

(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2019-118861

(P2019-118861A)

(43) 公開日 **令和1年7月22日(2019.7.22)**

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
BO1F 17/52 (2006.01)		BO1F 17/52	4D077
CO1B 32/174 (2017.01)		CO1B 32/174	4G146
CO1B 32/159 (2017.01)		CO1B 32/159	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-254073 (P2017-254073)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成29年12月28日 (2017.12.28)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
		(72) 発明者	瀧口 整 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
		Fターム(参考)	4D077 AA10 AB01 AC05 BA02 CA03 CA12 DD03X DD08X DD17X 4G146 AA12 AB07 AC01B AC03B AC27B AD22 AD26 CB10 CB17 CB19 CB26 CB35

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ用分散剤、及びそれを用いたカーボンナノチューブ分散液

(57) 【要約】

【課題】一態様において、カーボンナノチューブ分散液の分散性及びPETフィルムに対する濡れ性を向上できる分散剤の提供。

【解決手段】一態様において、下記成分A及び成分Bの少なくとも一方を含む、カーボンナノチューブ用分散剤に関する。

成分A：アクリル酸由来の構成単位と疎水性モノマー由来の構成単位とを含み、全構成単位中の疎水性モノマー由来の構成単位の含有量が0.5mol%以上2.3mol%以下であり、数平均分子量が3,000以上15,000以下である共重合体。

成分B：0.5mol%以上2.3mol%以下の疎水性末端基を有し、数平均分子量が3,000以上15,000以下であるポリアクリル酸。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 A 及び成分 B の少なくとも一方を含む、カーボンナノチューブ用分散剤。

成分 A：アクリル酸由来の構成単位と疎水性モノマー由来の構成単位とを含み、全構成単位中の疎水性モノマー由来の構成単位の含有量が 0.5 mol% 以上 2.3 mol% 以下であり、数平均分子量が 3,000 以上 15,000 以下である共重合体。

成分 B：0.5 mol% 以上 2.3 mol% 以下の疎水性末端基を有し、数平均分子量が 3,000 以上 15,000 以下であるポリアクリル酸。

【請求項 2】

成分 A 及び成分 B の中和度が 2.5 mol% 以下である、請求項 1 に記載の分散剤。 10

【請求項 3】

前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブである、請求項 1 又は 2 に記載の分散剤。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の分散剤、カーボンナノチューブ、及び水性媒体を含む、カーボンナノチューブ分散液。

【請求項 5】

前記水性媒体中の水の含有量は、90 質量% 以上である、請求項 4 に記載のカーボンナノチューブ分散液。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本開示は、カーボンナノチューブ用分散剤、及びそれを用いたカーボンナノチューブ分散液に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは実質的にグラファイト 1 枚面を巻いて筒状にした形状を有したナノ炭素材料であり、1 層に巻いたものを単層カーボンナノチューブ、同軸に多層に巻いたものを多層カーボンナノチューブという。カーボンナノチューブは、それ自体が優れた真性の導電性を有し、導電性材料として使用されることが期待されている。 30

【0003】

カーボンナノチューブはアスペクト比が高く少量で導電パスを形成できるため、従来のカーボンブラック等の導電性微粒子と比べ光透過性、耐脱落性に優れた導電性材料となりうる。例えば、カーボンナノチューブを用いて光学用透明導電性薄膜として用いることが知られている。

【0004】

カーボンナノチューブを用いて光透過性に優れた導電性フィルムを得るには、数 10 本のカーボンナノチューブからなる太いバンドル（束）や強固な凝集を解し、カーボンナノチューブを高分散させて、少ないカーボンナノチューブの本数で効率良く導電パスを形成することが求められている。このような導電性フィルムを得る手段としては、例えばカーボンナノチューブを水性媒体中に高分散させた分散液を基材に塗布する方法などが知られている。カーボンナノチューブを水性媒体中に高分散させるためには、分散剤を用いて分散させる手法がある。中でも、カーボンナノチューブをより高度に分散させるためには、水性媒体中、水に親和性のある親水性基およびカーボンナノチューブと親和性の高い疎水性基の両方を有する分散剤を用いて分散させる方法が知られている（例えば、特許文献 1～3 参照）。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2014 - 209471 号公報 50

【特許文献2】特開2016-190772号公報

【特許文献3】WO2014-002885号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載の技術においてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、特許文献2に記載の技術においてはデオキシコール酸ナトリウムという低分子量の界面活性剤を用いているため、カーボンナノチューブを分散させる際に強く攪拌すると泡立ちが多く発生し、その分散液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗工する際に不均一となり、悪影響を及ぼすことがある。

10

特許文献3に記載の技術においては、高分子量の分散剤を用いているため、泡立ちは抑制されている。しかし、PETフィルムに塗工しても、表面の濡れ性が悪く、はじいてうまく塗工できないという課題があった。そのような場合、塗工前にPETフィルムの表面を処理する方法もあるが、工程的な面やコスト的に不利となる。

【0007】

そこで、本開示は、一態様において、カーボンナノチューブ分散液の分散性及びPETフィルムに対する濡れ性を向上できる分散剤を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、一態様において、下記成分A及び成分Bの少なくとも一方を含む、カーボンナノチューブ用分散剤に関する。

20

成分A：アクリル酸由来の構成単位と疎水性モノマー由来の構成単位とを含み、全構成単位中の疎水性モノマー由来の構成単位の含有量が0.5mol%以上2.3mol%以下であり、数平均分子量が3,000以上15,000以下である共重合体。

成分B：0.5mol%以上2.3mol%以下の疎水性末端基を有し、数平均分子量が3,000以上15,000以下であるポリアクリル酸。

【0009】

本開示は、一態様において、本開示の分散剤、カーボンナノチューブ、及び水性媒体を含む、カーボンナノチューブ分散液に関する。

【発明の効果】

30

【0010】

本開示によれば、一又は複数の実施形態において、カーボンナノチューブ分散液の分散性及びPETフィルムに対する濡れ性を向上できる分散剤を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、アクリル酸と特定の疎水性モノマーとの共重合体(成分A)、又は、疎水性末端基を有する特定のポリアクリル酸(成分B)を分散剤として用いることにより、カーボンナノチューブを良好に水性媒体へ分散でき、PETフィルムへの濡れ性が向上して、PETフィルム上に塗膜を形成可能なカーボンナノチューブ分散液を得ることができることを見出し、本開示を完成させた。

40

【0012】

本開示の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。

本開示の分散剤として用いられる成分A及び成分Bは、強固に凝集しているカーボンナノチューブとの親和性が高いポリエチレン構造を有するとともに、水との親和性が高いカルボキシル基を有することから、カーボンナノチューブの分散性が高いと考えられる。更に疎水性であるPETフィルムとの親和性が高い疎水性基(疎水性モノマー由来の構成単位、又は疎水性末端基)を有することから、カーボンナノチューブの分散性とPETフィルムに対する塗工性とを両立できると考えられる。

ただし、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

【0013】

50

すなわち、本開示は、一態様において、下記成分 A 及び成分 B の少なくとも一方を含む、カーボンナノチューブ用分散剤に関する。

成分 A：アクリル酸由来の構成単位と疎水性モノマー由来の構成単位とを含み、全構成単位中の疎水性モノマー由来の構成単位の含有量が 0.5 mol% 以上 2.3 mol% 以下であり、数平均分子量が 3,000 以上 15,000 以下である共重合体。

成分 B：0.5 mol% 以上 2.3 mol% 以下の疎水性末端基を有し、数平均分子量が 3,000 以上 15,000 以下であるポリアクリル酸。

【0014】

[成分 A]

本開示の分散剤に含まれる成分 A は、アクリル酸（以下、「モノマー a 1」ともいう）由来の構成単位（以下、「構成単位 a 1」ともいう）と疎水性モノマー（以下、「疎水性モノマー a 2」ともいう）由来の構成単位（以下、「構成単位 a 2」ともいう）を含む共重合体である。成分 A は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。成分 A の共重合体は、例えば、アクリル酸と疎水性モノマーとを重合反応させることにより製造できる。

10

【0015】

本開示において、疎水性モノマーとは、25 における水への溶解性が 10 質量% 未満であるモノマーを示す。溶解とは、溶質が均一の溶媒に混ざり透明な状態を呈することを示す。疎水性モノマーとしては、例えば、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、フェニルアクリレート等が挙げられる。

20

【0016】

成分 A を構成する全構成単位中の構成単位 a 2 の含有量は、PET への濡れ性及び分散性の点から、0.5 mol% 以上であって、0.8 mol% 以上が好ましく、1 mol% 以上が好ましく、そして、同様の観点から、2.3 mol% 以下であって、2.1 mol% 以下が好ましく、1.8 mol% 以下がより好ましい。より具体的には、構成単位 a 2 の含有量は、0.5 mol% 以上 2.3 mol% であって、0.8 mol% 以上 2.1 mol% 以下が好ましく、1 mol% 以上 1.8 mol% 以下がより好ましい。

【0017】

成分 A は、一又は複数の実施形態において、他の構成単位をさらに含むことができる。一又は複数の実施形態において、成分 A を構成する全構成単位中の構成単位 a 1 と構成単位 a 2 との合計量が、好ましくは 80 質量% 以上、より好ましくは 90 質量% 以上、さらに好ましくは実質的に 100 質量% である。

30

【0018】

成分 A の数平均分子量は、分散性の観点から、3,000 以上であって、3,500 以上が好ましく、4,000 以上がより好ましく、そして、同様の観点から、15,000 以下であって、14,000 以下が好ましく、13,000 以下がより好ましい。より具体的には、成分 A の数平均分子量は、3,000 以上 15,000 以下であって、3,500 以上 14,000 以下が好ましく、4,000 以上 13,000 以下がより好ましい。成分 A の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」ともいう）法を用いて測定でき、具体的には実施例に記載の方法により算出できる。

40

【0019】

[成分 B]

本開示の分散剤に含まれる成分 B は、疎水性末端基を有するポリアクリル酸である。本開示において、疎水性末端基は、25 の水への溶解性が 10 質量% 未満である疎水性重合開始剤及び/又は疎水性連鎖移動剤に由来する基を示す。溶解とは、透明な状態を示す。本開示において、「25 の水への溶解性」は、25 の水に徐々に添加していった場合に白濁し始めるときの、疎水性重合開始剤及び/又は疎水性連鎖移動剤の質量割合をいう。疎水性末端基を有するポリアクリル酸は、例えば、アクリル酸（モノマー b）を、疎水性重合開始剤及び/又は疎水性連鎖移動剤を用いて重合させることにより得ることが

50

できる。

【0020】

成分B中の疎水性末端基の含有量は、PETへの濡れ性及び分散性の観点から、0.5 mol%以上であって、0.8 mol%以上が好ましく、1 mol%以上がより好ましく、そして、同様の観点から、2.3 mol%以下であって、2.1 mol%以下が好ましく、1.8 mol%以下がより好ましい。より具体的には、疎水性末端基の含有量は、0.5 mol%以上2.3 mol%以下であって、0.8 mol%以上2.1 mol%以下が好ましく、1 mol%以上1.8 mol%以下がより好ましい。本開示において、成分Bの疎水性末端基の含有量は、例えば、重合に使用したモノマー全量(100モル%)に対する、重合に使用した疎水性重合開始剤及び/又は疎水性連鎖移動剤の質量とみなすことができる。

10

【0021】

成分Bの数平均分子量は、分散性の観点から、3,000以上であって、3,500以上が好ましく、4,000以上がより好ましく、そして、同様の観点から、15,000以下であって、14,000以下が好ましく、13,000以下がより好ましい。より具体的には、成分Bの数平均分子量は、3,000以上15,000以下であって、3,500以上14,000以下が好ましく、4,000以上13,000以下がより好ましい。成分Bの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(以下、「GPC」ともいう)法を用いて測定でき、具体的には実施例に記載の方法により算出できる。

20

【0022】

本開示において、成分A及び成分Bは、分散性向上の観点から、中和度は低いことが好ましい。成分A及び成分Bの中和度が、成分A又は成分Bに含まれる中和可能な官能基(例えば、カルボキシ基)100 mol%に対して、25 mol%以下であることが好ましく、25 mol%未満であることがより好ましく、分散性向上の観点から、10 mol%以下がさらに好ましく、実質的に中和されていないことがさらに好ましい。実質的に中和されていない場合の成分A及び成分Bの中和度は、具体的には、1 mol%以下が好ましく、0 mol%がより好ましい。中和度は、例えば、pH測定により算出できる。

【0023】

本開示の分散剤の使用形態は、成分A及び/又は成分Bの重合体そのものであってもよいし、水性媒体に溶解させた状態(水溶液)であってもよい。本開示に係る分散剤の使用形態が水溶液である場合、該水溶液中の分散剤の含有量は、一又は複数の実施形態において、取扱い性の容易さの観点から、20質量%以上60質量%以下が好ましく、25質量%以上50質量%以下がより好ましく、30質量%以上45質量%以下がさらに好ましい。水溶液中の分散剤の含有量は、例えば、原材料の仕込み量からも求めることができ、あるいは、水溶液中の固形分量を測定することにより求めることもできる。

30

【0024】

本開示における成分A及び成分Bの製造方法は、公知の重合方法により製造できる。重合には、公知の重合開始剤や連鎖移動剤等を使用することができる。重合開始剤としては、例えば、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)(疎水性)、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(疎水性)、2,2-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]水和物(水溶性)、2,2-アゾビス[2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド(水溶性)等のアゾ開始重合剤等が挙げられる。連鎖移動剤としては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸(親水性)、メルカプトプロパンジオール(水溶性)、1-オクタンチオール(疎水性)等が挙げられる。成分Bの製造に用いる重合開始剤及び連鎖移動剤の少なくとも一方は疎水性であることが好ましい。

40

【0025】

[カーボンナノチューブ分散液]

本開示は、一態様において、本開示の分散剤、カーボンナノチューブ(以下、「CNT」ともいう)、及び水性媒体を含む、カーボンナノチューブ分散液(以下、「本開示のC

50

NT分散液」ともいう)に関する。本開示によれば、分散性及びPETフィルムに対する濡れ性に優れたカーボンナノチューブ分散液を提供できる。

【0026】

<カーボンナノチューブ>

本開示において、カーボンナノチューブ(CNT)とは、複数のカーボンナノチューブを含む総体を意味する。カーボンナノチューブの形態は、特に限定されなくてもよく、例えば、複数のカーボンナノチューブがそれぞれ独立していてもよいし、複数のカーボンナノチューブが束状あるいは絡まり合うなどの形態でもよいし、これらの形態が混合した形態でもよい。カーボンナノチューブは、種々の層数または直径のカーボンナノチューブであってもよい。CNTは、カーボンナノチューブの製造におけるプロセス由来の不純物(例えば、触媒やアモルファスカーボン)を含み得る。

10

【0027】

カーボンナノチューブは、一又は複数の実施形態において、グラファイトの1枚面を巻いて筒状にした形状を有するものであり、1層に巻いたものを単層カーボンナノチューブ、2層に巻いたものを2層カーボンナノチューブ、3層以上に巻いたものを多層カーボンナノチューブともいう。カーボンナノチューブ分散液及び該分散液を塗布して得られる塗膜には、求められる用途特性に応じて、単層、2層、多層のいずれのカーボンナノチューブ及びそれらの混合物を用いることができる。特に、光透過性の高い導電塗膜を得るには、単層のカーボンナノチューブを用いることが好ましい。

【0028】

カーボンナノチューブの長さは、特に限定されなくてもよく、導電性の観点から、0.5 μm以上が好ましく、より好ましくは1 μm以上であり、分散性の観点から、30 μm以下が好ましい。

20

【0029】

CNTにおける不純物の含有量は、CNTの有効分を高濃度とする観点から、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、実質的に0質量%がさらに好ましい。

【0030】

<水性媒体>

水性媒体としては、水、あるいは、水と水溶性有機溶剤との混合媒体が挙げられる。水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、超純水等が挙げられる。水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール、アセトン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、及びブチルセロソルブから選ばれる少なくとも1種が挙げられ、分散性向上の点から、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、プロピレングリコール、及びブチルセロソルブから選ばれる少なくとも1種が好ましい。水性媒体として混合媒体を用いる場合、水溶性有機溶剤は、水とは別に添加(配合)されてもよいし、水と同時に添加(配合)されてもよい。水性媒体中の水の含有量は、分散性向上の観点から、90質量%以上であることが好ましい。

30

【0031】

本開示のCNT分散液中のCNTの配合量は、有効分をより高濃度とする観点から、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.15質量%以上がさらに好ましく、そして、分散液の扱いやすい粘度の観点から、0.5質量%以下が好ましく、0.4質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下がさらに好ましい。

40

【0032】

本開示のCNT分散液中の本開示の分散剤の配合量は、分散性の観点から、CNT100質量%に対して、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、そして、分散性の観点から、500質量%以下が好ましく、400質量%以下がより好ましく、300質量%以下がさらに好ましい。

【0033】

50

本開示のCNT分散液の粘度は、濡れ性の観点から、100 mPa・s以上が好ましく、150 mPa・s以上がより好ましく、200 mPa・s以上がさらに好ましく、そして、同様の観点から、2000 mPa・s以下が好ましく、1500 mPa・s以下がより好ましく、1000 mPa・s以下がさらに好ましい。より具体的には、本開示のCNT分散液の粘度は、100 mPa・s以上2000 mPa・s以下が好ましく、150 mPa・s以上1500 mPa・s以下がより好ましく、200 mPa・s以上1000 mPa・s以下がさらに好ましい。

【0034】

[カーボンナノチューブ分散液(CNT分散液)の製造方法]

本開示のCNT分散液は、例えば、本開示の分散剤、CNT及び水性媒体を公知の方法で配合することにより製造できる。したがって、本開示は、一態様において、本開示の分散剤、CNT、及び水性媒体を混合し、CNTを水性媒体中で分散させる分散工程を含む、CNT分散液の製造方法(以下、「本開示のCNT分散液製造方法」ともいう)に関する。本開示のCNT分散液製造方法によれば、分散性及びPETに対する濡れ性に優れるCNT分散液を製造しうる。本開示の分散液製造方法に用いられるCNT及び水性媒体としては、上述した本開示のCNT分散液と同様のものを用いることができる。

【0035】

前記分散工程では、塗料製造用の一般的な混合分散機を用いてCNT分散液を製造できる。混合分散機としては、例えば、超音波ホモジナイザー、振動ミル、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波装置、アトライター、デゾルバー、及びペイントシェーカー等から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。前記分散工程では、分散性向上の観点から、超音波を用いて分散することが好ましい。分散に用いるCNTの状態は、乾燥状態でもよいし、水性媒体を含んだ状態であってもよい。前記分散工程において、各成分の好ましい配合量は、上述した本開示のCNT分散液の好ましい配合量と同じとすることができる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本開示はこれら実施例に制限されるものではない。

【0037】

1. 数平均分子量の測定方法

ゲル浸透クロマトグラフィー(以下「GPC」ともいう)法を用いて成分A及び成分Bの数平均分子量を測定した。

すなわち、試料をN,N-ジメチルホルムアミドで希釈し、試料の固形分濃度0.3質量%の溶液を調製して試料溶液とし、その100 µLを測定に供した。N,N-ジメチルホルムアミドに、リン酸トリチウムプロマイドをそれぞれ60 mmol/Lと50 mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、GPC〔装置：東ソー株式会社製「HLC-8120 GPC」、検出器：示差屈折計(装置付属)、カラム：東ソー株式会社製「TSK-GEL-M」×2本、カラム温度：40、溶離液流速：1 mL/min〕により、測定した。

標準物質としては、ポリスチレン(東ソー株式会社製：分子量 5.26 × 10²、1.02 × 10⁵、8.42 × 10⁶；西尾工業株式会社製：分子量 4.0 × 10³、3.0 × 10⁴、9.0 × 10⁵)を用いた。

【0038】

2. 分散剤1~13の調製

表1に示す分散剤1~13の調製には、下記成分を使用した。

<疎水性モノマー>

MPG2A：メトキシジプロピレングリコールアクリレート(共栄化学社製「ライトアクリレートDPM-A」、25の水への溶解性：2質量%)

PhEG2A：フェノキシジエチレングリコールアクリレート(共栄化学社製「ライトア

クリレート P 2 H - A、25 の水への溶解性：1 質量%未満」

MA：アクリル酸メチル（和光純薬社製試薬、25 の水への溶解性：5 質量%）

< 重合開始剤 >

V - 65 B：2，2-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製「V - 65 B」、疎水性、25 の水への溶解性：1 質量%未満）

VA - 057：2，2-アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 4水和物（和光純薬工業社製「VA - 057」）

< 連鎖移動剤 >

MPA：3 - メルカプトプロピオン酸（和光純薬社製試薬、親水性）

OcSH：1 - オクタチオール（和光純薬社製試薬、疎水性、25 の水への溶解性：1 質量%未満）

10

【0039】

[分散剤1（水溶液）の合成]

1 L 4つ口セパラブルフラスコに予め蒸留水を15.0 g 仕込んでおき、滴下ポート二つ、還流冷却管、温度計、攪拌装置を取り付けた。窒素置換した後、150 rpmで攪拌しながら、80 °Cまで昇温し、温度を保ったまま80 質量%アクリル酸水溶液（モノマー a 1）：60.6 g と P h E G H 2 A（疎水性モノマー a 2）：1.5 g の混合溶液と、VA - 057（重合開始剤）：1.41 g と M P A（連鎖移動剤）：1.66 g と蒸留水：47.8 g の混合溶液を別々に60分かけて滴下した。滴下終了後、80 °Cで60分温度を保ち、その後冷却した。得られた分散剤1水溶液の固形分濃度は44.5 質量%であり、GPCによるポリスチレン換算数平均分子量は7100であった。

20

【0040】

[分散剤2～7、9、11～13（水溶液）の合成]

疎水性モノマーの種類、共重合体の組成比、重合開始剤の種類及び添加量、並びに、連鎖移動剤の種類及び添加量を表1に示すよう変更したこと以外は、分散剤1水溶液の合成と同じ方法で合成し、分散剤2～7、9、11～13の水溶液を調製した。得られた分散剤水溶液の固形分濃度及び数平均分子量を表1に示した。

【0041】

[分散剤8（水溶液）の合成]

1 L 4つ口セパラブルフラスコに予めアセトンを15.0 g 仕込んでおき、滴下ポート二つ、還流冷却管、温度計、攪拌装置を取り付けた。窒素置換した後、150 rpmで攪拌しながら、60 °Cまで昇温し、温度を保ったまま80 質量%アクリル酸水溶液（モノマー b）：62.5 g と、V - 65 B（疎水性重合開始剤）：0.69 g と OcSH（疎水性連鎖移動剤）：1.02 g とアセトン：47.5 g の混合溶液を別々に60分かけて滴下した。滴下終了後、60 °Cで60分温度を保ち、その後冷却した。得られた分散剤8水溶液の固形分濃度は51.0 質量%であり、GPCによるポリスチレン換算数平均分子量は12800であった。

30

【0042】

[分散剤10（水溶液）の合成]

1 L 4つ口セパラブルフラスコに予めエタノールを15.0 g 仕込んでおき、滴下ポート二つ、還流冷却管、温度計、攪拌装置を取り付けた。窒素置換した後、150 rpmで攪拌しながら、80 °Cまで昇温し、温度を保ったまま80 質量%アクリル酸水溶液（モノマー a 1）：56.3 g と P h E G H 2 A（疎水性モノマー a 2）：5.0 g の混合溶液と、V - 65 B（疎水性重合開始剤）：2.41 g と M P A（連鎖移動剤）：4.12 g とエタノール：48.8 g の混合溶液を別々に60分かけて滴下した。滴下終了後、80 °Cで60分温度を保ち、その後冷却した。得られた分散剤10水溶液の固形分濃度は43.1 質量%であり、GPCによるポリスチレン換算数平均分子量は1500であった。

40

【0043】

3. カーボンナノチューブ分散液（CNT分散液）の調製

調製した分散剤1～13、CNT、及び水性媒体（蒸留水）を混合し、実施例1～8及

50

び比較例 1 ~ 5 の CNT 分散液を調製した。

具体的には、60 mL スクリュー管に分散剤水溶液と蒸留水を 30 g となるように測りとり、次いで CNT 組成物 0.08 g を測りとった。そして、長さ 2 cm スターラーチップで 300 rpm、1 時間攪拌した後、氷冷しながら超音波ホモジナイザー (300 μ A) で 5 分間分散させた。超音波ホモジナイザーは日本精機製作所社製 US - 300 を用いた。

CNT 分散液中の分散剤の配合量は 0.3 質量%、CNT の配合量は 0.2 質量%とした。蒸留水の含有量は、分散剤及び CNT (不純物を含む) を除いた残余である。CNT の配合量は、CNT 中の不純物を除いた量である。

CNT には、OCSiA1 社製の「TUBALL」[純度 75% の単層カーボンナノチューブ、1 ~ 2 層、長さ 5 μ m 以上]を使用した。

10

【0044】

4. 評価

[CNT 分散性 (外観)]

分散状態の評価は目視と粘度により判断した。

(目視)

スクリュー管の壁面にカーボンナノチューブの凝集物が観察されるかどうかを確認した。結果を表 1 に示した。

< 評価基準 >

- A : 凝集物がほとんど見られない
- B : ところどころ凝集物が見られる
- C : 凝集物が多くみられる
- D : 全く分散できていない

20

【0045】

[せん断速度 10 s^{-1} における粘度]

ブルックフィールド粘度計コーンプレート型 (コーン半径 12 mm、コーン角度 3°)、せん断速度 10 s^{-1} で 60 秒間回転させた後の粘度を読み取った。測定温度は 25 とした。結果を表 1 に示した。

【0046】

[PET フィルムへの濡れ性]

30

市販 PET フィルムとしては、東洋紡社製コスモシャイン A4100 (縦 20 cm \times 横 10 cm) を用いた。易接着処理面に対し、調製した CNT 分散液をスパイラルバーコーター No. 3 を用いて塗工し、100 の送風乾燥機にて 1 分間乾燥してから塗工面を観察した。下記に評価基準を示す。評価結果を表 1 に示した。表 1 において、評価基準が A 及び B の場合、PET フィルムへの濡れ性が良好と判断する。

< 評価基準 >

- A : ハジキが見られない
- B : ハジキが 1 ~ 2 個見られる
- C : ハジキが 3 ~ 10 個見られる
- D : ハジキが多く (11 個以上) 見られる

40

【0047】

【表 1】

表1	分散剤の種類	重合条件				分散剤(水溶液)						評価結果				
		疎水性モノマー	重合開始剤添加量 (mol%対モノマー)	連鎖移動剤添加量 (mol%対モノマー)	溶媒	成分A			成分B			成分A又は成分Bの中和度	固形分濃度 (質量%)	せん断速度 10s ⁻¹ における粘度 (mPa・s)	PETフィルムへの濡れ性	CNT分散性 (外観)
						種類	疎水性モノマー由来の構成単位含有量 mol%	数平均分子量	種類	疎水性基含有量 mol%	数平均分子量					
実施例	1	PhEG2A	VA-057 0.5mol%	MPA 2.3mol%	水	AA/PhEG2A	1.0	7100	-	-	0	44.5	400	B	A	
	2	PhEG2A	VA-057 0.5mol%	MPA 2.3mol%	水	AA/PhEG2A	1.7	4400	-	-	0	44.4	650	A	A	
	3	MPG2A	VA-057 0.4mol%	MPA 1.2mol%	水	AA/MPG2A	1.1	10700	-	-	0	44.9	660	B	A	
	4	MPG2A	VA-057 0.5mol%	MPA 2.3mol%	水	AA/MPG2A	1.8	5000	-	-	0	44.1	650	A	A	
	5	MPG2A	VA-057 0.4mol%	MPA 1.5mol%	水	AA/MPG2A	1.8	8700	-	-	0	42.9	540	A	A	
	6	MPG2A	VA-057 0.4mol%	MPA 1.0mol%	水	AA/MPG2A	1.8	9500	-	-	0	42.7	250	A	A	
	7	MA	VA-057 0.5mol%	MPA 2.0mol%	水	AA/MA	1.7	7200	-	-	0	48.0	320	A	A	
	8	-	V-65B 0.4mol%	OcSH 1.0mol%	アセトン	-	-	-	PAA	1.4*	12800	0	51.0	310	A	A
比較例	1	-	VA-057 0.4mol%	MPA 1.0mol%	水	-	-	-	PAA	0.0	11800	0	43.8	500	D	A
	2	PhEG2A	V-65B 1.5mol%	MPA 6.0mol%	エタノール	AA/PhEG2A	3.5	1500	-	-	0	43.1	-	-	D	-
	3	MPG2A	VA-057 0.5mol%	MPA 2.3mol%	水	AA/MPG2A	2.6	6700	-	-	0	43.5	870	D	C	
	4	MPG2A	VA-057 1.5mol%	MPA 6.0mol%	水	AA/MPG2A	1.1	1240	-	-	0	41.8	1420	-	C	
	5	MPG2A	VA-057 0.2mol%	MPA 0.5mol%	水	AA/MPG2A	1.1	19350	-	-	0	42.6	380	C	B	

*疎水性重合開始剤と疎水性連鎖移動剤の合計量

VA-057: 2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)
 V-65B: 2, 2-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]4水和物(疎水性)
 MPA: 3-メルカプトプロピオン酸
 OcSH: 1-オクタントチオール(疎水性)

AA: アクリル酸
 PhEG2A: フェノキシエチレングリコールアクリレート
 MPG2A: メトキシジプロピレングリコールアクリレート
 MA: アクリル酸メチル
 AA: アクリル酸
 PAA: ポリアクリル酸

【 0 0 4 8 】

表 1 の結果から、実施例 1 ~ 8 の CNT 分散液は、分散性及び PET フィルムに対する

濡れ性に優れていることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本開示の分散剤を用いれば、分散性及びPETフィルムに対する濡れ性に優れるCNT分散液を製造できる。