



TRANSLATOR CERTIFICATION

Date: June 5, 2024

To whom it may concern:

I, Carl T. Sullivan, a translator fluent in the Japanese and English languages, on behalf of Morningside Translations, do solemnly and sincerely declare that the following is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the document(s) listed below in a form that best reflects the intention and meaning of the original text.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

The document is designated as:

- JP2009235650(A)

Signature

Carl T. Sullivan

Print

The Leader in Global IP Solutions

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) **Unexamined Patent Gazette (A)**(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No.: **2009-235650****(P2009-235650A)****(43) Publication Date: October 15, 2009**

(51) Int. Cl.	F1	Theme Code (Reference)
D06M 11/79 (2006.01)	D06M 11/79	ZNM 4G146
C01B 31/02 (2006.01)	C01B 31/02	101F 4J002
C08K 9/00 (2006.01)	C08K 9/00	4L031
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4L033
H01B 3/00 (2006.01)	H01B 3/00	A 4L037

Request for Examination: Not Requested Number of Claims: 10 OL (Total of 51 pages) Continued on the last page

(21) Application Number: Patent Application 2008-86183 (P2008-86183)	(71) Applicant 000003609 Toyota Central R&D Labs., Inc. 41-1 Yokomichi, Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken
(22) Filing Date: March 28, 2008	(74) Agent 100107191 Patent Attorney Noriaki Nagahama
	(72) Inventor Mitsumasa Matsushita c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi, Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken
	(72) Inventor Kenzo Fukumori c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi, Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken
	(72) Inventor Yoshihide Katagiri c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi, Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken

Continued on the last page

(54) [Title of the Invention] Fibrous carbon-based material insulator, resin composite containing the same, and manufacturing method of fibrous carbon-based material insulator

(57) [Abstract]

[Problem] To provide a fibrous carbon-based material insulation having excellent dispersibility, with which it is possible to improve the insulation of the resin composite material by blending it in the resin, and to maintain at least the thermal conductivity of the resin composite material.

[Solution Means] A fibrous carbon-based material insulator provided with a fibrous carbon-based material, and an insulating coating formed on the fibrous carbon-based material, wherein the insulating coating is provided with a cationic polymer layer comprising a cationic polymer electrolyte formed on the fibrous carbonaceous material, and an oxide layer comprising a metal oxide or silicon oxide formed on the cationic polymer layer.

[Selected Drawing] None

[Claims]

[Claim 1]

A fibrous carbon-based material insulator provided with a fibrous carbon-based material, and an insulating coating formed on the fibrous carbon-based material, wherein the insulating coating is provided with a cationic polymer layer comprising a cationic polymer electrolyte formed on the fibrous carbonaceous material, and an oxide layer comprising a metal oxide or silicon oxide formed on the cationic polymer layer.

[Claim 2]

The fibrous carbon-based material insulator according to Claim 1, wherein the insulating coating is further provided with an anionic polymer layer comprising an anionic polymer electrolyte formed on the fibrous carbonaceous material, and the cationic polymer layer is formed on the anionic polymer layer.

[Claim 3]

The fibrous carbon-based material insulator according to Claim 1 or Claim 2, wherein the insulating coating is provided with two or more cationic polymer layers comprising a cationic polymer electrolyte, and two or more oxide layers comprising at least one of metal oxide and silicon oxide.

[Claim 4]

The fibrous carbon-based material insulator according to Claim 3, wherein the insulating coating is further provided with an anionic polymer layer comprising an anionic polyelectrolyte formed on the oxide layer, and the cationic polymer layer is formed on the anionic polymer layer.

[Claim 5]

The fibrous carbon-based material insulator according to any one claim from Claim 1 to 4, wherein the fibrous carbon-based material is at least one of carbon nanofibers and carbon nanotubes.

[Claim 6]

A resin composite material containing the fibrous carbon-based material insulator according to any one of Claims 1 to 5 and a resin.

[Claim 7]

A method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator, comprising a step of mixing a solution comprising a cationic polymer electrolyte and a fibrous carbon-based material to form a cationic polymer layer comprising the cationic polymer electrolyte on the fibrous carbon-based material; and a step of mixing the fibrous carbon-based material provided with the cationic polymer layer with a solution comprising at least one of negatively charged metal oxides and silicon oxides to form an oxide layer comprising at least one of the metal oxide and the silicon oxide on the cationic polymer layer.

[Claim 8]

The method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator according to Claim 7, further comprising a step wherein, before the cationic polymer layer forming step, the fibrous carbon-based material and a solution comprising an anionic polymer electrolyte are mixed to form an anionic polymer comprising the anionic polymer electrolyte on the fibrous carbon-based material.

[Claim 9]

The method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator according to Claim 7 of Claim 8, further comprising a step of mixing a fibrous carbon-based material insulator provided with an oxide layer comprising at least one of a metal oxide and a silicon oxide with a solution comprising a cationic polymer electrolyte to form a cationic polymer layer comprising the cationic polymer electrolyte on the oxide layer; and a step of mixing the fibrous carbon-based material insulator provided with the cationic polymer layer formed in the above step with a solution comprising at least one of negatively charged metal oxides and silicon oxides to form an oxide layer comprising at least one of the metal oxide and the silicon oxide on the cationic polymer layer.

[Claim 10]

The method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator according to Claim 9, further comprising a step wherein, before the cationic polymer layer forming step, a fibrous carbon-based material insulator provided with the oxide layer and a solution comprising an anionic polymer electrolyte are mixed to form an anionic polymer layer comprising the anionic polymer electrolyte on the oxide layer.

[Detailed Description of the Invention]

[Technical Field]

[0001]

The present invention relates to a fibrous carbon-based material insulator and a method for manufacturing the same; more particularly, it relates to a fibrous carbon-based material insulator provided with a fibrous carbon-based material and an insulating coating formed on the fibrous carbon-based material. The present invention also relates to a composite material comprising the fibrous carbon-based material insulator.

[Prior Art]

[0002]

Fibrous carbon-based materials such as carbon fiber (CF), carbon nanotube (CNT), and carbon nanofiber (CNF) have attracted attention due to their excellent thermal conductivity and mechanical properties, as well as their storage stability; for example, development is underway to expand their application to microscope probes, emitters for field emission displays, electrode materials such as lithium secondary battery negative electrodes, diffusion layers and separators for fuel cells, field effect transistors, medical materials such as materials for drug delivery systems, composite materials with resins and ceramics, molecular storage materials, and the like.

[0003]

Since such fibrous carbon-based materials generally exhibit electrical conductivity, they cannot be used as is for applications requiring insulation, such as electronic device materials. Therefore, as a method of imparting insulating properties to such a fibrous carbon-based material, Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2007-107151 (Patent Document 1) proposes a method of coating carbon fibers with silica. However, silica-coated carbon fibers tend to agglomerate, and resin composites containing silica-coated carbon fibers tend not to exhibit sufficient insulating properties.

[0004]

On the other hand, in Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2006-49729 (Patent Document 2), a coated metal is disclosed in which the polymer layers and the oxide layers are alternately laminated, as necessary, provided with a metal, a polymer layer comprising a cationic polymer on the surface of the metal, and an oxide layer formed by attaching a negatively charged metal oxide to the surface of the polymer layer. Further, Decher, G et al., Thin Solid Films, 1992, 210-211, Part 2, pp. 831-835 (Non-Patent Document 1) discloses a method of forming a composite organic thin film of a cationic electrolyte polymer and an anionic electrolyte polymer on a substrate by alternately immersing a substrate in an aqueous solution of a cationic electrolyte polymer and an aqueous solution of an anionic electrolyte polymer.

[Patent Document 1] JP-A-2007-107151

[Patent Document 2] JP-A-2006-49729

[Non-Patent Document 1] Decher G. et al., Thin Solid Films, 1992, 210-211, Part 2, pp. 831-835.

[Disclosure of the Invention]

[Problems to be Solved by the Invention]

[0005]

The present invention has been made in view of the above problems of the prior art; the object thereof is to provide a fibrous carbon-based material insulator having excellent dispersibility, with which it is possible to improve the insulation of the resin composite material by blending it in the resin, and to maintain at least the thermal conductivity of the resin composite material.

[Means for Solving the Problems]

[0006]

As a result of intensive research to achieve the above object, the present inventors found that, by arranging an insulating coating in which a cationic polymer layer and an oxide layer are sequentially formed on a fibrous carbon-based material, aggregation of the fibrous carbon-based material can be prevented, and furthermore, by blending the fibrous carbon-based material insulator provided with such an insulating coating with a resin, the insulating properties of the resin composite material are enhanced and at least the thermal conductivity is maintained; and they thereby completed the present invention.

[0007]

In other words, the fibrous carbon-based material insulator of the present invention is a fibrous carbon-based material insulator provided with a fibrous carbon-based material, and an insulating coating formed on the fibrous carbon-based

material, wherein the insulating coating is provided with a cationic polymer layer comprising a cationic polymer electrolyte formed on the fibrous carbonaceous material, and an oxide layer comprising a metal oxide or silicon oxide formed on the cationic polymer layer.

[0008]

Further, when the insulating coating is provided with a cationic polymer layer comprising two or more layers of cationic polyelectrolyte and an oxide layer comprising a least one of two or more layers of metal oxide and silicon oxide, in the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the cationic polymer layers and the oxide layers are alternately arranged. Moreover, the resin composite material of the present invention contains the fibrous carbon-based material insulator of the present invention and a resin.

[0009]

In the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, it is preferable for the insulating coating to be further provided with an anionic polymer layer comprising an anionic polymer electrolyte formed on the fibrous carbon-based material or on the oxide layer, and the cationic polymer layer to be formed on the anionic polymer layer. At least one of carbon nanofibers and carbon nanotubes is preferably the fibrous carbon-based material.

[0010]

The method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention comprises a step of mixing a solution comprising a cationic polymer electrolyte and a fibrous carbon-based material to form a cationic polymer layer comprising the cationic polymer electrolyte on the fibrous carbon-based material; and a step of mixing the fibrous carbon-based material provided with the cationic polymer layer with a solution comprising at least one of negatively charged metal oxides and silicon oxides to form an oxide layer comprising at least one of the metal oxide and the silicon oxide on the cationic polymer layer.

[0011]

Further, the method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention further preferably comprises a step of mixing a fibrous carbon-based material insulator provided with an oxide layer comprising at least one of a metal oxide and a silicon oxide with a solution comprising a cationic polymer electrolyte to form a cationic polymer layer comprising the cationic polymer electrolyte on the oxide layer; and a step of mixing the fibrous carbon-based material insulator provided with the cationic polymer layer formed in the above step with a solution comprising at least one of negatively charged metal oxides and silicon oxides to form an oxide layer comprising at least one of the metal oxide and the silicon oxide on the cationic polymer layer.

[0012]

In addition, the method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention preferably comprises a step wherein, before the cationic polymer layer forming step, a fibrous carbon-based material insulator provided with the oxide layer and a solution comprising an anionic polymer electrolyte are mixed to form an anionic polymer layer comprising the anionic polymer electrolyte on the oxide layer.

[0013]

The reason for why the insulating property of the resin composite is enhanced by blending the insulating fibrous carbon-based material of the present invention is not necessarily clear, but the present inventors speculate as follows. In other words, in the method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention, in order to form an insulating coating provided with a cationic polymer layer and an oxide layer (preferably further provided with an anionic polymer layer) on a fibrous carbon-based material using electric charges, it is possible to form a uniform insulating film such as a single layer or a monomolecular film, and it is possible to control the film thickness by adjusting the number of insulating treatments. As a result, it is presumed that the insulating properties of the fibrous carbon-based material insulator can be easily ensured.

[0014]

In addition, since the fibrous carbon-based material insulator of the present invention is excellent in dispersibility, it is uniformly dispersed in the resin composite, and the insulation is exhibited over the entire resin composite. For this reason, it is presumed that the insulating properties of the resin composite of the present invention are enhanced.

[Effects of the Invention]

[0015]

According to the present invention, a fibrous carbon-based material insulator having excellent dispersibility can be obtained; in addition, by blending this with the resin, it becomes possible to improve the insulating properties of the

resin composite material, and furthermore, it becomes possible to maintain at least the thermal conductivity of the resin composite material.

[Best Mode for Carrying Out the Invention]

[0016]

The present invention will now be described in detail with reference to its preferred embodiments.

[0017]

<Fibrous carbon-based material insulator>

First, the fibrous carbon-based material insulator of the present invention will be described. The fibrous carbon-based material insulator of the present invention is provided with a fibrous carbon-based material and an insulating coating formed on the fibrous carbon-based material; the insulating coating is provided with a cationic polymer layer comprising a cationic polymer electrolyte formed on the fibrous carbonaceous material, and an oxide layer comprising at least one of a metal oxide and a silicon oxide formed on the cationic polymer layer.

[0018]

In addition, when the insulating coating is provided with a cationic polymer layer comprising two or more layers of cationic polyelectrolyte and two or more layers of oxide layers comprising at least one of metal oxides and silicon oxides, in the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the cationic polymer layers and the oxide layers are alternately arranged.

[0019]

Furthermore, in the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the insulating coating is further provided with an anionic polymer layer comprising an anionic polymer electrolyte formed on the fibrous carbon-based material or on the oxide layer; the cationic polymer layer is preferably formed on the anionic polymer layer.

[0020]

(Fibrous carbon-based material)

Examples of the fibrous carbon-based material used in the present invention include carbon nanostructures such as carbon fiber materials, carbon nanofibers, carbon nanohorns, carbon nanocones, carbon nanotubes, carbon nanocoils, fullerenes and derivatives thereof. These fibrous carbon-based materials may be used singly or in combination of two or more. Among these, carbon nanofibers and carbon nanotubes are preferred from the viewpoint of improving thermal conductivity and improving mechanical properties such as mechanical strength.

[0021]

Further, when using carbon nanofibers and/or carbon nanotubes as the fibrous carbon-based material, it is preferable in terms of cost to use multi-walled carbon nanofibers and/or multi-walled carbon nanotubes.

[0022]

The average diameter of the fibrous carbon-based material is not particularly limited, but when a carbon fiber-based material is used as the fibrous carbon-based material, the average diameter is preferably 30 μm or less, more preferably 20 μm or less, and particularly preferably 15 μm or less. When a carbon nanostructure is used as the fibrous carbon-based material, the thickness is preferably 500 nm or less, more preferably 250 nm or less, and particularly preferably 150 nm or less. If the average diameter exceeds the above upper limit, the mechanical properties, thermal conductivity and insulating properties of the resin composite tend not to be sufficiently improved. Although the lower limit of the average diameter of the fibrous carbon-based material is not particularly limited, it is preferably 0.8 nm, and more preferably 1.0 nm, in order to form a homogeneous insulating layer.

[0023]

The aspect ratio (length/diameter) of the fibrous carbon-based material is not particularly limited, but is preferably 5 or more, more preferably 10 or more, even more preferably 20 or more, particularly preferably 50 or more, and most preferably 100 or more. If the aspect ratio is less than the above lower limit, the mechanical properties and thermal conductivity of the resin composite tend not to be sufficiently improved.

[0024]

In the present invention, among the peaks of the Raman spectrum of the fibrous carbon-based material obtained by measuring with a Raman spectrophotometer, although the ratio (G/D) of the G band observed around 1585 cm^{-1} due to the shear vibration of carbon atoms in the graphene structure, and the D band observed around 1350 cm^{-1} where the graphene structure has defects like dangling bonds, is not particularly limited, in applications requiring high thermal conductivity such as high thermal conductive resin materials, it is preferably 1.0 or more, more preferably 3.0 or more, and particularly preferably 5.0 or more. If the G/D value is less than the lower limit, the thermal conductivity tends

not to be sufficiently improved. Further, if the G/D value is too large, the surface activity of the fibrous carbon-based material tends to decrease, and the coating amount of the cationic polymer electrolyte and/or the anionic polymer electrolyte tends to decrease, so that the upper limit of the value is preferably 20.

[0025]

The fibrous carbonaceous material used in the present invention can be produced by a conventionally known method. For example, carbon nanostructures can be produced by appropriately selecting conventionally known manufacturing methods such as a laser ablation method, an arc discharge method, and a chemical vapor deposition method (CVD method) according to the application. The carbon nanostructures used in the present invention are not limited to those produced by these methods.

[0026]

In addition, since the fibrous carbon-based material used in the present invention is usually in an aggregated state in which fibers are entangled or aggregated by π - π stacking, agglomeration is preferably disaggregated in advance by ultrasonic treatment, treatment with a homogenizer, treatment with a grinder mill or bead mill, collision mixing treatment, or the like. A fibrous carbon-based material insulator having excellent dispersibility can thereby be obtained. Breaking up such aggregates is particularly effective when using a fibrous carbon-based material with an aspect ratio of 20 or more and/or a diameter of 200 nm or less.

[0027]

Further, in the present invention, in order to improve the dispersibility of the fibrous carbon-based material in the solvent, the surface of the fibrous carbon-based material may be oxidized to form functional groups on the surface of the fibrous carbon-based material. Examples of the oxidation treatment include chemical oxidation using fuming nitric acid or fuming sulfuric acid, electrolytic oxidation, air oxidation by heat treatment, and oxidation by plasma treatment.

[0028]

(anionic polyelectrolyte)

In the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, it is preferable to negatively charge the surface of the fibrous carbonaceous material by adhering (adsorbing) an amphipathic compound such as an anionic polymer electrolyte as necessary. Also, when the cationic polymer layer and the oxide layer are repeatedly formed as described later, it is preferable to adhere an anionic polymer electrolyte to the surface of the fibrous carbon-based material insulator (the surface of the oxide layer) as necessary. By attaching the anionic polyelectrolyte in this way, it is possible to improve the dispersibility of the fibrous carbon-based material and the fibrous carbon-based material insulator, and increase the coating amount of the cationic polymer electrolyte.

[0029]

Examples of the anionic polymer electrolyte include poly(sodium 4-styrenesulfonate), sodium carboxymethylcellulose, anionized polyvinyl alcohol, polyvinyl phosphate, styrene sulfonic acid-maleic acid copolymer, acrylic acid amide/sodium acrylate copolymer, and the like. These anionic polymer electrolytes may be used singly or in combination of two or more. In the present invention, as an anionic polyelectrolyte, the use of a compound having an aromatic ring or maleimide structure that adheres (adsorbs) to the graphene structure of a fibrous carbon-based material due to interaction such as π - π stacking is preferable because an increase in the coating amount of the anionic polymer electrolyte can be expected.

[0030]

(cationic polymer electrolyte)

The cationic polymer electrolyte used in the present invention is a polymer capable of easily generating cations and capable of being adsorbed into the fibrous carbon-based material or its insulator, or a polymer having a coordinating functional group. Examples include polydiallyldimethylammonium hydrochloride, polyethylimine, and polyallylamine hydrochloride. These cationic polymer electrolytes may be used singly or in combination of two or more.

[0031]

(metal oxides and silicon oxides)

The metal oxides and silicon oxides (hereinafter collectively referred to as "metal oxides") used in the present invention are negatively charged; however, their shape may be sheet-like, fine particle-like, or a mixture thereof. When sheet metal oxides are used, it is possible to form an extremely thin and uniform oxide layer. On the other hand, when fine particles of metal oxides are used, a relatively thick oxide layer can be formed with a relatively small number of

insulating treatments. Moreover, said metal oxide and silicon oxide may be used individually by 1 type, or may use 2 or more types together.

[0032]

The size of the metal oxides is preferably not larger than a size that does not cause spontaneous sedimentation when dispersed in a solvent and exhibits the Tyndall phenomenon, that is, smaller than a size that can maintain a colloidal state. This makes it possible to form a thin and uniform oxide layer. As for the specific size of such metal oxides, in the case of a sheet, the thickness is preferably on the order of nanometers, more preferably 0.7 nm or more and 5 nm or less. Moreover, the lateral length of the sheet-shaped metal oxides is preferably 2 μm or less, more preferably 500 nm or less, and particularly preferably 100 nm or less. On the other hand, in the case of fine particles, the average particle diameter is preferably 2 nm or more and 1 μm or less, more preferably 4 nm or more and 100 nm or less, and particularly preferably 4 nm or more and 20 nm or less.

[0033]

As the nanometer-order sheet-shaped metal oxides (metal oxide nanosheets) used in the present invention, there is one in which a layered compound and hydrochloric acid are reacted, the resulting hydrogen-type layered compound is added to a solution containing large-sized ions, the solution is shaken, and the host layer is peeled off; as well as one that is layered clay minerals. Among these, layered clay minerals are preferable because metal oxide nanosheets can be obtained easily. Specific layered clay minerals include swelling clay minerals such as montmorillonite, smectite, and synthetic saponite. On the other hand, examples of a nanosheet from which the layered compound is exfoliated include silica nanosheets obtained by treating layered silicon compounds (CaSi_2 , YbSi_2 , and the like) with concentrated hydrochloric acid, and titania nanosheets obtained by treating layered titanium oxide with concentrated hydrochloric acid.

[0034]

Examples of the fine-particle metal oxides include those obtained by hydrolysis of metal compounds, silicon compounds, or inorganic salt compounds, such as colloidal silica.

[0035]

(Characteristics of fibrous carbon-based material insulator)

The fibrous carbon-based material insulator of the present invention is provided with a fibrous carbon-based material and an insulating coating formed thereon; the insulating coating is provided with a cationic polymer layer formed on the fibrous carbonaceous material and an oxide layer formed on the cationic polymer layer; and preferably, it is provided with an anionic polymer layer formed on the fibrous carbon-based material, a cationic polymer layer formed on the anionic polymer layer, and an oxide layer formed on the cationic polymer layer.

[0036]

In the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, when the insulating coating is provided with two or more cationic polymer layers and two or more oxide layers, the cationic polymer layers and the oxide layers are alternately arranged; further, it is preferable that the anionic polymer layer be arranged on the oxide layer as necessary, and the cationic polymer layer be arranged on the anionic polymer layer.

[0037]

In the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the proportion of the cationic polymer electrolyte covering the fibrous carbon-based material is preferably 0.01% by mass or more and 50% by mass or less, and more preferably 0.1% by mass or more and 20% by mass or less based on 100% by mass of the fibrous carbon-based material insulator. When the coverage ratio of the cationic polymer electrolyte is less than the lower limit, the oxide layer is not sufficiently formed on the cationic polymer layer, and the insulating properties of the fibrous carbon-based material insulator tend to be lowered; on the other hand, if the upper limit is exceeded, the properties of the fibrous carbon-based material tend to be impaired. The coverage ratio of the cationic polymer electrolyte can be obtained from mass reduction in thermogravimetric analysis based on the thermal decomposition temperature of the cationic polymer electrolyte.

[0038]

In addition, in the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the ratio of the metal oxides covering the fibrous carbon-based material is preferably 0.01% by mass or more and 80% by mass or less, more preferably 0.1% by mass or more and 65% by mass or less, and further preferably 1.0% by mass or more and 50% by mass or less with respect to 100% by mass of the fibrous carbon-based material insulator. When the coating ratio of metal oxides is less than the lower limit, a sufficient oxide layer is not formed, and the insulating properties of the

fibrous carbon-based material insulator tend to be lowered; on the other hand, if the upper limit is exceeded, the properties of the fibrous carbon-based material tend to be impaired. The coating ratio of metal oxides can be determined by fluorescent X-ray analysis, inductively coupled plasma-induced emission spectrometry, inductively coupled plasma-induced mass spectrometry, or the like, and can also be determined by the percentage of residue in thermogravimetric analysis.

[0039]

Furthermore, in the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the proportion of the anionic polyelectrolyte covering the fibrous carbon-based material is preferably 0.01% by mass or more and 50% by mass or less, and more preferably 0.1% by mass or more and 20% by mass or less based on 100% by mass of the fibrous carbon-based material insulator. If the coating ratio of the anionic polymer electrolyte is less than the lower limit, the effect of the anionic polymer electrolyte tends to be insufficient, while if it exceeds the upper limit, the properties of the fibrous carbon-based material tend to be impaired.

[0040]

Further, in the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the total coating amount of the anionic polymer electrolyte and the cationic polymer electrolyte is preferably 0.1 parts by mass or more and 50 parts by mass or less, more preferably 0.5 to 40 parts by mass, and particularly preferably 2.0 to 25 parts by mass based on the coating amount of 100 parts by mass of the metal oxide. If the coating amount of the anionic and cationic polymer electrolytes is less than the lower limit, the absolute amount of metal oxides coating the fibrous carbon-based material is small, so that the insulating properties of fibrous carbon-based material insulators tend to deteriorate; on the other hand, if the above upper limit is exceeded, the insulating properties of the metal oxides are inhibited by the polymer electrolyte, and the insulating properties of the fibrous carbonaceous material insulator tend to be lowered.

[0041]

In the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, the thickness of the insulating coating is preferably 0.8 nm or more and 1000 nm or less, more preferably 0.8 nm or more and 200 nm or less, and further preferably equal to or less than the diameter of the fibrous carbonaceous material. If the thickness of the insulating coating is less than the lower limit, the insulating properties of the resin composite tend not to be sufficiently improved; on the other hand, if the above upper limit is exceeded, the properties of the fibrous carbon-based material tend to be impaired.

[0042]

Like the present invention, by disposing an insulating coating comprising an oxide layer and a cationic polymer layer (preferably further comprising an anionic polymer layer) on the fibrous carbonaceous material, the surface resistivity of the obtained fibrous carbon-based material insulator is preferably 10 times or more, more preferably 100 times or more, and particularly preferably 1000 times or more, that of the fibrous carbon-based material without the insulating coating.

[0043]

Such a fibrous carbon-based material insulator of the present invention is usually used as is; however, the anionic polymer layer and the cationic polymer layer may be removed or mineralized by thermal decomposition or the like by heat treatment or the like.

[0044]

<Manufacturing method of fibrous carbon-based material insulator>

Next, the method for manufacturing the fibrous carbon-based material insulator of the present invention will be described. The method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention is a method comprising a step of forming a cationic polymer layer comprising the cationic polymer electrolyte on the fibrous carbon-based material (cation treatment step), and a step of forming an oxide layer comprising the metal oxides on the cationic polymer layer (oxide treatment step).

[0045]

Further, the method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention may further comprise a step of forming a cationic polymer layer comprising a cationic polymer electrolyte on the fibrous carbon-based material insulator provided with the cationic polymer layer and the oxide layer produced by the manufacturing method (cation treatment step), and a step of forming an oxide layer comprising the metal oxides on the cationic polymer layer (oxide treatment step).

[0046]

When the manufacturing method of the present invention comprises two or more cationic polymer layer forming steps and two or more oxide layer forming steps, the method for manufacturing the insulating fibrous carbon-based material of the present invention is preferably a method in which the formation of the cationic polymer layer and the formation of the oxide layer are alternately performed, that is, a so-called alternate adsorption method.

[0047]

Moreover, in the present invention, it is preferable to comprise a step of forming an anionic polymer layer containing an anionic polymer electrolyte on the fibrous carbonaceous material or its insulator (anion treatment step) before the cationic polymer layer forming step. Furthermore, before the first cationic polymer layer forming step, the fibrous carbon-based material may be subjected to the oxidation treatment. These make it possible to improve the dispersibility of the fibrous carbon-based material or its insulator and to increase the amount of the cationic polymer electrolyte to be coated.

[0048]

(Oxidation treatment step)

The oxidation treatment step according to the present invention is a step wherein the fibrous carbon-based material is subjected to oxidation treatment such as chemical oxidation using fuming nitric acid or fuming sulfuric acid, electrolytic oxidation, air oxidation by heat treatment, or oxidation by plasma treatment. As a result, functional groups are generated on the surface of the fibrous carbon-based material, and by reacting or coordinating this functional group with the cationic polymer electrolyte, a fibrous carbon-based material insulator from which the cationic polymer electrolyte is difficult to detach can be obtained and it becomes possible to increase the coating amount of the cationic polymer electrolyte.

[0049]

(Anion treatment step)

The anion treatment step according to the present invention is a step wherein a fibrous carbon-based material or an insulator thereof is mixed with a solution comprising an anionic polymer electrolyte, and an anionic polymer layer is formed by adhering (adsorbing) an anionic polymer electrolyte onto a fibrous carbon-based material or its insulator (specifically, its oxide layer). As a result, the surface of the fibrous carbon-based material or its insulator is negatively charged, and the coating amount of the cationic polymer electrolyte can be increased.

[0050]

From the viewpoint of the productivity of the fibrous carbon-based material insulator, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, the concentration of the fibrous carbon-based material or its insulator in the dispersion after mixing is preferably 0.01% by mass or more, and when it is a carbon nanostructure, it is preferably 0.001% by mass or more, more preferably 0.01% by mass or more. In addition, from the viewpoint of the fluidity of the dispersion liquid and the dispersibility of the fibrous carbon-based material or its insulator, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, the concentration is preferably 50% by mass or less; in the case of carbon nanostructures, furthermore, from the viewpoint that the concentration at which the fluidity of the dispersion can be maintained tends to decrease as the diameter of the carbon nanostructure becomes smaller and the aspect ratio becomes larger, for example, when the aspect ratio is 50 or more and the diameter is 150 nm, the content is preferably 6 mass % or less, and when the aspect ratio is 50 or more and the diameter is 80 nm, the content is preferably 2 mass % or less.

[0051]

The concentration of the anionic polymer electrolyte in the dispersion is preferably 0.0001% by mass or more and 5% by mass or less, more preferably 0.001% by mass or more and 1% by mass or less. If the concentration of the anionic polymer electrolyte is less than the above lower limit, the formation efficiency of the anionic polymer layer tends to decrease, and it tends to be difficult to form a uniform anionic polymer layer. On the other hand, if the upper limit is exceeded, a large amount of the anionic polymer electrolyte remains in the dispersion and the anionic polymer electrolytes interfere with each other, making it difficult to form a thin and uniform anionic polymer layer.

[0052]

In the present invention, a suitable solvent may be added so that the concentrations of the fibrous carbonaceous material or its insulator and the anionic polymer electrolyte in the dispersion are within the above ranges.

[0053]

(Cation treatment step)

The cation treatment step according to the present invention is a step wherein the fibrous carbon-based material or its insulator (including those subjected to oxidation treatment and those having an anionic polymer layer formed as necessary) and a solution containing a cationic polymer electrolyte are mixed, and a cationic polymer layer is formed by adhering (adsorbing) a cationic polymer electrolyte onto the fibrous carbon-based material or its insulator, or onto the anionic polymer layer.

[0054]

From the viewpoint of the productivity of the fibrous carbon-based material insulator, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, the concentration of the fibrous carbon-based material or its insulator in the dispersion after mixing is preferably 0.01% by mass or more, and when it is a carbon nanostructure, it is preferably 0.001% by mass or more, and more preferably 0.01% by mass or more. In addition, from the viewpoint of the fluidity of the dispersion liquid and the dispersibility of the fibrous carbon-based material or its insulator, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, the concentration is preferably 50% by mass or less, and in the case of carbon nanostructures, furthermore, from the viewpoint that the concentration at which the fluidity of the dispersion can be maintained tends to decrease as the diameter of the carbon nanostructure becomes smaller and the aspect ratio becomes larger, for example, when the aspect ratio is 50 or more and the diameter is 150 nm, the content is preferably 6 % by mass or less, and when the aspect ratio is 50 or more and the diameter is 80 nm, the content is preferably 2 % by mass or less.

[0055]

Moreover, the concentration of the cationic polymer electrolyte in the dispersion is preferably 0.0001% by mass or more and 5% by mass or less, more preferably 0.001% by mass or more and 1% by mass or less. If the concentration of the cationic polymer electrolyte is less than the above lower limit, the efficiency of forming the cationic polymer layer tends to decrease, and it tends to be difficult to form a uniform cationic polymer layer. On the other hand, when the above upper limit is exceeded, a large amount of the cationic polymer electrolyte remains in the dispersion and the cationic polymer electrolytes interfere with each other, making it difficult to form a thin and uniform cationic polymer layer.

[0056]

In the present invention, a suitable solvent may be added so that the concentrations of the fibrous carbon-based material or its insulator and the cationic polymer electrolyte in the dispersion are within the above ranges.

[0057]

(Oxidation processing step)

In the oxide treatment step according to the present invention, a fibrous carbon-based material provided with a cationic polymer layer as the outermost layer obtained in the cationic treatment step or an insulator thereof (hereinafter referred to as "a fibrous carbon-based material containing a cationic polymer layer or an insulator thereof") is mixed with a solution containing negative metal oxides to form an oxide layer by attaching (adsorbing) metal oxides onto the cationic polymer layer.

[0058]

Regarding the concentration of the fibrous carbon-based material containing a cationic polymer layer or an insulator thereof in the dispersion after mixing, from the viewpoint of productivity of the fibrous carbon-based material insulator, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, it is preferably 0.01% by mass or more, and when it is a carbon nanostructure, it is preferably 0.001% by mass or more, and more preferably 0.01% by mass or more. In addition, from the viewpoint of the fluidity of the dispersion liquid and the dispersibility of the fibrous carbon-based material or its insulator, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, the concentration is preferably 50% by mass or less; in the case of a carbon nanostructure, from the viewpoint that the concentration at which the fluidity of the dispersion can be maintained tends to decrease as the diameter of the carbon nanostructures decreases and the aspect ratio increases, for example, when the aspect ratio is 50 or more and the diameter is 150 nm, the content is preferably 6 % by mass or less, and when the aspect ratio is 50 or more and the diameter is 80 nm, the content is preferably 2 % by mass or less.

[0059]

Further, regarding the concentration of metal oxide in the distributed liquid, when the metal oxides are sheet-shaped, the content is preferably 0.0001% by mass or more and 5% by mass or less, more preferably 0.001% by mass or more

and 1% by mass or less; on the other hand, in the case of fine particles, the content is preferably 0.001% by mass or more and 20% by mass or less, more preferably 0.01% by mass or more and 5% by mass or less. When the concentration of the metal oxides is less than the lower limit, the efficiency of forming the oxide layer tends to decrease, and it tends to be difficult to form a uniform oxide layer. On the other hand, when the above is exceeded, a large amount of metal oxide remains in the dispersion, which is not preferable.

[0060]

In the present invention, a suitable solvent may be added so that the concentrations of the cationic polymer layer-containing fibrous carbonaceous material or its insulator and the metal oxides in the dispersion are within the above ranges.

[0061]

The solvent used in the manufacturing method of the fibrous carbon-based material insulator of the present invention may include water, organic solvents (ketones, alcohols, halogenated hydrocarbons, ethers, and the like), and mixed solvents of water and organic solvents. Among them, water and a mixed solvent containing water as a main component are preferable. Moreover, these solvents can be used in any step.

[0062]

In the manufacturing method of the present invention, an appropriate amount of the following may be added to the dispersion liquid used in each of the above steps: pH adjustment acids (hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, and the like), alkalis (sodium hydroxide, ammonia, and the like), and metal chlorides (sodium chloride, calcium chloride, and the like) for charging the surface of fibrous carbon-based materials. Further, the viscosity of the dispersion liquid used in each step is preferably 10,000 Pa·s or less, more preferably 1,000 Pa·s or less, and particularly preferably 100 Pa·s or less at the temperature during the treatment.

[0063]

In each of the steps according to the manufacturing method of the present invention, it is preferable to apply forced stirring treatment such as ultrasonic treatment, treatment by stirrer, treatment by homogenizer, treatment by grinder mill, impingement mixing, treatment by a bead mill, treatment with a kneader, treatment with a mixer having stirring blades or a shaker; among these, ultrasonic treatment and treatment with a homogenizer are more preferable because they can disperse more uniformly.

[0064]

The temperature during the treatment in each of the steps is not particularly limited, but room temperature, which is a condition that does not require a temperature control device such as heating or cooling, is preferable. In the present invention, a heating or cooling operation may be performed to promote or retard adhesion or coating.

[0065]

The processing time in each step is preferably 0.1 second or longer and 60 minutes or shorter, more preferably 1 second or longer and 30 minutes or shorter. When the treatment time is less than the above lower limit, it tends to be difficult to form a uniform polymer layer (cationic and anionic) or oxide layer. On the other hand, when the above upper limit is exceeded, the productivity of the fibrous carbon-based material insulator tends to decrease.

[0066]

Furthermore, in the present invention, in order to remove free cationic and anionic polyelectrolytes and metal oxides, it is preferable to wash the obtained fibrous carbon-based material or its insulator after each of the above steps.

[0067]

In the method for manufacturing a fibrous carbon-based material insulator of the present invention, it is further preferable to sequentially and repeatedly form the cationic polymer layer and the oxide layer on the fibrous carbon-based material insulator comprising the cationic polymer layer and the oxide layer thus formed (preferably comprising the anionic polymer layer) by the methods described in the cationic treatment step and the oxide treatment step. In other words, a cationic polymer layer is formed on the oxide layer by mixing a fibrous carbon-based material insulator provided with the oxide layer as the outermost layer and a solution comprising a cationic polymer electrolyte; next, the fibrous carbon-based material insulator provided with the cationic polymer layer is mixed with a solution comprising a negatively charged metal oxide or silicon oxide to form an oxide layer on the cationic polymer layer.

[0068]

Further, it is more preferable to form an anionic polymer layer on the fibrous carbon-based material insulator before forming the cationic polymer layer. In other words, first, a fibrous carbon-based material insulator provided with an oxide layer as the outer layer is mixed with a solution comprising an anionic polymer electrolyte to form an anionic

polymer layer on the oxide layer; then, in accordance with the above method, a cationic polymer layer is formed on the anionic polymer layer, and an oxide layer is formed on the cationic polymer layer.

[0069]

In the present invention, it is particularly preferable to repeat these layer formations. By alternately forming the cationic polymer layer and the oxide layer (preferably, the anionic polymer layer, the cationic polymer layer and the oxide layer are repeatedly formed), it is possible to form a more uniform insulating coating, to easily adjust the thickness of the insulating coating, and to control the insulating properties of the fibrous carbon-based material insulator to an arbitrary level. In particular, it is possible to improve the insulating properties of the fibrous carbon-based material insulator by repeating the above-described layer formation many times.

[0070]

In the manufacturing method of the present invention, a fibrous carbon-based material insulator in a state of being dispersed in a solvent is usually obtained. In this case, by dissolving a resin or the like in a dispersion containing a fibrous carbon-based material insulator, or by melting and mixing the dispersion and the resin and then removing the solvent, a resin composition or a resin composite material in which the fibrous carbon-based material insulator is uniformly dispersed can be obtained. For example, when the dispersion of the insulating fibrous carbon-based material is pressurized and kneaded into the polymer solution in the casting method or the molten resin in the extruder, aggregation of the fibrous carbon-based material insulator is suppressed; furthermore, when the solvent is removed from the vent, a resin composite material in which the fibrous carbon-based material insulator is uniformly dispersed can be obtained.

[0071]

Further, by subjecting the insulating fibrous carbon-based material dispersed in the solvent to a drying treatment such as freeze-drying or spray-drying, it is possible to recover the insulating fibrous carbon-based material in a solid state while suppressing aggregation. The fibrous carbon-based material insulator collected while suppressing aggregation in this way has excellent dispersibility in solvents, resins, and the like. Moreover, the drying treatment is preferably carried out in the presence of resin particles (particle size of 5 μm or less, preferably 1 μm or less) and/or fillers (for example, inorganic fillers such as alumina, silica, boron nitride, and aluminum nitride having an average particle size of 100 μm or less). This can sufficiently suppress aggregation of the fibrous carbon-based material insulator. Additionally, in this case, the amount of resin particles and/or filler is preferably 10-fold or more that of the fibrous carbon-based material insulator.

[0072]

<Resin composition and resin composite comprising fibrous carbon-based material insulator>

The resin composite material of the present invention is obtained by molding a resin composition comprising the fibrous carbon-based material insulator of the present invention and a resin. Although the content rate of the fibrous carbon-based material insulator in the resin composition and resin composite is not particularly limited, when the fibrous carbon-based material is a carbon fiber-based material, it is preferably 0.1% by mass or more, more preferably 0.5% by mass or more, and preferably 50% by mass or less, more preferably 40% by mass or less, and further preferably 30% by mass or less, with respect to 100% by mass of the resin composition or resin composite. In the case of carbon nanostructures, the content is preferably 0.01% by mass or more, more preferably 0.05% by mass or more, further preferably 0.1% by mass or more, and particularly preferably 0.2% by mass or more. Moreover, it is preferably 20% by mass or less, more preferably 10% by mass or less, and further preferably 5% by mass or less. When the content of the fibrous carbon-based material insulator is less than the lower limit, the thermal conductivity and mechanical properties of the resin composite material of the present invention tend to decrease; on the other hand, when the above upper limit is exceeded, the fluidity of the resin composition tends to decrease. Also, the melt viscosity of the resin composition according to the present invention is not particularly limited, but in the case of a thermoplastic resin composition, the MFR at the molding temperature is preferably 0.1 to 200 g/(10 minutes, load 2.16 kg). Moreover, in the case of a thermosetting resin composition, it is preferable to adjust the viscosity appropriately according to the molding method, composition, application, and the like.

[0073]

Although the resin is not particularly limited, examples of it include thermosetting resins such as epoxy resin, phenolic resin, novolac epoxy phenolic resin, melamine resin, thermosetting imide resin, thermosetting silicone resin, urea resin, unsaturated polyester resin, alkyd resin and urethane resin; thermoplastic resins such as ABS resin, polystyrene, polyacrylonitrile, polymethyl methacrylate, polycarbonate, cyclic polyolefin, polyethylene terephthalate, polyester

resins such as polybutylene terephthalate and polyarylate, liquid crystal polyester, polyphenylene ether, polyphenylene sulfide, polyether sulfone, polyoxymethylene, polyolefin resin, acid or acid anhydride-modified polyolefin resin, acrylic elastomer, acid or acid anhydride modified acrylic elastomer, polytetrafluoroethylene, polylactic acid, polysulfone, thermoplastic polyimide, polyetherimide, polyetheretherketone, polyetheramide, polyamide-imide and polyamide; various alloy resins, and the like. These resins may be used singly or in combination of two or more. Crosslinked rubbers such as silicone rubber, ethylene-propylene-diene rubber, fluororubber, acrylonitrile rubber, and NBR, and composites of these and resins can also be used.

[0074]

Various additives can be blended in the resin composition according to the present invention and the resin composite material according to the present invention as long as the effects of the present invention are not impaired. Particular examples include flame retardants, antioxidants, UV absorbers, antistatic agents, lubricants, mold release agents, viscosity modifiers, colorants, surface treatment agents such as silane coupling agents, glass fiber, fillers such as silica and thermally conductive fillers agents, elastomers, and the like.

[0075]

Examples of the thermally conductive filler include alumina, boron nitride, aluminum nitride, silicon carbide, diamond, zinc oxide, and magnesium oxide. These thermally conductive fillers may be used alone or in combination of two or more. Although the thermal conductivity of this thermally conductive filler is not particularly limited, it is preferably 10 W/mk or higher, more preferably 20 W/mk or higher. Although the content of the thermally conductive filler in the resin composition according to the present invention is not particularly limited, 0.5% by volume or more and 80% by volume or less is preferable, 1.0% by volume or more and 70% by volume or less is more preferable, and 5.0% by volume or more and 50% by volume or less is particularly preferable, with respect to 100% by mass of the resin composition. If the content of the thermally conductive filler is less than the lower limit, the thermal conductivity of the resulting resin composite tends not to be sufficiently improved, and if it exceeds the upper limit, the fluidity of the resin composition tends to decrease.

[0076]

The method for manufacturing the resin composition according to the present invention is not particularly limited; conventionally known mixing and/or kneading methods employed when dispersing a filler in a resin can be used. Examples thereof include a method using an extruder, a roll, a kneader, and the like, and a method of mixing in a solvent. Further, when a low-viscosity thermosetting resin is used as the resin, it is also possible to mix by applying a compounding treatment using a rotation-revolution mixer. When manufacturing the resin composition according to the present invention, it is preferable to perform at least one of ultrasonic treatment, heat treatment, stirring treatment, kneading treatment, and the like.

[0077]

Further, in the present invention, it is preferable to premix the insulating fibrous carbon-based material with a part of the resin or filler in order to improve the dispersibility of the insulating fibrous carbon-based material. Examples of premixing methods include a method of mixing a fibrous carbon-based material insulator with a solution (dispersion) in which a part of a resin or filler is dissolved (dispersed), a method of mixing a molten resin and a fibrous carbon-based material insulator, and a method of mixing a resin, a filler, and a fibrous carbon-based material insulator by dry blending, and the like. The shape of the resin during dry blending is not particularly limited, and examples thereof include powder, pellets, granules, tablets, and the like.

[0078]

The method for manufacturing the resin composite material of the present invention is not particularly limited; a known molding method that is generally employed as a resin molding method can be appropriately employed, and a resin composite having a desired shape can be obtained.

[0079]

By blending the insulating fibrous carbon-based material of the present invention with the resin in this manner, the insulating properties of the resin composite can be improved, and the properties of carbon-based nanofibers (improved thermal conductivity, improved mechanical properties, low thermal expansion, and the like of the resin composite) can be imparted.

[0080]

For example, the increase in volume resistivity of the resin composite material containing the fibrous carbon-based material insulator of the present invention is preferably 10-fold or more, more preferably 100-fold or more, compared

to products containing fibrous carbon-based materials that have not been insulated. Specifically, the volume resistivity of the resin composite material of the present invention is preferably $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ or more, more preferably $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ or more. In addition, the dielectric breakdown voltage is preferably increased by 10-fold or more, more preferably by 100-fold or more, as compared with that in which a fibrous carbon-based material that has not been subjected to insulation treatment is blended. Specifically, the dielectric breakdown voltage of the resin composite material of the present invention is preferably 10 V/mm or higher, more preferably 100 V/mm or higher. If the volume resistivity or the dielectric breakdown voltage is less than any of the above lower limits, the insulation tends to be low, making it difficult to apply to applications requiring insulation.

[0081]

Moreover, the thermal conductivity of the resin composite material blended with the fibrous carbon-based material insulator of the present invention is maintained at least as compared to the one not blended with the fibrous carbon-based material insulator; the increase is preferably 1.1-fold or more, more preferably 1.2-fold or more. In addition, when the fibrous carbon-based material insulator of the present invention is used in combination with the thermally conductive filler, a synergistic effect of improving the thermal conductivity of the fibrous carbon-based material insulating material and the thermally conductive filler can be expected.

[Embodiments]

[0082]

The present invention will be described more specifically below based on embodiments and comparative examples, but the present invention is not limited to the following embodiments. In addition, the content of the insulating coating in the fibrous carbon-based material insulator, volume resistivity of resin composites, the breakdown voltage, and thermal conductivity were measured with the following method.

[0083]

(Content rate of the insulating coating)

Mass change of the fibrous carbon-based material insulator was measured using a thermal analyzer (manufactured by Rigaku Co., Ltd., thermal differential balance (TG-DTA) "Thermo plus") under the condition of measurement temperature range: room temperature to 1000°C, heating rate: 20°C/min, air atmosphere and gas flow rate: 500 ml/min. The mass reduction rate in the range of 250 to 400°C was determined as the content rate of organic components (anionic polyelectrolytes and cationic polyelectrolytes) and the percentage of residue was determined as the content of metal oxides. In addition, the same measurement was performed for the fibrous carbonaceous material, and the content rate of the fibrous carbonaceous material insulator was corrected.

[0084]

(Volume resistivity and breakdown voltage)

Using a high resistance meter ("Agilent 4339B" manufactured by Agilent Technologies, measurement range: $10^7 \Omega \text{ cm}$ to $10^{15} \Omega \text{ cm}$), volume resistivity was measured through a constant voltage application method conforming to JIS K6911 (double ring electrode) under 5 conditions of applied voltage 0.1 V, 1 V, 10 V, 100 V and 1000 V, in which the voltage application time was set for 20 seconds, current limit to 500 μA , and at room temperature. In addition, the dielectric breakdown voltage was investigated from the voltage dependence of the volume resistivity.

[0085]

(Heat conductivity)

The thermal conductivity in the thickness (perpendicular to the flow direction) direction was measured by a steady state method at a measurement temperature of 40°C (temperature difference between upper and lower sides of 24°C) using a steady-state thermal conductivity measuring device ("HG-1" manufactured by Ulvac-Riko, Inc.).

[0086]

In addition, the raw materials shown below were used in the embodiments and comparative examples.

[0087]

<Fibrous carbon-based materials>

VGCF: carbon nanofiber (manufactured by Showa Denko K.K., product name "VGCF," average diameter 150 nm, aspect ratio: 50 or higher, G/D value: 9.6).

MWNT-7: multiwalled carbon nanotubes (manufactured by Nanocarbon Technologies, product name: "MWNT-7"), average diameter: 80 nm, aspect ratio: 100 or higher, G/D value: 8).

XN-100-15M: PAN based carbon fiber (manufactured by Nippon Graphite Fiber Co., Ltd., product name: "GRANOC XN-100-15M," diameter: 9 μm , length: 150 μm , G/D value: 4.8)

[0088]

<Cationic polyelectrolyte>

PDADMAC solution: poly (diallyldimethylammonium chloride) solution (manufactured by Aldrich, solid content concentration 20% by mass, medium molecular weight).

[0089]

<Anionic polyelectrolytes>

PSS solution: poly (4-Styrenesulfonic acid sodium) solution (manufactured by Aldrich, solid content concentration 30% by mass, molecular weight 200,000).

[0090]

<Metal oxide>

Silica: colloidal silica (manufactured by Nissan Chemical Corporation, product name: "SNOWTEX XS," solid content concentration 20% by mass) was used.

Titania nanosheet: Titania nanosheet dispersion with a solid content concentration of 1.2% by mass, which is obtained after a layered titanate (manufactured by ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD., product name: "LU-007," solid content concentration 54% by mass) is treated with sulfuric acid and thinned, is completely stripped using tetrabutylammonium hydroxide, and adjusted to pH9 using hydrochloric acid, was used.

Saponite: Clay nanosheet (synthetic saponite manufactured by KUNIMINE INDUSTRIES CO., LTD., product name: "Smecton SA")

[0091]

<Resin>

PA6: nylon 6 (manufactured by UBE Corporation, product name: "UBE Nylon P1011F").

Epoxy resin: two-liquid mixing type epoxy resin (main agent component (liquid A): bisphenol A epoxy resin, curing agent component (liquid B): methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride (MTHPA), a curing accelerator (imidazole compound) was added to liquid B).

[0092]

(Preparation Example 1)

5 g of PDADMAC solution (solid content concentration 20% by mass) and 29.22 g (0.5 mol) of sodium chloride were added to 1000 g of ion-exchanged water to prepare 0.001 g/g (approximately 0.1% by mass) of PDADMAC solution.

[0093]

(Preparation Example 2)

7 g of PSS aqueous solution (solid content concentration 30% by mass) was added to 1000 g of ion-exchanged water to prepare 0.0021 g/g (about 0.21% by mass) of PSS aqueous solution.

[0094]

(Preparation Example 3)

50 g of the previously mentioned colloidal silica (solid content concentration 20% by mass) was added to 1000 g of ion-exchanged water to prepare 0.01 g/g (approximately 1% by mass) of silica water dispersion.

[0095]

(Preparation Example 4)

33 g of the titania nanosheet dispersion (solid concentration: 1.2% by mass) was added to 1000 g of ion-exchanged water to prepare 0.0004 g/g (about 0.04% by mass) of titania aqueous dispersion.

[0096]

(Preparation Example 5)

4 g of the previously mentioned saponite was added to 1000 g of ion-exchanged water to prepare 0.004 g/g (about 0.4% by mass) of saponite aqueous dispersion.

[0097]

(Reference Examples 1-10)

The fibrous carbon-based material of the type and amount shown in Table 1 was mixed with cationic polymer electrolyte aqueous solution or ion-exchanged water and stirred by hand, and then ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillating frequency 45 kHz) was applied for 20 minutes, and the dispersion state of the dispersion was visually observed. The results are shown in Table 1. Photographs showing the dispersion state (slurry) are shown in Figs. 1A to 1I.

[0098]

[Table 1]

	Carbon Material		PDADMAC Solution	Ion-exchanged Water	Carbon material concentration (g/g)	Exterior appearance	
	VGCF	MWNT-7				Status	Photo
Reference Example 1	10 g	--	100 g	--	0.1	Paste-like	FIG. 1A
Reference Example 2	8 g	--	100 g	--	0.08	Paste-like	FIG. 1B
Reference Example 3	6 g	--	100 g	--	0.06	Homogeneous solution	FIG. 1C
Reference Example 4	5 g	--	100 g	--	0.05	Homogeneous solution	--
Reference Example 5	8 g	--	--	100 g	0.08	Agglomeration state, water and separation	FIG. 1D
Reference Example 6	6 g	--	--	100 g	0.06	Separation into two phases	FIG. 1E
Reference Example 7	--	2.5 g	100 g	--	0.025	Paste-like	FIG. 1F
Reference Example 8	--	2.0 g	100 g	--	0.02	Homogeneous solution	FIG. 1G
Reference Example 9	--	2.5 g	--	100 g	0.025	Agglomeration state, water and separation	FIG. 1H
Reference Example 10	--	2.0 g	--	100 g	0.02	Agglomeration state, water and separation	FIG. 1I

[0099]

As is evident from the results shown in Table 1 and Figs. 1A-1I, it was confirmed that the presence of PDADMAC improved the dispersibility of the fibrous carbonaceous material in water when cases using PDADMAC aqueous solution as a dispersion medium (Reference Examples 1 to 4, 7 to 8) were compared to cases using ion-exchanged water (Reference Examples 5 to 6, 9 to 10).

[0100]

In addition, it was confirmed that in the PDADMAC aqueous solution, the carbon fiber VGCF was uniformly dispersed at a concentration of 0.06 g/g or less, and the carbon nanotube MWNT-7 was uniformly dispersed at a concentration of 0.02 g/g or less. On the other hand, it was confirmed that carbon fibers VGCF and carbon nanotubes MWNT-7 were dispersed in an aggregated state in ion-exchanged water.

[0101]

(Embodiment A1)

MWNT-7 was subjected to insulation treatment 6 times under the insulation treatment conditions shown in Table 2 according to the flowcharts shown in FIG. 2 – FIG. 5, and a MWNT-7 insulator comprising 6 layers of repeating PSS, PDADMAC and silica layers was manufactured. The specific manufacturing method is shown below.

[0102]

<First insulation treatment>

(Anionic treatment process)

As shown in FIG. 3, first, MWNT-7 (0.5 g) was added to water (900 g) and dispersed with a homogenizer for 5 minutes (not shown). The PSS solution (100 g) obtained in Preparation Example 2 was added to this aqueous dispersion, and dispersion treatment was performed with a homogenizer for 5 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 with PSS attached. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0103]

Next, the filter residue obtained by the previously mentioned vacuum filtration is added to water (1000 g) and dispersed with a homogenizer for 5 minutes; this aqueous dispersion was then filtered under reduced pressure (Whatman filter paper #40) to remove water and free PSS, and MWNT-7 with attached PSS was collected.

[0104]

(Cationic treatment process)

Next, as shown in FIG. 4, the PSS-attached MWNT-7 was added to water (900 g) and dispersed with a homogenizer for 5 minutes (not shown). The PDADMAC aqueous solution (100 g) obtained in Preparation Example 1 was added to this aqueous dispersion and dispersed for 5 minutes with a homogenizer to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 having a PDADMAC layer. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0105]

Next, the filter residue obtained by the vacuum filtration was added to water (1000 g), and dispersed with a homogenizer for 5 minutes; this aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free PDADMAC, and MWNT-7 with a PDADMAC layer was collected.

[0106]

(Oxide treatment process)

Next, as shown in FIG. 5, MWNT-7 with this PDADMAC layer was added to water (900 g) and dispersed for 5 minutes with a homogenizer (not shown). The aqueous silica dispersion (100 g) obtained in Preparation Example 3 was added to this aqueous dispersion, and dispersed for 5 minutes with a homogenizer to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 insulator comprising a PDADMAC layer and a silica layer. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0107]

Next, the filter residue obtained by the vacuum filtration was added to water (1000 g), and dispersed with a homogenizer for 5 minutes; the aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free silica, and the MWNT-7 insulator was collected on the filter paper.

[0108]

The surface resistance of the MWNT-7 insulator on the previously mentioned filter paper was measured using a tester at 5 or more points with an electrode interval of 1 cm. The results are shown in Table 2.

[0109]

<Second insulation treatment>

Next, the MWNT-7 insulation on the filter paper was collected, and a PSS layer, a PDADMAC layer and a silica layer were sequentially formed on the MWNT-7 insulator (second insulation treatment) in the same manner as above except that this MWNT-7 insulator was used instead of the previously mentioned MWNT-7. The surface resistance of the MWNT-7 insulator subjected to the second insulation treatment was measured in the same manner as described above. The results are shown in Table 2.

[0110]

<Insulation treatment for the third time and thereafter>

This insulation treatment was then repeated, and a MWNT-7 insulator with a total of 6 insulation treatments was obtained. The surface resistance of this MWNT-7 insulator was measured each time in the same manner as described above. The results are shown in Table 2.

[0111]

The surface of the MWNT-7 insulator, which had undergone a total of 6 insulation treatments, was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIGS. 6A and 6B.

[0112]

In addition, the silica and polymer content (total of anionic polymer and cationic polymer) in the MWNT-7 insulator subjected to the 6 insulation treatments mentioned above was measured by thermogravimetric analysis. The results are shown in Table 2.

[0113]

(Embodiment A2)

MWNT-7 was subjected to insulation treatment 6 times under the insulation treatment conditions shown in Table 2 to produce a MWNT-7 insulator having 6 layers each of PDADMAC layers and titania layers alternately in accordance with the flow chart shown in FIG. 2 and FIGS. 4 to FIG. 5. The specific manufacturing method is shown below.

[0114]

<First insulation process>

(Cationic treatment process)

As shown in FIG. 4, first, MWNT-7 (0.5 g), the PDADMAC aqueous solution (100 g) obtained in Preparation Example 1 and water (300 g) were mixed, and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 with a PDADMAC layer. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0115]

Next, the filter residue obtained through the previously mentioned vacuum filtration was added to water (400 g), and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free PDADMAC to collect MWNT-7 with a PDADMAC layer.

[0116]

(Oxide treatment process)

Next, as shown in FIG. 5, this MWNT-7 with PDADMAC layer was added to water (300 g), and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes (not shown). The titania aqueous dispersion (100 g) obtained in Preparation

Example 4 was added to this aqueous dispersion and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 insulator with a PDADMAC layer and titania layer. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0117]

Next, the filter residue obtained by the previously mentioned vacuum filtration was added to water (400 g), and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes to cause dispersion. This aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free titania, and MWNT-7 insulator was collected on the filter paper.

[0118]

The surface resistance of the previously mentioned MWNT-7 insulator on the filter paper was measured using a tester at 5 or more points with an electrode interval of 1 cm. The results are shown in Table 2.

[0119]

<Second insulation process>

Next, the previously mentioned MWNT-7 insulator on the filter paper was collected, and PDADMAC layer and a titania layer were sequentially formed on the MWNT-7 insulator (second insulation treatment) in the same manner as above except that this MWNT-7 insulator was used instead of the MWNT-7. The surface resistance of the MWNT-7 insulator subjected to the second insulation treatment was measured in the same manner as described above. The results are shown in Table 2.

[0120]

<Insulation process for the third time and thereafter>

This insulation treatment was then repeated, and a MWNT-7 insulator with a total of 6 insulation treatments was obtained. The surface resistance of this MWNT-7 insulator was measured each time in the same manner as described above. The results are shown in Table 2.

[0121]

The surface of the MWNT-7 insulator, which had undergone a total of 6 insulation treatments, was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIGS. 7A and 7B.

[0122]

In addition, the content of titania and cationic polymer in the MWNT-7 insulator, which had been subjected to a total of 6 insulation treatments mentioned previously, was measured by thermogravimetric analysis. The results are shown in Table 2.

[0123]

(Embodiment A3)

MWNT-7 was subjected to insulation treatment 6 times under the insulation treatment conditions shown in Table 2 according to the flowcharts shown in FIGS. 2 to 5 to manufacture a MWNT-7 insulator comprising 6 repeated layers each of PSS, PDADMAC, and saponite layers. The specific manufacturing method is shown below.

[0124]

<First insulation process>

(Anionic treatment process)

As shown in FIG. 3, first, MWNT-7 (1.0 g) was added to water (200 g), and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes (not shown). The PSS aqueous solution (200 g) obtained in Preparation Example 2 was added to this aqueous dispersion, and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 with PSS attached. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0125]

The filter residue obtained through the previously mentioned vacuum filtration was added to water (400 g) and subjected to ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) for 20 minutes; this aqueous dispersion was filtered under reduced pressure (Whatman filter paper #40) to remove water and free PSS, and MWNT-7 with PSS attached was collected.

[0126]

(Cationic treatment process)

Next, as shown in FIG. 4, the PSS-attached MWNT-7 was added to water (200 g), and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes (not shown). The PDADMAC aqueous solution (200 g) obtained in Preparation Example 1 was added to this aqueous dispersion, and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 with a PDADMAC layer. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0127]

The filter residue obtained through the previously mentioned vacuum filtration was then added to water (400 g), and subjected to ultrasonic treatment (using the desk ultrasonic cleaner "BRANSONIC B-220" manufactured by Branson; oscillation frequency of 45 kHz) for 20 minutes; this aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free PDADMAC to collect MWNT-7 provided with a PDADMAC layer.

[0128]

(Oxide treatment process)

Next, as shown in FIG. 5, this MWNT-7 with the PDADMAC layer was added to water (200 g), and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes (not shown). Saponite aqueous dispersion (200 g) obtained in Preparation Example 5 was added to this aqueous dispersion, and ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) was performed for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7 insulator comprising a PDADMAC layer and a saponite layer. The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40).

[0129]

The filter residue obtained through the previously mentioned vacuum filtration was then added to water (400 g) and subjected to ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) for 20 minutes; this aqueous dispersion was vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free saponite, and the MWNT-7 insulator was collected on the filter paper.

[0130]

The surface resistance of the MWNT-7 insulator on the previously mentioned filter paper was measured using a tester at 5 or more points with an electrode interval of 1 cm. The results are shown in Table 2.

[0131]

<Second insulation process>

Next, previously mentioned MWNT-7 insulation on the filter paper was collected, and a PSS layer, a PDADMAC layer and a saponite layer were sequentially formed on the MWNT-7 insulator (second insulation treatment) in the same manner as above except that this MWNT-7 insulator was used instead of the MWNT-7. The surface resistance of the MWNT-7 insulator subjected to the second insulation treatment was measured in the same manner as described above. The results are shown in Table 2.

[0132]

(Insulation process after the third time and thereafter)

After that, this insulation treatment was repeated to obtain a MWNT-7 insulator subjected to a total of 6 insulation treatments. The surface resistance of this MWNT-7 insulator was measured each time in the same manner as described above. The results are shown in Table 2.

[0133]

The surface of the MWNT-7 insulator, which had undergone a total of 6 insulation treatments, was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIGS. 8A and 8B.

[0134]

In addition, the saponite and polymer contents (total of anionic polymer and cationic polymer) in the MWNT-7 insulator subjected to the above 6 insulation treatments were measured by thermogravimetric analysis. The results are shown in Table 2.

[0135]

(Comparative example A1)

<Washing treatment>

MWNT-7 (0.5 g) and water (400 g) were mixed and subjected to ultrasonic treatment (desk ultrasonic cleaning machine manufactured by Branson, "BRANSONIC B-220," was used; oscillation frequency of 45 kHz) for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of MWNT-7. This aqueous dispersion was then filtered under reduced pressure (Whatman filter paper #40) to remove water, and MWNT-7 was collected on the filter paper. The surface resistance of the MWNT-7 insulator on the previously mentioned filter paper was measured using a tester at 5 or more points with an electrode interval of 1 cm. The results are shown in Table 2.

[0136]

The washing treatment was repeated 6 times in total, and the surface resistance was measured each time. The results are shown in Table 2. The surface of the MWNT-7 insulator, which had undergone a total of 6 insulation treatments, was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIGS. 9A and 9B. In addition, Table 2 shows the results of thermogravimetric analysis of MWNT-7 that has been subjected to a total of 6 washing treatments.

[0137]

(Comparative example A2)

MWNT-7 was subjected to 6 insulation treatments (anionic treatment and oxide treatment) to produce a MWNT-7 insulator with a silica layer in the same manner as in Embodiment A1 except that cationic treatment was not performed to manufacture a MSNT-7 with a silica layer. The surface resistance of this MWNT-7 insulator was measured each time in the same manner as in Embodiment A1. The results are shown in Table 2.

[0138]

The surface of the MWNT-7 insulator, which had undergone a total of 6 insulation treatments, was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIGS. 10A and 10B.

[0140]

[Table 2]

		Embodiment A1	Embodiment A2	Embodiment A3	Comparative Example A1	Comparative Example A2
Fibrous carbon material		MWNT-7 (0.5g)	MWNT-7 (0.5 g)	MWNT-7 (1.0 g)	MWNT-7 (0.5 g)	MWNT-7 (0.5 g)
Anionic polyelectrolytes aqueous solution		PSS aqueous solution (100 g)	--	PSS aqueous solution (200 g)	--	PSS aqueous solution (100 g)
Water (anionic treatment process)		900 g	--	200 g	--	900 g
Stirring process (anionic treatment process)		Homogenizer (5 minutes)	--	Ultrasonic treatment (45 kHz, 20 minutes)	--	Homogenizer (5 minutes)
Cationic polyelectrolytes aqueous solution		PDADMAC aqueous solution (100 g)	PDADMAC aqueous solution (100 g)	PDADMAC aqueous solution (200 g)	--	--
Water (cationic treatment process)		900 g	300 g	200 g	--	--
Stirring process (cationic treatment process)		Homogenizer (5 minutes)	Ultrasonic treatment (45 kHz, 20 minutes)	Ultrasonic treatment (45 kHz, 20 minutes)	--	--
Oxide aqueous dispersion		Silica water dispersion (100 g)	Titania aqueous dispersion (100 g)	Saponite aqueous dispersion (200 g)	--	Silica water dispersion (100 g)
Water (oxide aqueous dispersion)		900 g	300 g	200 g	--	900 g
Stirring process (oxide aqueous dispersion)		Homogenizer (5 minutes)	Ultrasonic treatment (45 kHz, 20 minutes)	Ultrasonic treatment (45 kHz, 20 minutes)	--	Homogenizer (5 minutes)
Surface resistance after insulation treatment	1 st time	470-700 Ω	30-50 Ω	10-20 k Ω	23-39 Ω	7.2-16 Ω
	2 nd time	6-14 k Ω	4.6-7.5 k Ω	200-800 k Ω	32-40 Ω	9.6-15 Ω
	3 rd time	1.3-1.8 M Ω	0.8-1.0 M Ω	0.6-1.5 M Ω	20-27 Ω	4.5-23 Ω
	4 th time	0.8-2.2 M Ω	1.1-1.5 M Ω	2.2-3.0 M Ω	20-41 Ω	19-27 Ω
	5 th time	1.7-2.8 M Ω	3.9-7.1 M Ω	3.2-4.5 M Ω	23-33 Ω	17-28 Ω
	6 th time	1.6-2.0 M Ω	5-10 M Ω	4.1-8.0 M Ω	23-35 Ω	21-30 Ω
Polymer content (total of anionic polymer and cationic polymer) [mass %]		4.4	3.6	5.7	0	1.8
Content of metal oxides [mass %]		59.6	30.5	76.1	1.0 (MWNT-7 residue)	3.3

[0141]

As is evident from the results shown in Table 2 and FIGS. 6A to 10B, fibrous carbon-based material insulators of the present invention in which an anionic polymer layer, a cationic polymer layer, and an oxide layer are repeatedly formed (Embodiments A1 and A3) and the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, in which cationic polymer layers and oxide layers are alternately formed (Embodiment A2) have less cohesion between the insulators, and it was confirmed that a uniform insulating coating was formed on the surface. Moreover, it was confirmed that the surface resistance was large and the insulation was excellent.

[0142]

On the other hand, the fibrous carbon-based material insulator (Comparative Example A2) in which anionic polymer layers and oxide layers (silica layers) were alternately formed had almost no oxide layers. In addition, the surface resistance was about the same as that of the fibrous carbon-based material (Comparative Example A1) that was only washed.

[0143]

(Embodiment B1)

The MWNT-7 insulator (titania layer) obtained in Embodiment A2 and water were mixed to prepare an aqueous dispersion having a MWNT-7 insulator concentration of 1.25 mg/mg. 340 g of this aqueous dispersion (MWNT-7 insulator amount: about 0.42 g) was weighed into a beaker, the water in the aqueous dispersion was frozen by liquid nitrogen and placed in a vacuum dryer, and the MWNT-7 insulator (titania layer) was freeze-dried by vacuum treatment. Table 3 shows the results of visual observation of this freeze-dried MWNT-7 insulator (titania layer).

[0144]

(Reference Example B1)

340 g of the aqueous dispersion of MWNT-7 insulator (titania layer) prepared in the same manner as in Embodiment B1 (MWNT-7 insulator amount: about 0.42 g) was weighed into a beaker and placed in a hot air dryer, and the previously mentioned MWNT-7 insulator (titania layer) was dried with hot air at 80°C for 12 hours. Table 3 shows the results of visual observation of the hot-air dried MWNT-7 insulator (titania layer).

[0145]

(Embodiment B2)

340 g of the aqueous dispersion of MWNT-7 insulator (titania layer) prepared in the same manner as in Embodiment B1 (MWNT-7 insulator amount: about 0.42 g) and 22.58 g of PA6 powder were weighed in a beaker and mixed; this was subjected to decompression treatment in the same manner as in Embodiment B1, and a mixture of the previously mentioned MWNT-7 insulator (titania layer) and PA6 (PA6:MWNT-7 insulator = 100:1 (volume ratio)) was freeze-dried. Table 3 shows the results of visual observation of this freeze-dried mixture.

[0146]

(Reference Example B2)

An aqueous dispersion containing about 0.42 g of MWNT-7 insulator (titania layer) and 22.58 g of PA6 powder was prepared in the same manner as in Embodiment B2, and placed in a hot air dryer; the mixture of the previously mentioned MWNT-7 insulator (titania layer) and PA6 (PA6:MWNT-7 insulator = 100:1 (volume ratio)) was dried with hot air in the same manner as in Reference Example B1. Table 3 shows the results of visual observation of the hot-air dried mixture.

[0147]

(Reference Example B3)

205 g of an aqueous dispersion of MWNT-7 insulator (titania layer) prepared in the same manner as in Embodiment B1 (MWNT-7 insulator amount: about 0.26 g), 13.54 g of PA6 powder, and 28.80 g of alumina were measured into a beaker and mixed; this was subjected to decompression treatment in the same manner as in Embodiment B1. A mixture of the previously mentioned MWNT-7 insulator (titania layer), PA6 and alumina (PA6: MWNT-7 insulator = 100:1 (volume ratio), PA6 + alumina: MWNT-7 insulator = 100:0.6 (volume ratio)) were freeze-dried. Table 3 shows the results of visual observation of this freeze-dried mixture.

[0148]

(Reference Example B3)

An aqueous dispersion containing approximately 0.26 g of MWNT-7 insulator (titania layer), 13.54 g of PA6 powder, and 28.80 g of alumina was prepared in the same manner as in Embodiment B3, and was placed in a hot air dryer. A mixture of the previously mentioned MWNT-7 insulator (titania layer), PA6 and alumina (PA6: MWNT-7 insulator = 100:1 (volume ratio) and PA6 + alumina: MWNT-7 insulator = 100:0.6 (volume ratio)) were dried with hot air in the same manner as Reference Example B1. Table 3 shows the results of visual observation of the hot-air dried mixture.

[0149]

[Table 3]

	Embodiment B1	Reference Example B1	Embodiment B2	Reference Example B2	Embodiment B3	Reference Example B3
MWNT-7 Insulator [g]	Approximately 0.42		Approximately 0.42		Approximately 0.42	
PA6 Powder [g]	--		22.58		13.54	
Alumina [g]	--		--		28.8	
Drying treatment	Freeze-dry	Hot air dry	Freeze-dry	Hot air dry	Freeze-dry	Hot air dry
Appearance of solid after drying	Bulky linear MWNT-7 insulator	Hard plate-like MWNT-7 insulator aggregates	A small amount of agglomerated MWNT-7 insulator in the solid	Presence of aggregated MWNT-7 insulators in solids	Homogeneous solid (easily broken)	Homogeneous solid (easily broken)

[0150]

As is clear from the results shown in Table 3, it was confirmed that aggregation of the fibrous carbon-based material insulator was suppressed when the fibrous carbon-based material insulating material of the present invention or a resin-blended material thereof was freeze-dried (Embodiments B1 and B2) compared to the case of drying with hot air (Reference Examples B1 to B2). In addition, it was confirmed that aggregation of the fibrous carbon-based material insulator was suppressed when a fibrous carbon-based material insulation compounded with a resin or a filler was freeze-dried (Embodiments B2-B3) or hot-air dried (Reference Examples B2-B3) compared to the case where the fibrous carbon-based material insulator was freeze-dried (Embodiment B1) or hot-air dried (Reference Example B1).

[0151]

(Embodiment B4)

About 0.42 g of the freeze-dried MWNT-7 insulator (titania layer) obtained in Embodiment B1 and 22.58 g of PA6 powder were mixed, and a PA6 composition was prepared using a single screw continuous kneading extruder ("MINI-MAX" manufactured by CSI) by kneading under the conditions of a set temperature of 260°C, a discharge rate of about 2 ml/min, and a screw rotation speed of 100 rpm. The PA6 composition obtained was press-molded into a film (about 100 μm thick) under the conditions of 250°C, 2 MPa pressure, and 5 minutes of molding time. The dispersion state of the MWNT-7 insulator was observed visually through the obtained film through the light. The results are shown in Table 4.

[0152]

(Reference Example B4)

A film was produced in the same manner as in Embodiment B4 except for using about 0.42 g of the hot-air dried product of the MWNT-7 insulating material (titania layer) obtained in Reference Example B1 instead of the freeze-dried product of the MWNT-7 insulating material (titania layer), and the dispersion state of the MWNT-7 insulator was visually observed. The results are shown in Table 4.

[0153]

(Embodiment B5)

A film was produced in the same manner as in Embodiment B4 except that the freeze-dried mixture (MWNT-7 insulator (titania layer) + PA6) obtained in Embodiment B2 was used instead of the mixture of the freeze-dried MWNT-7 insulator (titania layer) and PA6, and the dispersion state of the MWNT-7 insulator was visually observed. The results are shown in Table 4.

[0154]

(Reference Example B5)

A film was produced in the same manner as in Embodiment B4 except that the hot air-dried mixture (MWNT-7 insulator (titania layer) + PA6) obtained in Reference Embodiment B2 was used instead of the freeze-dried mixture (MWNT-7 insulator (titania layer) + PA6), and the dispersion state of the MWNT-7 insulator was visually observed. The results are shown in Table 4.

[0155]

(Embodiment B6)

A film was produced in the same manner as in Embodiment B4 except that the freeze-dried mixture (MWNT-7 insulator (titania layer) + PA6 + alumina) obtained in Embodiment B3 was used instead of the mixture of the freeze-dried MWNT-7 insulator (titania layer) and PA6, and the dispersion state of the MWNT-7 insulator was visually observed. The results are shown in Table 4.

[0156]

(Reference Example B6)

A film was produced in the same manner as in Example B4 except that the hot air-dried mixture (MWNT-7 insulator (titania layer) + PA6 + alumina) obtained in Reference Embodiment B3 was used instead of the freeze-dried mixture (MWNT-7 insulator (titania layer) + PA6 + alumina), and the dispersion state of the MWNT-7 insulator was visually observed. The results are shown in Table 4.

[0157]

[Table 4]

	Embodiment B4	Reference Example B4	Embodiment B5	Reference Example B5	Embodiment B6	Reference Example B6
Film raw material	Freeze-dried item of MWNT-7 PA6	Hot air-dried item of MWNT-7 insulator PA6	Freeze-dried mixture (MWNT-7 insulator + PA6)	Hot air-dried mixture (MWNT-7 insulator + PA6)	Freeze-dried mixture (MWNT-7 insulator + PA6)	Hot air-dried mixture (MWNT-7 insulator + PA6)
Dispersion state of MWNT-7 insulator in film	Small amount of fine MWNT-7 insulator aggregates are scattered	Coarse MWNT-7 insulator aggregates are scattered	No MWNT-7 insulator aggregates can be observed visually	Small amount of fine MWNT-7 insulator aggregates are scattered	No MWNT-7 insulator aggregates can be observed visually	Small amount of fine MWNT-7 insulator aggregates are scattered

[0158]

As is clear from the results shown in Table 4, it was confirmed that dispersibility of the insulating fibrous carbon-based material in the resin was improved in the case of freeze-drying the fibrous carbon-based material insulator of the present invention or a mixture thereof with a resin or filler (Embodiments B4 to B6) compared to the case of drying them with hot air (Reference Examples B4 to B6). In addition, it confirmed that the dispersibility of the insulating fibrous carbon-based material in the resin was improved when a fibrous carbon-based material insulator blended with a resin or filler was freeze-dried (Embodiments B5-B6) or hot-air dried (Reference Examples B5-B6) compared to the case where the fibrous carbon-based material insulator was freeze-dried (Embodiments B4) or hot-air dried (Reference Example B4).

[0159]

(Embodiment C1)

99.5 pts. mass of epoxy resin and 0.5 pts. mass of freeze-dried MWNT-7 insulator (titania layer) obtained in the same manner as in Embodiment B1 were kneaded using a vacuum-type rotation mixer ("ARV-200AJ" manufactured by Thinky) under the conditions of rotation 100 rpm, revolution 2000 rpm, degree of vacuum 5 torr, and stirring time of 10 minutes to prepare an epoxy resin composition. This epoxy resin composition was press molded under conditions of a temperature of 150°C, a pressure of 2 MPa, and a molding time of 20 minutes to prepare an epoxy resin composite (80 mm × 80 mm × 3 mm). Further, this epoxy resin composite material was left for 5 hours in a hot air dryer heated to 150°C to perform a secondary curing treatment.

[0160]

The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the obtained epoxy resin composite were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in Table 5.

[0161]

(Embodiment C2)

The MWNT-7 insulator (saponite layer) was freeze-dried in the same manner as in Embodiment B1 except for using the MWNT-7 insulator (saponite layer) obtained in Embodiment A3 instead of the MWNT-7 insulator (titania layer) obtained in Embodiment A2.

[0162]

An epoxy resin composite (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment C1 except for using 0.5 pts. mass of the freeze-dried MWNT-7 insulator (saponite layer) instead of the freeze-dried MWNT-7 insulator (titania layer). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the obtained epoxy resin composite were measured according to the above measuring methods. The results are shown in Table 5.

[0163]

(Comparative example C1)

An epoxy resin molding (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment C1 except that no MWNT-7 insulator was used. The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the obtained epoxy resin molding were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in Table 5.

[0164]

(Comparative examples C2 – C3)

An epoxy resin composite (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment C1 except for using the amount of MWNT-7 shown in Table 5 instead of the freeze-dried item of the MWNT-7 insulator (titania layer). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the obtained epoxy resin composite were measured according to the above measuring methods. The results are shown in Table 5.

[0165]

[Table 5]

	Embodiment C1	Embodiment C2	Comparative Example C1	Comparative Example C2	Comparative Example C3
Epoxy resin [pts. mass]	99.5	99.5	100	99.5	97
Fibrous carbon material insulator [pts. mass]	Embodiment A2 (titania layer)	0.5	--	--	--
	Embodiment A3 (saponite layer)	--	0.5	--	--
MWNT-7 [pts. Mass]	--	--	--	0.5	3
Volume resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^{13} - 10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^7	10^7
Breakdown voltage [V]	1000	1000	1000 V or higher	1	1
Thermal conductivity [Wm/K]	0.289	0.276	0.201	0.285	0.780

[0166]

As is clear from the results shown in Table 5, it was confirmed that epoxy resin composites (Embodiments C1 and C2) containing the fibrous carbon-based material insulator of the present invention have excellent thermal conductivity compared to the epoxy resin molded article (Comparative Example C1) that does not contain the fibrous carbon-based material insulator of the present invention, and that it has high volume resistivity and dielectric breakdown voltage, and excellent insulation compared to epoxy resin composites containing fibrous carbon-based materials (Comparative Examples C2-C3).

[0167]

(Embodiment D1)

XN-100-15M was subjected to 2 insulation treatments under the insulation treatment conditions shown in Table 6 in accordance with the flow chart shown in FIGS. 2 to 5, and an XN-100-15M insulator was manufactured with 1 PSS layer and 2 alternating PDADMAC and silica layers. The specific manufacturing method is shown below.

[0168]

<First insulation process>

(Anionic treatment process)

As shown in FIG. 3, first, XN-100-15M (15 g) was added to a PSS aqueous solution (100 g), and was stirred with a magnetic stirrer (300 rpm) for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of XN-100-15M with PSS attached. This aqueous dispersion was then centrifuged (12,000 rpm, 30 minutes).

[0169]

Next, the solid content obtained by the centrifugation was added to water (300 g) and then centrifuged (12,000 rpm, 30 minutes). This procedure was performed 3 times in total, and XN-100-15M with PSS attached was collected.

[0170]

(Cationic treatment process)

Next, as shown in FIG. 4, this PSS-attached XN-100-15M was added to the PDADMAC aqueous solution (100 g) obtained in Preparation Example 1 and was stirred with a magnetic stirrer (300 rpm) for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of XN-100-15M with PSS attached. This aqueous dispersion was then centrifuged (12,000 rpm, 30 minutes).

[0171]

Next, the solid content obtained by the centrifugation was added to water (300 g) and then centrifuged (12,000 rpm, 30 minutes). This procedure was performed 3 times in total, and XN-100-15M with the PDADMAC layer was collected.

[0172]

(Oxide treatment process)

Next, XN-100-15M provided with this PDADMAC layer was added to the aqueous silica dispersion (100 g) obtained in Preparation Example 3 and stirred with a magnetic stirrer (300 rpm) for 20 minutes to obtain an aqueous dispersion of XN-100-15M insulator comprising a PDADMAC layer and a silica layer. This aqueous dispersion was then centrifuged (12,000 rpm, 30 minutes).

[0173]

Next, the solid content obtained by the centrifugation was added to water (300 g) and then centrifuged (12,000 rpm, 30 minutes). This procedure was performed 3 times in total, the solid content was dispersed in water (300 g). The aqueous dispersion was then vacuum filtered (Whatman filter paper #40) to remove water and free silica and the XN-100-15M insulation was collected on the filter paper.

[0174]

<Second insulation process>

Next, the previously mentioned XN-100-15M insulation was collected on the filter paper, and a PDADMAC layer and a silica layer were sequentially formed on the XN-100-15M insulator in the same manner as above (second insulation treatment) except that this XN-100-15M insulator was used in place of the XN-100-15M and no anionic treatment was performed.

[0175]

The surface of the XN-100-15M insulator that had been subjected to the insulation treatment twice in total was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIG. 11.

[0176]

<Production of PA6 composites>

40 pts. mass (converted to 25.5% by volume) of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 2 times) and 60 pts. mass of nylon 6 were kneaded using a single screw continuous kneading extruder ("NINI-MAX" manufactured by CSI) under the conditions of a set temperature of 260°C, a discharge rate of about 2 ml/min, and a screw rotation speed of 100 rpm to prepare a PA6 composition. This PA6 composition was press molded under conditions of a temperature of 250° C, a pressure of 2 MPa, and a molding time of 5 minutes to produce a PA6 composite material (80 mm × 80 mm × 3 mm). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the PA6 composite material obtained were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in FIG. 6.

[0177]

(Embodiment D2)

An XN-100-15M insulator comprising one PSS layer and three alternating PDADMAC and silica layers was manufactured in the same manner as in Embodiment D1 except the number of insulation treatments was changed to 3 times in total, and the third insulation treatment was performed in the same way as the second insulation treatment. The surface of the XN-100-15M insulator that had been subjected to the insulation treatment 3 times in total was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIG. 12.

[0178]

A PA6 composite material (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment D1 except for using 40 pts. mass (converted to 25.5% by volume) of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 3 times) instead of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 2 times). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the resulting PA6 composite material were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in Table 6.

[0179]

(Embodiment D3)

An XN-100-15M insulator comprising one PSS layer and 5 alternating PDADMAC and silica layers was manufactured in the same manner as in Embodiment D1 except that the number of insulation treatments was changed to 5 times in total, and the 3rd to 5th insulation treatments were performed in the same way as the 2nd insulation treatment. The surface of the XN-100-15M insulator that had been subjected to the insulation treatment 5 times in total was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIG. 13.

[0180]

A PA6 composite material (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment D1 except for using 40 pts. mass (converted to 25.5% by volume) of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 5 times) instead of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 2 times). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the resulting PA6 composite material were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in FIG. 6.

[0181]

(Embodiment D4)

An XN-100-15M insulator comprising one PSS layer and 10 alternating PDADMAC and silica layers was manufactured in the same manner as in Example D1 except that the number of insulation treatments was changed to 10 times in total, and the 3rd to 10th insulation treatments were performed in the same way as the second insulation treatment. The surface of the XN-100-15M insulator that had undergone the insulation treatment 10 times in total was observed using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies). The results are shown in FIG. 14.

[0182]

A PA6 composite material (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment D1 except for using 40 pts. mass (converted to 25.5% by volume) of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 10 times) instead of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 2 times). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the resulting PA6 composite material were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in Table 6.

[0183]

(Comparative Example D1)

A PA6 molded body (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment D1 except no XN-100-15M insulation was used. The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the obtained PA6 molded body were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in Table 7.

[0184]

(Comparative example D2)

A PA6 composite material (80 mm × 80 mm × 3 mm) was produced in the same manner as in Embodiment D1 except for using 40 pts. mass (converted to 25.5% by volume) of XN-100-15M instead of the XN-100-15M insulator (insulation treatment 2 times). The volume resistivity, dielectric breakdown voltage and thermal conductivity of the resulting PA6 composite material were measured according to the measurement methods described above. The results are shown in Table 7. The results of observing the surface of XN-100-15M using a scanning electron microscope ("S-3600N" manufactured by SEM, Hitachi High Technologies) are shown in FIG. 15.

[0185]

[Table 6]

	Embodiment D1	Embodiment D2	Embodiment D3	Embodiment D4
Fibrous carbon material	XN-100-15M (15 g)	XN-100-15M (15 g)	XN-100-15M (15 g)	XN-100-15M (15 g)
Anionic polyelectrolytes aqueous solution	PSS aqueous solution (100 g)	PSS aqueous solution (100 g)	PSS aqueous solution (100 g)	PSS aqueous solution (100 g)
Stirring treatment (anionic treatment process)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)
Cationic polyelectrolytes aqueous solution	PDADMAC aqueous solution (100 g)	PDADMAC aqueous solution (100 g)	PDADMAC aqueous solution (100 g)	PDADMAC aqueous solution (100 g)
Stirring treatment (cationic treatment process)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)
Oxide aqueous dispersion	Silica aqueous dispersion (100g)	Silica aqueous dispersion (100g)	Silica aqueous dispersion (100g)	Silica aqueous dispersion (100g)
Stirring treatment (oxide treatment process)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)	Magnetic stirrer (20 minutes)
Number of times of insulation treatment	2 times	3 times	5 times	10 times
Insulator content in composition [mass%]	40	40	40	40
Volume resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^5	10^5	10^8	10^{10}
Breakdown voltage [V]	10	10	100	100
Thermal conductivity [Wm/K]	0.53	0.55	0.53	0.56

[0186]

[Table 7]

	Comparative Example D1	Comparative Example D2
Fibrous carbon material	--	XN-100-15M
Anionic polyelectrolytes aqueous solution	--	--
Stirring treatment (anionic treatment process)	--	--
Cationic polyelectrolytes aqueous solution	--	--
Stirring treatment (cationic treatment process)	--	--
Oxide aqueous dispersion	--	--
Stirring treatment (oxide treatment process)	--	--
Number of times of insulation treatment	--	0 times
Insulator content in composition [mass%]	0	40
Volume resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^{15}	10^3
Breakdown voltage [V]	1000 or higher	10
Thermal conductivity [Wm/K]	0.22	0.52

[0187]

As is clear from the results shown in FIGS. 11 to 14, a uniform insulating film was formed on the surface of the carbon fiber by the insulating treatment, and it was confirmed that the insulating film tended to become thicker as the number of insulating treatments increased.

[0188]

As is clear from the results shown in Tables 6-7, when the carbon fiber insulator of the present invention was used (Embodiments D1 to D4), the resin composite material had a high-volume resistivity, which tended to increase as the number of insulation treatments increased. In addition, the dielectric breakdown voltage also showed a tendency to increase, and it was confirmed that the insulation is excellent. On the other hand, when carbon fibers that were not subjected to insulation treatment were used (Comparative Example D2), the resin composite material had a low volume resistivity and poor insulation.

[0189]

Furthermore, it was confirmed that the resin composite materials using the carbon fiber insulator of the present invention (Embodiments D1 to D4) maintained the thermal conductivity as when using carbon fiber without insulation treatment (Comparative Example D2)

[Industrial applicability]

[0190]

As explained above, according to the present invention, it is possible to form an insulating coating on the surface of a fibrous carbon-based material by the alternate adsorption method, and a fibrous carbon-based material insulator with an arbitrary insulation level and excellent dispersibility can be manufactured.

[0191]

Therefore, the resin composite material containing the fibrous carbon-based material insulator of the present invention is useful as resins for printed circuit boards, housings for electrical and electronic parts, coil sealing materials, materials for motors, and parts for heat exchangers such as radiators because it has high insulation and at least thermal conductivity is maintained.

[0192]

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1A] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 1.

[FIG. 1B] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 2.

[FIG. 1C] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 3.

[FIG. 1D] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 5.

[FIG. 1E] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 6.

[FIG. 1F] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 7.

[FIG. 1G] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 8.

[FIG. 1H] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 9.

[FIG. 1I] Photograph showing a slurry (colloid) of a fibrous carbon-based material obtained in Reference Example 10.

[FIG. 2] Process Chart showing an example of the method to manufacture fibrous carbon-based material insulator of the present invention.

[FIG. 3] Process Chart showing an example of an anionic treatment method in the method to manufacture fibrous carbon-based material insulator of the present invention.

[FIG. 4] Process Chart showing an example of a cationic treatment method in the method to manufacture fibrous carbon-based material insulator of the present invention.

[FIG. 5] Process Chart showing an example of an oxide treatment method in the method to manufacture fibrous carbon-based material insulator of the present invention.

[FIG. 6A] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Embodiment A1.

[FIG. 6B] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Embodiment A1.

[FIG. 7A] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Embodiment A2.

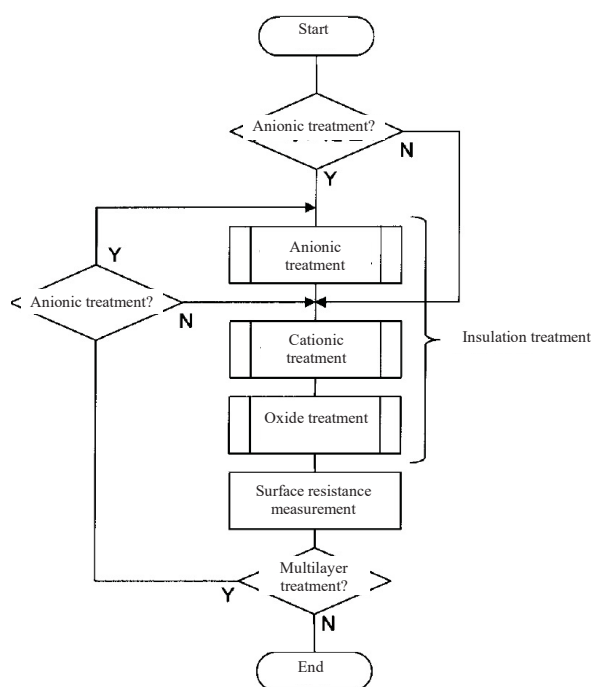
[FIG. 7B] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Embodiment A2.

[FIG. 8A] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Embodiment A3.

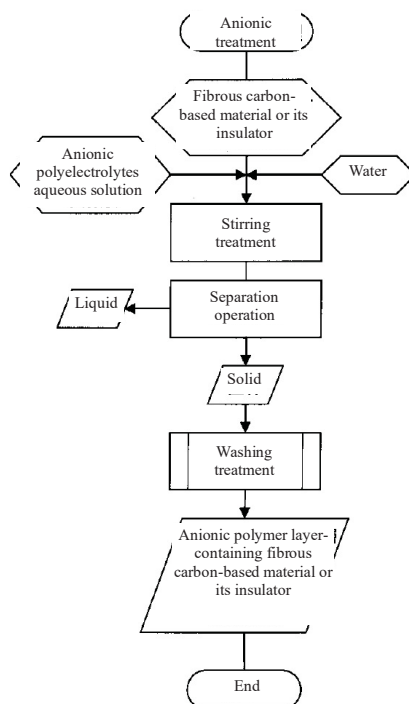
[FIG. 8B] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Embodiment A3.

- [FIG. 9A] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Comparative Example A1.
- [FIG. 9B] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Comparative Example A1.
- [FIG. 10A] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Comparative Example A2.
- [FIG. 10B] Electron micrograph showing the surface state of the carbon nanotube insulator obtained in Comparative Example A2.
- [FIG. 11] Electron micrograph showing the surface state of the carbon fiber insulator (insulation treatment 2 times) obtained in Embodiment D1.
- [FIG. 12] Electron micrograph showing the surface state of the carbon fiber insulator (insulation treatment 3 times) obtained in Embodiment D2.
- [FIG. 13] Electron micrograph showing the surface state of the carbon fiber insulator (insulation treatment 5 times) obtained in Embodiment D3.
- [FIG. 14] Electron micrograph showing the surface state of the carbon fiber insulator (insulation treatment 10 times) obtained in Embodiment D4.
- [FIG. 15] Electron micrograph showing the surface state of the carbon fiber used in Comparative Example D2.

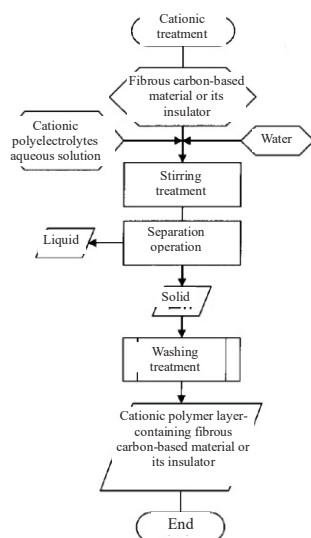
[FIG. 2]



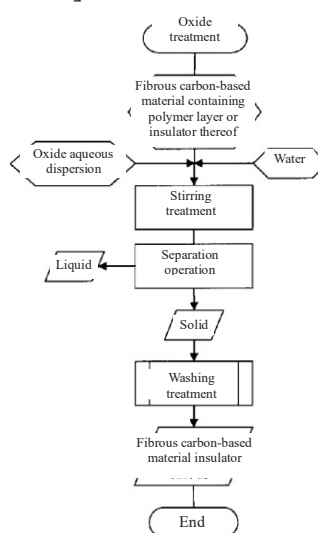
[FIG. 3]



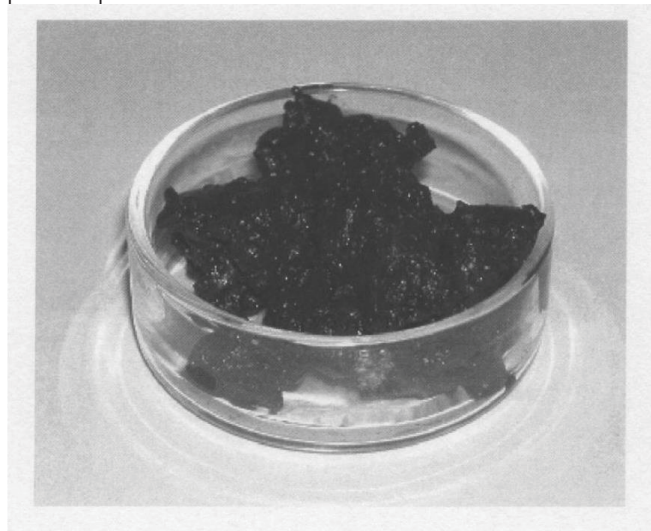
[FIG. 4]



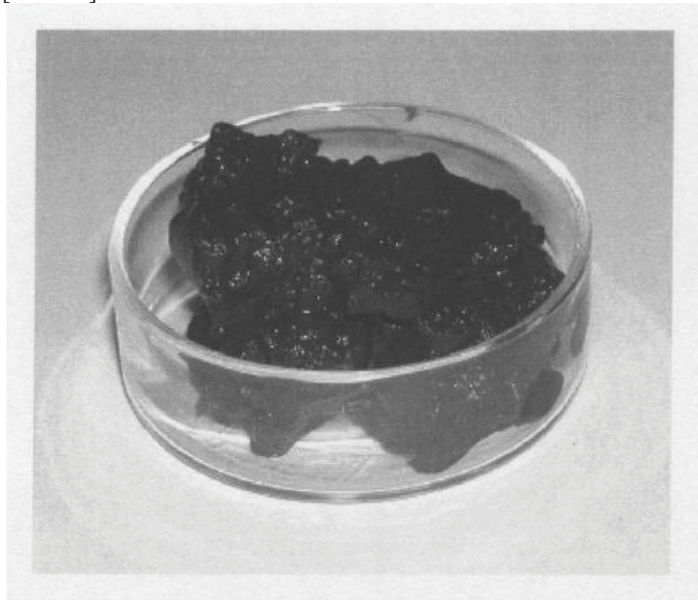
[FIG. 5]



[FIG. 1A]



[FIG. 1B]



[FIG. 1C]



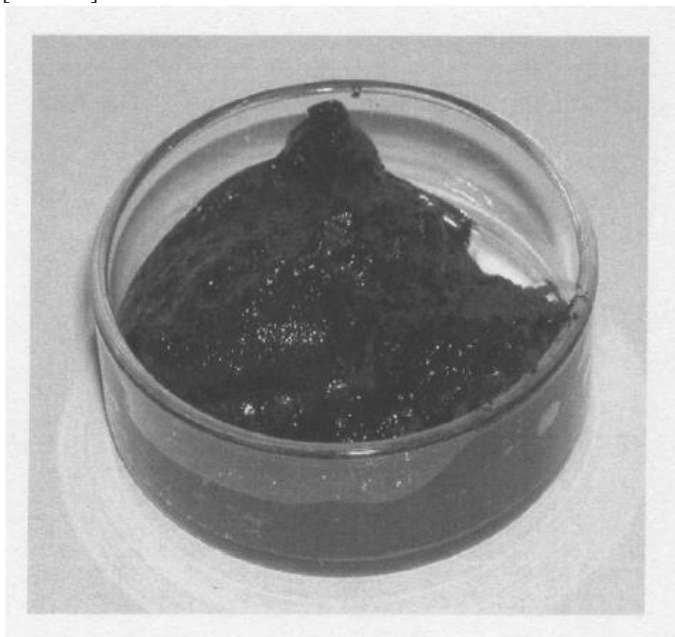
(31)

JP2009-235650 A 2009.10.15

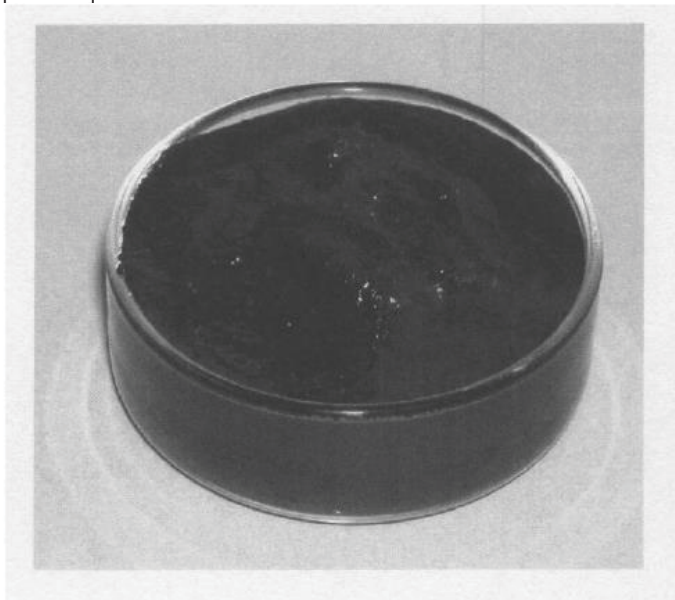
(40)

JP 2009-235650 A 2009. 10. 15

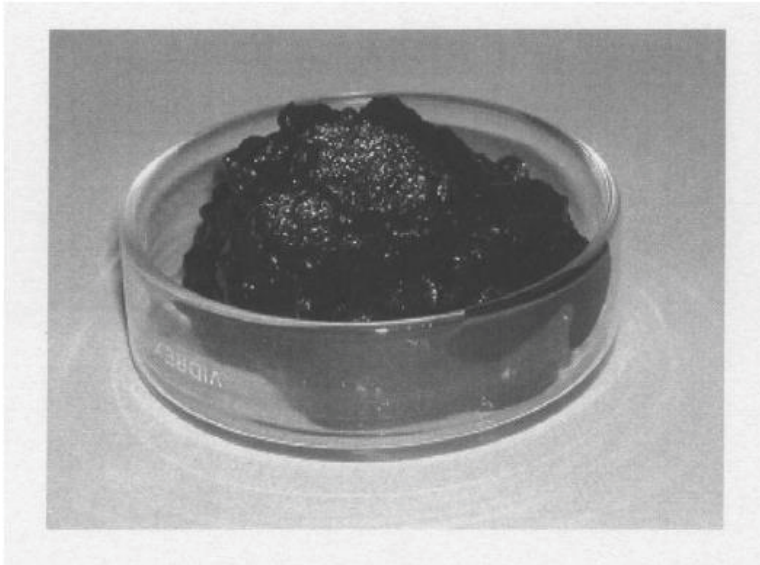
[FIG. 1D]



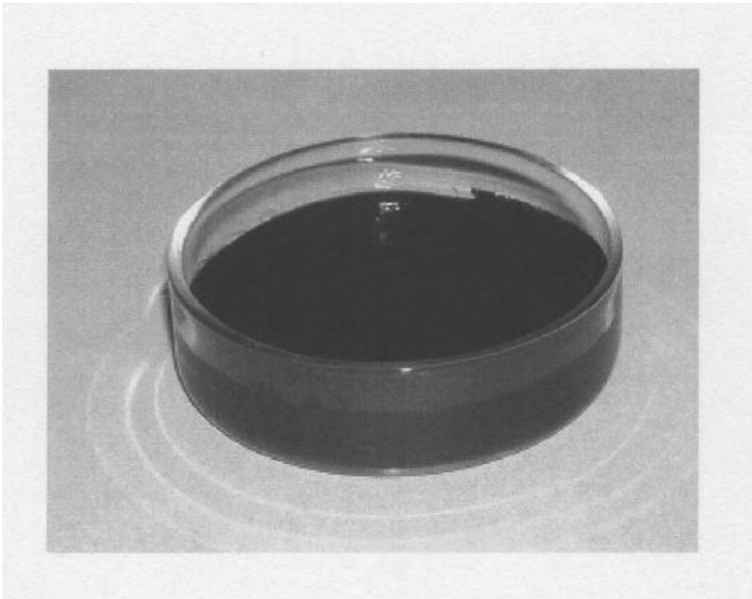
[FIG. 1E]



[FIG. 1F]



[FIG. 1G]



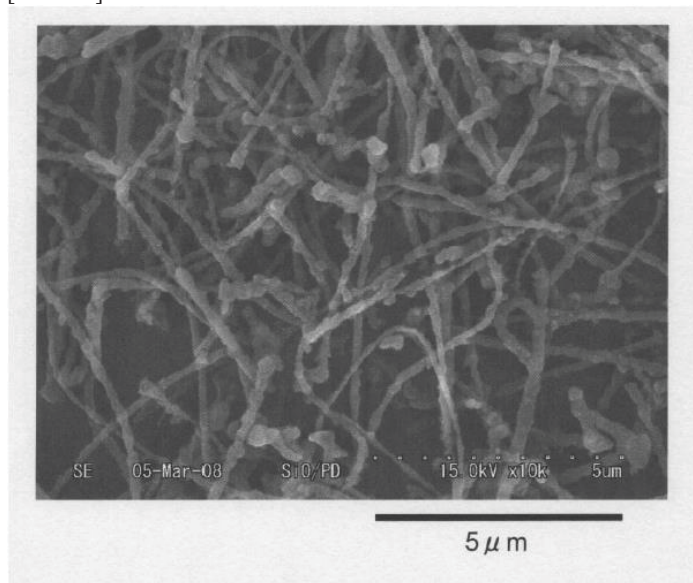
[FIG. 1H]



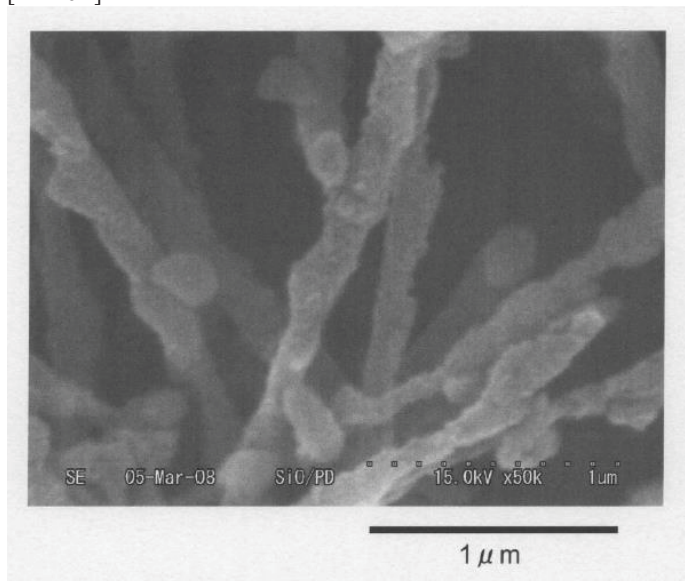
[FIG. 1I]



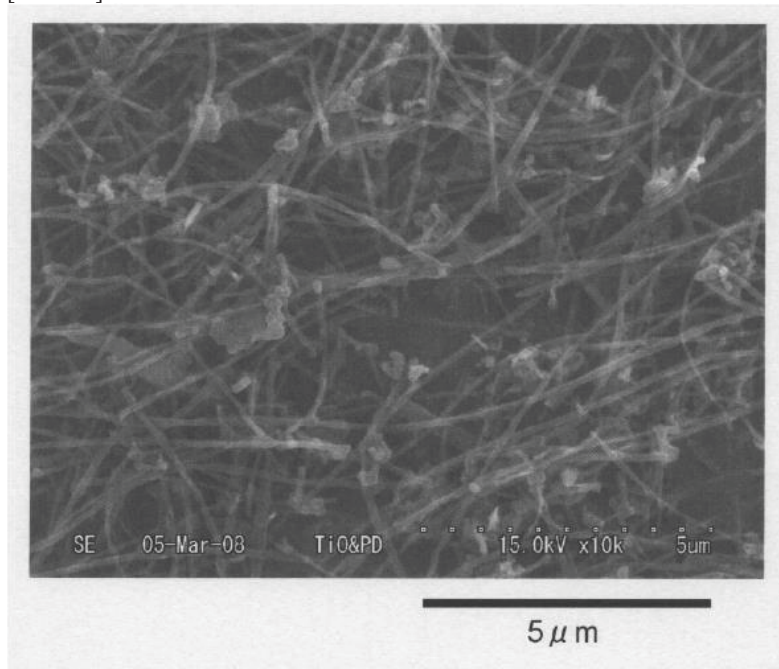
[FIG. 6A]



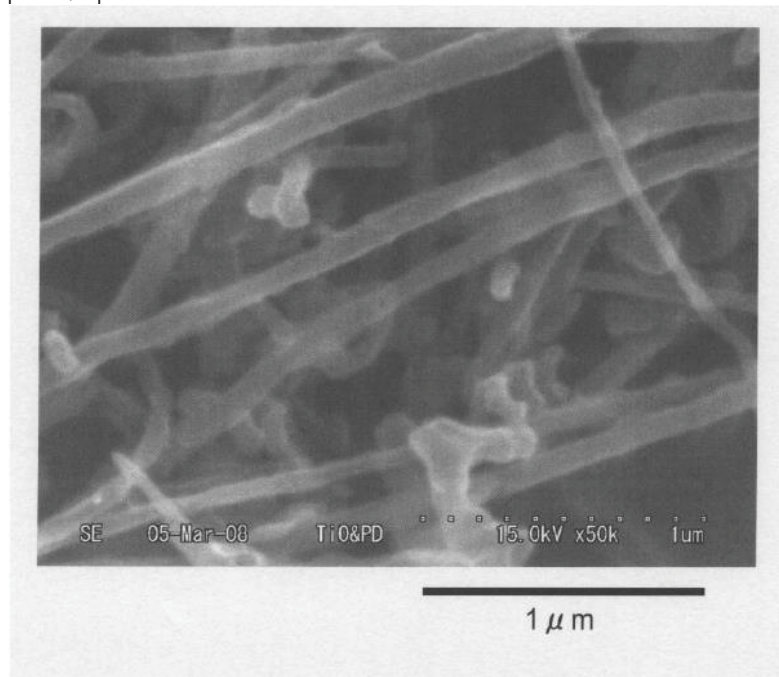
[FIG. 6B]



[FIG. 7A]



[FIG. 7B]



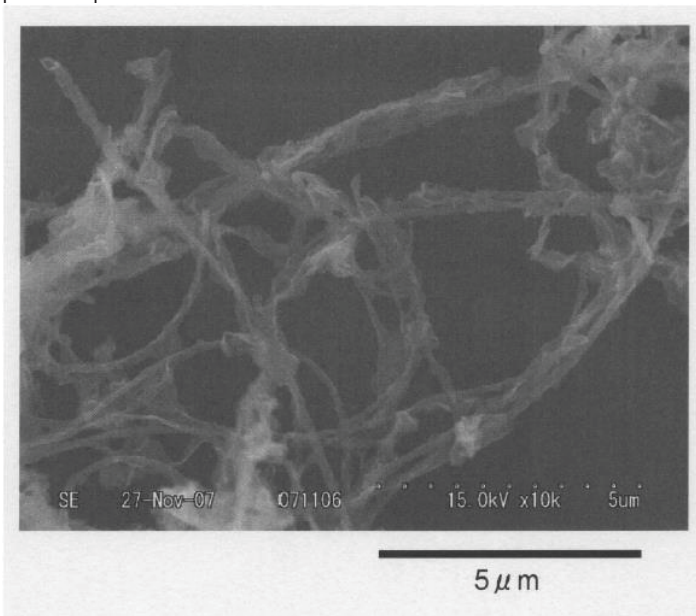
(36)

JP2009-235650 A 2009.10.15

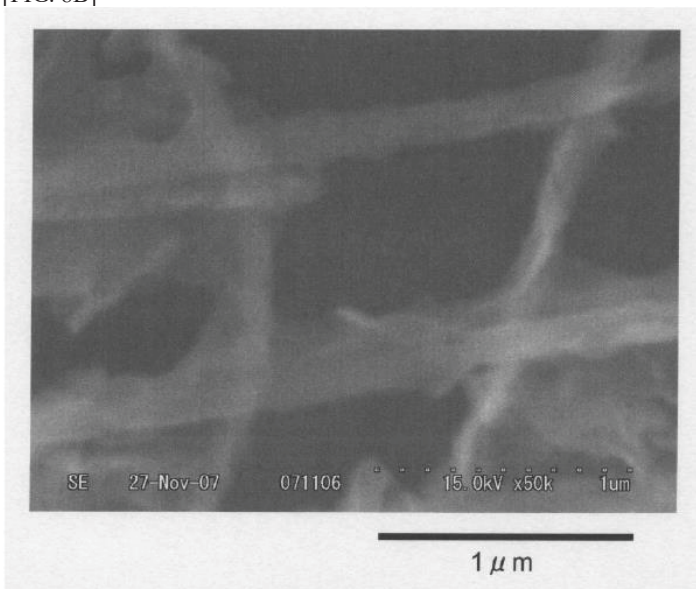
(45)

JP 2009-235650 A 2009.10.15

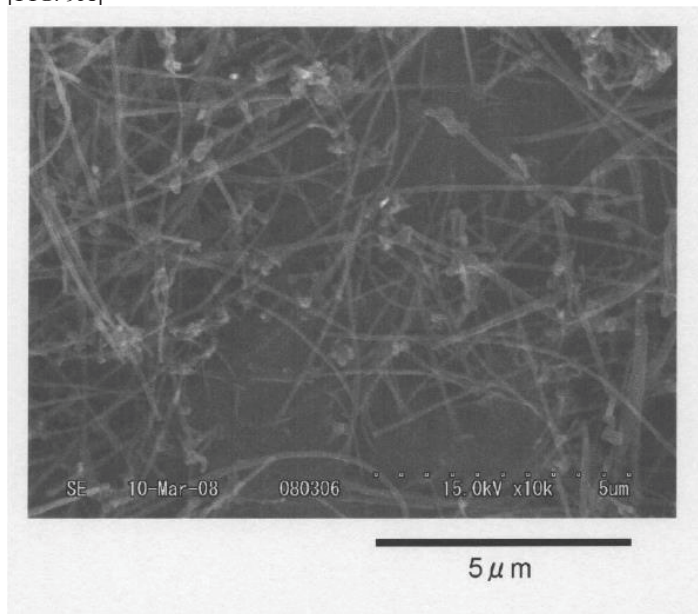
[FIG. 8A]



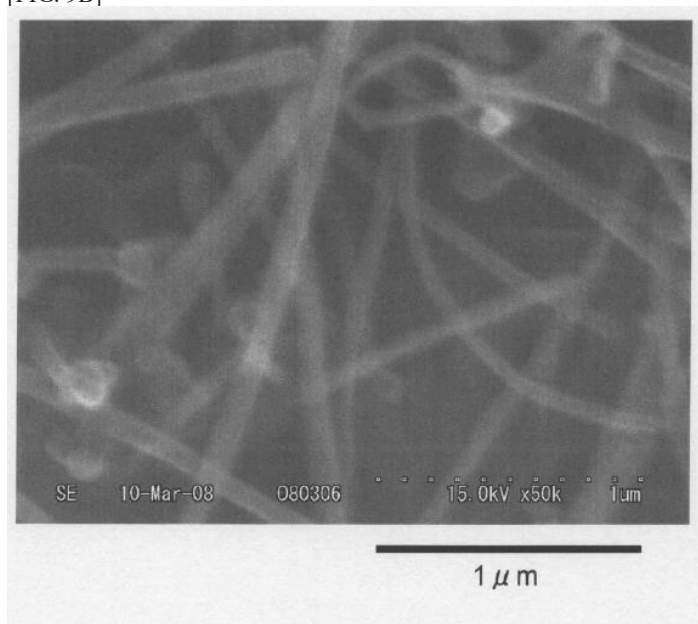
[FIG. 8B]



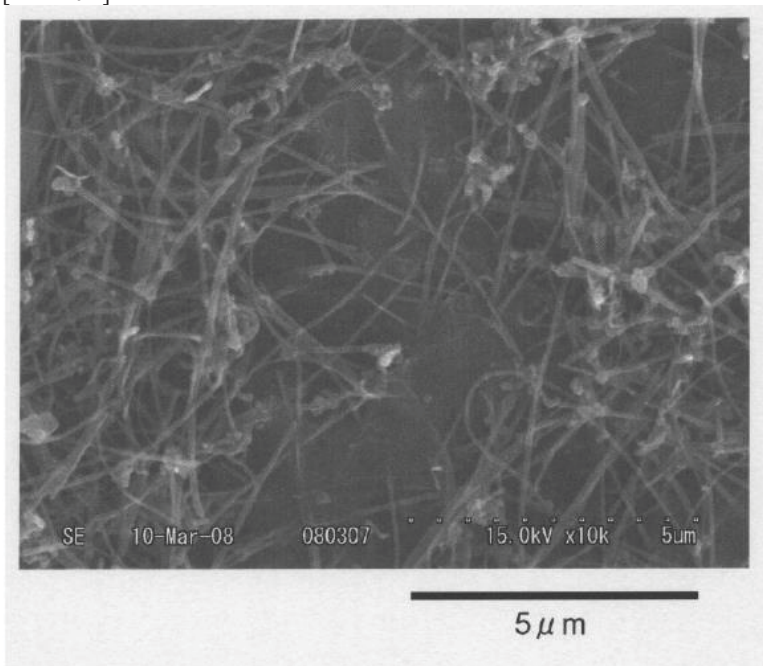
[FIG. 9A]



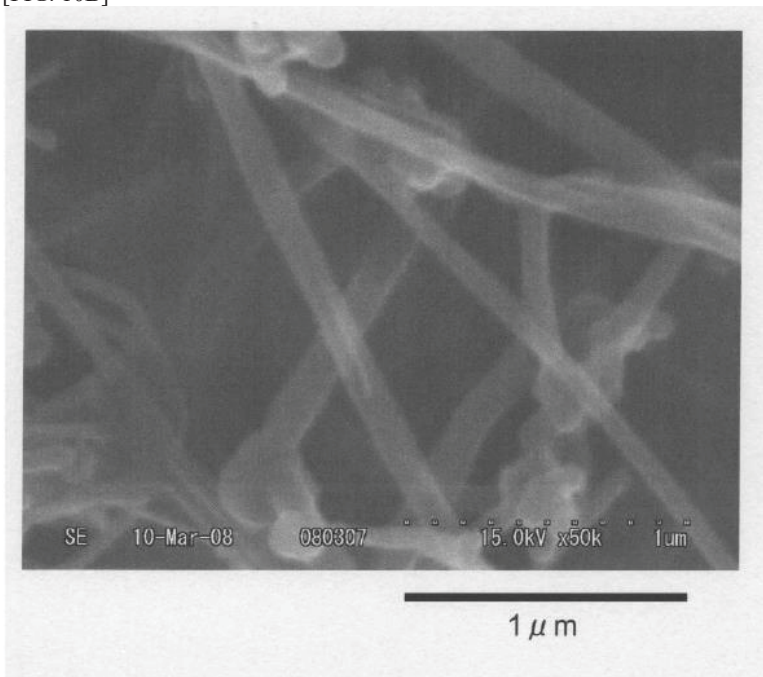
[FIG. 9B]



[FIG. 10A]



[FIG. 10B]



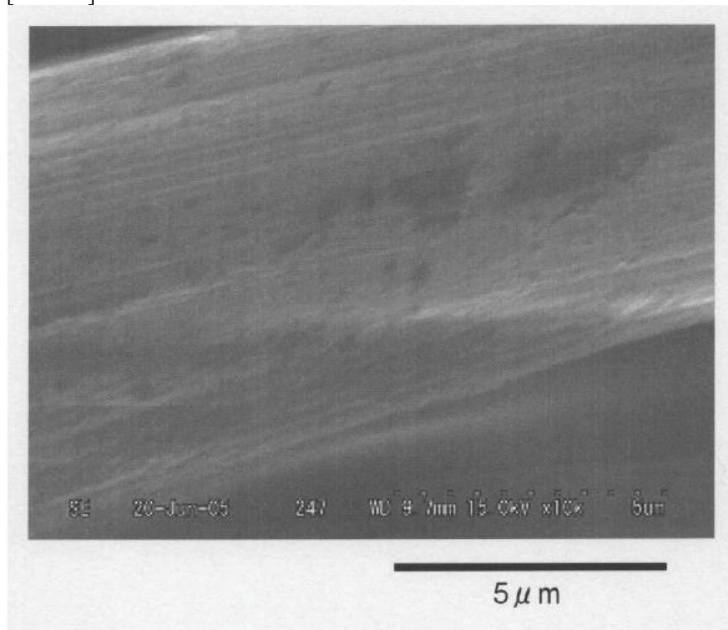
(39)

JP2009-235650 A 2009.10.15

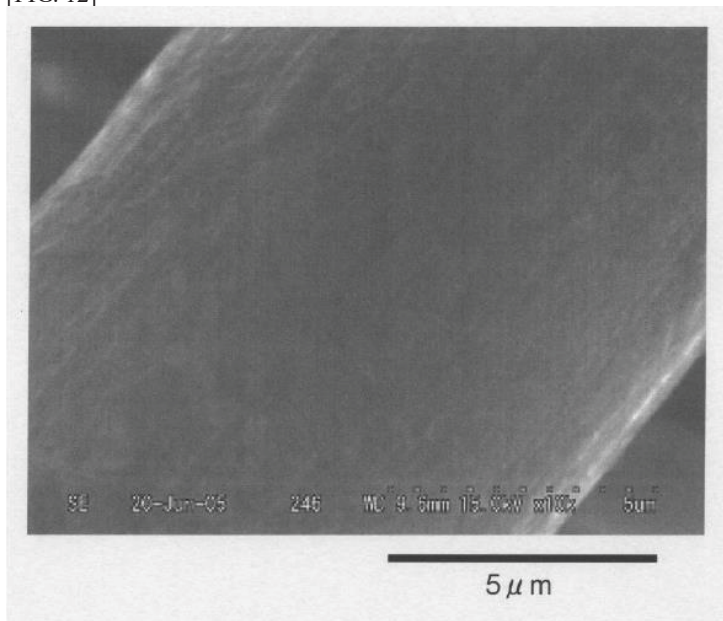
(48)

JP 2009-235650 A 2009. 10. 15

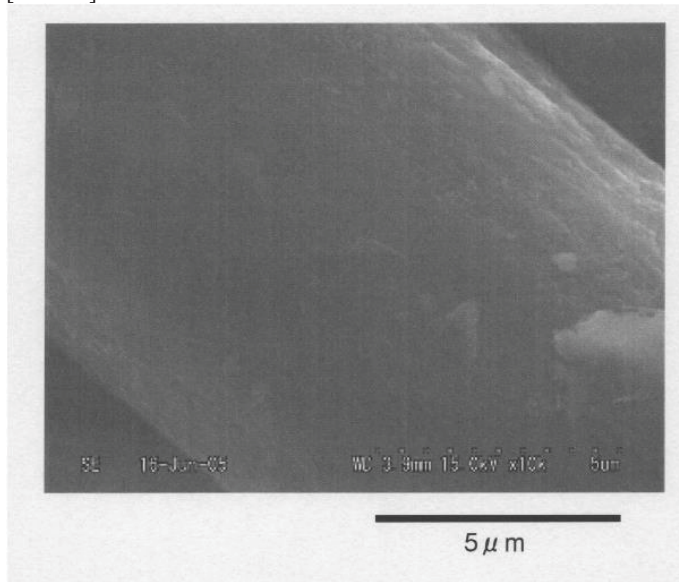
[FIG. 11]



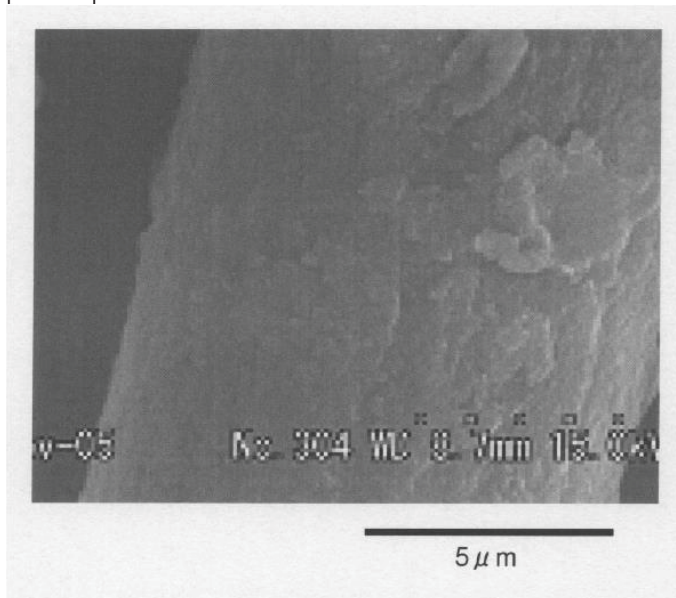
[FIG. 12]



[FIG. 13]



[FIG. 14]



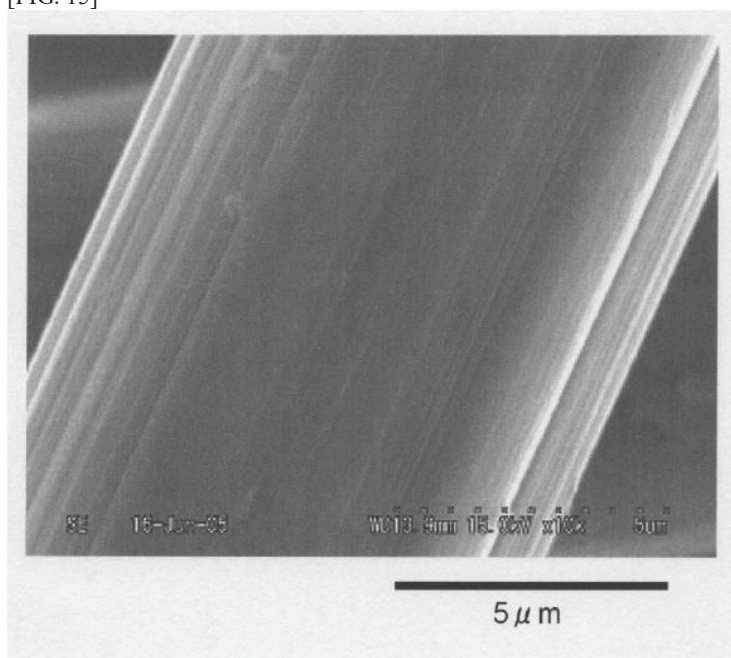
(41)

JP2009-235650 A 2009.10.15

(50)

JP 2009-235650 A 2009.10.15

[FIG. 15]



Continued from the first page

(51) Int. Cl.	F I	Theme Code (Reference)
<i>D O 1 F 9/127 (2006.01)</i>	<i>D O 1 F 9/127</i>	<i>5 G 3 0 3</i>
<i>D O 6 M 15/29 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 15/29</i>	
<i>D O 6 M 15/285 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 15/285</i>	
<i>D O 6 M 15/233 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 15/233</i>	
<i>D O 6 M 15/55 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 15/55</i>	
<i>D O 6 M 15/59 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 15/59</i>	
<i>D O 6 M 11/46 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 11/46</i>	
<i>D O 6 M 101/40 (2006.01)</i>	<i>D O 6 M 101:40</i>	

(72) Inventor Hideyuki Nakano
c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi,
Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi- gun, Aichi-ken

(72) Inventor Takuya Morishita
c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi,
Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi- gun, Aichi-ken

(72) Inventor Minoru Takahara
c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi,
Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi- gun, Aichi-ken

(72) Inventor Takashi Ota
c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi,
Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi- gun, Aichi-ken

(72) Inventor Masafumi Harada
c/o Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi,
Oaza Chotoji, Nagakute-cho, Aichi- gun, Aichi-ken

F Term (Reference) 4G146 AA11 AB06 AC02B AC03B AC16B AD37 CB10 CB12 CB16 CB19
CB23 CB26 CB32 CB34 CB35
4J002 CD051 CL011 DA016 FA046 FB076 FB266 FD126 GQ01
4L031 AA27 AB01 BA09 BA20 BA34 BA37
4L033 AA09 AB01 AC15 CA13 CA18 CA19 CA23 CA49 CA55 DA06
4L037 AT02 AT03 CS03 FA20 PA01 UA12
5G303 AA07 AB01 AB20 BA12 CA09 CC06

(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2009-235650

(P2009-235650A)

(43) 公開日 平成21年10月15日 (2009. 10. 15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6M 11/79 (2006.01)	DO6M 11/79 ZNM	4G146
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 IO1F	4J002
CO8K 9/00 (2006.01)	CO8K 9/00	4L031
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4L033
HO1B 3/00 (2006.01)	HO1B 3/00 A	4L037
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-86183 (P2008-86183)	(71) 出願人	000003609
(22) 出願日	平成20年3月28日 (2008. 3. 28)		株式会社豊田中央研究所
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
		(74) 代理人	100107191
			弁理士 長濱 範明
		(72) 発明者	松下 光正
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	福森 健三
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	片桐 好秀
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状炭素系材料絶縁物、それを含む樹脂複合材、および繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】分散性に優れ、また、樹脂に配合することによって樹脂複合材の絶縁性を向上させることが可能であり、且つ樹脂複合材の熱伝導性を少なくとも維持することが可能である繊維状炭素系材料絶縁物を提供すること。

【解決手段】繊維状炭素系材料と前記繊維状炭素系材料上に形成された絶縁被膜とを備える繊維状炭素系材料絶縁物であって、前記絶縁被膜が、前記繊維状炭素系材料上に形成されたカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と、前記カチオン性ポリマー層上に形成された金属酸化物またはケイ素酸化物を含む酸化物層とを備えることを特徴とする繊維状炭素系材料絶縁物。

【選択図】 なし

10

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

繊維状炭素系材料と前記繊維状炭素系材料上に形成された絶縁被膜とを備える繊維状炭素系材料絶縁物であって、

前記絶縁被膜が、前記繊維状炭素系材料上に形成されたカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と、前記カチオン性ポリマー層上に形成された金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物層とを備えるものであることを特徴とする繊維状炭素系材料絶縁物。

【請求項 2】

前記絶縁被膜が、前記繊維状炭素系材料上に形成されたアニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層をさらに備えるものであり、

前記カチオン性ポリマー層が前記アニオン性ポリマー層上に形成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の繊維状炭素系材料絶縁物。

【請求項 3】

前記絶縁被膜が、2 層以上のカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と 2 層以上の金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物層とを備えるものであり、且つ前記カチオン性ポリマー層と前記酸化物層とが交互に配置されているものである、ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の繊維状炭素系材料絶縁物。

【請求項 4】

前記絶縁被膜が、前記酸化物層上に形成されたアニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層をさらに備えるものであり、

前記カチオン性ポリマー層が前記アニオン性ポリマー層上に形成されたものであることを特徴とする請求項 3 に記載の繊維状炭素系材料絶縁物。

【請求項 5】

前記繊維状炭素系材料がカーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブのうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のうちのいずれか一項に記載の繊維状炭素系材料絶縁物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のうちのいずれか一項に記載の繊維状炭素系材料絶縁物と樹脂とを含有することを特徴とする樹脂複合材。

【請求項 7】

カチオン性高分子電解質を含む溶液と繊維状炭素系材料とを混合し、前記繊維状炭素系材料上に前記カチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層を形成する工程と、

前記カチオン性ポリマー層を備える繊維状炭素系材料と、負に帯電した金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む溶液とを混合し、前記カチオン性ポリマー層上に前記金属酸化物および前記ケイ素酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法。

【請求項 8】

さらに、前記カチオン性ポリマー層形成工程の前に、前記繊維状炭素系材料とアニオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、該繊維状炭素系材料上に前記アニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法。

【請求項 9】

金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、カチオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、前記酸化物層上に前記カチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層を形成する工程と、

前記工程で形成したカチオン性ポリマー層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、負に帯電した金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む溶液とを混合し、前記カチオン性ポリマー層上に前記金属酸化物および前記ケイ素酸化物のうちの少なくとも

1 種を含む酸化物層を形成する工程と、
をさらに含むことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法。

【請求項 10】

さらに、前記カチオン性ポリマー層形成工程の前に、前記酸化物層を備える繊維状炭素系材料絶縁物とアニオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、該酸化物層上に前記アニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、繊維状炭素系材料絶縁物およびその製造方法に関し、より詳しくは、繊維状炭素系材料と前記繊維状炭素系材料上に形成された絶縁被膜とを備える繊維状炭素系材料絶縁物に関する。また、本発明は、前記繊維状炭素系材料絶縁物を含む複合材に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンファイバー（CF）やカーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）といった繊維状炭素系材料は、熱伝導性、機械的特性などに優れ、また貯蔵安定性も有することから注目され、例えば、顕微鏡探針、電界放出ディスプレイ用エミッタ、リチウム二次電池負極などの電極材料、燃料電池の拡散層やセパレーター、電界効果トランジスタ、ドラッグデリバリーシステム用材料などの医療用材料、樹脂やセラミックスとの複合材料、分子貯蔵材料などへの用途展開に向けた開発が進められている。

20

【0003】

このような繊維状炭素系材料は、一般に電気伝導性を示すため、そのままでは、絶縁性が要求される用途、例えば、電子デバイス材料などには使用できない。このため、このような繊維状炭素系材料に絶縁性を付与する方法として、特開 2007-107151 号公報（特許文献 1）には、炭素繊維にシリカをコーティングする方法が提案されている。しかしながら、シリカをコーティングした炭素繊維は凝集しやすく、このシリカ被覆炭素繊維を含む樹脂複合材においては十分な絶縁性が発揮されない傾向にある。

30

【0004】

一方、特開 2006-49729 号公報（特許文献 2）には、金属と、この金属の表面にカチオン性ポリマーを含むポリマー層と、このポリマー層表面に負に帯電した金属酸化物を付着させることにより形成された酸化物層とを備え、必要に応じて前記ポリマー層と前記酸化物層とが交互に積層されている被覆金属が開示されている。また、Decher. G.ら、Thin Solid Films、1992 年、210-211、Part 2、831-835 頁（非特許文献 1）には、基材を、カチオン性電解質ポリマーの水溶液とアニオン性電解質ポリマーの水溶液に交互に浸漬して基板上にカチオン性電解質ポリマーとアニオン性電解質ポリマーとの複合有機薄膜を形成する方法が開示されている。

【特許文献 1】特開 2007-107151 号公報

【特許文献 2】特開 2006-49729 号公報

40

【非特許文献 1】Decher G.ら、Thin Solid Films、1992 年、210-211、Part 2、831-835 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、分散性に優れ、また、樹脂に配合することによって樹脂複合材の絶縁性を向上させることが可能であり、且つ樹脂複合材の熱伝導性を少なくとも維持することが可能である繊維状炭素系材料絶縁物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、繊維状炭素系材料上に、カチオン性ポリマー層と酸化物層とを順次形成した絶縁被膜を配置することにより、繊維状炭素系材料の凝集を防ぐことができ、さらにこのような絶縁被膜を備える繊維状炭素系材料絶縁物を樹脂に配合することによって樹脂複合材の絶縁性が高まり且つ熱伝導性が少なくとも維持されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は、繊維状炭素系材料と前記繊維状炭素系材料上に形成された絶縁被膜とを備える繊維状炭素系材料絶縁物であって、前記絶縁被膜が、前記繊維状炭素系材料上に形成されたカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と、前記カチオン性ポリマー層上に形成された金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層とを備えるものであることを特徴とするものである。

10

【0008】

また、前記絶縁被膜が2層以上のカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と2層以上の金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層とを備えるものである場合には、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は、前記カチオン性ポリマー層と前記酸化物層とが交互に配置されていることを特徴とするものである。また、本発明の樹脂複合材は本発明の繊維状炭素系材料絶縁物と樹脂とを含有するものである。

【0009】

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物においては、前記絶縁被膜が、前記繊維状炭素系材料上または前記酸化物層上に形成されたアニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層をさらに備えるものであり、前記カチオン性ポリマー層が前記アニオン性ポリマー層上に形成されたものであることが好ましい。また、前記繊維状炭素系材料としてはカーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブのうちの少なくとも1種が好ましい。

20

【0010】

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法は、カチオン性高分子電解質を含む溶液と繊維状炭素系材料とを混合し、前記繊維状炭素系材料上に前記カチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層を形成する工程と、

前記カチオン性ポリマー層を備える繊維状炭素系材料と、負に帯電した金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む溶液とを混合し、前記カチオン性ポリマー層上に前記金属酸化物および前記ケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする方法である。

30

【0011】

また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法においては、金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、カチオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、前記酸化物層上に前記カチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層を形成する工程と、

前記工程で形成したカチオン性ポリマー層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、負に帯電した金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む溶液とを混合し、前記カチオン性ポリマー層上に前記金属酸化物および前記ケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層を形成する工程と、
がさらに含まれることが好ましい。

40

【0012】

さらに、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法においては、前記カチオン性ポリマー層形成工程の前に、前記繊維状炭素系材料または前記酸化物層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、アニオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、該繊維状炭素系材料上または該酸化物層上に前記アニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層を形成する工程を含むことが好ましい。

【0013】

50

なお、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を配合することによって樹脂複合体の絶縁性が高くなる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法においては、電荷を利用してカチオン性ポリマー層と酸化物層とを備える絶縁被膜（好ましくは、さらにアニオン性ポリマー層を備えるもの）を繊維状炭素系材料上に形成するため、単層および単分子膜といった均質な絶縁被膜を形成することが可能であり、さらに絶縁処理回数を調整することによる膜厚制御が可能である。その結果、繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性を容易に確保することができるものと推察される。

【0014】

また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は分散性に優れているため、樹脂複合体中に均一に分散し、樹脂複合体全体にわたって絶縁性が発現する。このため、本発明の樹脂複合体の絶縁性が高くなるものと推察される。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、分散性に優れた繊維状炭素系材料絶縁物を得ることができ、また、これを樹脂に配合することによって樹脂複合体の絶縁性を向上させることが可能となり、さらに樹脂複合体の熱伝導性を少なくとも維持することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0017】

＜繊維状炭素系材料絶縁物＞

先ず、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物について説明する。本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は、繊維状炭素系材料と前記繊維状炭素系材料上に形成された絶縁被膜とを備えるものであり、前記絶縁被膜は、前記繊維状炭素系材料上に形成されたカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と、前記カチオン性ポリマー層上に形成された金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層とを備えることを特徴とするものである。

【0018】

また、前記絶縁被膜が2層以上のカチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層と2層以上の金属酸化物およびケイ素酸化物のうちの少なくとも1種を含む酸化物層とを備えるものである場合には、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は、前記カチオン性ポリマー層と前記酸化物層は交互に配置されていることを特徴とするものである。

【0019】

さらに、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物においては、前記絶縁被膜が、前記繊維状炭素系材料上または前記酸化物層上に形成されたアニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層をさらに備えるものであり、前記カチオン性ポリマー層が前記アニオン性ポリマー層上に形成されたものであることが好ましい。

【0020】

（繊維状炭素系材料）

本発明に用いられる繊維状炭素系材料としては、カーボンファイバー系材料や、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンナノコーン、カーボンナノチューブ、カーボンナノコイル、フラーレンおよびこれらの誘導体といったカーボンナノ構造体などが挙げられる。これらの繊維状炭素系材料は1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、これらのうち、熱伝導性の向上および機械強度などの力学特性の向上という観点から、カーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブが好ましい。

【0021】

また、繊維状炭素系材料としてカーボンナノファイバーおよび／またはカーボンナノチューブを用いる場合には、コスト面から多層カーボンナノファイバーおよび／または多層カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

【0022】

前記繊維状炭素系材料の平均直径は特に制限されないが、前記繊維状炭素系材料としてカーボンファイバー系材料を用いる場合には $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、前記繊維状炭素系材料としてカーボンナノ構造体を用いる場合には、 500nm 以下が好ましく、 250nm 以下がより好ましく、 150nm 以下が特に好ましい。平均直径が前記上限を超えると樹脂複合材の力学特性、熱伝導性および絶縁性が十分に向上しない傾向にある。なお、繊維状炭素系材料の平均直径の下限値は特に制限されないが、均質な絶縁層を形成するためには 0.8nm が好ましく、 1.0nm がより好ましい。

【0023】

10

前記繊維状炭素系材料のアスペクト比（長さ／直径）は特に制限されないが、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がさらに好ましくは、50以上が特に好ましく、100以上が最も好ましい。アスペクト比が前記下限未満になると樹脂複合材の力学特性および熱伝導性が十分に向上しない傾向にある。

【0024】

本発明においては、ラマン分光光度計で測定して得られる繊維状炭素系材料のラマンスペクトルのピークのうち、グラフェン構造での炭素原子のずれ振動に起因する約 1585cm^{-1} 付近に観察されるGバンドと、グラフェン構造にダングリングボンドのような欠陥があると観察される約 1350cm^{-1} 付近に観察されるDバンドの比（G／D）は特に制限されないが、高熱伝導樹脂材料など高熱伝導性が要求される用途においては、1.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましく、5.0以上が特に好ましい。G／D値が前記下限未満になると熱伝導性が十分に向上しない傾向にある。なお、G／D値が大きくなりすぎると繊維状炭素系材料の表面活性が低下しやすく、カチオン性高分子電解質および／またはアニオン性高分子電解質の被覆量が減少しやすい傾向にあるため、G／D値の上限は20が好ましい。

20

【0025】

本発明に用いられる繊維状炭素系材料は従来公知の方法により製造することができる。例えば、カーボンナノ構造体の場合には、レーザーアブレーション法、アーク放電法、化学気相成長法（CVD法）などの従来公知の製造方法を用途に応じて適宜選択することにより製造できるが、本発明に用いられるカーボンナノ構造体はこれらの方法により製造されたものに限定されるものではない。

30

【0026】

また、本発明に用いられる繊維状炭素系材料は、通常、ファイバーが絡みあった凝集状態または $\pi-\pi$ スタッキングにより凝集した状態のものであるため、超音波処理、ホモジナイザーによる処理、グラインダーミルやビーズミルによる処理、衝突混合処理などにより予め凝集を解砕することが好ましい。これにより、分散性に優れた繊維状炭素系材料絶縁物を得ることができる。このような凝集の解砕は、アスペクト比が20以上、および／または、直径が 200nm 以下の繊維状炭素系材料を使用する場合に特に有効である。

【0027】

また、本発明においては、繊維状炭素系材料の溶媒への分散性を向上させるために、前記繊維状炭素系材料の表面を酸化処理して繊維状炭素系材料の表面に官能基を形成させてもよい。前記酸化処理としては、発煙硝酸や発煙硫酸などを用いた化学的酸化、電解酸化、熱処理による空気酸化、プラズマ処理による酸化などが挙げられる。

40

【0028】

（アニオン性高分子電解質）

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物においては、必要に応じてアニオン性高分子電解質などの両親媒性化合物を付着（吸着）させて前記繊維状炭素系材料の表面を負に帯電させることが好ましい。また、後述するようにカチオン性ポリマー層と酸化物層とを繰り返して形成する場合においても、必要に応じて繊維状炭素系材料絶縁物の表面（酸化物層の表面）にアニオン性高分子電解質を付着させることが好ましい。このようにアニオン性高分子

50

電解質を付着させることによって、繊維状炭素系材料および繊維状炭素系材料絶縁物の分散性を向上させたり、カチオン性高分子電解質の被覆量を増大させたりすることが可能となる。

【0029】

前記アニオン性高分子電解質としては、ポリ（４－スチレンスルホン酸ナトリウム）、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アニオン化ポリビニルアルコール、ポリビニルフォスフェート、スチレンスルホン酸－マレイン酸コポリマー、アクリル酸アミド・アクリル酸ナトリウム共重合体などが挙げられる。これらのアニオン性高分子電解質は１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。本発明においては、アニオン性高分子電解質として、 π － π スタッキングなどの相互作用により繊維状炭素系材料のグラフェン構造に付着（吸着）する芳香環やマレイミド構造などを有する化合物を用いることは、アニオン性高分子電解質の被覆量の増大が期待できる点で好ましい。

10

【0030】

（カチオン性高分子電解質）

本発明に用いられるカチオン性高分子電解質は、容易にカチオンを生成することが可能であり、且つ前記繊維状炭素系材料またはその絶縁物に吸着可能な高分子または配位可能な官能基を有する高分子である。例えば、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩、ポリエチルイミン、塩酸ポリアリルアミンなどが挙げられる。これらのカチオン性高分子電解質は１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

【0031】

（金属酸化物およびケイ素酸化物）

本発明に用いられる金属酸化物およびケイ素酸化物（以下、これらをまとめて「金属酸化物類」という）は負に帯電したものであるが、その形状はシート状、微粒子状のいずれでもよく、これらの混合物であってもよい。シート状の金属酸化物類を用いた場合には、極めて薄く、均一な酸化物層を形成することが可能である。一方、微粒子状の金属酸化物類を用いた場合には、相対的に少ない絶縁処理回数で比較的厚い酸化物層を形成することができる。また、前記金属酸化物およびケイ素酸化物は１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

20

【0032】

前記金属酸化物類の大きさは、溶媒中に分散させたときに自然沈降せず、且つチンダル現象を示す大きさ以下、すなわちコロイド状態を維持できる大きさ以下が好ましい。これにより薄く且つ均一な酸化物層を形成することが可能となる。このような金属酸化物類の具体的な大きさとしては、シート状の場合には、その厚さはナノメートルオーダーであることが好ましく、 0.7 nm 以上 5 nm 以下がより好ましい。また、シート状金属酸化物類の横方向の長さは $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が好ましく、 500 nm 以下がより好ましく、 100 nm 以下が特に好ましい。一方、微粒子状の場合には、その平均粒子径は 2 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が好ましく、 4 nm 以上 100 nm 以下がより好ましく、 4 nm 以上 20 nm 以下が特に好ましい。

30

【0033】

本発明に用いられるナノメートルオーダーのシート状金属酸化物類（金属酸化物類ナノシート）としては、層状化合物と塩酸とを反応させ、これにより得られた水素型層状化合物をサイズの大きなイオンを含む溶液に加えて溶液を振とうし、ホスト層をはく離したもの、および層状粘土鉱物が挙げられる。これらのうち、層状粘土鉱物は、簡便に金属酸化物類ナノシートが得られる点で好ましい。具体的な層状粘土鉱物としては、モンモリロナイト、スメクタイト、合成サポナイトなどの膨潤性粘土鉱物が挙げられる。一方、層状化合物をはく離したナノシートとしては、層状シリコン化合物（ CaSi_2 、 YbSi_2 など）を濃塩酸で処理して得られたシリカナノシート、層状チタン酸化物を濃塩酸で処理して得られたチタニアナノシートなどが挙げられる。

40

【0034】

前記微粒子状の金属酸化物類としては、金属化合物、ケイ素化合物または無機塩化合物

50

の加水分解などにより得られるもの、例えば、コロイダルシリカなどが挙げられる。

【0035】

(繊維状炭素系材料絶縁物の特性)

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は、繊維状炭素系材料とその上に形成された絶縁被膜とを備えるものであり、前記絶縁被膜は、前記繊維状炭素系材料上に形成されたカチオン性ポリマー層と、前記カチオン性ポリマー層上に形成された酸化物層とを備えるものであり、好ましくは、前記繊維状炭素系材料上に形成されたアニオン性ポリマー層と、前記アニオン性ポリマー層上に形成されたカチオン性ポリマー層と、前記カチオン性ポリマー層上に形成された酸化物層とを備えるものである。

【0036】

また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物においては、前記絶縁被膜が、2層以上のカチオン性ポリマー層と2層以上の酸化物層とを備えるものである場合には、前記カチオン性ポリマー層と前記酸化物層とは交互に配置され、さらに必要に応じて前記アニオン性ポリマー層が前記酸化物層上に配置され、このアニオン性ポリマー層上に前記カチオン性ポリマー層が配置されていることが好ましい。

【0037】

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物において、繊維状炭素系材料を被覆するカチオン性高分子電解質の割合は、繊維状炭素系材料絶縁物100質量%に対して0.01質量%以上50質量%以下が好ましく、0.1質量%以上20質量%以下がより好ましい。カチオン性高分子電解質の被覆割合が前記下限未満になると前記カチオン性ポリマー層上に十分に前記酸化物層が形成されず、繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性が低下しやすい傾向にあり、他方、前記上限を超えると繊維状炭素系材料の特性を損ないやすい傾向にある。なお、カチオン性高分子電解質の被覆割合は、カチオン性高分子電解質の熱分解温度に基づいて熱重量分析における質量減少より求めることができる。

【0038】

また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物において、繊維状炭素系材料を被覆する金属酸化物類の割合は、繊維状炭素系材料絶縁物100質量%に対して0.01質量%以上80質量%以下が好ましく、0.1質量%以上65質量%以下がより好ましく、1.0質量%以上50質量%以下がさらに好ましい。金属酸化物類の被覆割合が前記下限未満になると十分な酸化物層が形成されず、繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性が低下しやすい傾向にあり、他方、前記上限を超えると繊維状炭素系材料の特性を損ないやすい傾向にある。なお、金属酸化物類の被覆割合は、蛍光X線分析、誘導結合プラズマ励起発光分光分析、誘導結合プラズマ励起質量分析などにより求めることができ、また、熱重量分析における残渣の割合によっても求めることができる。

【0039】

さらに、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物において、繊維状炭素系材料を被覆するアニオン性高分子電解質の割合は、繊維状炭素系材料絶縁物100質量%に対して0.01質量%以上50質量%以下が好ましく、0.1質量%以上20質量%以下がより好ましい。アニオン性高分子電解質の被覆割合が前記下限未満になるとアニオン性高分子電解質による効果が十分に発現されない傾向にあり、他方、前記上限を超えると繊維状炭素系材料の特性が損なわれやすい傾向にある。

【0040】

また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物において、アニオン性高分子電解質とカチオン性高分子電解質との被覆量の合計は、金属酸化物類の被覆量100質量部に対して0.1質量部以上50質量部以下が好ましく、0.5質量部以上40質量部以下がより好ましく、2.0質量部以上25質量部以下が特に好ましい。アニオン性およびカチオン性高分子電解質の被覆量が前記下限未満になると繊維状炭素系材料を被覆する金属酸化物類の絶対量が少ないため繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性が低下しやすい傾向にあり、他方、前記上限を超えると金属酸化物類の絶縁性が高分子電解質により阻害されて繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性が低下しやすい傾向にある。

【0041】

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物において、前記絶縁被膜の厚さは0.8nm以上1000nm以下が好ましく、0.8nm以上200nm以下がより好ましく、繊維状炭素系材料の直径以下がさらに好ましい。絶縁被膜の厚さが前記下限未満になると樹脂複合材の絶縁性が十分に向上しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると繊維状炭素系材料の特性が損なわれやすい傾向にある。

【0042】

本発明のように、酸化物層とカチオン性ポリマー層とを備える絶縁被膜（好ましくは、さらにアニオン性ポリマー層を備えるもの）を繊維状炭素系材料上に配置することにより、得られる繊維状炭素系材料絶縁物の表面抵抗率は、絶縁被膜のない繊維状炭素系材料の表面抵抗率の好ましくは10倍以上、より好ましくは100倍以上、特に好ましくは1000倍以上となる。

10

【0043】

このような本発明の繊維状炭素系材料絶縁物は、通常そのまま使用されるが、熱処理などを施してアニオン性ポリマー層およびカチオン性ポリマー層を熱分解などにより除去または無機化して使用することもできる。

【0044】

＜繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法＞

次に、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法について説明する。本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法は、前記繊維状炭素系材料上に前記カチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層を形成する工程（カチオン処理工程）と、前記カチオン性ポリマー層上に前記金属酸化物類を含む酸化物層を形成する工程（酸化物処理工程）とを含む方法である。

20

【0045】

また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法においては、前記製造方法により製造されたカチオン性ポリマー層と酸化物層とを備える繊維状炭素系材料絶縁物上に前記カチオン性高分子電解質を含むカチオン性ポリマー層を形成する工程（カチオン処理工程）と、該カチオン性ポリマー層上に前記金属酸化物類を含む酸化物層を形成する工程（酸化物処理工程）とをさらに含んでもよい。

30

【0046】

本発明の製造方法が2工程以上のカチオン性ポリマー層形成工程と2工程以上の酸化物層形成工程とを含むものである場合には、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法は、前記カチオン性ポリマー層形成と前記酸化物層形成とを交互に実施する方法、いわゆる交互吸着法であることが好ましい。

【0047】

また、本発明においては、前記カチオン性ポリマー層形成工程の前に、繊維状炭素系材料またはその絶縁物上にアニオン性高分子電解質を含むアニオン性ポリマー層を形成する工程（アニオン処理工程）を含むことが好ましい。さらに、最初のカチオン性ポリマー層形成工程の前においては繊維状炭素系材料に前記酸化処理を施してもよい。これらにより前記繊維状炭素系材料またはその絶縁物の分散性を向上させたり、カチオン性高分子電解質の被覆量を増加させることが可能となる。

40

【0048】

（酸化処理工程）

本発明にかかる酸化処理工程は、繊維状炭素系材料に、発煙硝酸や発煙硫酸などを用いた化学的酸化、電解酸化、または熱処理による空気酸化、プラズマ処理による酸化といった酸化処理を施す工程である。これにより繊維状炭素系材料の表面に官能基が生成し、この官能基とカチオン性高分子電解質とを反応または配位させることによりカチオン性高分子電解質が脱離しにくい繊維状炭素系材料絶縁物が得られ、カチオン性高分子電解質の被覆量を増加させることが可能となる。

【0049】

50

(アニオン処理工程)

本発明にかかるアニオン処理工程は、繊維状炭素系材料またはその絶縁物と、アニオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、繊維状炭素系材料またはその絶縁物（具体的には、その酸化物層）上にアニオン性高分子電解質を付着（吸着）させてアニオン性ポリマー層を形成する工程である。これにより繊維状炭素系材料またはその絶縁物の表面が負に帯電し、カチオン性高分子電解質の被覆量を増加させることが可能となる。

【0050】

前記混合後の分散液中の繊維状炭素系材料またはその絶縁物の濃度は、繊維状炭素系材料絶縁物の生産性の観点から、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には0.01質量%以上が好ましく、カーボンナノ構造体の場合には0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましい。また、分散液の流動性や繊維状炭素系材料またはその絶縁物の分散性の観点から、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には前記濃度は50質量%以下が好ましく、カーボンナノ構造体の場合にはさらに分散液の流動性が維持できる濃度がカーボンナノ構造体の直径が細く、アスペクト比が大きくなるほど低下する傾向にあるという観点から、例えば、アスペクト比50以上且つ直径150nmでは6質量%以下が好ましく、アスペクト比50以上且つ直径80nmでは2質量%以下が好ましい。

10

【0051】

また、前記分散液中のアニオン性高分子電解質の濃度は、0.0001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.001質量%以上1質量%以下がより好ましい。アニオン性高分子電解質の濃度が前記下限未満になるとアニオン性ポリマー層の形成効率が低下しやすく、また、均一なアニオン性ポリマー層を形成しにくい傾向にある。他方、前記上限を超えると分散液中に多量のアニオン性高分子電解質が残存するとともにアニオン性高分子電解質同士が干渉して、薄く且つ均一なアニオン性ポリマー層を形成しにくい傾向にある。

20

【0052】

本発明においては、前記分散液中の繊維状炭素系材料またはその絶縁物、およびアニオン性高分子電解質の濃度が前記範囲となるように適宜溶媒を添加してもよい。

【0053】

(カチオン処理工程)

本発明にかかるカチオン処理工程は、前記繊維状炭素系材料またはその絶縁物（必要に応じて酸化処理を施したものやアニオン性ポリマー層を形成したものを含む）と、カチオン性高分子電解質を含む溶液とを混合し、前記繊維状炭素系材料またはその絶縁物上、あるいは前記アニオン性ポリマー層上にカチオン性高分子電解質を付着（吸着）させてカチオン性ポリマー層を形成する工程である。

30

【0054】

前記混合後の分散液中の繊維状炭素系材料またはその絶縁物の濃度は、繊維状炭素系材料絶縁物の生産性の観点から、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には0.01質量%以上が好ましく、カーボンナノ構造体の場合には0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましい。また、分散液の流動性や繊維状炭素系材料またはその絶縁物の分散性の観点から、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には前記濃度は50質量%以下が好ましく、カーボンナノ構造体の場合にはさらに分散液の流動性が維持できる濃度がカーボンナノ構造体の直径が細く、アスペクト比が大きくなるほど低下する傾向にあるという観点から、例えば、アスペクト比50以上且つ直径150nmでは6質量%以下が好ましく、アスペクト比50以上且つ直径80nmでは2質量%以下が好ましい。

40

【0055】

また、前記分散液中のカチオン性高分子電解質の濃度は、0.0001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.001質量%以上1質量%以下がより好ましい。カチオン性高分子電解質の濃度が前記下限未満になるとカチオン性ポリマー層の形成効率が低下しやすく、また、均一なカチオン性ポリマー層を形成しにくい傾向にある。他方、前記上限を超

50

えると分散液中に多量のカチオン性高分子電解質が残存するとともにカチオン性高分子電解質同士が干渉して、薄く且つ均一なカチオン性ポリマー層を形成しにくい傾向にある。

【0056】

本発明においては、前記分散液中の繊維状炭素系材料またはその絶縁物、およびカチオン性高分子電解質の濃度が前記範囲となるように適宜溶媒を添加してもよい。

【0057】

(酸化物処理工程)

本発明にかかる酸化物処理工程は、前記カチオン処理工程で得た最外層としてカチオン性ポリマー層を備える繊維状炭素系材料またはその絶縁物（以下、「カチオン性ポリマー層含有繊維状炭素系材料またはその絶縁物」という）と、負に帯電した金属酸化物類を含む溶液とを混合し、前記カチオン性ポリマー層上に金属酸化物類を付着（吸着）させて酸化物層を形成する工程である。

10

【0058】

前記混合後の分散液中のカチオン性ポリマー層含有繊維状炭素系材料またはその絶縁物の濃度は、繊維状炭素系材料絶縁物の生産性の観点から、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には0.01質量%以上が好ましく、カーボンナノ構造体の場合には0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましい。また、分散液の流動性や繊維状炭素系材料またはその絶縁物の分散性の観点から、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には前記濃度は50質量%以下が好ましく、カーボンナノ構造体の場合にはさらに分散液の流動性が維持できる濃度がカーボンナノ構造体の直径が細く、アスペクト比が大きくなるほど低下する傾向にあるという観点から、例えば、アスペクト比50以上且つ直径150nmでは6質量%以下が好ましく、アスペクト比50以上且つ直径80nmでは2質量%以下が好ましい。

20

【0059】

また、前記分散液中の金属酸化物類の濃度は、金属酸化物類がシート状のものの場合には0.0001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.001質量%以上1質量%以下がより好ましく、一方、微粒子状のものの場合には0.001質量%以上20質量%以下が好ましく、0.01質量%以上5質量%以下がより好ましい。金属酸化物類の濃度が前記下限未満になると酸化物層の形成効率が低下しやすく、また、均一な酸化物層を形成しにくい傾向にある。他方、前記上限を超えると分散液中に多量の金属酸化物類が残存するため好ましくない。

30

【0060】

本発明においては、前記分散液中のカチオン性ポリマー層含有繊維状炭素系材料またはその絶縁物、および金属酸化物類の濃度が前記範囲となるように適宜溶媒を添加してもよい。

【0061】

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法において用いられる溶媒としては、水、有機溶媒（ケトン類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類など）、および水と有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。中でも、水および水を主成分とする混合溶媒が好ましい。また、これらの溶媒はいずれの工程においても使用することができる。

40

【0062】

本発明の製造方法においては、前記各工程で用いられる分散液にはpH調整用の酸（塩酸、硫酸、リン酸など）やアルカリ（水酸化ナトリウム、アンモニアなど）、および繊維状炭素系材料の表面を帯電させるための金属塩化物（塩化ナトリウム、塩化カルシウムなど）を適量加えることができる。また、前記各工程で用いられる分散液の粘度は、処理時の温度において10000Pa・s以下が好ましく、1000Pa・s以下がより好ましく、100Pa・s以下が特に好ましい。

【0063】

本発明の製造方法にかかる前記各工程においては、超音波処理、スターラーによる処理、ホモジナイザーによる処理、グライNDERミルによる処理、衝突混合、ビーズミルによ

50

る処理、ニーダーによる処理、攪拌羽根付きミキサーやシェイカーによる処理などの強制的な攪拌処理を施すことが好ましく、中でもより均一に分散可能な点で超音波処理およびホモジナイザーによる処理がより好ましい。

【0064】

前記各工程における処理時の温度は特に制限されないが、加熱や冷却といった温度制御装置が不要な条件である室温が好ましい。なお、本発明においては付着や被覆を促進したり、遅延させるために加熱または冷却操作を実施してもよい。

【0065】

また、前記各工程における処理時間は0.1秒以上60分以下が好ましく、1秒以上30分以下がより好ましい。処理時間が前記下限未満になると均一なポリマー層（カチオン性およびアニオン性）や酸化物層を形成しにくい傾向にあり、他方、前記上限を超えると繊維状炭素系材料絶縁物の生産性が低下しやすい傾向にある。

10

【0066】

さらに、本発明においては、遊離したカチオン性およびアニオン性高分子電解質や金属酸化物類を除去するために、前記各工程終了ごとに、得られた繊維状炭素系材料またはその絶縁物に洗浄処理を施すことが好ましい。

【0067】

本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法においては、このようにして形成されたカチオン性ポリマー層と酸化物層とを備える繊維状炭素系材料絶縁物（好ましくは、アニオン性ポリマー層を備えるもの）上に、さらに、前記カチオン処理工程および酸化物処理工程に記載の方法により、カチオン性ポリマー層と酸化物層とを順次繰り返して形成することが好ましい。すなわち、最外層として前記酸化物層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、カチオン性高分子電解質を含む溶液とを混合して前記酸化物層上にカチオン性ポリマー層を形成し、次いで、このカチオン性ポリマー層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、負に帯電した金属酸化物またはケイ素酸化物を含む溶液とを混合して前記カチオン性ポリマー層上に酸化物層を形成する。

20

【0068】

また、前記カチオン性ポリマー層を形成する前に、前記繊維状炭素系材料絶縁物上にアニオン性ポリマー層を形成することがより好ましい。すなわち、先ず、最外層として前記酸化物層を備える繊維状炭素系材料絶縁物と、アニオン性高分子電解質を含む溶液とを混合して前記酸化物層上にアニオン性ポリマー層を形成し、次いで、前記方法に従って、このアニオン性ポリマー層上にカチオン性ポリマー層を形成し、さらに、このカチオン性ポリマー層上に酸化物層を形成する。

30

【0069】

本発明においては、これらの層形成を繰り返すことが特に好ましい。このようにカチオン性ポリマー層と酸化物層とを交互に（好ましくは、アニオン性ポリマー層とカチオン性ポリマー層と酸化物層とを繰り返して）形成することにより、より均一な絶縁被膜を形成することが可能となり、また、絶縁被膜の膜厚を容易に調整することができ、繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性を任意のレベルに制御することが可能となる。特に、前記の層形成を何度も繰り返すことによって繊維状炭素系材料絶縁物の絶縁性を高めることが可能となる。

40

【0070】

本発明の製造方法においては、通常、溶媒に分散した状態の繊維状炭素系材料絶縁物が得られる。この場合、繊維状炭素系材料絶縁物を含有する分散液に樹脂などを溶解したり、前記分散液と樹脂とを溶融混合した後に溶媒を除去することによって繊維状炭素系材料絶縁物が均一に分散した樹脂組成物や樹脂複合材が得られる。例えば、キャスト法におけるポリマー溶解液や押出機中の溶融状態にある樹脂中に、前記繊維状炭素系材料絶縁物の分散液を加圧注入して混練すると繊維状炭素系材料絶縁物の凝集が抑制され、さらにベントから溶媒を除去すると繊維状炭素系材料絶縁物が均一に分散した樹脂複合材を得ることができる。

50

【0071】

また、溶媒に分散した状態の繊維状炭素系材料絶縁物に凍結乾燥またはスプレードライなどの乾燥処理を施すことによって凝集を抑制しながら固体状態の繊維状炭素系材料絶縁物を回収することができる。このように凝集を抑制しながら回収した繊維状炭素系材料絶縁物は溶媒や樹脂などへの分散性に優れている。また、前記乾燥処理は、樹脂粒子（粒径5mm以下、好ましくは1mm以下）および／またはフィラー（例えば、平均粒径100μm以下のアルミナ、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどの無機フィラー）の共存下で実施することが好ましい。これにより繊維状炭素系材料絶縁物の凝集を十分に抑制することができる。また、この場合、樹脂粒子および／またはフィラーの量は繊維状炭素系材料絶縁物の10倍以上であることが好ましい。

10

【0072】

＜繊維状炭素系材料絶縁物を含む樹脂組成物および樹脂複合材＞

本発明の樹脂複合材は、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物および樹脂を含む樹脂組成物を成形加工することにより得られるものである。前記樹脂組成物および樹脂複合材における繊維状炭素系材料絶縁物の含有率は特に制限されないが、樹脂組成物または樹脂複合材100質量%に対して、繊維状炭素系材料がカーボンファイバー系材料の場合には0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、また、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。カーボンナノ構造体の場合には0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましく、0.2質量%以上が特に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。繊維状炭素系材料絶縁物の含有率が前記下限未満になると本発明の樹脂複合材の熱伝導性および力学特性が低下しやすい傾向にあり、他方、前記上限を超えると樹脂組成物の流動性が低下しやすい傾向にある。また、本発明にかかる樹脂組成物の溶融粘度は特に制限されないが、熱可塑性樹脂組成物の場合にはその成形温度におけるMFRで0.1～200g／（10分、荷重2.16kg）であることが好ましい。また、熱硬化性樹脂組成物の場合には成形方法、組成、用途などに応じて適宜最適な粘度に調整することが好ましい。

20

【0073】

前記樹脂としては特に制限はないが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラックエポキシフェノール樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性イミド樹脂、熱硬化性シリコン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、およびウレタン樹脂といった熱硬化性樹脂；ABS樹脂、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびポリアリレートといったポリエステル樹脂、液晶ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリオキシメチレン、ポリオレフィン系樹脂、酸または酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂、アクリル系エラストマー、酸または酸無水物変性アクリル系エラストマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ乳酸、ポリスルホン、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルアミド、ポリアミドイミド、およびポリアミドといった熱可塑性樹脂；各種アロイ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、シリコンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴム、アクリロニトリルゴム、NBRといったゴム架橋体およびこれらと樹脂との複合材なども用いることができる。

30

40

【0074】

本発明にかかる樹脂組成物および本発明の樹脂複合材においては、発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤を配合することができる。具体的には、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、粘度調整剤、着色剤、シランカップリング剤などの表面処理剤、ガラス繊維、シリカや熱伝導性フィラーなどの充填剤、エラストマー類などが挙げられる。

【0075】

50

前記熱伝導性フィラーとしては、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、ダイヤモンド、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらの熱伝導性フィラーは1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。この熱伝導性フィラーの熱伝導率は特に制限されないが、 $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上が好ましく、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上がより好ましい。本発明にかかる樹脂組成物における熱伝導性フィラーの含有率は特に制限されないが、樹脂組成物100質量%に対して0.5体積%以上80体積%以下が好ましく、1.0体積%以上70体積%以下がより好ましく、5.0体積%以上50体積%以下が特に好ましい。熱伝導性フィラーの含有率が前記下限未満になると得られる樹脂複合材の熱伝導性が十分に向上しない傾向にあり、前記上限を超えると樹脂組成物の流動性が低下しやすい傾向にある。

10

【0076】

本発明にかかる樹脂組成物の製造方法としては特に制限はなく、樹脂中にフィラーを分散させる際に採用される従来公知の混合および／または混練方法が挙げられる。例えば、押出機、ロール、ニーダーなどを用いる方法、溶媒中で混合する方法などが挙げられる。また、樹脂として低粘度の熱硬化性樹脂を用いる場合には自公転ミキサーを用いて複合化処理を施すことにより混合することも可能である。本発明にかかる樹脂組成物を製造する際には、超音波処理、熱処理、攪拌処理、混練処理などを少なくとも1つ施すことが好ましい。

【0077】

また、本発明においては、繊維状炭素系材料絶縁物の分散性を向上させるために、繊維状炭素系材料絶縁物を樹脂またはフィラーの一部に予備混合させることが好ましい。予備混合の方法としては、例えば、樹脂またはフィラーの一部を溶解（分散）させた溶液（分散液）に繊維状炭素系材料絶縁物を混合する方法、溶融させた樹脂と繊維状炭素系材料絶縁物とを混合させる方法、樹脂、フィラーおよび繊維状炭素系材料絶縁物をドライブレンドにより混合する方法などが挙げられる。ドライブレンド時の樹脂の形状は特に制限されず、例えば、粉状、ペレット状、粒状、タブレット状などが挙げられる。

20

【0078】

本発明の樹脂複合材の製造方法としては特に制限はなく、樹脂の成形方法として一般的に採用される公知の成形方法を適宜採用することができ、目的に応じた形状の樹脂複合体を得ることができる。

30

【0079】

このように本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を樹脂に配合することによって、樹脂複合体の絶縁性を高めることができるとともに、カーボン系ナノファイバーの特性（樹脂複合材の熱伝導率向上、力学特性向上、低熱膨張化など）も付与することができる。

【0080】

例えば、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を配合した樹脂複合材の体積抵抗率は、絶縁処理を施していない繊維状炭素系材料を配合したものに比べて好ましくは10倍以上、より好ましくは100倍以上に増大する。具体的には、本発明の樹脂複合材の体積抵抗率は好ましくは $10^7\ \Omega\cdot\text{m}$ 以上、より好ましくは $10^{10}\ \Omega\cdot\text{m}$ 以上となる。また、絶縁破壊電圧は、絶縁処理を施していない繊維状炭素系材料を配合したものに比べて好ましくは10倍以上、より好ましくは100倍以上に増大する。具体的には、本発明の樹脂複合材の絶縁破壊電圧は好ましくは 10 V/mm 以上、より好ましくは 100 V/mm 以上となる。体積抵抗率や絶縁破壊電圧が前記いずれかの下限未満になると絶縁性が低く、絶縁性を要求される用途への適用が困難となる傾向にある。

40

【0081】

さらに、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を配合した樹脂複合材の熱伝導率は、繊維状炭素系材料絶縁物を配合していないものに比べて、少なくとも維持されたものであるが、好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上に増大する。また、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物と熱伝導性フィラーとを併用すると繊維状炭素系材料絶縁物による熱伝導率向上と熱伝導性フィラーによる熱伝導率向上の相乗効果が期待できる。

50

【実施例】

【0082】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、繊維状炭素系材料絶縁物中の絶縁被膜の含有率、樹脂複合材の体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率は以下の方法により測定した。

【0083】

（絶縁被膜の含有率）

熱分析装置（リガク（株）製、熱示差天秤（TG-DTA）「Thermo plus」）を用い、測定温度範囲：室温～1000℃、昇温速度：20℃/分、空気雰囲気およびガス流量：500ml/分の条件で繊維状炭素系材料絶縁物の質量変化を測定した。250～400℃の範囲における質量減少率を有機成分（アニオン性高分子電解質およびカチオン性高分子電解質）の含有率とし、残渣の割合を金属酸化物類の含有率として求めた。なお、繊維状炭素系材料についても同様の測定を実施し、繊維状炭素系材料絶縁物についての含有率を補正した。

【0084】

（体積抵抗率および絶縁破壊電圧）

ハイ・レジスタンス・メータ（アジレント・テクノロジー社製「Agilent 4339B」、測定範囲： $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を用い、JIS K6911（2重リング電極）に準拠して、印加電圧0.1V、1V、10V、100Vおよび1000Vの5条件、設定電圧印加時間20秒、電流リミット500μA、および室温の条件下で定電圧印加方式による体積抵抗率を測定した。また、体積抵抗率の電圧依存性から絶縁破壊電圧を調べた。

【0085】

（熱伝導率）

定常法熱伝導率測定装置（アルバック理工（株）製「HG-1」）を用い、測定温度40℃（上下の温度差24℃）の条件下で定常法により厚さ（流動方向に対して垂直）方向の熱伝導率を測定した。

【0086】

また、実施例および比較例においては以下に示した原料を使用した。

【0087】

＜繊維状炭素系材料＞

V G C F：カーボンナノファイバー（昭和電工（株）製、商品名「V G C F」、平均直径150nm、アスペクト比50以上、G/D値9.6）。

M W N T-7：多層カーボンナノチューブ（ナノカーボンテクノロジー（株）製、商品名「M W N T-7」、平均直径80nm、アスペクト比100以上、G/D値8）。

X N-100-15M：PAN系カーボンファイバー（日本グラファイトファイバー（株）製、商品名「グラノックX N-100-15M」、直径9μm、長さ150μm、G/D値4.8）。

【0088】

＜カチオン性高分子電解質＞

P D A D M A C 水溶液：ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）の水溶液（アルドリッチ社製、固形分濃度20質量%、中分子量）。

【0089】

＜アニオン性高分子電解質＞

P S S 水溶液：ポリ（4-スチレンスルホン酸ナトリウム）の水溶液（アルドリッチ社製、固形分濃度30質量%、分子量20万）。

【0090】

＜金属酸化物＞

シリカ：コロイダルシリカ（日産化学工業（株）製、商品名「スノーテックス X S」、固形分濃度 20 質量％）を使用。

チタニアナノシート：層状チタン酸（石原産業（株）製、商品名「L U - 0 0 7」、固形分濃度 54 質量％）に硫酸処理を施して薄片化した後、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用いて完全剥離し、さらに塩酸を用いて pH 9 に調整した固形分濃度 1.2 質量％のチタニアナノシート分散液を使用。

サポナイト：クレイナノシート（クニミネ工業（株）製合成サポナイト、商品名「スメクトン S A」）。

【0091】

＜樹脂＞

10

PA6：ナイロン6（宇部興産（株）製、商品名「UBE ナイロン P 1 0 1 1 F」）。

エポキシ樹脂：2液混合型エポキシ樹脂（主剤成分（A液）：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、硬化剤成分（B液）：メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）、B液には硬化促進剤（イミダゾール化合物）を配合）。

【0092】

（調製例 1）

イオン交換水 1000 g に PDADMAC 水溶液（固形分濃度 20 質量％）5 g と塩化ナトリウム 29.22 g（0.5 モル）とを添加し、0.001 g/g（約 0.1 質量％）の PDADMAC 水溶液を作製した。

【0093】

20

（調製例 2）

イオン交換水 1000 g に PSS 水溶液（固形分濃度 30 質量％）7 g を添加し、0.0021 g/g（約 0.21 質量％）の PSS 水溶液を作製した。

【0094】

（調製例 3）

イオン交換水 1000 g に前記コロイダルシリカ（固形分濃度 20 質量％）50 g を添加し、0.01 g/g（約 1 質量％）のシリカ水分散液を作製した。

【0095】

（調製例 4）

イオン交換水 1000 g に前記チタニアナノシート分散液（固形分濃度 1.2 質量％）33 g を添加し、0.0004 g/g（約 0.04 質量％）のチタニア水分散液を作製した。

30

【0096】

（調製例 5）

イオン交換水 1000 g に前記サポナイト 4 g を添加し、0.004 g/g（約 0.4 質量％）のサポナイト水分散液を作製した。

【0097】

（参考例 1～10）

表 1 に示す種類と量の繊維状炭素系材料とカチオン性高分子電解質水溶液またはイオン交換水とを混合して手攪拌した後、超音波処理（BRANSON 社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数 45 kHz）を 20 分間施し、分散液の分散状態を目視で観察した。その結果を表 1 に示す。また、分散液（スラリー）の状態を示す写真を図 1 A～1 I に示す。

40

【0098】

【表 1】

	炭素材料		PDADMAC 水溶液	イオン交換水	炭素材料濃度 (g/g)	外観	
	VGCF	MWNT-7				状態	写真
参考例1	10g	—	100g	—	0.1	ペースト状	図1A
参考例2	8g	—	100g	—	0.08	ペースト状	図1B
参考例3	6g	—	100g	—	0.06	均一溶液	図1C
参考例4	5g	—	100g	—	0.05	均一溶液	—
参考例5	8g	—	—	100g	0.08	凝集状態、水と分離	図1D
参考例6	6g	—	—	100g	0.06	2相に分離	図1E
参考例7	—	2.5g	100g	—	0.025	ペースト状	図1F
参考例8	—	2.0g	100g	—	0.02	均一溶液	図1G
参考例9	—	2.5g	—	100g	0.025	凝集状態、水と分離	図1H
参考例10	—	2.0g	—	100g	0.02	凝集状態、水と分離	図1I

【0099】

表1および図1A～1Iに示した結果から明らかなように、分散媒としてPDADMAC水溶液を使用した場合（参考例1～4、7～8）とイオン交換水を使用した場合（参考例5～6、9～10）とを比較すると、PDADMACの存在により繊維状炭素系材料の水への分散性が向上することが確認された。

【0100】

また、PDADMAC水溶液中では、カーボンファイバーVGCFは0.06g/g以下の濃度で、カーボンナノチューブMWNT-7は0.02g/g以下の濃度で均一に分

10

20

30

40

50

散し、それを超える濃度ではペースト状になることが確認された。一方、イオン交換水中では、カーボンファイバーV G C FはおおよびカーボンナノチューブM W N T - 7は凝集した状態で分散することが確認された。

【0101】

(実施例A1)

図2～図5に示すフローチャートに従って表2に示す絶縁処理条件でM W N T - 7に6回の絶縁処理を施し、P S S層とP D A D M A C層とシリカ層とを繰り返し6層ずつ備えるM W N T - 7絶縁物を製造した。以下に具体的な製造方法を示す。

【0102】

<1回目の絶縁処理>

10

(アニオン処理工程)

図3に示すように、まず、水(900g)にM W N T - 7(0.5g)を添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理した(図示なし)。この水分散液に調製例2で得たP S S水溶液(100g)を添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理してP S Sが付着したM W N T - 7の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過(W h a t m a n濾紙#40)した。

【0103】

次いで、前記減圧濾過により得た濾滓を水(1000g)に添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理した後、この水分散液を減圧濾過(W h a t m a n濾紙#40)して水および遊離P S Sを除去し、P S Sが付着したM W N T - 7を回収した。

20

【0104】

(カチオン処理工程)

次に、図4に示すように、このP S Sが付着したM W N T - 7を水(900g)に添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理した(図示なし)。この水分散液に調製例1で得たP D A D M A C水溶液(100g)を添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理してP D A D M A C層を備えるM W N T - 7の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過(W h a t m a n濾紙#40)した。

【0105】

次いで、前記減圧濾過により得た濾滓を水(1000g)に添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理した後、この水分散液を減圧濾過(W h a t m a n濾紙#40)して水および遊離P D A D M A Cを除去し、P D A D M A C層を備えるM W N T - 7を回収した。

30

【0106】

(酸化物処理工程)

次に、図5に示すように、このP D A D M A C層を備えるM W N T - 7を水(900g)に添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理した(図示なし)。この水分散液に調製例3で得たシリカ水分散液(100g)を添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理してP D A D M A C層とシリカ層とを備えるM W N T - 7絶縁物の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過(W h a t m a n濾紙#40)した。

【0107】

次いで、前記減圧濾過により得た濾滓を水(1000g)に添加し、ホモジナイザーで5分間分散処理した後、この水分散液を減圧濾過(W h a t m a n濾紙#40)して水および遊離シリカを除去し、濾紙上にM W N T - 7絶縁物を回収した。

40

【0108】

前記濾紙上のM W N T - 7絶縁物の表面抵抗をテスターを用いて電極間隔1cmで5箇所以上測定した。その結果を表2に示す。

【0109】

<2回目の絶縁処理>

次に、前記濾紙上のM W N T - 7絶縁物を回収し、前記M W N T - 7の代わりにこのM W N T - 7絶縁物を用いた以外は上記と同様にして、前記M W N T - 7絶縁物上にP S S層とP D A D M A C層とシリカ層とを順次形成した(2回目の絶縁処理)。この2回目の

50

絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物の表面抵抗を上記と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

【0110】

＜3回目以降の絶縁処理＞

その後、この絶縁処理を繰り返し、合計6回の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物を得た。このMWNT-7絶縁物についても上記と同様にして各回ごとに表面抵抗を測定した。その結果を表2に示す。

【0111】

この合計6回の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物の表面を走査電子顕微鏡（SEM、（株）日立ハイテクノロジーズ製「S-3600N」）を用いて観察した。その結果を図6Aおよび6Bに示す。

10

【0112】

また、前記合計6回の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物中のシリカおよびポリマー含有率（アニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーとの合計）を熱重量分析により測定した。その結果を表2に示す。

【0113】

（実施例A2）

図2および図4～5に示すフローチャートに従って、表2に示す絶縁処理条件でMWNT-7に6回の絶縁処理を施し、PDADMAC層とチタニア層とを交互に6層ずつ備えるMWNT-7絶縁物を製造した。以下に具体的な製造方法を示す。

20

【0114】

＜1回目の絶縁処理＞

（カチオン処理工程）

図4に示すように、まず、MWNT-7（0.5g）、調製例1で得たPDADMAC水溶液（100g）および水（300g）を混合して超音波処理（BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz）を20分間施し、PDADMAC層を備えるMWNT-7の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過（Whatman濾紙#40）した。

【0115】

次いで、前記減圧濾過により得た濾液を水（400g）に添加し、超音波処理（BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz）を20分間施して分散させた。その後、この水分散液を減圧濾過（Whatman濾紙#40）して水および遊離PDADMACを除去し、PDADMAC層を備えるMWNT-7を回収した。

30

【0116】

（酸化物処理工程）

次に、図5に示すように、このPDADMAC層を備えるMWNT-7を水（300g）に添加し、超音波処理（BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz）を20分間施した（図示なし）。この水分散液に調製例4で得たチタニア水分散液（100g）を添加し、超音波処理（BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz）を20分間施してPDADMAC層とチタニア層とを備えるMWNT-7絶縁物の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過（Whatman濾紙#40）した。

40

【0117】

次いで、前記減圧濾過により得た濾液を水（400g）に添加し、超音波処理（BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz）を20分間施して分散させた。その後、この水分散液を減圧濾過（Whatman濾紙#40）して水および遊離チタニアを除去し、濾紙上にMWNT-7絶縁物を回収した。

50

【0118】

前記濾紙上のMWNT-7絶縁物の表面抵抗をテスターを用いて電極間隔1cmで5箇所以上測定した。その結果を表2に示す。

【0119】

<2回目の絶縁処理>

次に、前記濾紙上のMWNT-7絶縁物を回収し、前記MWNT-7の代わりにこのMWNT-7絶縁物を用いた以外は上記と同様にして、前記MWNT-7絶縁物上にPDADMAC層およびチタニア層を順次形成した(2回目の絶縁処理)。この2回目の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物の表面抵抗を上記と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

10

【0120】

<3回目以降の絶縁処理>

その後、この絶縁処理を繰り返し、合計6回の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物を得た。このMWNT-7絶縁物についても上記と同様にして毎回ごとに表面抵抗を測定した。その結果を表2に示す。

【0121】

この合計6回の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物の表面を走査電子顕微鏡(SEM、(株)日立ハイテクノロジーズ製「S-3600N」)を用いて観察した。その結果を図7Aおよび7Bに示す。

【0122】

また、前記合計6回の絶縁処理を施したMWNT-7絶縁物中のチタニアおよびカチオン性ポリマー含有率を熱重量分析により測定した。その結果を表2に示す。

20

【0123】

(実施例A3)

図2～図5に示すフローチャートに従って表2に示す絶縁処理条件でMWNT-7に6回の絶縁処理を施し、PSS層とPDADMAC層とサポナイト層とを繰り返し6層ずつ備えるMWNT-7絶縁物を製造した。以下に具体的な製造方法を示す。

【0124】

<1回目の絶縁処理>

(アニオン処理工程)

図3に示すように、まず、水(200g)にMWNT-7(1.0g)を添加し、超音波処理(BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz)を20分間施した(図示なし)。この水分散液に調製例2で得たPSS水溶液(200g)を添加し、超音波処理(BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz)を20分間施してPSSが付着したMWNT-7の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過(Whatman濾紙#40)した。

30

【0125】

次いで、前記減圧濾過により得た濾液を水(400g)に添加し、超音波処理(BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz)を20分間施した後、この水分散液を減圧濾過(Whatman濾紙#40)して水および遊離PSSを除去し、PSSが付着したMWNT-7を回収した。

40

【0126】

(カチオン処理工程)

次に、図4に示すように、このPSSが付着したMWNT-7を水(200g)に添加し、超音波処理(BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz)を20分間施した(図示なし)。この水分散液に調製例1で得たPDADMAC水溶液(200g)を添加し、超音波処理(BRANSON社製卓上型超音波洗浄機「BRANSONIC B-220」を使用、発振周波数45kHz)を20分間施してPDADMAC層を備えるMWNT-7の水分散液を得た。そ

50

の後、この水分散液を減圧濾過（W h a t m a n 濾紙 # 4 0）した。

【 0 1 2 7 】

次いで、前記減圧濾過により得た濾滓を水（4 0 0 g）に添加し、超音波処理（B R A N S O N 社製卓上型超音波洗浄機「B R A N S O N I C B - 2 2 0」を使用、発振周波数 4 5 k H z）を 2 0 分間施した後、この水分散液を減圧濾過（W h a t m a n 濾紙 # 4 0）して水および遊離 P D A D M A C を除去し、P D A D M A C 層を備える M W N T - 7 を回収した。

【 0 1 2 8 】

（酸化物処理工程）

次に、図 5 に示すように、この P D A D M A C 層を備える M W N T - 7 を水（2 0 0 g）に添加し、超音波処理（B R A N S O N 社製卓上型超音波洗浄機「B R A N S O N I C B - 2 2 0」を使用、発振周波数 4 5 k H z）を 2 0 分間施した（図示なし）。この水分散液に調製例 5 で得たサポナイト水分散液（2 0 0 g）を添加し、超音波処理（B R A N S O N 社製卓上型超音波洗浄機「B R A N S O N I C B - 2 2 0」を使用、発振周波数 4 5 k H z）を 2 0 分間施して P D A D M A C 層とサポナイト層とを備える M W N T - 7 絶縁物の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過（W h a t m a n 濾紙 # 4 0）した。

【 0 1 2 9 】

次いで、前記減圧濾過により得た濾滓を水（4 0 0 g）に添加し、超音波処理（B R A N S O N 社製卓上型超音波洗浄機「B R A N S O N I C B - 2 2 0」を使用、発振周波数 4 5 k H z）を 2 0 分間施した後、この水分散液を減圧濾過（W h a t m a n 濾紙 # 4 0）して水および遊離サポナイトを除去し、濾紙上に M W N T - 7 絶縁物を回収した。

【 0 1 3 0 】

前記濾紙上の M W N T - 7 絶縁物の表面抵抗をテスターを用いて電極間隔 1 c m で 5 箇所以上測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

＜ 2 回目の絶縁処理＞

次に、前記濾紙上の M W N T - 7 絶縁物を回収し、前記 M W N T - 7 の代わりにこの M W N T - 7 絶縁物を用いた以外は上記と同様にして、前記 M W N T - 7 絶縁物上に P S S 層と P D A D M A C 層およびサポナイト層を順次形成した（2 回目の絶縁処理）。この 2 回目の絶縁処理を施した M W N T - 7 絶縁物の表面抵抗を上記と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 2 】

＜ 3 回目以降の絶縁処理＞

その後、この絶縁処理を繰り返し、合計 6 回の絶縁処理を施した M W N T - 7 絶縁物を得た。この M W N T - 7 絶縁物についても上記と同様にして各回ごとに表面抵抗を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 3 】

この合計 6 回の絶縁処理を施した M W N T - 7 絶縁物の表面を走査電子顕微鏡（S E M、（株）日立ハイテクノロジー製「S - 3 6 0 0 N」）を用いて観察した。その結果を図 8 A および 8 B に示す。

【 0 1 3 4 】

また、前記合計 6 回の絶縁処理を施した M W N T - 7 絶縁物中のサポナイトおよびポリマー含有率（アニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーとの合計）を熱重量分析により測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 5 】

（比較例 A 1）

＜ 洗浄処理＞

M W N T - 7（0. 5 g）および水（4 0 0 g）を混合して超音波処理（B R A N S O N 社製卓上型超音波洗浄機「B R A N S O N I C B - 2 2 0」を使用、発振周波数 4 5

k H z) を 20 分間施し、M W N T - 7 の水分散液を得た。その後、この水分散液を減圧濾過 (W h a t m a n 濾紙 # 40) して水を除去し、濾紙上に M W N T - 7 を回収した。前記濾紙上の M W N T - 7 の表面抵抗をテスターを用いて電極間隔 1 c m で 5箇所以上測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

前記洗浄処理を合計 6 回の繰り返し、各回ごとに表面抵抗を測定した。その結果を表 2 に示す。この合計 6 回の洗浄処理を施した M W N T - 7 の表面を走査電子顕微鏡 (S E M、(株) 日立ハイテクノロジーズ製「S - 3 6 0 0 N」) を用いて観察した。その結果を図 9 A および 9 B に示す。また、前記合計 6 回の洗浄処理を施した M W N T - 7 について熱重量分析を実施した結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 3 7 】

(比較例 A 2)

カチオン処理を施さなかった以外は実施例 A 1 と同様にして、M W N T - 7 に 6 回の絶縁処理 (アニオン処理および酸化物処理) を施し、シリカ層を備える M W N T - 7 絶縁物を製造した。この M W N T - 7 絶縁物についても実施例 A 1 と同様にして各回ごとに表面抵抗を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 8 】

この合計 6 回の絶縁処理を施した M W N T - 7 絶縁物の表面を走査電子顕微鏡 (S E M、(株) 日立ハイテクノロジーズ製「S - 3 6 0 0 N」) を用いて観察した。その結果を図 10 A および 10 B に示す。

20

【 0 1 3 9 】

また、前記合計 6 回の絶縁処理を施した M W N T - 7 絶縁物中のシリカおよびアニオン性ポリマー含有率を熱重量分析により測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 0 】

【表 2】

	実施例A1	実施例A2	実施例A3	比較例A1	比較例A2
繊維状炭素材料	MWNT-7 (0.5g)	MWNT-7 (0.5g)	MWNT-7 (1.0g)	MWNT-7 (0.5g)	MWNT-7 (0.5g)
アニオン性高分子電解質水溶液	PSS水溶液 (100g)	—	PSS水溶液 (200g)	—	PSS水溶液 (100g)
水(アニオン処理工程)	900g	—	200g	—	900g
攪拌処理(アニオン処理工程)	ホモジナイザー (5分間)	—	超音波処理 (45kHz、20分間)	—	ホモジナイザー (5分間)
カチオン性高分子電解質水溶液	PDADMAC水溶液 (100g)	PDADMAC水溶液 (100g)	PDADMAC水溶液 (200g)	—	—
水(カチオン処理工程)	900g	300g	200g	—	—
攪拌処理(カチオン処理工程)	ホモジナイザー (5分間)	超音波処理 (45kHz、20分間)	超音波処理 (45kHz、20分間)	—	—
酸化物水分散液	シリカ水分散液 (100g)	チタニア水分散液 (100g)	サポナイト水分散液 (200g)	—	シリカ水分散液 (100g)
水(酸化物処理工程)	900g	300g	200g	—	900g
攪拌処理(酸化物処理工程)	ホモジナイザー (5分間)	超音波処理 (45kHz、20分間)	超音波処理 (45kHz、20分間)	—	ホモジナイザー (5分間)
絶縁処理後の 表面抵抗	1回目	470~700Ω	30~50Ω	23~39Ω	7.2~16Ω
	2回目	6~14kΩ	4.6~7.5kΩ	200~800kΩ	9.6~15Ω
	3回目	1.3~1.8MΩ	0.8~1.0MΩ	0.6~1.5MΩ	4.5~23Ω
	4回目	0.8~2.2MΩ	1.1~1.5MΩ	2.2~3.0MΩ	19~27Ω
	5回目	1.7~2.8MΩ	3.9~7.1MΩ	3.2~4.5MΩ	17~28Ω
	6回目	1.6~2.0MΩ	5~10MΩ	4.1~8.0MΩ	21~30Ω
ポリマー含有率(アニオン性ポリマーと カチオン性ポリマーとの合計)[質量%]	4.4	3.6	5.7	0	1.8
金属酸化物類の含有率[質量%]	59.6	30.5	76.1	1.0 (MWNT-7の残渣)	3.3

【0141】

表 2 および図 6 A ~ 10 B に示した結果から明らかなように、アニオン性ポリマー層と

カチオン性ポリマー層と酸化物層とを繰り返し形成させた本発明の繊維状炭素系材料絶縁物（実施例 A 1、A 3）およびカチオン性ポリマー層と酸化物層とを交互に形成させた本発明の繊維状炭素系材料絶縁物（実施例 A 2）は、絶縁物同士の凝集が少なく、その表面には均一な絶縁被膜が形成されていることが確認された。また、表面抵抗が大きく、絶縁性に優れるものであることが確認された。

【0142】

一方、アニオン性ポリマー層と酸化物層（シリカ層）とを交互に形成させた繊維状炭素系材料絶縁物（比較例 A 2）は、酸化物層がほとんど形成していなかった。また、表面抵抗は洗浄処理のみを施した繊維状炭素系材料（比較例 A 1）と同程度であった。

【0143】

（実施例 B 1）

実施例 A 2 で得た MWNT-7 絶縁物（チタニア層）と水とを混合して MWNT-7 絶縁物濃度 1.25 mg/mg の水分散液を調製した。この水分散液 340 g（MWNT-7 絶縁物量：約 0.42 g）をビーカーに秤量し、液体窒素により水分散液中の水を凍らせた状態で真空乾燥機に入れ、減圧処理により前記 MWNT-7 絶縁物（チタニア層）を凍結乾燥させた。この凍結乾燥させた MWNT-7 絶縁物（チタニア層）を目視により観察した結果を表 3 に示す。

【0144】

（参考例 B 1）

実施例 B 1 と同様にして調製した MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の水分散液 340 g（MWNT-7 絶縁物量：約 0.42 g）をビーカーに秤量して熱風乾燥機に入れ、前記 MWNT-7 絶縁物（チタニア層）を 80℃で 12 時間熱風乾燥させた。この熱風乾燥させた MWNT-7 絶縁物（チタニア層）を目視により観察した結果を表 3 に示す。

【0145】

（実施例 B 2）

実施例 B 1 と同様にして調製した MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の水分散液 340 g（MWNT-7 絶縁物量：約 0.42 g）と PA6 パウダー 22.58 g とをビーカーに秤量して混合し、これに実施例 B 1 と同様にして減圧処理を施して前記 MWNT-7 絶縁物（チタニア層）と PA6 との混合物（PA6：MWNT-7 絶縁物 = 100：1（体積比））を凍結乾燥させた。この凍結乾燥させた混合物を目視により観察した結果を表 3 に示す。

【0146】

（参考例 B 2）

実施例 B 2 と同様にして約 0.42 g の MWNT-7 絶縁物（チタニア層）と 22.58 g の PA6 パウダーとを含む水分散液を調製し、これを熱風乾燥機に入れ、参考例 B 1 と同様にして前記 MWNT-7 絶縁物（チタニア層）と PA6 との混合物（PA6：MWNT-7 絶縁物 = 100：1（体積比））を熱風乾燥させた。この熱風乾燥させた混合物を目視により観察した結果を表 3 に示す。

【0147】

（実施例 B 3）

実施例 B 1 と同様にして調製した MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の水分散液 205 g（MWNT-7 絶縁物量：約 0.26 g）と PA6 パウダー 13.54 g とアルミナ 28.80 g とをビーカーに秤量して混合し、これに実施例 B 1 と同様にして減圧処理を施して前記 MWNT-7 絶縁物（チタニア層）と PA6 とアルミナとの混合物（PA6：MWNT-7 絶縁物 = 100：1（体積比）、PA6 + アルミナ：MWNT-7 絶縁物 = 100：0.6（体積比））を凍結乾燥させた。この凍結乾燥させた混合物を目視により観察した結果を表 3 に示す。

【0148】

（参考例 B 3）

実施例 B 3 と同様にして約 0.26 g の MWNT-7 絶縁物（チタニア層）と 13.5

10

20

30

40

50

4 g の P A 6 パウダーと 28.80 g のアルミナとを含む水分散液を調製し、これを熱風乾燥機に入れ、参考例 B 1 と同様にして前記 M W N T - 7 絶縁物（チタニア層）と P A 6 とアルミナとの混合物（P A 6 : M W N T - 7 絶縁物 = 100 : 1（体積比）、P A 6 + アルミナ : M W N T - 7 絶縁物 = 100 : 0.6（体積比））を熱風乾燥させた。この熱風乾燥させた混合物を目視により観察した結果を表 3 に示す。

【0149】

【表 3】

	実施例B1	参考例B1	実施例B2	参考例B2	実施例B3	参考例B3
MWNT-7絶縁物[g]	約0.42		約0.42		約0.26	
PA6パウダー[g]	—		22.58		13.54	
アルミナ[g]	—		—		28.8	
乾燥処理	凍結乾燥	熱風乾燥	凍結乾燥	熱風乾燥	凍結乾燥	熱風乾燥
乾燥後の固形物の 外観	嵩高い綿状の MWNT-7絶縁物	板状の硬い MWNT-7絶縁物 凝集体	固形物中に 凝集した MWNT-7絶縁物が 僅かに存在	固形物中に 凝集した MWNT-7絶縁物が 点在	均質な固形物 (容易に解れる)	均質な固形物 (容易に解れる)

表3に示した結果から明らかなように、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物またはそれに樹脂を配合したものを凍結乾燥させた場合（実施例B1～B2）には、それらを熱風乾燥させた場合（参考例B1～B2）に比べて繊維状炭素系材料絶縁物の凝集が抑制されることが確認された。また、繊維状炭素系材料絶縁物に樹脂やフィラーを配合したものを凍結乾燥（実施例B2～B3）または熱風乾燥（参考例B2～B3）させた場合には、繊維状炭素系材料絶縁物を凍結乾燥（実施例B1）または熱風乾燥（参考例B1）させた場合に比べて繊維状炭素系材料絶縁物の凝集が抑制されることが確認された。

【0151】

（実施例B4）

実施例B1で得たMWN T-7絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品約0.42gと、PA6パウダー22.58gとを混合し、単軸スクリュウ連続混練押出機（CSI社製「MINI-MAX」）を用いて設定温度260℃、吐出量約2ml/分、スクリュウ回転数100rpmの条件で混練してPA6組成物を調製した。得られたPA6組成物を250℃、圧力2MPa、成形時間5分間の条件でフィルム状（約100μm厚）にプレス成形した。得られたフィルムを光に透かして目視によりMWN T-7絶縁物の分散状態を観察した。その結果を表4に示す。

10

【0152】

（参考例B4）

MWN T-7絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品の代わりに参考例B1で得たMWN T-7絶縁物（チタニア層）の熱風乾燥品約0.42gを用いた以外は実施例B4と同様にしてフィルムを作製し、MWN T-7絶縁物の分散状態を目視により観察した。その結果を表4に示す。

20

【0153】

（実施例B5）

MWN T-7絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品とPA6との混合物の代わりに実施例B2で得た凍結乾燥混合物（MWN T-7絶縁物（チタニア層）+PA6）を用いた以外は実施例B4と同様にしてフィルムを作製し、MWN T-7絶縁物の分散状態を目視により観察した。その結果を表4に示す。

【0154】

（参考例B5）

凍結乾燥混合物（MWN T-7絶縁物（チタニア層）+PA6）の代わりに参考例B2で得た熱風乾燥混合物（MWN T-7絶縁物（チタニア層）+PA6）を用いた以外は実施例B4と同様にしてフィルムを作製し、MWN T-7絶縁物の分散状態を目視により観察した。その結果を表4に示す。

30

【0155】

（実施例B6）

MWN T-7絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品とPA6との混合物の代わりに実施例B3で得た凍結乾燥混合物（MWN T-7絶縁物（チタニア層）+PA6+アルミナ）を用いた以外は実施例B4と同様にしてフィルムを作製し、MWN T-7絶縁物の分散状態を目視により観察した。その結果を表4に示す。

40

【0156】

（参考例B6）

凍結乾燥混合物（MWN T-7絶縁物（チタニア層）+PA6+アルミナ）の代わりに参考例B3で得た熱風乾燥混合物（MWN T-7絶縁物（チタニア層）+PA6+アルミナ）を用いた以外は実施例B4と同様にしてフィルムを作製し、MWN T-7絶縁物の分散状態を目視により観察した。その結果を表4に示す。

【0157】

【表 4】

	実施例B4	参考例B4	実施例B5	参考例B5	実施例B6	参考例B6
フィルム原料	MWNT-7絶縁物の凍結乾燥品 PA6	MWNT-7絶縁物の熱風乾燥品 PA6	凍結乾燥混合物 (MWNT-7絶縁物 + PA6)	熱風乾燥混合物 (MWNT-7絶縁物 + PA6)	凍結乾燥混合物 (MWNT-7絶縁物 + PA6 + アルミナ)	熱風乾燥混合物 (MWNT-7絶縁物 + PA6 + アルミナ)
フィルム中のMWNT-7絶縁物の分散状態	微細なMWNT-7絶縁物凝集体が僅かに点在	粗大なMWNT-7絶縁物凝集体が点在	目視ではMWNT-7絶縁物凝集体は認められない	微細なMWNT-7絶縁物凝集体が点在	目視ではMWNT-7絶縁物凝集体は認められない	微細なMWNT-7絶縁物凝集体が僅かに点在

10

20

30

40

【0158】

表4に示した結果から明らかなように、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物またはそれに樹脂やフィラーを配合したものを凍結乾燥させた場合（実施例B4～B6）には、それら

50

を熱風乾燥させた場合（参考例 B 4 ～ B 6）に比べて樹脂中において繊維状炭素系材料絶縁物の分散性が向上することが確認された。また、繊維状炭素系材料絶縁物に樹脂やフィラーを配合したものを凍結乾燥（実施例 B 5 ～ B 6）または熱風乾燥（参考例 B 5 ～ B 6）させた場合には、繊維状炭素系材料絶縁物を凍結乾燥（実施例 B 4）または熱風乾燥（参考例 B 4）させた場合に比べて樹脂中において繊維状炭素系材料絶縁物の分散性が向上することが確認された。

【0159】

（実施例 C 1）

エポキシ樹脂 99.5 質量部と実施例 B 1 と同様にして得た MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品 0.5 質量部とを、真空式自公転ミキサー（シンキー社製「ARV-200AJ」）を用いて自転 100 rpm、公転 2000 rpm、真空度 5 torr、攪拌時間 10 分間の条件で混練し、エポキシ樹脂組成物を調製した。このエポキシ樹脂組成物を、温度 150℃、圧力 2 MPa、成形時間 20 分間の条件でプレス成形してエポキシ樹脂複合材（80 mm × 80 mm × 3 mm）を作製した。さらに、このエポキシ樹脂複合材を、150℃に加熱した熱風乾燥機中に 5 時間放置して 2 次硬化処理を施した。

【0160】

得られたエポキシ樹脂複合材について前記測定法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0161】

（実施例 C 2）

実施例 A 2 で得た MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の代わりに実施例 A 3 で得た MWNT-7 絶縁物（サポナイト層）を用いた以外は実施例 B 1 と同様にして前記 MWNT-7 絶縁物（サポナイト層）を凍結乾燥させた。

【0162】

MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品の代わりに前記 MWNT-7 絶縁物（サポナイト層）の凍結乾燥品 0.5 質量部を用いた以外は実施例 C 1 と同様にしてエポキシ樹脂複合材（80 mm × 80 mm × 3 mm）を作製した。得られたエポキシ樹脂複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0163】

（比較例 C 1）

MWNT-7 絶縁物を用いなかった以外は実施例 C 1 と同様にしてエポキシ樹脂成形体（80 mm × 80 mm × 3 mm）を作製した。得られたエポキシ樹脂成形体について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0164】

（比較例 C 2 ～ C 3）

MWNT-7 絶縁物（チタニア層）の凍結乾燥品の代わりに表 5 に示す量の MWNT-7 を用いた以外は実施例 C 1 と同様にしてエポキシ樹脂複合材（80 mm × 80 mm × 3 mm）を作製した。得られたエポキシ樹脂複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0165】

【表 5】

	実施例C1	実施例C2	比較例C1	比較例C2	比較例C3
エポキシ樹脂[質量部]	99.5	99.5	100	99.5	97
繊維状炭素材料	0.5	—	—	—	—
絶縁物[質量部]	—	0.5	—	—	—
MWNT-7[質量部]	—	—	—	0.5	3
体積抵抗率[$\Omega \cdot \text{cm}$]	$10^{13} \sim 10^{15}$	10^{15}	10^{15}	10^7	10^7
絶縁破壊電圧[V]	1000	1000	1000V以上	1	1
熱伝導率[W・m/K]	0.289	0.276	0.201	0.285	0.780

【0166】

表5に示した結果から明かなように、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を含むエポキシ樹脂複合材（実施例C1～C2）は、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を含まないエポキシ樹脂成形体（比較例C1）に比べて熱伝導率に優れたものであり、繊維状炭素系材料を含むエポキシ樹脂複合材（比較例C2～C3）に比べて体積抵抗率および絶縁破壊電圧が高く、絶縁性に優れたものであることが確認された。

【0167】

（実施例D1）

図2～図5に示すフローチャートに従って表6に示す絶縁処理条件でXN-100-15Mに2回の絶縁処理を施し、1層のPSS層と、交互に2層ずつ配置されたPDADM

A C 層およびシリカ層とを備える X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物を製造した。以下に具体的な製造方法を示す。

【0168】

< 1 回目の絶縁処理 >

(アニオン処理工程)

図 3 に示すように、まず、P S S 水溶液 (1 0 0 g) に X N - 1 0 0 - 1 5 M (1 5 g) を添加し、マグネチックスターラー (3 0 0 r p m) で 2 0 分間攪拌して P S S が付着した X N - 1 0 0 - 1 5 M の水分散液を得た。その後、この水分散液に遠心分離 (1 2 0 0 0 r p m 、 3 0 分間) を施した。

【0169】

次いで、前記遠心分離により得た固形分を水 (3 0 0 g) に添加した後、遠心分離 (1 2 0 0 0 r p m 、 3 0 分間) を施した。この操作を合計 3 回実施し、P S S が付着した X N - 1 0 0 - 1 5 M を回収した。

【0170】

(カチオン処理工程)

次に、図 4 に示すように、この P S S が付着した X N - 1 0 0 - 1 5 M を調製例 1 で得た P D A D M A C 水溶液 (1 0 0 g) に添加し、マグネチックスターラー (3 0 0 r p m) で 2 0 分間攪拌して P S S が付着した X N - 1 0 0 - 1 5 M の水分散液を得た。その後、この水分散液に遠心分離 (1 2 0 0 0 r p m 、 3 0 分間) を施した。

【0171】

次いで、前記遠心分離により得た固形分を水 (3 0 0 g) に添加した後、遠心分離 (1 2 0 0 0 r p m 、 3 0 分間) を施した。この操作を合計 3 回実施し、P D A D M A C 層を備える X N - 1 0 0 - 1 5 M を回収した。

【0172】

(酸化物処理工程)

次に、この P D A D M A C 層を備える X N - 1 0 0 - 1 5 M を調製例 3 で得たシリカ水分散液 (1 0 0 g) に添加し、マグネチックスターラー (3 0 0 r p m) で 2 0 分間攪拌して P D A D M A C 層とシリカ層とを備える X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物の水分散液を得た。その後、この水分散液に遠心分離 (1 2 0 0 0 r p m 、 3 0 分間) を施した。

【0173】

次いで、前記遠心分離により得た固形分を水 (3 0 0 g) に添加した後、遠心分離 (1 2 0 0 0 r p m 、 3 0 分間) を施した。この操作を合計 3 回実施した後、固形分を水 (3 0 0 g) に分散させた。その後、この水分散液を減圧濾過 (W h a t m a n 濾紙 # 4 0) して水および遊離シリカを除去し、濾紙上に X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物を回収した。

【0174】

< 2 回目の絶縁処理 >

次に、前記濾紙上の X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物を回収し、前記 X N - 1 0 0 - 1 5 M の代わりにこの X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物を用い、アニオン処理を施さなかった以外は上記と同様にして、前記 X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物上に P D A D M A C 層およびシリカ層を順次形成した (2 回目の絶縁処理) 。

【0175】

この合計 2 回の絶縁処理を施した X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物の表面を走査電子顕微鏡 (S E M 、 (株) 日立ハイテクノロジーズ製「S - 3 6 0 0 N」) を用いて観察した。その結果を図 1 1 に示す。

【0176】

< P A 6 複合材の作製 >

4 0 質量部 (2 5 . 5 体積 % 換算) の前記 X N - 1 0 0 - 1 5 M 絶縁物 (絶縁処理 2 回) と 6 0 質量部のナイロン 6 とを、単軸スクリュウ連続混練押出機 (C S I 社製「N I N I - M A X」) を用いて設定温度 2 6 0 ℃、吐出量約 2 m l / 分、スクリュウ回転数 1 0 0 r p m の条件で混練し、P A 6 組成物を調製した。この P A 6 組成物を、温度 2 5 0 ℃

、圧力 2 MPa、成形時間 5 分間の条件でプレス成形して PA6 複合材 (80 mm×80 mm×3 mm) を作製した。得られた PA6 複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 6 に示す。

【0177】

(実施例 D2)

絶縁処理回数を合計 3 回に変更し、3 回目の絶縁処理を 2 回目の絶縁処理と同様に実施した以外は実施例 D1 と同様にして、1 層の PSS 層と、交互に 3 層ずつ配置された PDADMAC 層およびシリカ層とを備える XN-100-15M 絶縁物を製造した。この合計 3 回の絶縁処理を施した XN-100-15M 絶縁物の表面を走査電子顕微鏡 (SEM、(株) 日立ハイテクノロジーズ製「S-3600N」) を用いて観察した。その結果を図 12 に示す。

10

【0178】

XN-100-15M 絶縁物 (絶縁処理 2 回) の代わりに 40 質量部 (25.5 体積% 換算) の前記 XN-100-15M 絶縁物 (絶縁処理 3 回) を用いた以外は実施例 D1 と同様にして、PA6 複合材 (80 mm×80 mm×3 mm) を作製した。得られた PA6 複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 6 に示す。

【0179】

(実施例 D3)

絶縁処理回数を合計 5 回に変更し、3~5 回目の絶縁処理を 2 回目の絶縁処理と同様に実施した以外は実施例 D1 と同様にして、1 層の PSS 層と、交互に 5 層ずつ配置された PDADMAC 層およびシリカ層とを備える XN-100-15M 絶縁物を製造した。この合計 5 回の絶縁処理を施した XN-100-15M 絶縁物の表面を走査電子顕微鏡 (SEM、(株) 日立ハイテクノロジーズ製「S-3600N」) を用いて観察した。その結果を図 13 に示す。

20

【0180】

XN-100-15M 絶縁物 (絶縁処理 2 回) の代わりに 40 質量部 (25.5 体積% 換算) の前記 XN-100-15M 絶縁物 (絶縁処理 5 回) を用いた以外は実施例 D1 と同様にして、PA6 複合材 (80 mm×80 mm×3 mm) を作製した。得られた PA6 複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 6 に示す。

30

【0181】

(実施例 D4)

絶縁処理回数を合計 10 回に変更し、3~10 回目の絶縁処理を 2 回目の絶縁処理と同様に実施した以外は実施例 D1 と同様にして、1 層の PSS 層と、交互に 10 層ずつ配置された PDADMAC 層およびシリカ層とを備える XN-100-15M 絶縁物を製造した。この合計 10 回の絶縁処理を施した前記 XN-100-15M 絶縁物の表面を走査電子顕微鏡 (SEM、(株) 日立ハイテクノロジーズ製「S-3600N」) を用いて観察した。その結果を図 14 に示す。

【0182】

XN-100-15M 絶縁物 (絶縁処理 2 回) の代わりに 40 質量部 (25.5 体積% 換算) の前記 XN-100-15M 絶縁物 (絶縁処理 10 回) を用いた以外は実施例 D1 と同様にして、PA6 複合材 (80 mm×80 mm×3 mm) を作製した。得られた PA6 複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 6 に示す。

40

【0183】

(比較例 D1)

XN-100-15M 絶縁物を用いなかった以外は実施例 D1 と同様にして PA6 成形体 (80 mm×80 mm×3 mm) を作製した。得られた PA6 成形体について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表 7 に示す。

50

す。

【0184】

(比較例D2)

XN-100-15M絶縁物(絶縁処理2回)の代わりに40質量部(25.5体積%換算)のXN-100-15Mを用いた以外は実施例D1と同様にしてPA6複合材(80mm×80mm×3mm)を作製した。得られたPA6複合材について前記測定方法に従って体積抵抗率、絶縁破壊電圧および熱伝導率を測定した。その結果を表7に示す。なお、XN-100-15Mの表面を走査電子顕微鏡(SEM、(株)日立ハイテクノロジーズ製「S-3600N」)を用いて観察した結果を図15に示す。

【0185】

10

【表 6】

	実施例D1	実施例D2	実施例D3	実施例D4
繊維状炭素材料	XN-100-15M (15g)	XN-100-15M (15g)	XN-100-15M (15g)	XN-100-15M (15g)
アニオン性高分子電解質水溶液	PSS水溶液 (100g)	PSS水溶液 (100g)	PSS水溶液 (100g)	PSS水溶液 (100g)
攪拌処理(アニオン処理工程)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)
カチオン性高分子電解質水溶液	PDADMAC水溶液 (100g)	PDADMAC水溶液 (100g)	PDADMAC水溶液 (100g)	PDADMAC水溶液 (100g)
攪拌処理(カチオン処理工程)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)
酸化物水分散液	シリカ水分散液 (100g)	シリカ水分散液 (100g)	シリカ水分散液 (100g)	シリカ水分散液 (100g)
攪拌処理(酸化物処理工程)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)	マグネチックスターラー (20分間)
絶縁処理回数	2回	3回	5回	10回
組成物中の絶縁物含有率[質量%]	40	40	40	40
体積抵抗率[$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^5	10^5	10^8	10^{10}
絶縁破壊電圧[V]	10	10	100	100
熱伝導率[W・m/K]	0.53	0.55	0.53	0.56

【0186】

【表 7】

	比較例D1	比較例D2
繊維状炭素材料	—	XN-100-15M
アニオン性高分子電解質水溶液	—	—
攪拌処理(アニオン処理工程)	—	—
カチオン性高分子電解質水溶液	—	—
攪拌処理(カチオン処理工程)	—	—
酸化物水分散液	—	—
攪拌処理(酸化物処理工程)	—	—
絶縁処理回数	—	0回
組成物中の絶縁物含有率[質量%]	0	40
体積抵抗率[$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^{15}	10^3
絶縁破壊電圧[V]	1000以上	10
熱伝導率[W・m/K]	0.22	0.52

【0187】

図11～14に示した結果から明らかなように、絶縁処理によりカーボンファイバー表面に均一な絶縁被膜が形成され、絶縁処理回数の増加に伴って絶縁被膜が厚くなる傾向が確認された。

【0188】

表6～7に示した結果から明らかなように、本発明のカーボンファイバー絶縁物を用いた場合(実施例D1～D4)には、樹脂複合材は体積抵抗率が高いものであり、絶縁処理回数の増加とともに高くなる傾向にあった。また、絶縁破壊電圧も高くなる傾向にあり、絶縁性に優れたものであることが確認された。一方、絶縁処理を施していないカーボンファイバーを用いた場合(比較例D2)には、樹脂複合材は、体積抵抗率が低く、絶縁性に劣るものであった。

【0189】

また、本発明のカーボンファイバー絶縁物を用いた樹脂複合材(実施例D1～D4)は、絶縁処理を施していないカーボンファイバーを用いた場合(比較例D2)と同等の熱伝導率を維持していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0190】

以上説明したように、本発明によれば、交互吸着法により繊維状炭素系材料の表面に絶

縁被膜を形成することが可能となり、分散性に優れ、任意の絶縁レベルの繊維状炭素系材料絶縁物を製造することができる。

【0191】

したがって、本発明の繊維状炭素系材料絶縁物を含む樹脂複合材は、絶縁性が高く且つ熱伝導率が少なくとも維持されたものであるため、プリント基板用樹脂、電気・電子部品の筐体、コイル封止材、モーター用材料、ラジエーターに代表される熱交換器用部品などとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【0192】

【図1A】参考例1で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1B】参考例2で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1C】参考例3で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1D】参考例5で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1E】参考例6で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1F】参考例7で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1G】参考例8で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1H】参考例9で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。
【図1I】参考例10で得た繊維状炭素系材料のスラリー（コロイド）を示す写真である。

10

【図2】本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法の一例を示す工程図である。

20

【図3】本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法におけるアニオン処理方法の一例を示す工程図である。

【図4】本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法におけるカチオン処理方法の一例を示す工程図である。

【図5】本発明の繊維状炭素系材料絶縁物の製造方法における酸化物処理方法の一例を示す工程図である。

【図6A】実施例A1で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図6B】実施例A1で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

30

【図7A】実施例A2で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図7B】実施例A2で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図8A】実施例A3で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図8B】実施例A3で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図9A】比較例A1で得たカーボンナノチューブの表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

40

【図9B】比較例A1で得たカーボンナノチューブの表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図10A】比較例A2で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図10B】比較例A2で得たカーボンナノチューブ絶縁物の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図11】実施例D1で得たカーボンファイバー絶縁物（絶縁処理2回）の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図12】実施例D2で得たカーボンファイバー絶縁物（絶縁処理3回）の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

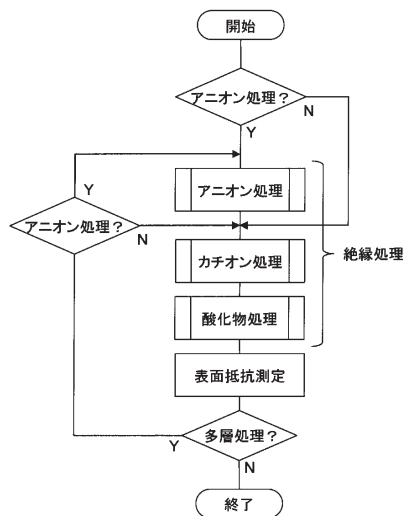
50

【図 1 3】実施例 D 3 で得たカーボンファイバー絶縁物（絶縁処理 5 回）の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

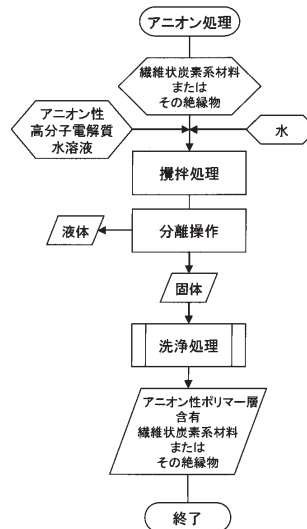
【図 1 4】実施例 D 4 で得たカーボンファイバー絶縁物（絶縁処理 1 0 回）の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 5】比較例 D 2 で使用したカーボンファイバーの表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

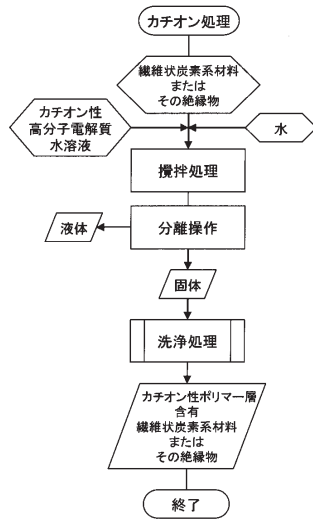
【図 2】



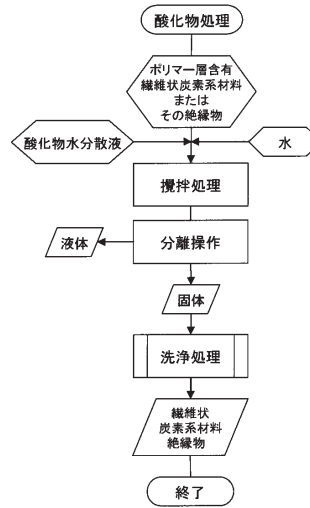
【図 3】



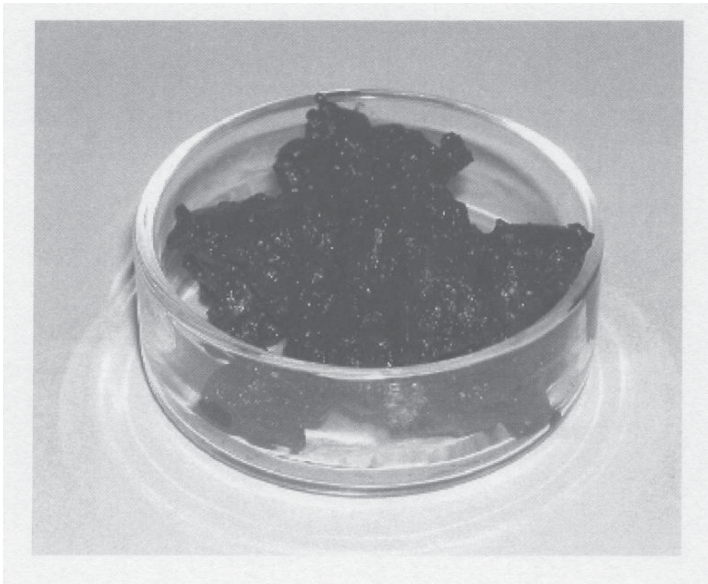
【図 4】



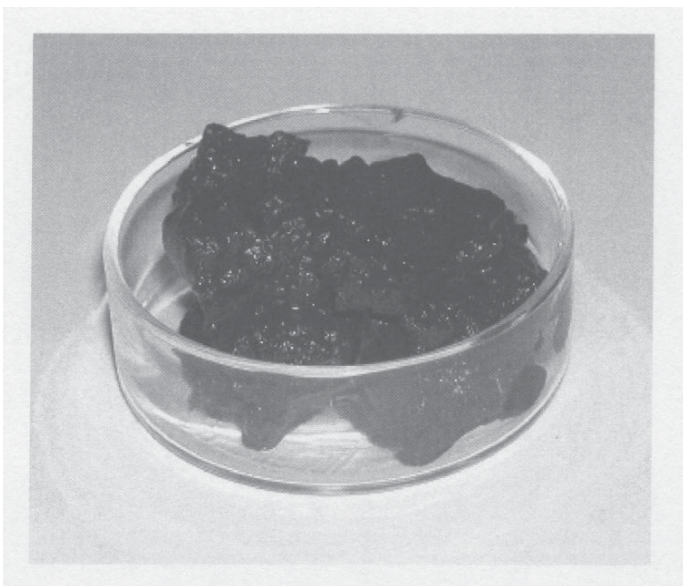
【図 5】



【図 1 A】



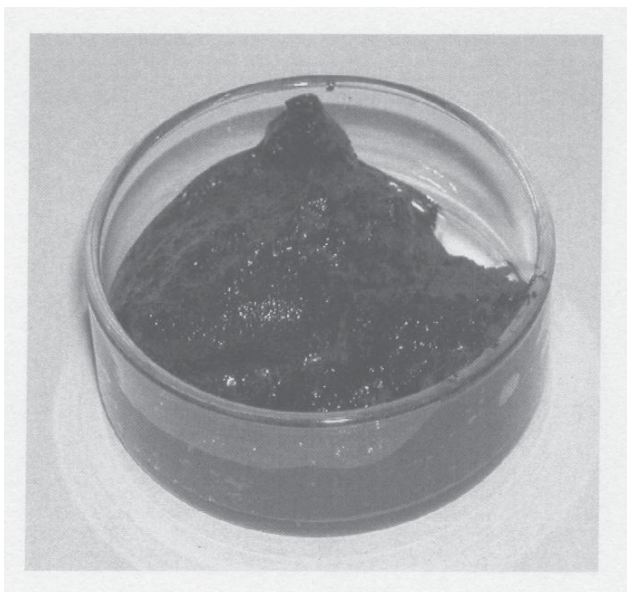
【図 1 B】



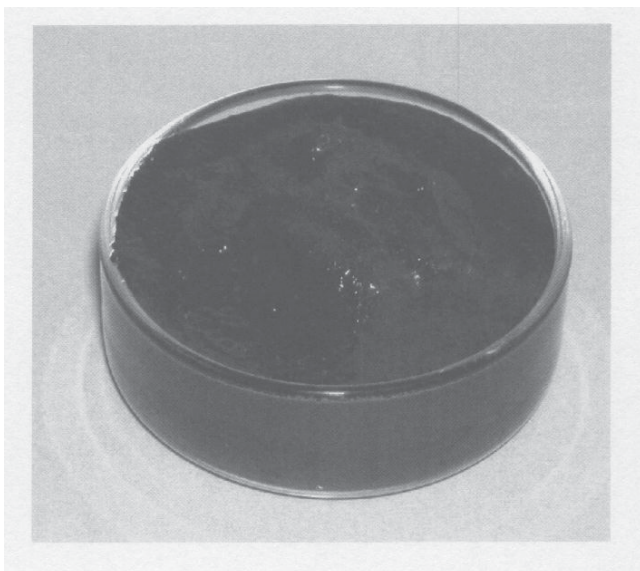
【図 1 C】



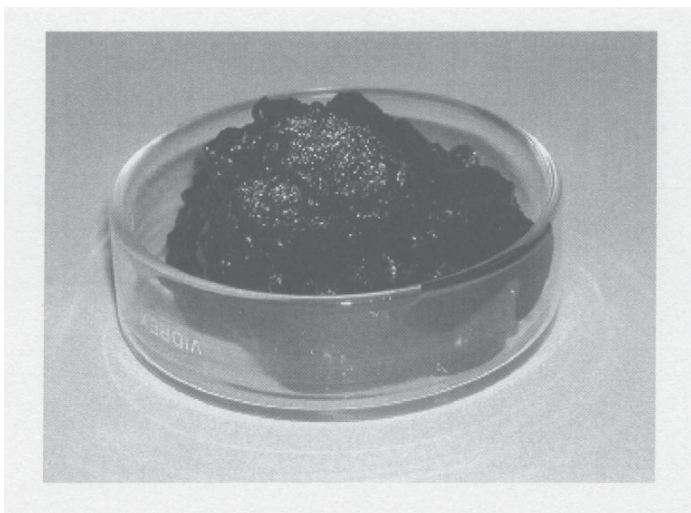
【図 1 D】



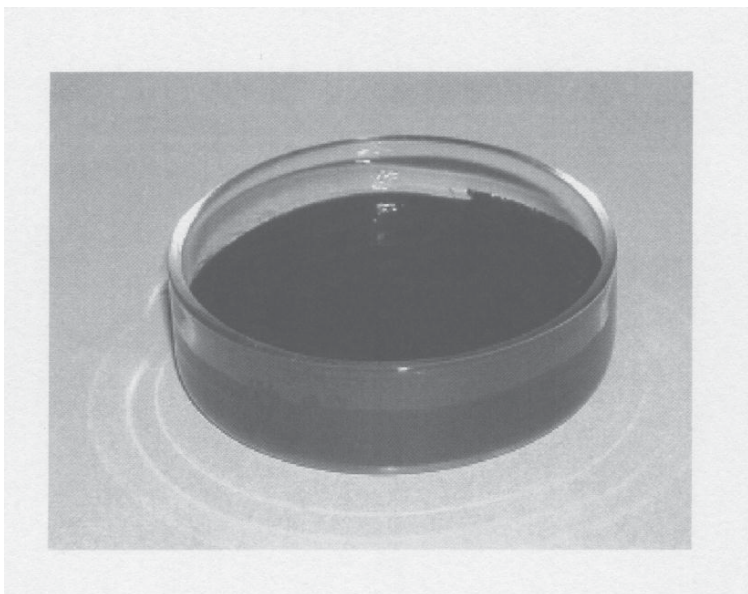
【図 1 E】



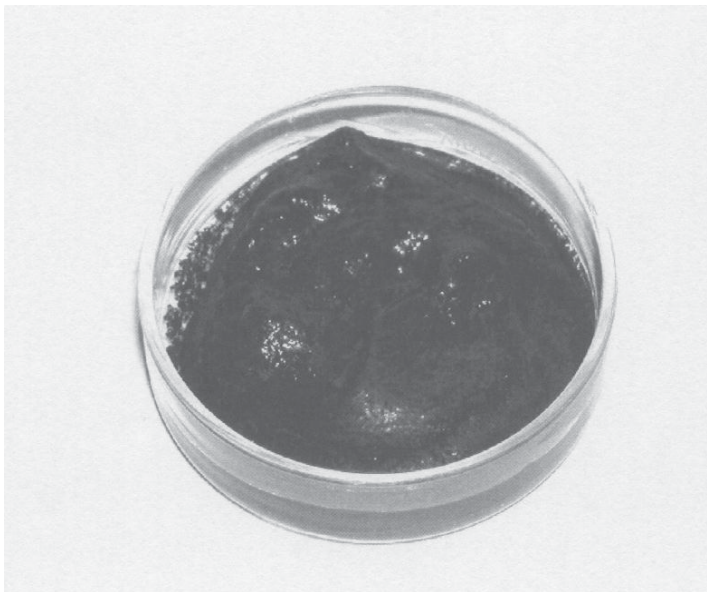
【図 1 F】



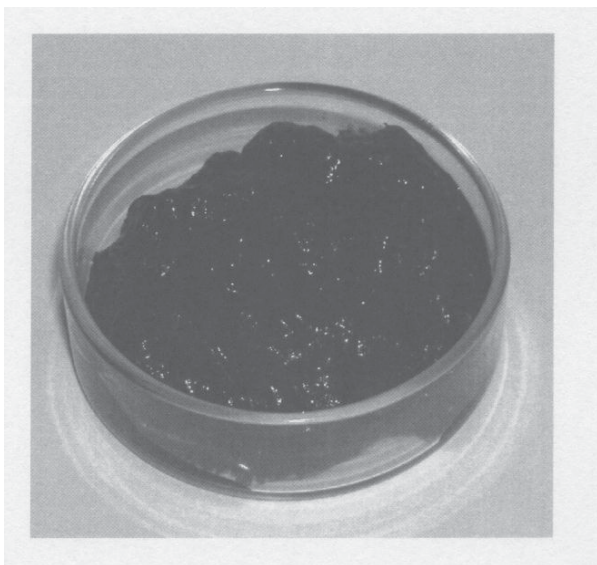
【図 1 G】



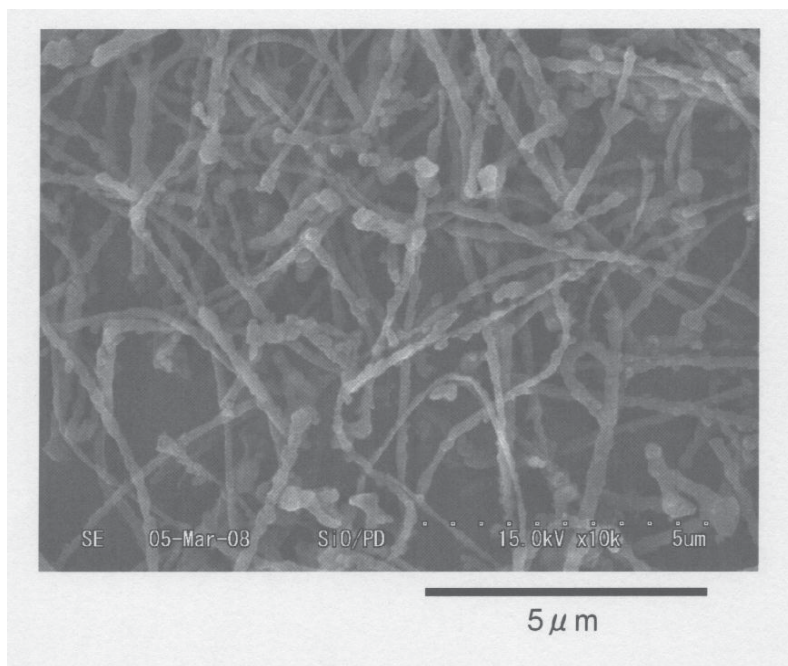
【図 1 H】



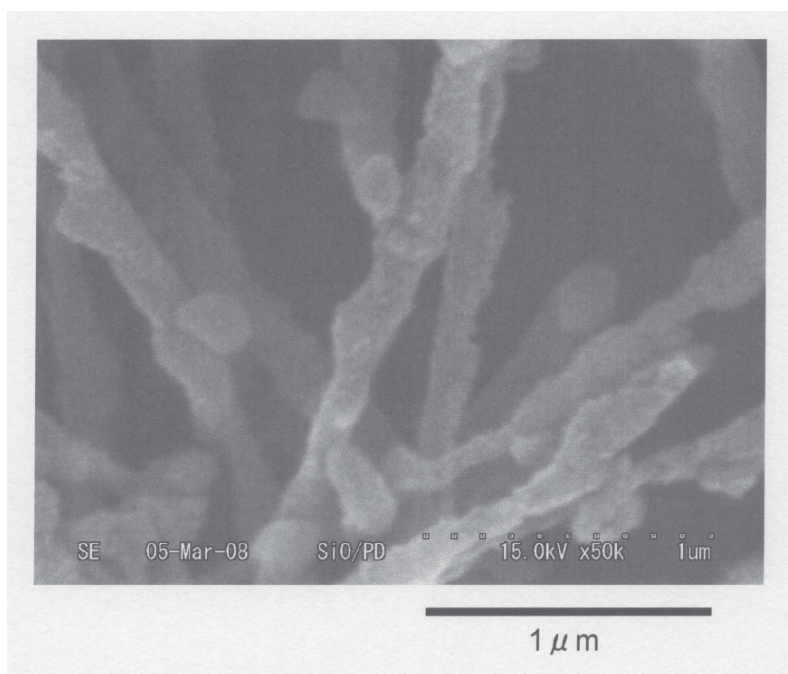
【図 1 I】



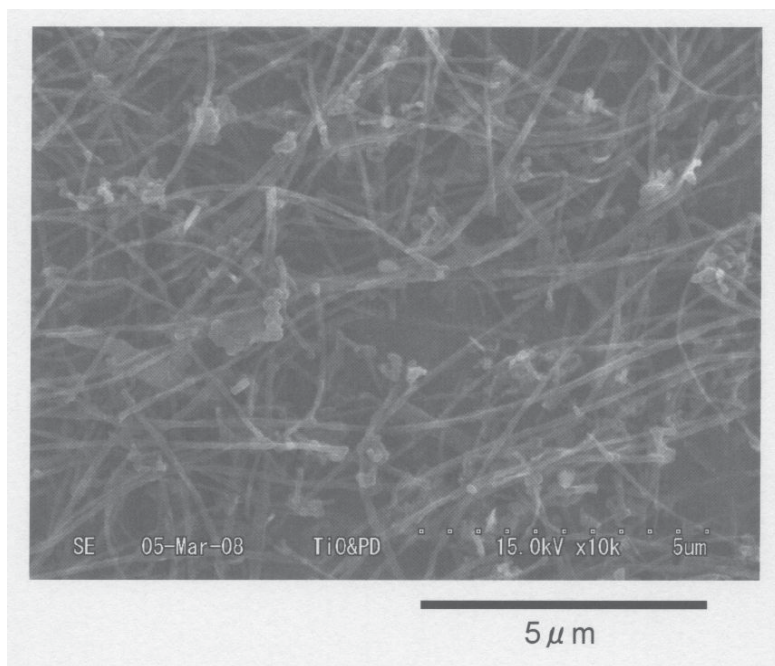
【図 6 A】



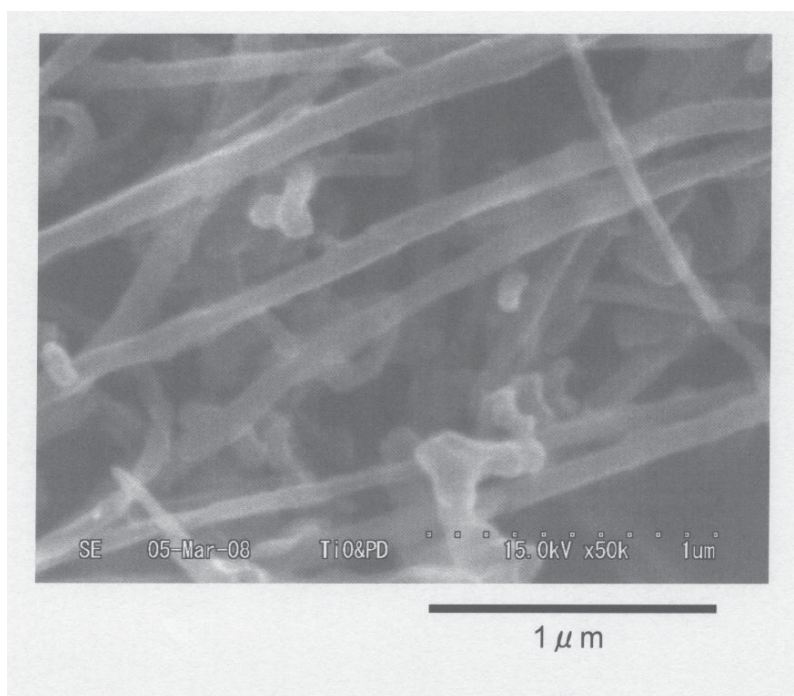
【図 6 B】



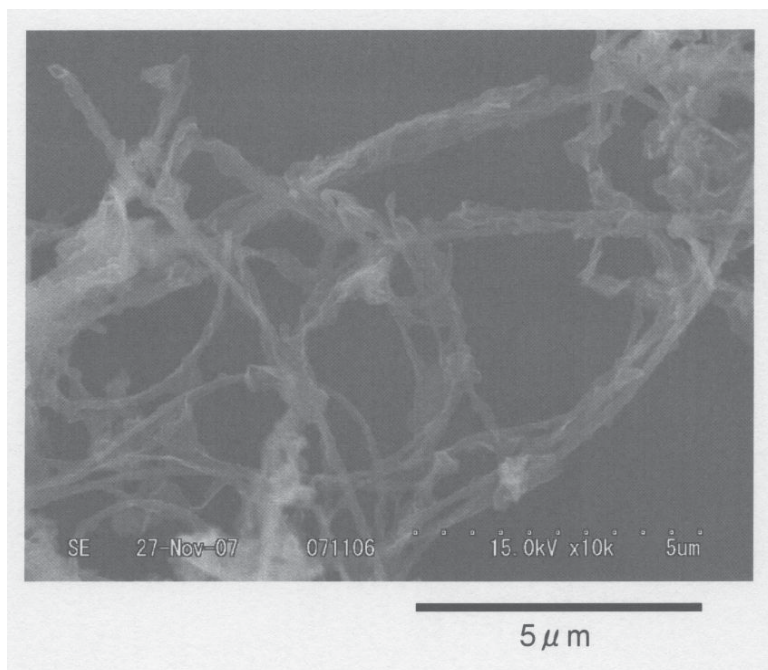
【図 7 A】



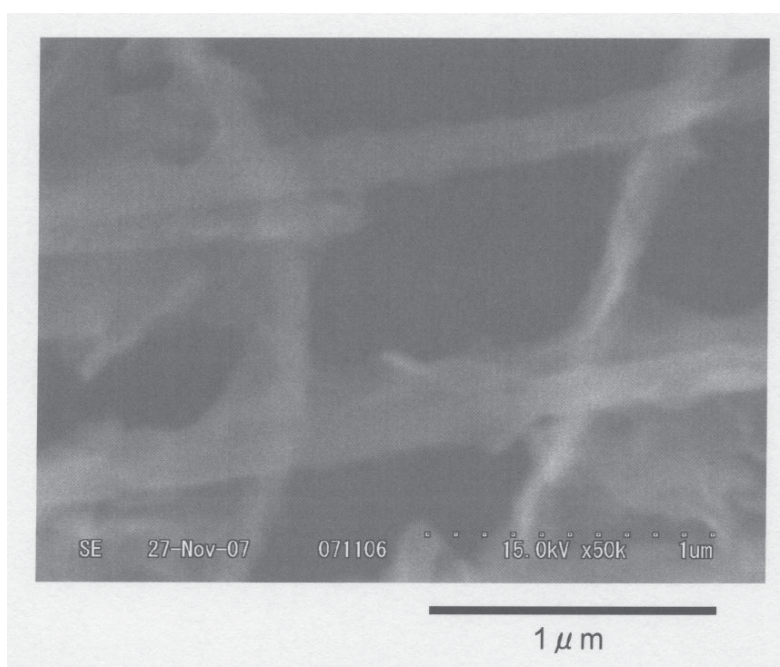
【図 7 B】



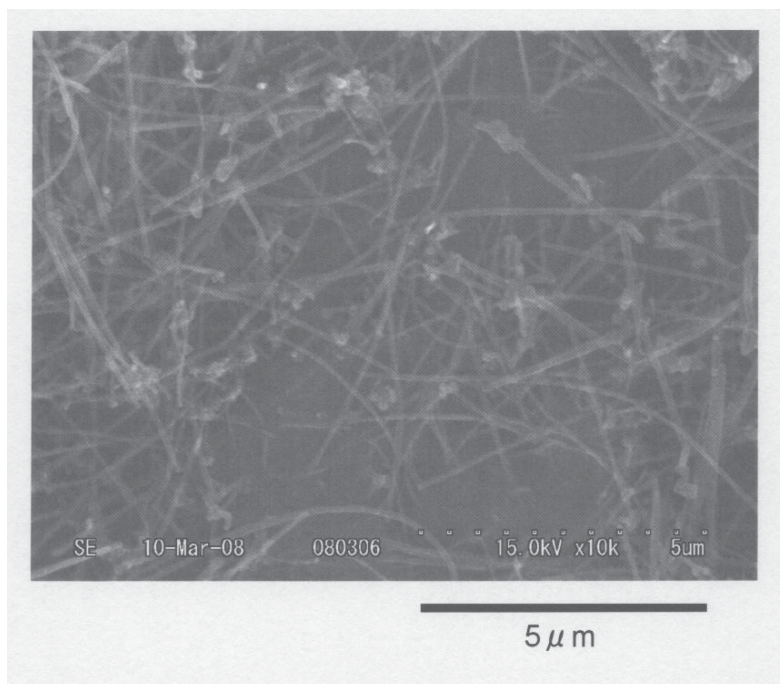
【図 8 A】



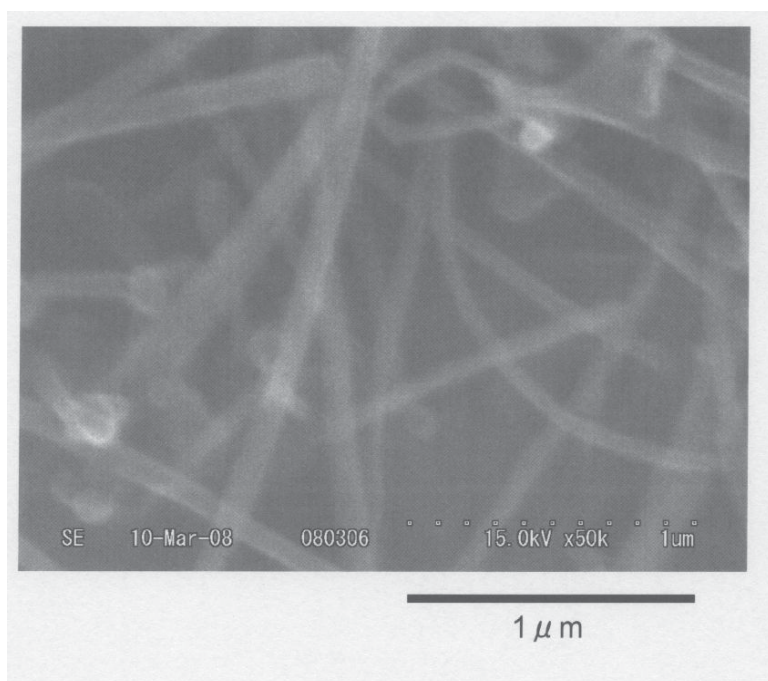
【図 8 B】



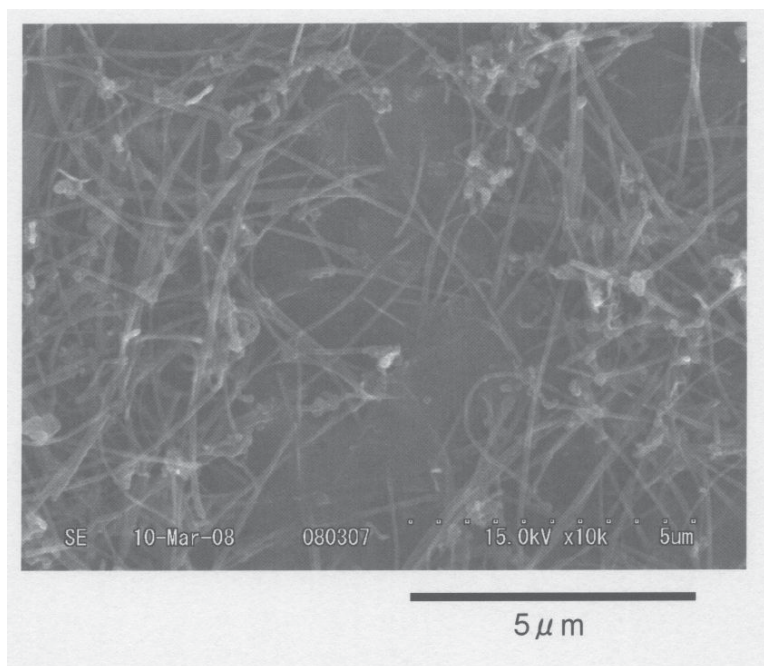
【図 9 A】



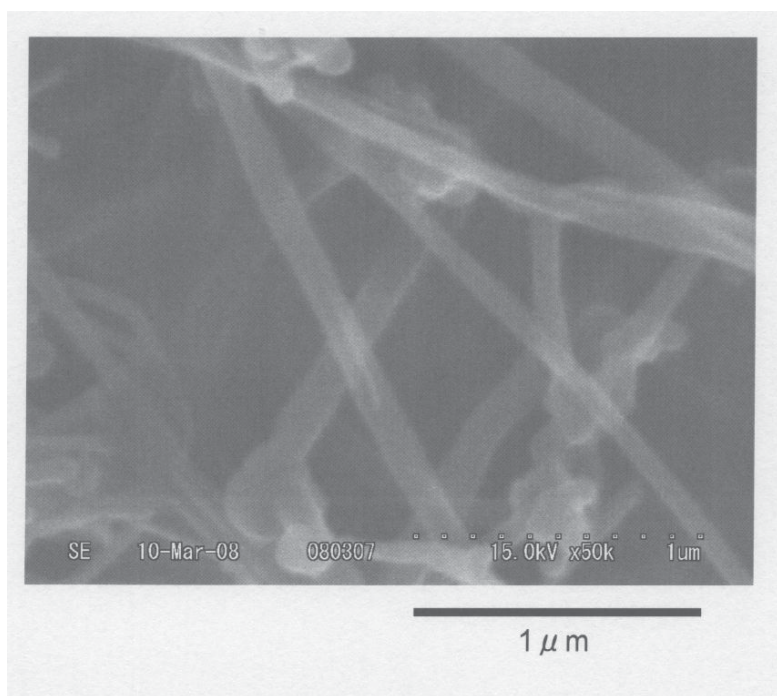
【図 9 B】



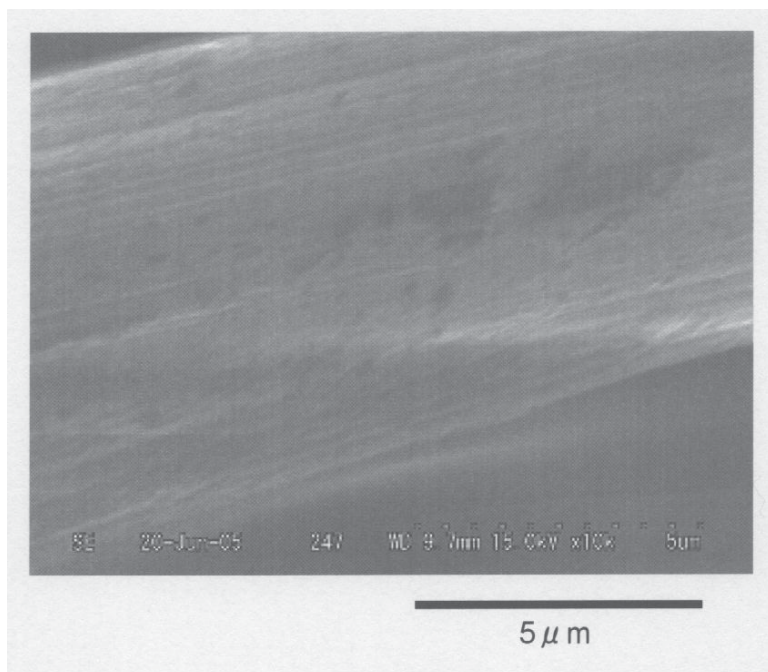
【図 10 A】



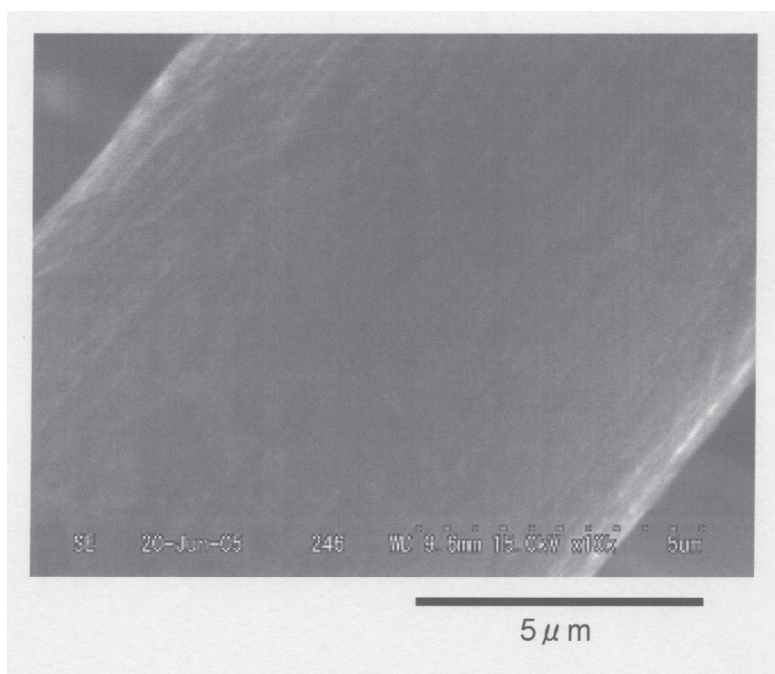
【図 10 B】



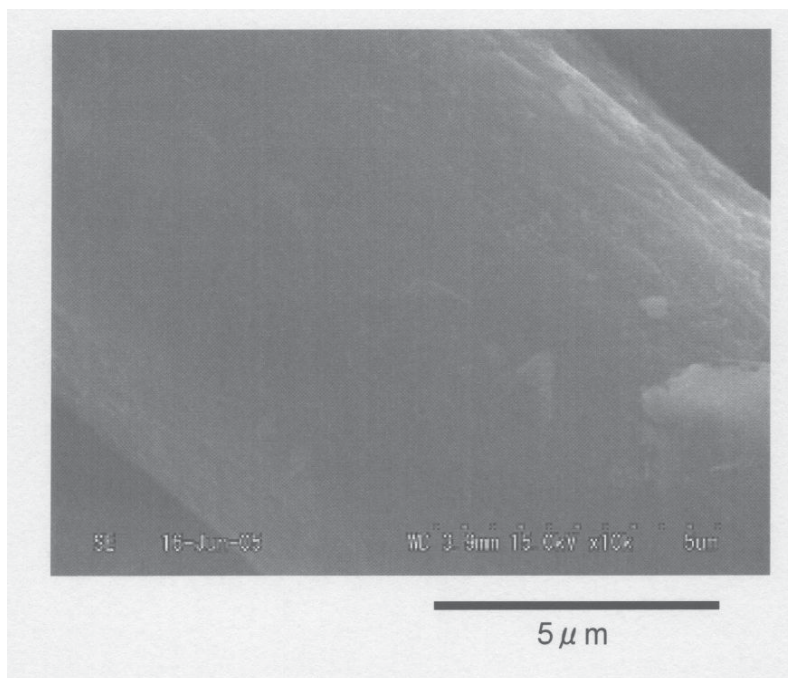
【図 1 1】



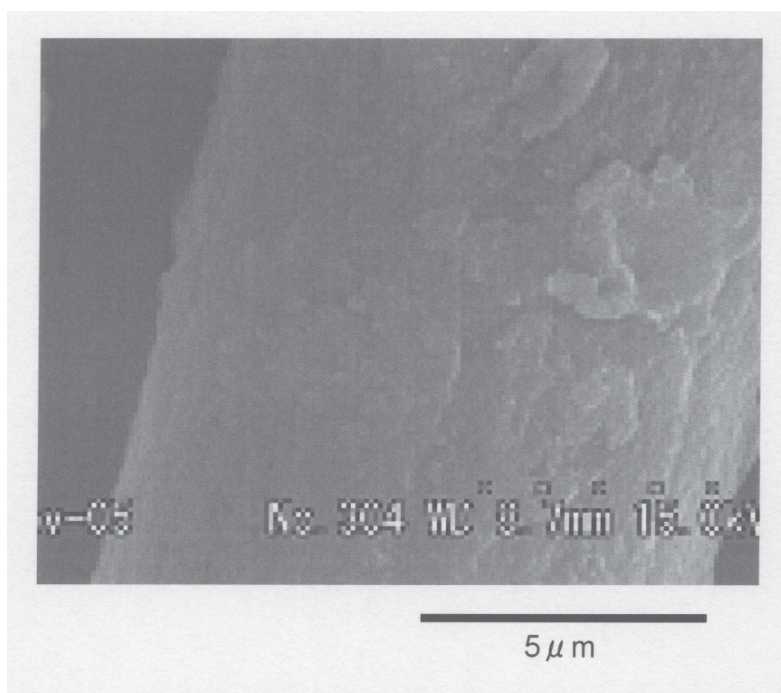
【図 1 2】



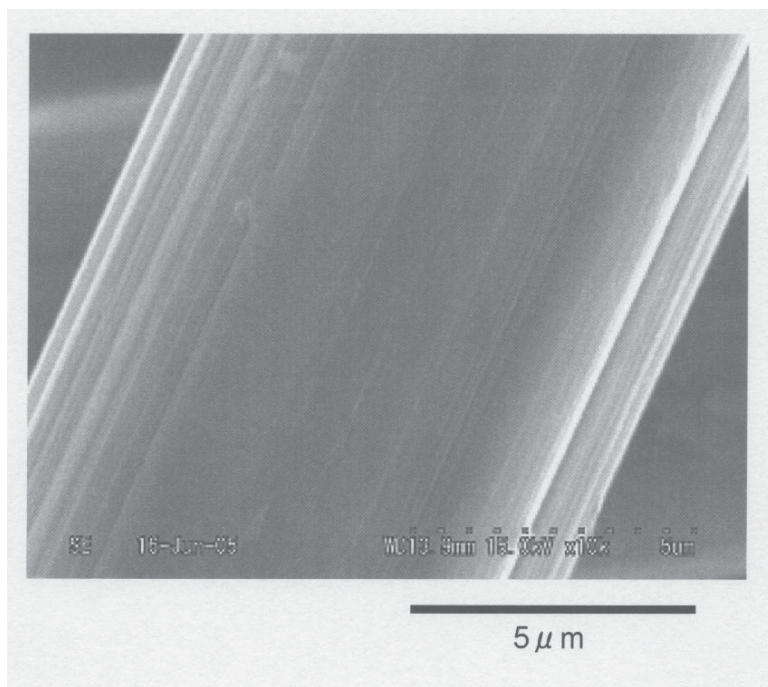
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>D 0 1 F 9/127 (2006.01)</i>	D 0 1 F 9/127	5 G 3 0 3
<i>D 0 6 M 15/29 (2006.01)</i>	D 0 6 M 15/29	
<i>D 0 6 M 15/285 (2006.01)</i>	D 0 6 M 15/285	
<i>D 0 6 M 15/233 (2006.01)</i>	D 0 6 M 15/233	
<i>D 0 6 M 15/55 (2006.01)</i>	D 0 6 M 15/55	
<i>D 0 6 M 15/59 (2006.01)</i>	D 0 6 M 15/59	
<i>D 0 6 M 11/46 (2006.01)</i>	D 0 6 M 11/46	
<i>D 0 6 M 101/40 (2006.01)</i>	D 0 6 M 101:40	

- (72)発明者 中野 秀之
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 森下 卓也
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 高原 稔
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 太田 隆
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 原田 雅史
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC02B AC03B AC16B AD37 CB10 CB12 CB16 CB19
CB23 CB26 CB32 CB34 CB35
4J002 CD051 CL011 DA016 FA046 FB076 FB266 FD126 GQ01
4L031 AA27 AB01 BA09 BA20 BA34 BA37
4L033 AA09 AB01 AC15 CA13 CA18 CA19 CA23 CA49 CA55 DA06
4L037 AT02 AT03 CS03 FA20 PA01 UA12
5G303 AA07 AB01 AB20 BA12 CA09 CC06