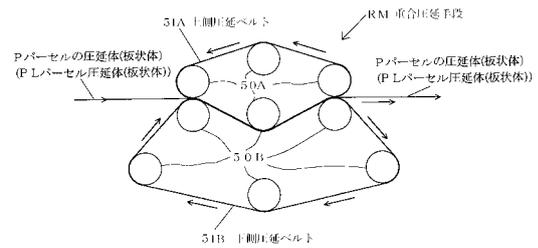
【図 5】



【図 6】



【図 9】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA59 AA60 AA78 AB16 AC04 AD03 AE01 AE05 AE06 FB04  
FB06 FB07 FC09  
4G146 AA08 AA11 AA13 AA16 AA19 AC03A  
4J002 CP031 DA016 FA056