

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

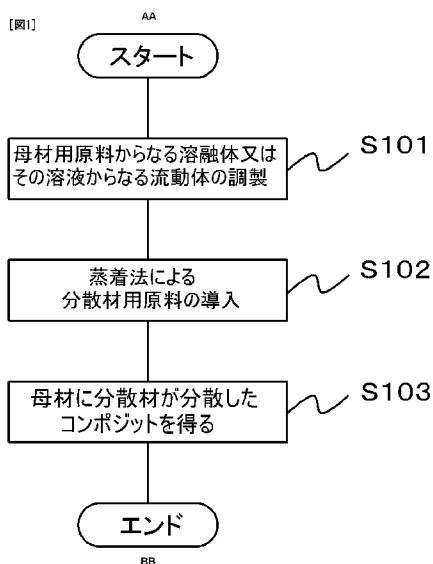
(10) 国際公開番号
WO 2011/024488 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/28 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005343
- (22) 国際出願日: 2010年8月31日(31.08.2010)
- (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 2009-200019 2009年8月31日(31.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人慶應義塾(KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1088345 東京都港区三田2丁目15番45号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀田篤 (HOTTA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 森賢彰 (MORI, Masaaki) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 速水進治(HAYAMI, Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7-9-2 五反田TGビル9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, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING COMPOSITE AND THE COMPOSITE

(54) 発明の名称: コンポジットの製造方法、及び、そのコンポジット



(57) Abstract: Provided is a process for producing a composite comprising a matrix and a material dispersed therein, the process being characterized in that a raw material for the material to be dispersed is introduced into a fluid comprising either a melt of a raw material for the matrix or a solution containing a raw material for the matrix, by vapor deposition to obtain the composite.

(57) 要約: 本発明は、母材に分散材を分散させてなるコンポジットの製造方法において、母材を構成する母材用原料の溶融体又は母材用原料を含む溶液からなる流動体に、分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により導入して、コンポジットを得ることを特徴とするコンポジットの製造方法を提供するものである。

AA START
 BB END
 S101 PREPARATION OF FLUID COMPRISING MELT OR SOLUTION OF RAW MATERIAL FOR MATRIX
 S102 INTRODUCTION BY VAPOR DEPOSITION OF RAW MATERIAL FOR MATERIAL TO BE DISPERSED
 S103 OBTAIN COMPOSITE COMPRISING MATRIX AND MATERIAL DISPERSED THEREIN

WO 2011/024488 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：コンポジットの製造方法、及び、そのコンポジット 技術分野

[0001] 本発明は、コンポジットの製造方法、及び、この方法により得られるコンポジットに関する。

背景技術

[0002] 近年、食品包装や機械、医療用器材など高分子材料の用途は多岐に渡っており、その需要は高まり続けている。高分子材料の高機能化の手法の1つにコンポジット化が挙げられる。コンポジットとは、2種以上の異なる素材を組み合わせて作製される複合材料の総称であり、ポリマーマトリックスと粉体充填材からなり、その粉体の大きさによって区別できるコンポジットとしては、充填材の大きさが1マイクロメートル以上であるマイクロコンポジット及び充填材の3次元の内の一つが1～数十ナノメートルの程度であるナノコンポジットがある。様々な種類のコンポジットにおいて、物性の飛躍的な向上が確認されており、今後の更なる開発による材料の高機能化が期待されている。

[0003] 機能性コンポジットとして、たとえば、特許文献1には、樹脂系材料、金属系材料又はセラミックス材料などの母材に、分散材として粉末状の硬質非晶質炭素（ダイヤモンドライクカーボン：DLC）を分散させることにより、耐摩耗性及び低摩擦性に優れたコンポジットが得られることが記載されている。

[0004] また、特許文献2には、グラフトポリマーを母材とすることにより、分散材であるナノ粒子の表面の修飾処理や分散材を添加することなく、母材にナノ粒子を均一に分散させたナノコンポジットが得られることが記載されている。

[0005] また、特許文献3には、エポキシ樹脂などの有機ポリマーからなる母材、アルミナなどのナノサイズの無機フィラーを分散材として混合した後、ホモ

ミキサー及びナノマイザーなどの装置を用いて均一に分散させることにより、簡便にナノコンポジットを得ることができる製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-129280号公報
特許文献2：特開2006-307199号公報
特許文献3：特開2006-249276号公報

発明の概要

- [0007] しかしながら、従来のコンポジットの製造方法では、母材や分散材の選択の幅が狭く、形成される分散相の形状やサイズ、分布などの制御性に改善の余地があった。
- [0008] 特許文献1では、母材である熱可塑性樹脂に分散材としてDLC粉末を混合攪拌により分散させる方法が記載されているが、DLC粒子は相互に凝集するという問題がある。
- [0009] 特許文献2、3の技術によれば、コンポジットの製造に用いる母材や分散材が特定の材料に限定されてしまう。また、分散材の凝集を防止するための条件設定や処理に時間がかかることなどの問題もある。
- [0010] また、上記特許文献1～3の技術では、いずれも、予め所定のサイズ及び形状に加工された粒子を分散材として用いるため、製造したいコンポジットの物性に合わせて形状やサイズの異なる粒子を調整して作製することが難しい。
- [0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、母材に分散材を分散させて作製するコンポジットの製造方法において、所望するコンポジットを簡便に得ることができるコンポジットの製造方法を提供することにある。
- [0012] 本発明は、母材に分散材を分散させてなるコンポジットの製造方法において、前記母材を構成する母材用原料の溶融体又は前記母材用原料を含む溶液からなる流動体に、前記分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により導入

して、コンポジットを得ることを特徴とするコンポジットの製造方法を提供するものである。

[0013] また、本発明は、上記の方法を用いて製造されたコンポジットを提供するものである。

[0014] さらに、本発明は、母材に分散材を分散させてなるコンポジットの製造装置において、前記母材を構成する母材用原料の溶融体又は前記母材用原料を含む溶液からなる流動体を流動させる流動手段と、前記分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により前記流動体に導入する蒸着手段と、を有するコンポジットの製造装置を提供するものである。

[0015] この発明によれば、母材を構成する母材用原料の溶融体又は母材用原料を含む溶液からなる流動体に、分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により導入することにより、分散材用原料を原子、分子、イオン、プラズマなどの微粒子として液状の母材用原料に導入することができる。したがって、流動体の状態及び分散材用原料の蒸着条件を設定することで、所望の材料からなるコンポジットを得ることができる。また、流動体の状態及び分散材用原料の蒸着条件を制御することにより、分散材のサイズ、形状及び分布を容易に制御することができる。よって、所望するコンポジットを簡便に得ることが可能になる。

[0016] 本発明によれば、所望するコンポジットを簡便に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施の形態に係るコンポジットの製造方法を説明するフローチャートである。

[図2]実施の形態で用いるコンポジット製造装置の構造を示す模式図である。

[図3]実施例に係るコンポジットの分散相の元素分析の結果を示す図である。

[図4]実施例に係るコンポジットの光学顕微鏡による観察結果を示す図である。

。

[図5]実施例に係るコンポジットの走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果を示す図である。

[図6]動的光散乱法を用いた、実施例に係るコンポジットに分散する粒子の粒子径の測定結果を示す図である。

[図7]動的光散乱法を用いた、実施例に係るコンポジットに分散する粒子の粒子径の測定結果を示す図である。

[図8]動的光散乱法を用いた、実施例に係るコンポジットに分散する粒子の粒子径の測定結果を示す図である。

[図9]実施例に係るコンポジットの酸素透過性の結果を示す図である。

[図10]実施例に係るコンポジットの引張試験の結果を示す図である。

[図11]実施例に係るコンポジットのヤング率の結果を示す図である。

[図12]実施例に係るコンポジットの破断ひずみの結果を示す図である。

[図13]動的光散乱法を用いた、実施例に係るコンポジットに分散する粒子の粒子径の測定結果を示す図である。

符号の説明

- [0018] 1 0 ホットプレート
- 1 1 超音波攪拌装置
- 1 2 流動体
- 1 3 プラズマ装置
- 1 4 ガス
- 1 5 分散材用原料

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0020] 本発明のコンポジットの製造方法は、母材を構成する母材用原料の熔融体又は母材用原料を含む溶液からなる流動体に、分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により導入して、コンポジットを得ることを特徴とする。

[0021] 本製造方法を用いることで、母材に、1種類又は2種類以上の分散材からなるマイクロメートル～ナノメートルサイズの粒子状、針状、又は層状など

の分散相が分布している2つ以上の相を有するコンポジットを得ることができる。

- [0022] 母材用原料としては、分散材用原料の蒸着条件下で熔融状態又は溶液状態を保持できる物質であればどのような物質であってもよいが、具体的には、高分子材料、常温（25℃）でろう状若しくはゴム状の中分子材料、又は、常温で油状の低分子材料を用いることができる。より具体的には、ポリマー、ワセリン、オイルなどが挙げられる。
- [0023] 本発明において、流動体は、攪拌や振動などにより流動させることができるものであればよく、液体に限定されず、ゲル、ゾルなどの半固体のものも含まれる。また、加熱状態など一定の条件化においてのみ流動化するものであってもよい。
- [0024] 本発明では、流動体に導入した分散材用原料が流動体内で流動されることが好ましい。分散材用原料の流動方向を調整することにより、母材に形成させる分散相の形状を制御することができる。本発明の方法により製造されるコンポジットの分散相の形状は、特に限定されないが、たとえば、粒状、針状、球状、棒状、板状、層状、多面体状などの分散相を形成させることができる。また、流動体の流動速度を調整することにより、母材に形成させる分散相のサイズや分布を制御することができる。
- [0025] 流動体中に分散材用原料を分散させる方法又は流動体に分散材用原料が分散できる流動性をもたせる方法として、流動体を攪拌する方法、流動体を横方向に流動させる方法、流動体の温度変化により熱対流させる方法などがある。攪拌する方法としては、超音波により流動体を攪拌させる方法、攪拌子及びマグネチックスターラーを用いて攪拌させる方法、攪拌翼を用いる方法、容器を振動させる方法、旋回流を発生させる方法などが挙げられる。流動体を横方向に流動させる方法としては、たとえば、流動体の容器を傾斜、振動、揺動又は上下動させる方法などが挙げられる。例えば、流動体を攪拌させながら分散材用原料を導入することで、粒状の分散相を形成することができる。また、流動体を横方向に流動させながら分散材用原料を導入すること

で層状の分散相を形成することができる。

- [0026] 分散材用原料の分散を開始するタイミングは、分散材用原料が流動体に蒸着すると同時であってもよいし、分散材用原料が流動体に蒸着した後であってもよいが、分散材用原料が流動体内で分子化する前に分散されることが好ましい。
- [0027] 蒸着法としては、分散材の構成元素を原子、分子、イオンなどの微粒子として発生できる方法であれば、どのような方法であってもよく、物理蒸着法であってもよいし、化学蒸着法であってもよい。物理蒸着法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などが挙げられる。化学蒸着法（CVD：Chemical Vapor Deposition）としては、熱CVD法、レーザCVD法、プラズマCVD法、光CVD法が挙げられる。
- [0028] 蒸着法は、大気圧下（ $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ ）で行ってもよいし、真空下で行ってもよい。真空下で行う場合は、低真空～中真空下（ $1 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa}$ ）で行ってもよいし、高真空下～超高真空下（ $1 \times 10^{-9} \text{ Pa} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ ）で行ってもよいし、極高真空下（ $< 1 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ ）で行ってもよい。
- [0029] 以上の手段により、母材に分散相が形成されたコンポジットを得ることができる。
- [0030] 以下、本発明のコンポジットの製造方法の一例について、詳細に説明する。図1は、本発明のコンポジットの製造方法を説明するフローチャートである。図2は、本発明で用いるコンポジット製造装置の一例を示す模式図である。本発明のコンポジット製造装置は、母材を構成する母材用原料の熔融体又は母材用原料を含む溶液からなる流動体12を流動させる流動手段と、分散材を構成する分散材用原料15を蒸着法により流動体12に導入する蒸着手段と、を有する。図2では、流動手段として、超音波攪拌により流動体12を攪拌させる超音波攪拌装置11（攪拌手段）、及び、母材用原料を加熱することで流動体12とし、この流動体12に熱対流を起こさせるホットプ

レート10（加熱手段）を備える。また、蒸着手段として、分散材原料15をプラズマとしてガス14から発生させるプラズマ装置13（プラズマ発生手段）を備える。

[0031] まず、母材用原料として1種類又は2種類以上のポリマーを用意する。本発明において、ポリマーとは、重合体を意味するものであり、2以上の単量体が重合したものをいう。したがって、本発明の「ポリマー」には、分子量 1×10^3 以下のオリゴマー（低分子）、分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ のプリポリマー（中分子）及び分子量 1×10^5 のハイポリマーも含まれる。また、ポリマーは、1種類の単量体が重合したホモポリマーであってもよいし、2種類以上の単量体が重合したコポリマーであってもよい。本発明では、特に、分子量100以上のポリマーが好ましい。

[0032] 本発明では、ポリマーとして、有機ポリマーを用いてもよいし、無機ポリマーを用いてもよい。有機ポリマーとは、構造の基本骨格に炭素原子を有する化合物の総称であり、具体的には、糖やタンパク質、核酸などの生体高分子の他に天然ゴム、合成ゴム、繊維状の物質、プラスチックなどが挙げられる。例外的に、グラファイトやダイヤモンドなどの炭素の同素体、二酸化炭素や炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、青酸と金属青酸塩、金属シアン酸塩、金属チオシアン酸塩は炭素を中心とした分子種であるが無機ポリマーに分類される。無機ポリマーの具体例としては、前述の有機ポリマーの例外とともに、ケイ素などを骨格としたガラスやシリコン樹脂などが挙げられる。

[0033] 有機ポリマーとしては、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂などのプラスチックが好ましく、ポリエチレンがより好ましい。ポリエチレンとしては、密度の異なるHDPE（高密度）、LDPE（低密度）及びLLDPE（直鎖状低密度）などのいずれのポリエチレンも用いることができる。熱可塑性樹脂としては、上記ポリエチレンのほか、たとえば、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、PBS（ポリブチレンサクシネート）ポリマー、SIS（スチレンーイソプレンースチレン）ポリマー、SEBSポリマー（ポリスチレンーエチレ

ン・ブチレンコポリマー)などを用いることができる。また、熱硬化性樹脂としては、硬化の開始前に熔融状態又は溶液状態を保持できるものを用いるとよいが、たとえば、フェノール樹脂などを用いることができる。

[0034] ついで、用意したポリマーを用いて流動体12を調製する(図1、S101)。流動体12は、ポリマーを加熱溶解させて調製してもよいし、水、有機溶媒などの液体中にポリマーを溶解又は分散させて調製するものであってもよい。また、液状のポリマーをそのまま用いてもよい。ポリマーを加熱溶解して流動体12を調製する場合には、図2で示すように、コンポジット製造装置に備えられたホットプレート10を用いることができる。なお、ホットプレート10は、コンポジットの製造過程において流動体12を加温しながら温度を維持する機能も有している。流動体12を容器の底面から加温することで、流動体12に熱対流が起こるため、流動体12に導入された分散材原料を流動体12中に分散させることができる。

[0035] 流動体12には、必要に応じて、その粘度を調節するための粘度調整剤を加えてもよい。流動体12の粘度を調整することにより、分散材原料の分散状態を変化させることができる。これにより、母材中に形成される分散相のサイズ及び分布を制御することが可能になる。粘度調整剤としては、分散相の形成後、蒸散により母材から除去できるものが好ましい。

[0036] 流動体12に添加する粘度調整剤としては、デカリン、クロロホルム、トルエンなどを用いることができる。粘度調整剤の添加量は、使用するポリマーの粘度及び形成させる分散材のサイズ及び分布に合わせて制御することができる。たとえば、熔融状態のポリエチレンに粘度調整剤としてデカリンを加える場合、流動体12に対して、0重量%~10重量%のデカリンを添加するとマイクロレベルの分散相を有するコンポジットが得られ、10重量%~50重量%を添加するとサブミクロンレベルの分散相のコンポジットが得られ、デカリンの添加量を50~99重量%にするとサブミクロン以下の分散相を有するコンポジットが得られる。

[0037] このようにして調製された流動体12は、たとえば、図2で示すように超

音波攪拌装置 11 を用いて攪拌させることができる。そして、流動体 12 を攪拌しながらプラズマ CVD 法により分散材用原料を導入する（図 1、S102）。

- [0038] 分散材用原料は、プラズマ装置 13 を用いてガス 14 をプラズマ化することにより発生させる。ガス 14 としては、たとえば、炭素を分散材とする場合には、炭素を構成元素とするものを用いることができ、具体的には、炭素数 1～10 の炭化水素ガスを用いることができる。より具体的には、メタンガス、エタンガス又はアセチレンガスなどが例示される。また、ガラスを分散材とする場合には、ケイ素を構成元素とするものを用いることができ、具体的には、ケイ素数 1～10 のポリシランガス、又は炭素数 1～10 のトリアルキルシランガスを用いることができる。より具体的には、トリメチルシランガスなどが例示される。常温（25℃）で固体又は液体の物質の場合であっても、加熱又は加圧などにより気化させてガス 14 を調製した後、プラズマ装置 13 に投入することができる。
- [0039] ガス 14 は、任意のキャリアガスを添加してプラズマ化してもよい。キャリアガスとしては、たとえば、窒素ガス、酸素ガス、オゾンガスなどが挙げられる。
- [0040] プラズマの照射条件は、ポリマーの種類や状態にもよるが、たとえば、プラズマの照射時間を 10 秒～ 1×10^2 秒とすることで、コンポジット中の分散相の割合を 10^{-3} 重量%～10 重量%とすることができる。また、プラズマ照射は、一定時間にわたり連続照射するものであっても、所定時間毎に区切って断続的に照射するものであってもよい。
- [0041] プラズマ照射は、種々の圧力条件下において行ってもよい。この圧力条件としては、大気圧（ 1×10^5 Pa）であってもよいし、真空であってもよい。プラズマを発生させる圧力を制御することで、母材内に形成される分散相の態様が変化されるため、コンポジットの物性を種々制御することができる。たとえば、炭素を構成元素として含むガス 14 から種々の圧力条件下にプラズマを発生させることにより、非晶質炭素、DLC（ダイヤモンドライク

カーボン)、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、フラーレンなどを分散させることができ、DLCを分散させるときは、たとえば、 $1 \times 10 \text{ Pa}$ 程度とする。

[0042] また、流動体12を攪拌しながらプラズマ照射することで、分散材用原料が流動体12の内部に均一に取り込まれ、かつ、効率よく分散させることができる。母材12の流動速度は、特に制限はないが、たとえば、図2の実施例の超音波攪拌装置11を用いて攪拌させる場合、攪拌装置の周波数 20 kHz 、出力 $3 \text{ W} \sim 27 \text{ W}$ で母材12を攪拌させることができる。

[0043] また、流動体12の粘度を制御しながら攪拌することで、母材に分散される分散材の粒子径を制御することができる。たとえば、流動体12の粘度を $0.01 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ として攪拌しながらプラズマ照射することで、粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下の分散相を得ることができる。また、流動体12の粘度を $0.01 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とした場合には、粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下の分散相を形成させることができる。なお、本発明でいう粘度とは、動的粘弾性測定装置(ARES-G2レオメーター、TA instruments社製)を用いて、せん断速度 $0.01 \sim 100 (1/\text{s})$ 、プラズマ照射時の温度条件で測定したものをいう。

[0044] 以上の手段により、ポリマーに分散相が形成されたポリマー系コンポジットを得ることができる(図1、S103)。得られたコンポジットは、そのまま使用してもよいし、さらに後処理を加えてもよい。プラズマ照射後、流動体12として溶融したポリマーを用いた場合は、そのままコンポジットとして使用することができる。また、流動体12として液体中にポリマーを溶解又は分散させたポリマー溶液を用いた場合は、得られたコンポジットを加熱又は冷却して溶媒を除去してもよい。また、流動体12に粘度調整剤を添加した場合も同様に、加温、加熱又は冷却により粘度調整剤を除去してもよい。溶媒及び粘度調整剤は大気圧下に除去してよいし、減圧下に除去してもよい。また、プラズマ照射後、得られたコンポジットを加熱又は冷却して硬化させてもよい。

- [0045] このようにして作製されたコンポジットは、包装容器、電子部品、車両、建築材、機械部品、医療用器材、衣料用合成繊維などの用途に用いられる。このコンポジットは、用途に応じて任意の方法で成形することができ、成形には、押出成形（フィルム成形、シート成形）、ブロー成形、射出成形など、公知の手法を用いることができる。
- [0046] つづいて、本発明の具体的な作用効果について図1及び図2を用いつつ詳細に説明する。この発明によれば、ポリマーの溶融体又はポリマーを含む溶液からなる流動体12に、分散材を構成する分散材用原料15をプラズマにより導入することにより、分散材用原料をプラズマとして液状のポリマーに導入することができる。また、プラズマが原子、分子、イオンの微粒子となり、これらの微粒子を分散材用原料として液状のポリマーに導入させることもできる。これにより、原子、分子、イオン、プラズマの微粒子が液状のポリマー中で分子化して分散材となりポリマーに分散させることが可能になる。したがって、流動体12の状態及び分散材用原料のプラズマ条件を設定することで、所望の材料からなるポリマー系コンポジットを得ることができる。
- [0047] また、溶融状態のポリマーを攪拌しながらプラズマ照射することで、分散材用原料を均一にポリマーに導入することができ、均一に分散材がポリマーに分散したポリマー系コンポジットを得ることが可能になる。たとえば、粒子状の分散相を形成させた場合、分散相の平均粒子径は、 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m} \sim 1 \times 10^2 \mu\text{m}$ とすることができる。また、分散相のCv値（平均粒子径の標準偏差と平均粒子径との比）は、1%～100%とすることができる。また、重量平均粒径を D_w 、個数平均粒径を D_n としたとき、粒径分布が、 $0.5 \leq D_w / D_n \leq 2$ である分散相とすることができる。なお、ここでいう粒子径は、光学顕微鏡又は動的光散乱法を用いて測定することができる。また、ここでいう重量平均粒径及び個数平均粒径は、大塚電子工業社製DLS-8000にて、動的光散乱法を原理として測定した重量換算分布の主たるピークの平均値を重量平均粒径、個数換算分布の主たるピークの平均値を個数

平均粒径としたものをいう。

[0048] また、流動体12の粘度を制御することにより、分散材のサイズを容易に制御することができる。

[0049] このように、本発明によれば、所望するコンポジットを簡便に得ることが可能になる。

[0050] 以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0051] (実施例1)

図2の装置を用い、ポリエチレンに非晶質炭素粒子を分散させたコンポジットを作製した。まず、ポリエチレン(製造元Aldrich、製品番号427799、分子量35000)7gをビーカーに入れそのビーカーをホットプレート10の上に置き150°Cに加熱してポリエチレンを熔融させてポリエチレンからなる流動体12を用意した。このときの粘度を動的粘弾性測定装置(ARES-G2レオメーター、TA Instruments社製)を用いせん断速度0.01~100(1/s)、150°Cで測定したところ、22Pa・sであった。ついで、超音波攪拌装置(MISONIX社製astrason3000、20W)11を用いて流動体12を150°Cで加熱しながら攪拌させつつ、流動体12から1cm上方から20秒間プラズマ照射した。プラズマは、ガス14として1質量%アセチレン混入窒素ガスをプラズマ装置(plasmatreater社製、製品名ジェネレーター、型式FG3001)13に投入することにより大気圧下で発生させた。プラズマ装置13の電圧は、280Vとし、電流は、2.2Aとした。プラズマ照射により、流動体12が茶色に変色した。これによりコンポジットを得た。

[0052] (実施例2)

実施例1において、流動体12に対しデカリンを22重量%加えた。このときの粘度を測定したところ、9.0Pa・sであった。プラズマ照射した後、200°Cに保持することでデカリンを揮発させた。その他は実施例1と

同様に行った。

[0053] (実施例 3)

実施例 2 において、流動体 1 2 に対しデカリンを 3 6 重量%加えた。このときの粘度は、3. 6 Pa · s であった。その他は実施例 2 と同様に行った。

[0054] (実施例 4)

実施例 2 において、流動体 1 2 に対しデカリンを 5 3 重量%加えた。このときの粘度は、2. 8 Pa · s であった。その他は実施例 2 と同様に行った。

[0055] (実施例 5)

実施例 2 において、流動体 1 2 に対しデカリンを 6 3 重量%加えた。このときの粘度は、0. 6 7 Pa · s であった。その他は実施例 2 と同様に行った。

[0056] (実施例 6)

実施例 2 において、流動体 1 2 に対しデカリンを 8 0 重量%加えた。このときの粘度は、0. 2 4 Pa · s であった。その他は実施例 2 と同様に行った。

[0057] (実施例 7)

実施例 2 において、流動体 1 2 に対しデカリンを 8 5 重量%加えた。このときの粘度は、0. 1 7 Pa · s であった。その他は実施例 2 と同様に行った。

[0058] (比較例 1)

実施例 1 で用意したポリエチレンからなる流動体 1 2 にプラズマを照射しなかった。

[0059] (比較例 2)

実施例 1 において、流動体 1 2 に対しデカリンを 8 5 重量%加えた。その後プラズマを照射せずに 2 0 0 °C に保持することでデカリンを揮発させた。

[0060] (フィルムの作製)

実施例 1～7 で得られたコンポジットまたは比較例 1、2 で調製したポリエチレンをそれぞれ 3 g 用意し、100×100×2 mm のステンレス板二枚に塗布して挟んだ。ついで、100℃に設定した小型熱プレス機（製造元アズワン、451084）の間に置き、融解するのを確認した。その後熱プレス機に圧力を加えて厚さが約 0.1 mm になるように圧力を設定し 10 分間保持した。熱プレス機からステンレス板を取り出し、室温（25℃）に戻るまで 15 分間保持し、フィルムを作製した。

[0061] （評価）

1. 分散相の元素分析

実施例 1 において、流動体 12 にかえてシリコン基板を用意し、同様なプラズマ照射を行った。すなわち、大気圧下 1 質量%アセチレン混入窒素ガスから発生させたプラズマをシリコン基板から 1 cm 上方から 20 秒間照射し、炭素膜を蒸着させた。このようにプラズマ処理したシリコン基板を用いて X 線光電子分光装置（JEOL 社製、JPS-9000MC）により元素分析を行った。具体的には、炭素膜をアルゴンエッチングして深さ方向への元素分析を行った。エッチングは 0 秒、10 秒、20 秒、30 秒のそれぞれで行った。

[0062] 結果を図 3 に示す。縦軸は炭素、酸素、窒素の元素含有率を示し、横軸はそれぞれアルゴンエッチングを行った秒数を示す。エッチング 0 秒における元素分析、つまり膜の表面の元素含有率は炭素が約 80%、酸素が約 15%、窒素が約 5% となった。それに対して 10 秒、20 秒、30 秒のエッチングによる膜内部の元素含有率はそれぞれ炭素が約 90%、酸素が約 5%、窒素が約 5% と、エッチング秒数によらずほぼ同割合となった。この結果から、実施例 1～7 のフィルムは炭素を含有する分散相を有することがわかった。

[0063] また、膜内部においては炭素及び酸素の割合が深さ方向によらずほぼ同じであった。このことから、プラズマによりシリコン基板上に膜が生成されていく過程においては炭素原子が酸素原子とではなく炭素元素同士で次々と結

びつき、非晶質炭素膜が形成されていることがわかった。したがって、実施例 1～7 のフィルムの分散相は、非晶質炭素を含んでいることがわかった。なお、酸素の割合が表面で約 15% であるのに対して内部では約 5% であったのは、シリコン基板の表面ではアセチレンプラズマの末端に大気圧中の酸素が反応したことが考えられた。

[0064] 2. 光学顕微鏡による観察

光学顕微鏡（N I C O N 社製、E C L I P S E L 1 5 0）を用いて、実施例 1、7 及び比較例のフィルムを観察した。結果を図 4 に示す。図 4（a）が実施例 1 の結果である。図 4（b）が実施例 7 の結果である。図 4（c）が比較例 1 の結果である。比較例 1 のフィルムでは何も観察されないのに対し、実施例 1、7 のフィルムでは多数の粒子が凝集することなく、均一に分散していることが観察された。実施例 7 のフィルムの粒子は、実施例 1 のフィルムの粒子に比べ、粒子径が小さく数多く分布していた。実施例のフィルムで観察された粒子の粒子径は、約 1 μ m 前後であった。

[0065] 3. 走査型電子顕微鏡（SEM）による観察

フィールドエミッション走査型電子顕微鏡（F E - S E M、C a r l Z e i s s 社製、C a r l Z e i s s U l t r a 5 5）を用いて、実施例 7 のフィルムを観察した。結果を図 5（a）、（b）に示す。SEM による観察では粒子径が 1 μ m 前後の粒子はほとんど観察されなかった。これは、光学顕微鏡ではフィルムを光が透過して内部の粒子を確認しているのに対して、走査型電子顕微鏡ではフィルム表面の観察を行っているためであると考えられた。

[0066] 以上の 1～3 の評価結果から実施例 1～7 のフィルムでは、非晶質炭素粒子がフィルム内部に分散しているといえる。

[0067] 4. 動的光散乱法による非晶質炭素粒子の粒子径の測定

ダイナミック光散乱光度計（大塚電子（株）、D L S - 8 0 0 0）を用いて実施例 1～7 及び比較例 2 のフィルム内部に分散している粒子の粒子径を測定し、解析した。その結果を図 6～8 及び表 1 に示す。図 6 は、粒子径（

粒径)の測定結果を示す。縦軸が全散乱強度を100とした時の相対的な散乱強度を示し、横軸が粒子径を示す。図6(a)は、実施例7の結果を示す。図6(b)は、比較例2の結果を示す。図6(a)で示すように、約600nm~1500nm付近及び約20 μ mにピークが観察された。一方、図6(b)で示すように、比較例2のフィルムでは、約20 μ mのピークのみが観察された。この結果から、約600nm~1500nm付近が分散相を構成する非晶質炭素粒子のピークと考えられ、そのスケールは光学顕微鏡観察の結果とほぼ一致していた。また、結晶化したポリエチレン粒子を光学顕微鏡で観察したところ、粒子径が約20 μ mであることがわかった。したがって、図6で示される約20 μ mのピークは、結晶化したポリエチレン粒子であることがわかった。

[0068] [表1]

(表1)

	非晶質炭素粒子の 平均粒子径 (μ m)
実施例1	8.8
実施例2	5.6
実施例3	5.4
実施例4	1.9
実施例5	2.0
実施例6	1.5
実施例7	1.7

[0069] 図7(a)は、実施例7のフィルムの重量換算分布及び粒子径(粒径)の相関を示す図である。また、図7(b)は、実施例7のフィルムの個数換算分布及び粒子径(粒径)の相関を示す図である。図7の縦軸は全重量又は全個数を100とした際の相対値を表している。図7(a)では、重量換算分布のグラフでは約1 μ mのピークは非常に小さく、約20 μ mのピークは非常に大きい。一方、図7(b)では、約1 μ mのピークは非常に大きく、約20 μ mのピークは非常に小さい。このことから、非晶質炭素粒子がフィルム内部に存在していること、及び、ポリエチレンの結晶よりもはるかに重量が小さいことがわかった。実施例1のCv値(平均粒子径の標準偏差と平均粒子径との比)は40%であり、実施例7のCv値は8.7%であった。重

量平均粒径を D_w 、個数平均粒径を D_n としたとき、実施例1の D_w は7.14 μm であり、 D_w/D_n は1.2であった。また、実施例7の D_w は1.57 μm であり、 D_w/D_n が1.1であった。

[0070] 図8は、流動状態のポリエチレンの粘度と形成された非晶質炭素粒子の粒子径（粒径）との関係を調べた図である。具体的には、実施例1～7で得られたフィルムについて約10 μm 以下に出現するピークを非晶質炭素粒子の粒子径として解析し、各実施例の製造工程で測定した熔融状態のポリマーの粘度との関係をプロットした。その結果、非晶質炭素粒子の粒子径は約1000 nmから約9000 nmの間に分布しており、非晶質炭素粒子の粒子径は、流動体12の粘度に依存することがわかった。

[0071] 5. 物性の評価

(1) 酸素透過性

実施例1、7及び比較例1のフィルムの酸素透過性をJIS K-7126-2に準拠し、酸素透過率測定装置（モコン社製、OX-TRAN2/21）により測定した。測定条件は温度23°C、湿度93%で1 cm^2 の穴を1日間に透過する酸素の量を測定することで実験を行った。結果を図9に示す。図9で示すように、酸素透過性に変化は見られなかった。

(2) 引張試験

引張試験機（（株）島津製作所製、AG-50NIS MS）を用いて実施例1、7及び比較例1のフィルムの引張試験を行った。引張試験は、常温（25°C）、試験速度10 mm/分でJIS K-7113に準拠して測定した。すなわち、測定試料はJIS規格によって定められた16.5 \times 3 mmの面積のものをダンベルカッターでフィルムから作製した。測定サンプルは各5回ずつ測定を行い、それらの平均を用いて各値を算出した。弾性率は、 $2.5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ の間のひずみを用いて算出した。破断ひずみの値は試料が最大応力を与えられた時を破断として算出した。図10は、引張試験の結果を示す。また、図11は、図10に示す結果から各フィルムにおける弾性率を算出した結果を示す。図12は、図10に示す結果から各フ

ィルムにおける破断ひずみを算出した結果を示す。図 1 1 及び図 1 2 の結果から、本発明の方法を用いてポリエチレンに非晶質炭素粒子を分散させることにより、弾性率及び破断ひずみが増加することが示された。

[0072] (実施例 8)

ポリエチレンにシリカ (SiO_x) を分散させたコンポジットを作製した。実施例 7 と同様な操作を行い、デカリンを 85 重量%加えたポリエチレンからなる流動体 1 2 にプラズマ照射した。ただし、本実施例では、ガス 1 4 として 1 質量%アセチレン混入窒素ガスにかえて、1 流量%トリメチルシラン混入窒素ガスをプラズマ装置 1 3 に投入することによりプラズマを発生させた。上記説明した実施例 1 ~ 7 のコンポジットと同様な操作を行って、フィルムを作製し、ダイナミック光散乱光度計を用いてフィルム内部に分散している粒子の粒子径を測定し、解析した。その結果を図 1 3 に示す。縦軸が全散乱強度を 100 とした時の相対的な散乱強度を示し、横軸が粒子径を示す。約 1000 nm 付近に分散相を構成する SiO_x のピークが確認でき、約 10000 nm 付近に、ポリエチレンのピークが確認できた。

[0073] (実施例 9)

実施例 1 において、ポリエチレンに変えてポリプロピレン (製造元 Aldrich、製品番号 452149、分子量 174000) 7 g を用いて流動体 1 2 を用意し、さらに流動体 1 2 に対しデカリンを 85 重量%加えた。プラズマ照射後、デカリンを揮発させた。その他は、実施例 1 と同様に行った。プラズマ照射により、流動体 1 2 が茶色に変色し、コンポジットが作製できたことが確認できた。

[0074] (実施例 10)

実施例 1 において、ポリエチレンに変えてポリスチレン (製造元 Aldrich、製品番号 430102、分子量 230000) 7 g を用いて流動体 1 2 を用意し、さらに流動体 1 2 に対しクロロホルムを 85 重量%加えた。プラズマ照射後、クロロホルムを揮発させた。その他は、実施例 1 と同様に行った。プラズマ照射により、流動体 1 2 が茶色に変色し、コンポジットが

作製できたことが確認できた。

[0075] この出願は、2009年8月31日に出願された日本出願特願2009-200019を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 母材に分散材を分散させてなるコンポジットの製造方法において、前記母材を構成する母材用原料の熔融体又は前記母材用原料を含む溶液からなる流動体に、前記分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により導入して、コンポジットを得ることを特徴とするコンポジットの製造方法。
- [請求項2] 導入した前記分散材用原料を前記流動体に分散させることを特徴とする請求項1に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項3] 攪拌することにより前記分散材用原料を前記流動体に分散させることを特徴とする請求項2に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項4] 前記流動体を容器内に用意し、前記容器の下部から加温することにより熱対流を発生させて、前記分散材用原料を前記流動体に分散させることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項5] 前記蒸着法は、化学蒸着法であることを特徴とする請求項1乃至4いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項6] 前記分散材用原料を含むプラズマを前記流動体に照射することにより、前記分散材用原料を前記流動体に導入することを特徴とする請求項5に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項7] 炭素数1～10の炭化水素ガス、又は、ケイ素数1～10のポリシランガスを用いて前記分散材用原料を発生させることを特徴とする請求項5又は6に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項8] 前記流動体が、熔融したポリマー、又は、ポリマーを液体に溶解若しくは分散させたポリマー溶液からなることを特徴とする請求項1乃至7いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項9] 前記母材が、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、PBS（ポリブチレンサクシネート）ポリマー、SIS（スチレン-イソブチレン-スチレン）ポリマー及び

SEBSポリマー（ポリスチレン-エチレン・ブチレンコポリマー）からなる群から選択される熱可塑性樹脂であり、前記分散材が炭素又はガラスであることを特徴とする請求項1乃至8いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法。

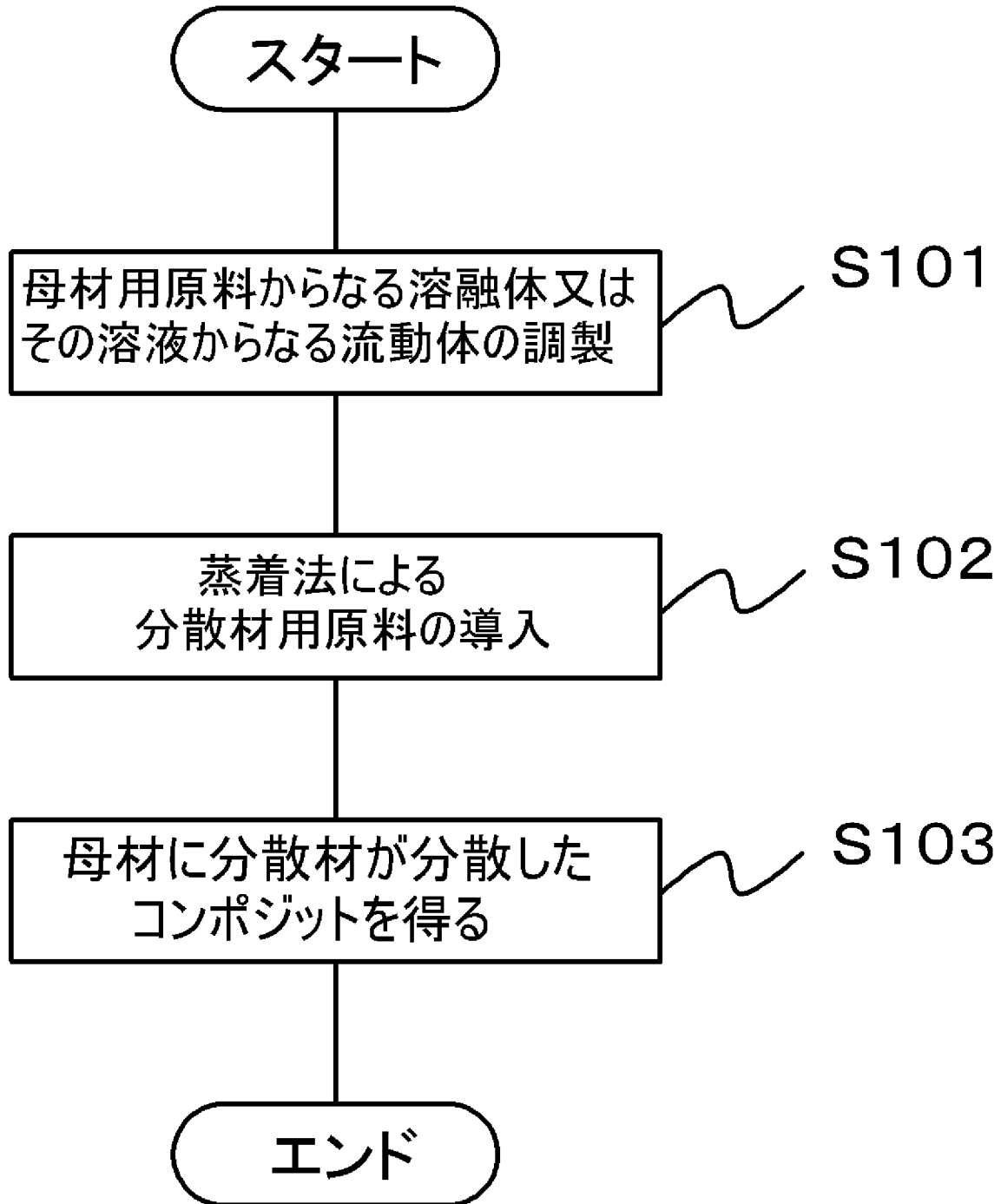
[請求項10] 前記流動体は、前記流動体の粘度を調節する粘度調整剤を含むことを特徴とする請求項1乃至9いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法。

[請求項11] 請求項1乃至10いずれか1項に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とするコンポジット。

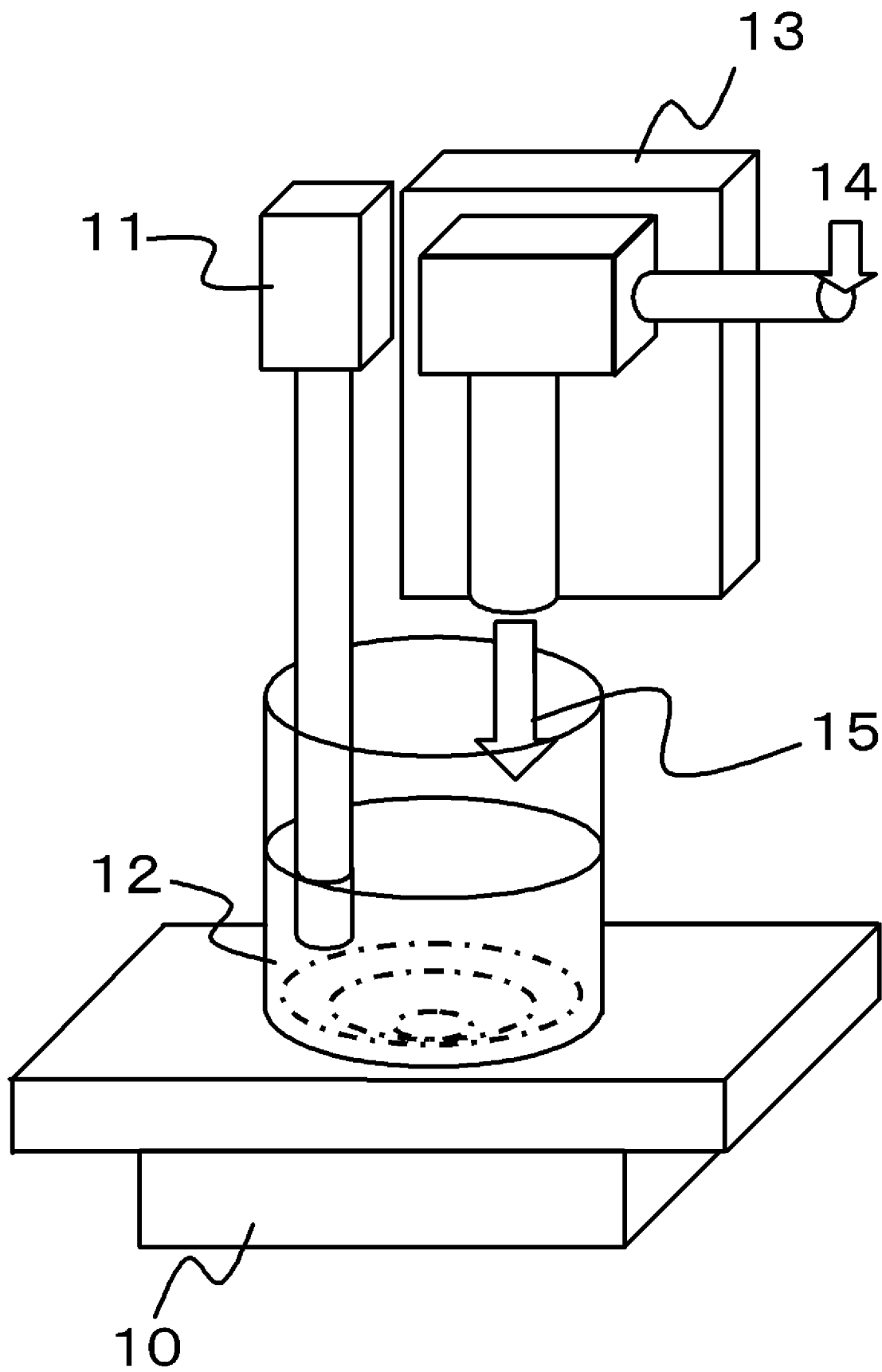
[請求項12] 母材に分散材を分散させてなるコンポジットの製造装置において、前記母材を構成する母材用原料の溶融体又は前記母材用原料を含む溶液からなる流動体を流動させる流動手段と、前記分散材を構成する分散材用原料を蒸着法により前記流動体に導入する蒸着手段と、を有するコンポジットの製造装置。

[請求項13] 前記蒸着手段として、前記分散材原料をプラズマとして発生させるプラズマ発生手段を備えることを特徴とする請求項12に記載のコンポジットの製造装置。

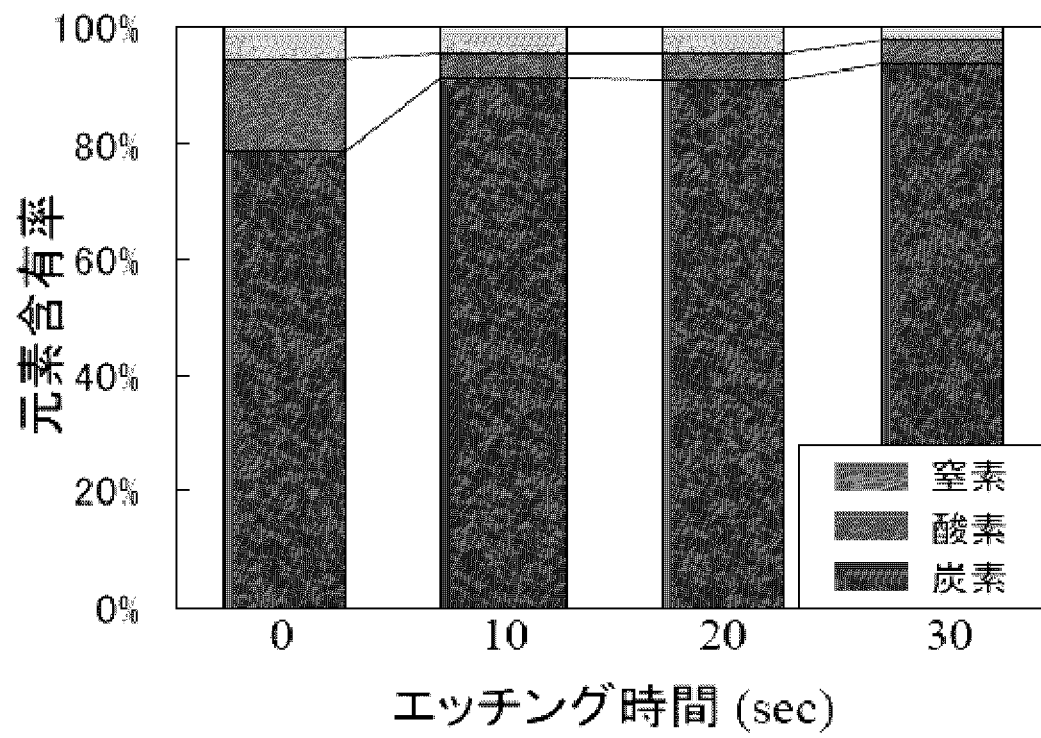
[図1]



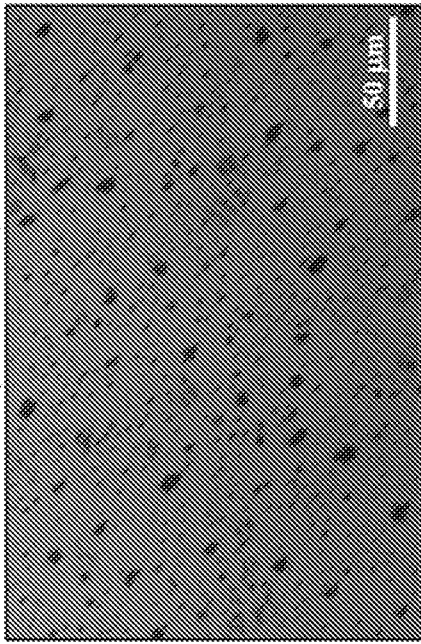
[図2]



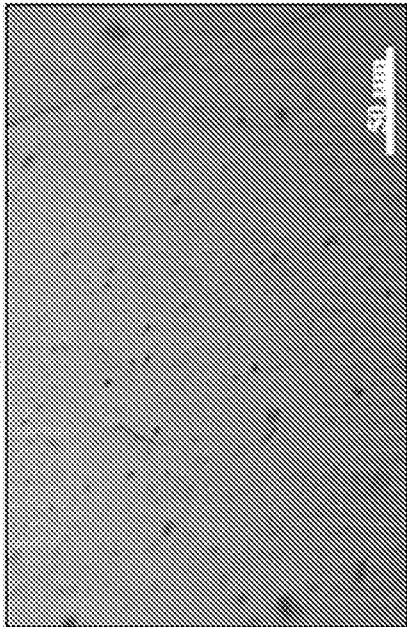
[図3]



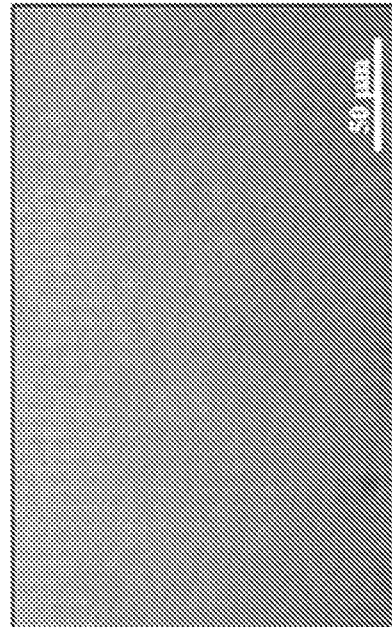
[図4]



(b)



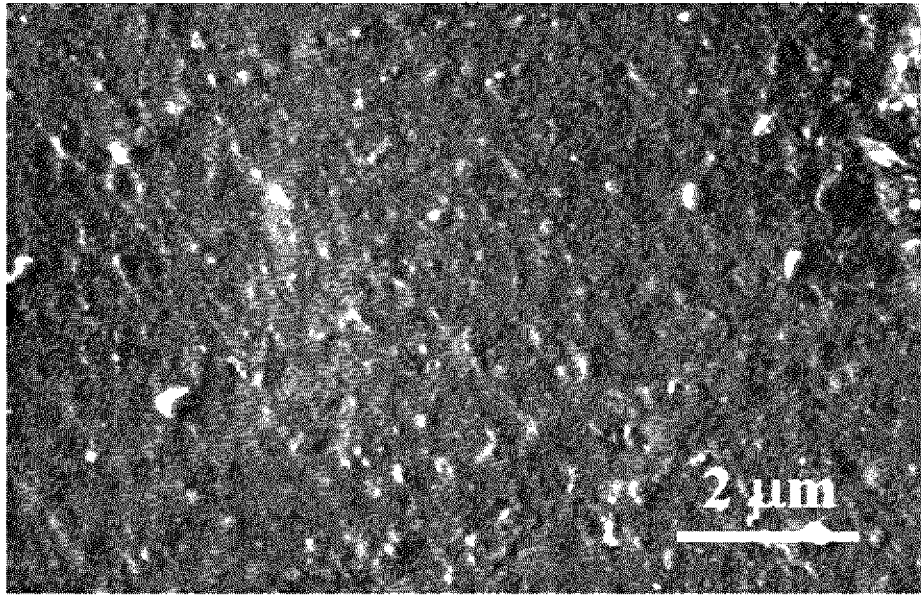
(a)



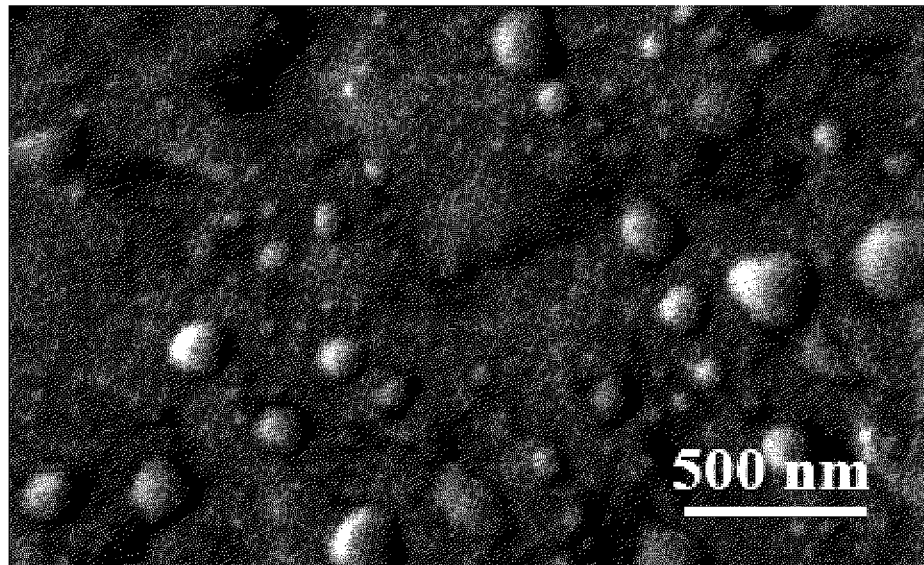
(c)

[図5]

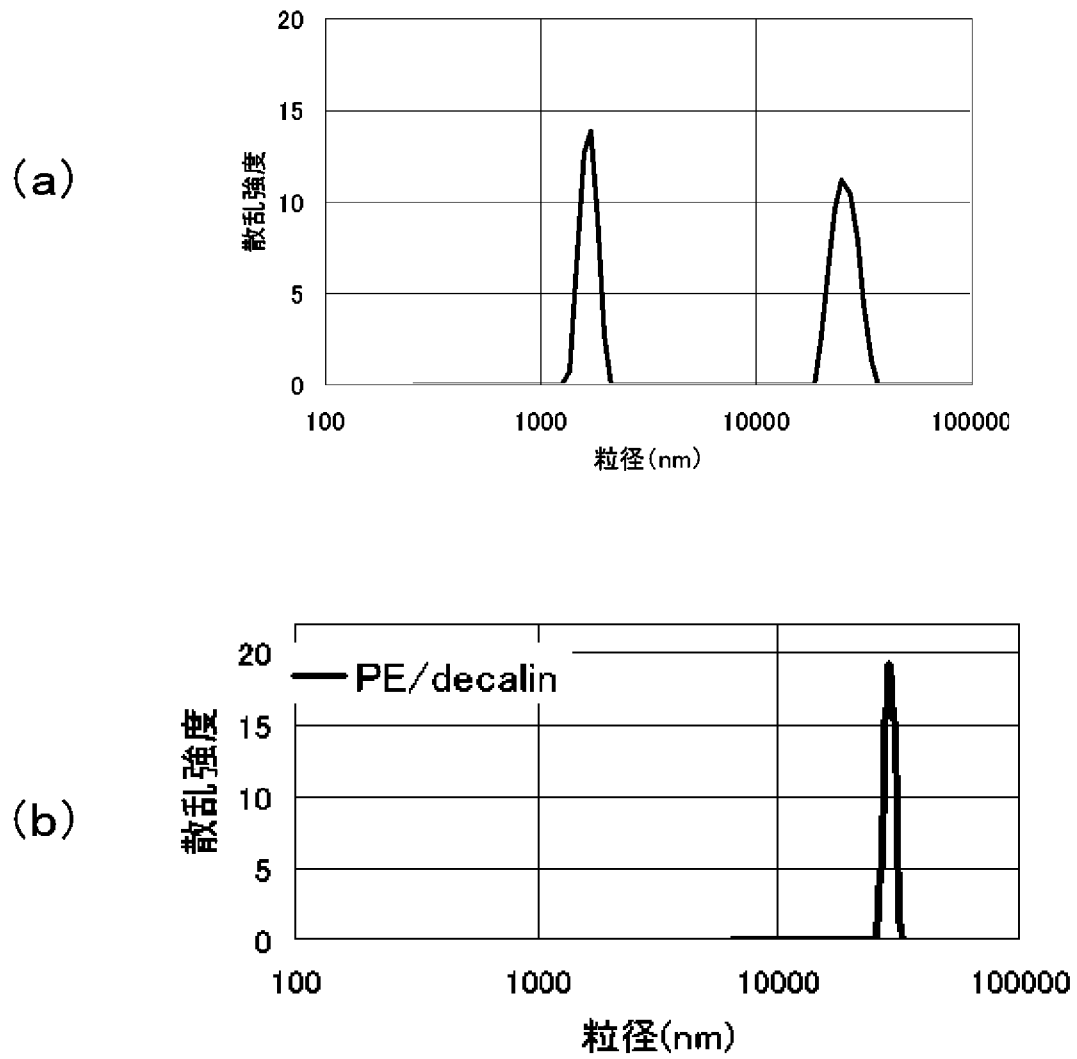
(a)



(b)

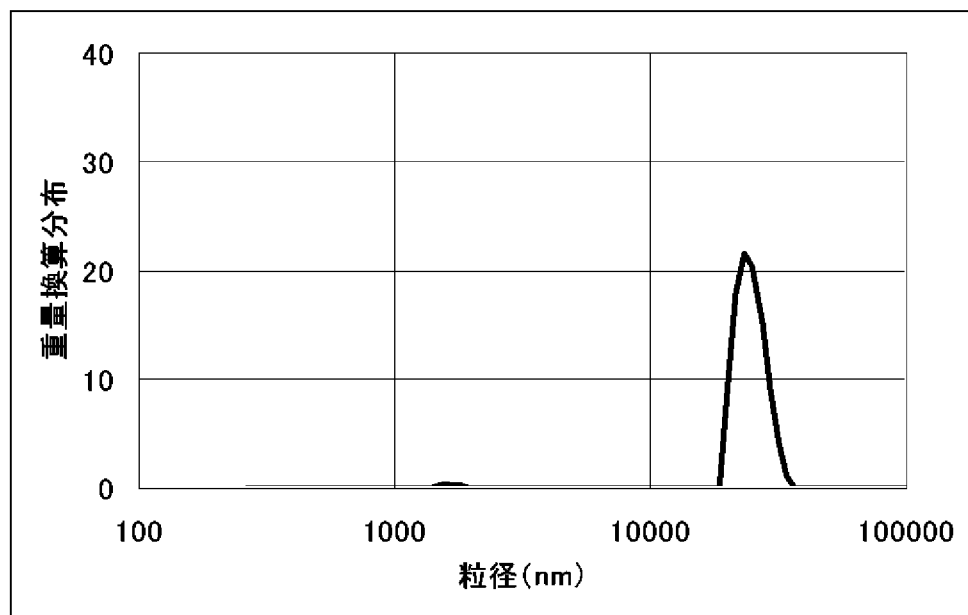


[図6]

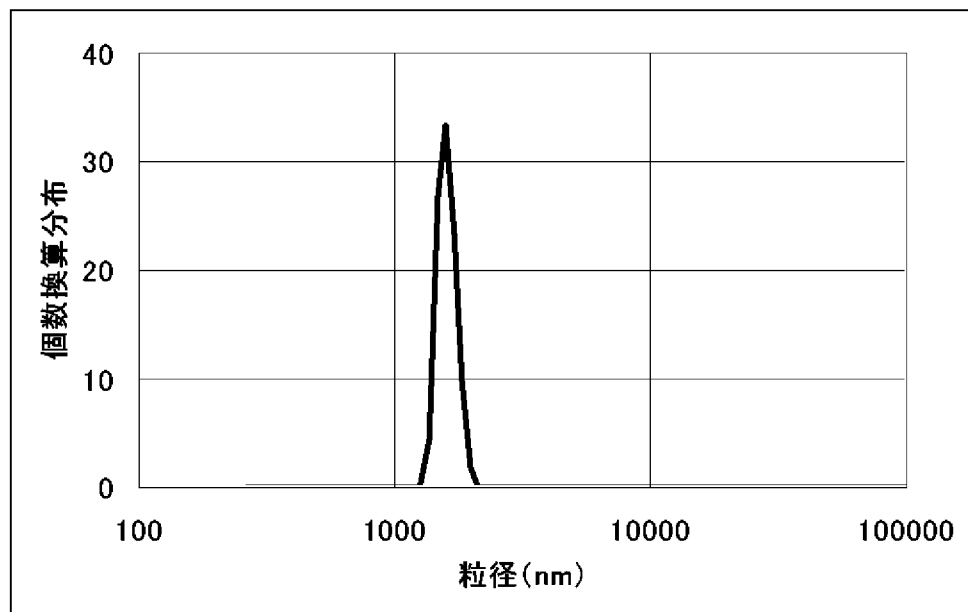


[図7]

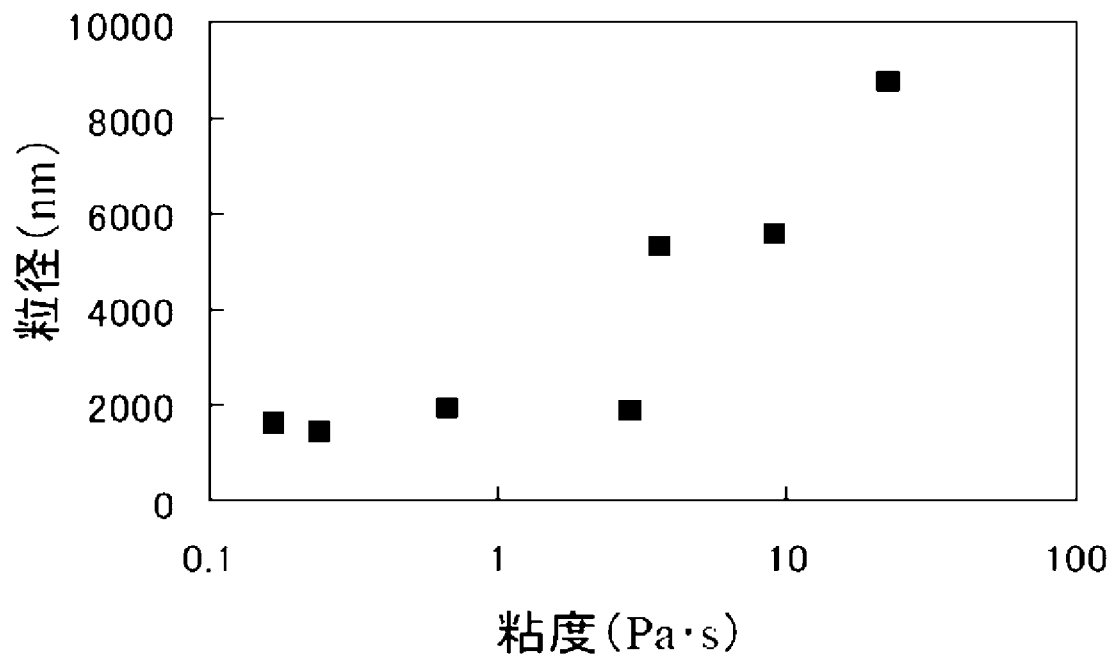
(a)



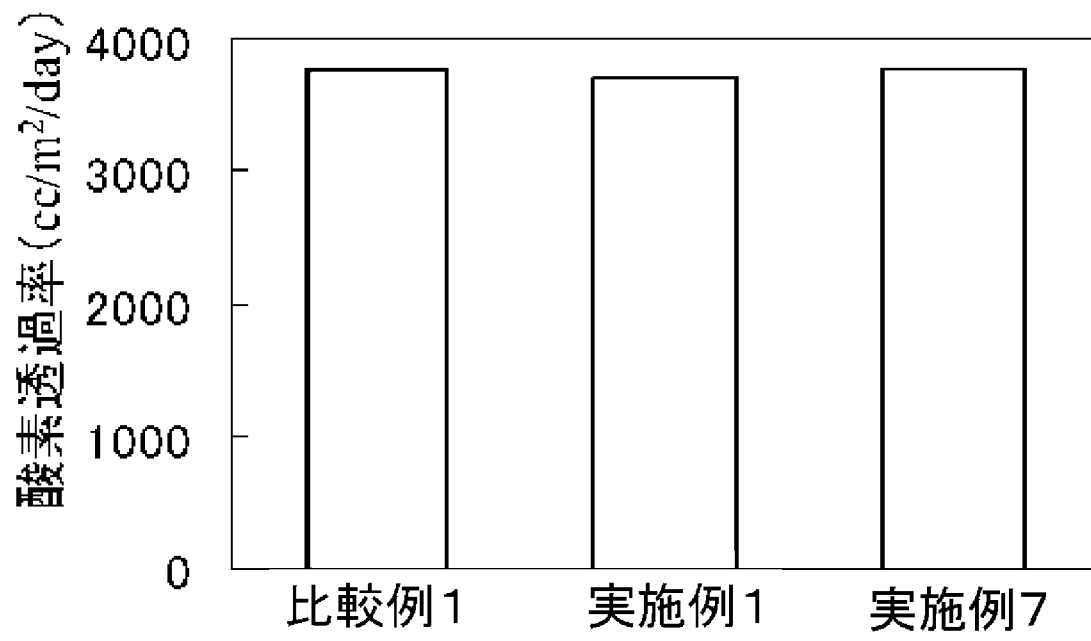
(b)



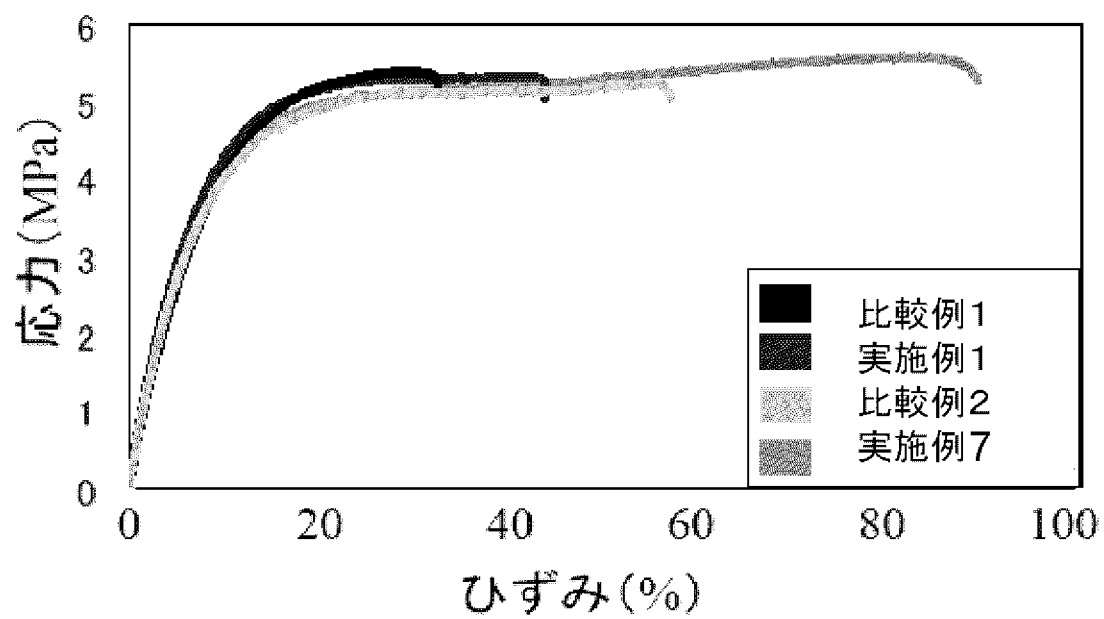
[図8]



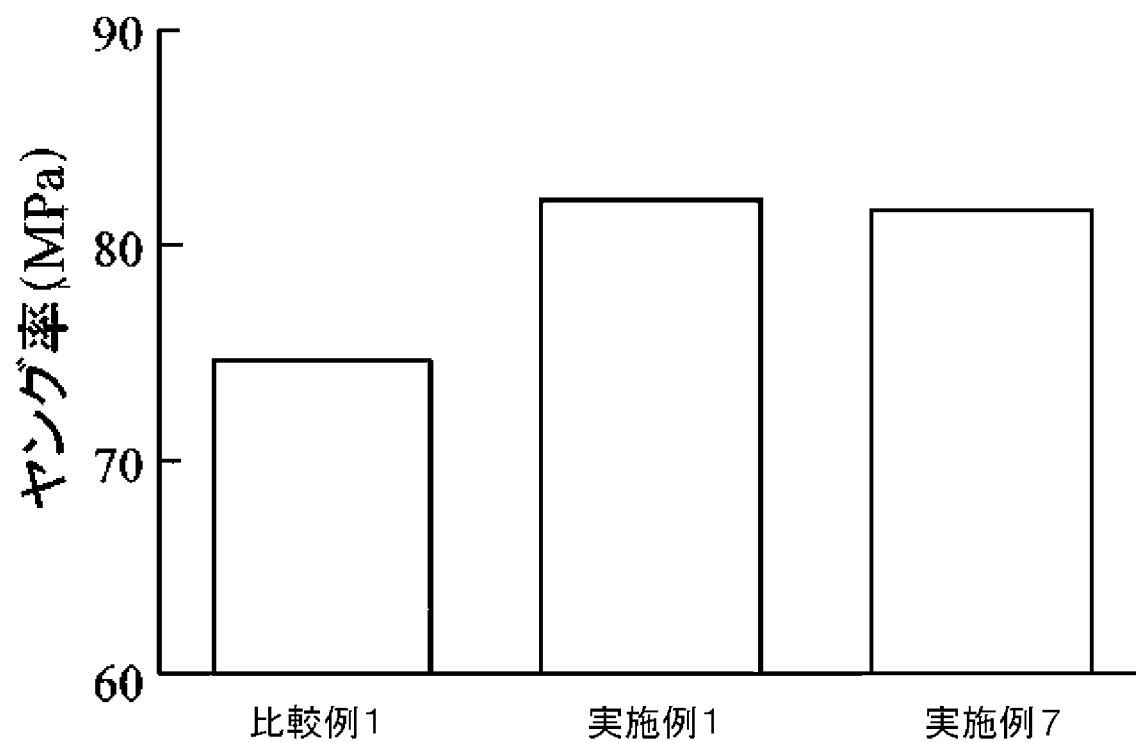
[圖9]



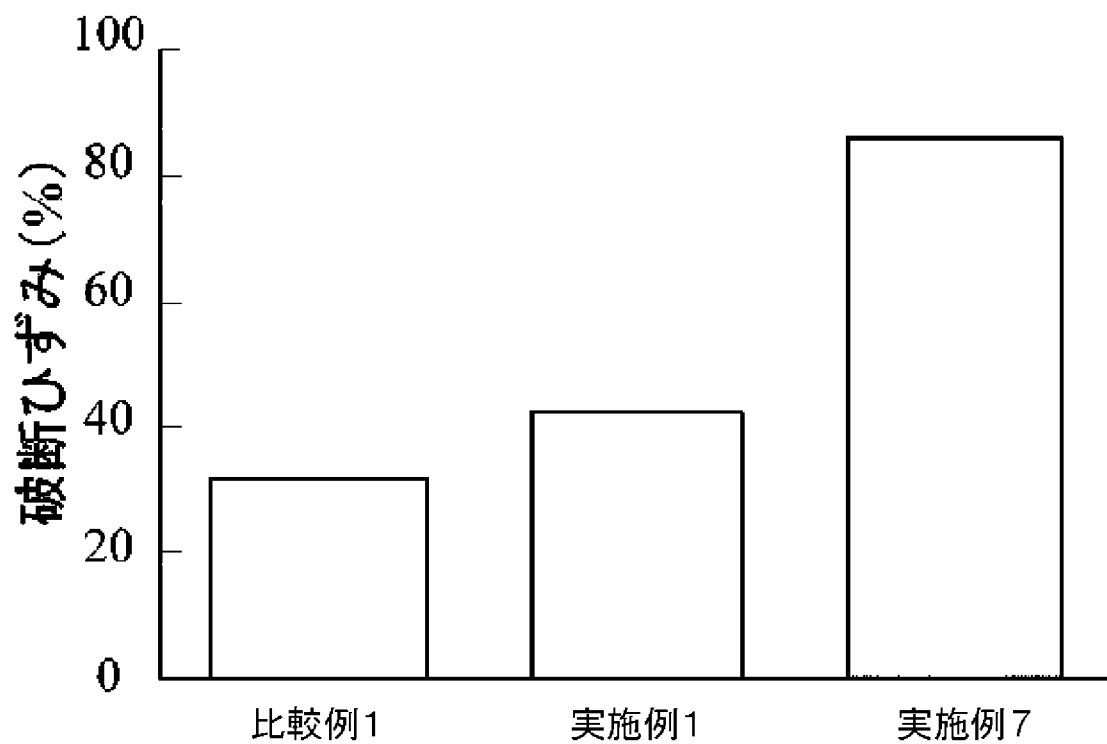
[図10]



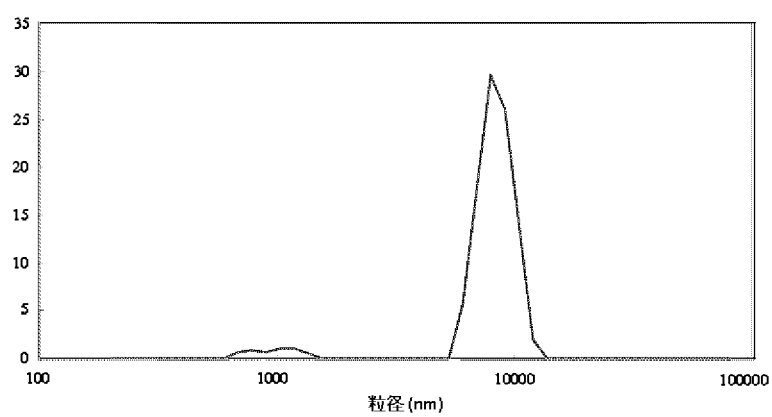
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/28(2006.01) i, C08J3/02(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)

C08J3/28, C08J3/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-125503 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 May 2005 (19.05.2005), claim 1; paragraphs [0025] to [0033], [0054] to [0071]; fig. 1 (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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
18 November, 2010 (18.11.10)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2010 (30.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/28(2006.01)i, C08J3/02(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. C08J3/28, C08J3/02

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

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	JP 2005-125503 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005.05.19, 【請求項1】, 【0025】 - 【0033】, 【0054】 - 【0071】, 【図 1】 (ファミリーなし)	1-13

☐ 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

18.11.2010

国際調査報告の発送日

30.11.2010

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)

加藤 幹

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

2928