

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月10日 (10.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/082829 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301629
- (22) 国際出願日: 2006年2月1日 (01.02.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-026126 2005年2月2日 (02.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷 真佐人 (TANI, Masato) [JP/JP]; 〒1010048 東京都千代田区神田司町2丁目9番地 大塚化学株式会社内 Tokyo (JP). 土佐 浩平 (TOSA, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒1010048 東京都千代田区神田司町2丁目9番地 大塚化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目5番4号 大同生命ビル6階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

/ 続葉有 /

(54) Title: CARBON NANOTUBE-LOADED INORGANIC PARTICLE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ担持無機粒子



(57) Abstract: Disclosed is a carbon nanotube-loaded inorganic particle which exhibits excellent reinforcing performance when blended in resins or the like. Specifically disclosed is a carbon nanotube-loaded inorganic particle characterized in that the surface of an inorganic particle is loaded with carbon nanotubes. This carbon nanotube-loaded inorganic particle can be produced by loading the surface of a fiber-like or plate-like inorganic particle of potassium titanate or wollastonite with fine particles of an iron catalyst and growing carbon nanotubes on the surface of the inorganic particle by a polystyrene method or the like.

/ 続葉有 /



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 樹脂等に配合して優れた補強性を示すカーボンナノチューブ担持無機粒子を得る。 繊維状もしくは板状のチタン酸カリウムまたはワラストナイトなどの無機粒子の表面に、微粒子鉄触媒を担持させ、ポリスチレン法などにより該無機粒子の表面上にカーボンナノチューブを生成させることにより製造することができる、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させたことを特徴とするカーボンナノチューブ担持無機粒子。

明 細 書

カーボンナノチューブ担持無機粒子

技術分野

- [0001] 本発明は、樹脂等に配合して優れた補強性を示すカーボンナノチューブ担持無機粒子に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、カーボンナノチューブについての研究及び開発が盛んに行われている。特許文献1においては、黒鉛、フラーレン炭素、アモルファスカーボン等の炭素質固体の表面上の一部に、高真空下でイオンビームを照射することにより、その照射面にカーボンナノチューブを生成させる方法が提案されている。特許文献1においては、炭素質固体表面上の一部にカーボンナノチューブを形成させた炭素質物を電子放出体として用いた電子熱源素子が検討されている。
- [0003] 特許文献2においては、カーボンナノチューブなどの中空炭素フィブリルを導電剤として熱可塑性樹脂中に配合した熱可塑性樹脂組成物が提案されている。
- [0004] しかしながら、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させることについては検討されておらず、またカーボンナノチューブを担持させた無機粒子を樹脂中に配合させることについては従来より検討がなされていなかった。

特許文献1:特開平9-221309号公報

特許文献2:特開2002-146206号公報

発明の開示

- [0005] 本発明の目的は、樹脂等に配合して優れた補強性を示すカーボンナノチューブ担持無機粒子に関するものである。
- [0006] 本発明のカーボンナノチューブ担持無機粒子は、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させたことを特徴としている。
- [0007] 本発明のカーボンナノチューブ担持無機粒子を、樹脂等に配合させることにより、曲げ強度及び衝撃強度を高めることができ、優れた補強性を樹脂等に付与することができる。

- [0008] また、カーボンナノチューブは優れた導電性を有するものであるので、カーボンナノチューブを担持させた本発明の無機粒子は、導電性を樹脂等に付与することができる。
- [0009] 本発明において用いる無機粒子は、特に限定されるものではないが、例えば、金属酸化物粒子が挙げられる。樹脂等に配合して高い補強性を示す観点からは、繊維状または板状の無機粒子が好ましく用いられる。繊維状または板状の無機粒子としては、繊維状もしくは板状のチタン酸カリウム、並びにワラストナイトなどが挙げられる。
- [0010] 無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させるための触媒を担持させ、担持させた触媒を用いてカーボンナノチューブを無機粒子の表面から生成させ成長させる方法が挙げられる。
- [0011] 無機粒子の表面に担持させる触媒としては、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, In, Sn, Al, Ptの内少なくとも1種以上の元素を含む化合物、例えば金属単体、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭化物等が使用できる。中でもFe, Ni, Coの酸化物及び水酸化物は担持が容易で優れた触媒であり、表面に効率良くカーボンナノチューブを形成できる。
- [0012] 無機粒子の表面に上記触媒を担持させる方法としては、スパッタリング、真空蒸着、CVD、鍍金等があげられるが最も簡便で実用的な方法として無機粒子或いは金属酸化物粒子を触媒金属の化合物溶液に浸漬する方法がある。
- [0013] 単純に溶液に浸漬し分離、乾燥或いは焼成するだけでも触媒金属は担持されるが、より確実に担持させる方法として、無機粒子或いは金属酸化物粒子がアルカリ金属或いはアルカリ土類金属元素を有する場合に触媒化合物溶液に浸漬することでアルカリ金属元素或いはアルカリ土類金属元素と触媒金属が置換し効率的に触媒金属をこれら粒子の表面に固定する方法がある。また、金属化合物が触媒としてカーボンナノチューブを形成するためには微細な粒子として担持される必要があるが、触媒金属化合物の加水分解等を利用して作成されたコロイドゾルに無機粒子或いは金属酸化物粒子を浸漬する方法が有効である。例えば塩化第二鉄の水溶液にワラストナイ

トを浸漬するだけでも鉄触媒を担持させる事は可能である。この場合ワラストナイト表面のCaが液中のFeイオンと置換し表面に水酸化鉄や酸化鉄微粒子が形成され担持される。

- [0014] 一方、同じ塩化第二鉄の水溶液を煮沸水に滴下することで水酸化鉄或いは酸化鉄の微粒子ゾルが形成される、このゾル中に板状のチタン酸カリウムリチウムを浸漬し、分離、乾燥あるいは焼成する事で酸化鉄微粒子触媒を担持することが可能である。この方法は無機粒子或いは金属酸化物粒子の表面に塩基が無くても担持が可能であり幅広い無機粒子或いは金属酸化物粒子に応用できる。
- [0015] 触媒を担持させた無機粒子の表面上にカーボンナノチューブを生成させ成長させる方法としては、CVD法が挙げられる。この場合に用いられるCVD法とは一般にカーボンナノチューブの製造に用いられるエタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素ガスと窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを含む混合ガスによるものだけではなく、エタノールやトルエン等の常温で液体の炭化水素化合物やポリスチレン等の常温で固体の炭化水素を用いるCVD法も可能であり、大量合成法としてむしろ望ましい。例えば前項で記載した酸化鉄触媒を担持させた鉄触媒担持ワラストナイトとポリスチレン樹脂粉末を混合し窒素雰囲気下で700℃以上に加熱することでカーボンナノチューブ担持無機粒子或いは金属酸化物粒子が合成できる。このときのワラストナイトとポリスチレンの混合比はワラストナイト1に対してポリスチレンは0.01以上で可能であるが効率の点より0.1～10が望ましくCVD温度は800～1000℃が望ましい。
- [0016] また、炭化水素ガスの燃焼により発生する燃焼ガスと熱を利用した燃焼法によってもカーボンナノチューブを生成させることができる。この方法は、プロパンやエチレン等の炭化水素ガスを不完全燃焼させ、その炎に触媒を担持した無機粒子を接触させることにより、燃焼ガスを炭素源とし、燃焼熱により触媒を担持させた無機粒子を加熱し、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させる方法である。例えば、前述の鉄系触媒を担持したワラストナイトの調製方法と同様の方法により、塩化第二鉄の代わりに塩化ニッケルや酢酸ニッケルを使用し、酸化ニッケルや水酸化ニッケルを担持させたワラストナイトを調製し、これを空気／エチレンの体積比が10以下、好ましくは7以下の混合気体をガスバーナーにより燃焼させてできる炎に、1分以上好ましく

は15分程度接触させ、表面にカーボンナノチューブを生成させることができる。この際の温度は、500～900℃が好ましく、さらには600～800℃が好ましい。カーボンナノチューブが生成した後、該無機粒子との接触をやめる際に表面に生成したカーボンナノチューブが高温のまま空気と接触すると燃焼するため、500℃以下になるまで空気を遮断した状態で冷却するか、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスに接触させ冷却するのが望ましい。

[0017] 本発明の製造方法は、上述のCVD法または燃焼法により、触媒を担持させた無機粒子の表面上に、カーボンナノチューブを生成させる方法であり、無機粒子に、カーボンナノチューブ生成触媒となる金属化合物を接触させ、無機粒子の表面に触媒を付着させる工程と、触媒を付着させた無機粒子を500～1000℃に加熱しながら、炭化水素または一酸化炭素を接触させ、該無機粒子の表面にカーボンナノチューブを生成する工程と、カーボンナノチューブを生成させた後、500℃以下に冷却する工程とを備えることを特徴としている。

[0018] 上記CVD法を用いる場合には、炭素源として高分子を用いることができる。

上記燃焼法によりカーボンナノチューブを生成させる場合には、炭化水素と酸素含有ガスの燃焼反応によって無機粒子を加熱し、同時に炭化水素または一酸化炭素と接触させることにより、カーボンナノチューブを生成させる。

[0019] 本発明において、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させて付着させる付着量は、触媒の担持量、供給する不活性ガス量、炭化水素の種類とその量、反応温度と時間等で制御することが可能である。

[0020] またカーボンナノチューブの担持量が少なすぎると樹脂等への補強効果が減少し、多すぎると分散不良につながりやすくなる。従ってカーボンナノチューブの付着量としては無機粒子或いは金属酸化物粒子に対する重量比で0.01～10程度が好ましく、特に0.05～1において効率良く生成し補強効果も十分に得られる。

[0021] カーボンナノチューブの付着量は、例えば熱分析などから求めることができる。熱分析を行い、700℃程度までの加熱減量などから求めることができる。

[0022] 本発明において、カーボンナノチューブを担持させる無機粒子としては、上述のように、繊維状もしくは板状のチタン酸カリウム、及びワラストナイトなどが挙げられるが、

その他のものとしては、マイカ、タルク、ガラスフレーク、板状ハイドロタルサイト、板状ベーマイト、板状アルミナ、ガラス繊維、セラミック繊維、繊維状ホウ酸アルミニウム、繊維状酸化チタンなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0023] 本発明のカーボンナノチューブ担持無機粒子を、樹脂等に配合する方法は特に限定されるものではないが、本発明のカーボンナノチューブ担持無機粒子は一般に樹脂等に分散しにくいものであるので、以下の方法を用いることが好ましい。

[0024] すなわち、本発明のカーボンナノチューブ担持無機粉体を高濃度に分散したプレミクスチャーを作製し、このプレミクスチャーを樹脂等に混合することによってカーボンナノチューブ担持無機粒子を樹脂等に配合することが好ましい。プレミクスチャーは、例えば、配合する樹脂を溶解する溶剤中に予めカーボンナノチューブ担持無機粒子を超音波振動を付与する方法などによって分散させておき、この分散溶液中に樹脂を添加して樹脂を溶解させた後乾燥して溶媒を除去することにより作製することができる。このように作製したプレミクスチャーを、樹脂中に混合することにより、本発明のカーボンナノチューブ担持無機粉体を良好に分散させた樹脂組成物を得ることができる。

[0025] 本発明の樹脂組成物は、上記本発明のカーボンナノチューブ担持無機粉体を含有したことを特徴としている。

[0026] カーボンナノチューブ担持無機粒子の含有量は、1～99重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは5～50重量%の範囲内である。

[0027] 本発明のカーボンナノチューブ担持無機粒子を、樹脂等に配合することにより、優れた補強性を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図1は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図2]図2は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトの熱重量－示差熱分析測定チャートである。

[図3]図3は、本発明に従う実施例においてカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを加熱するのに用いたCVD装置を示す模式的断面図である。

[図4]図4は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持板状チタン酸カリウムリチウムを示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]図5は、本発明に従う実施例においてカーボンナノチューブを生成するのに用いた燃焼法による製造装置を示す正面図である。

[図6]図6は、本発明に従う実施例においてカーボンナノチューブを生成するのに用いた燃焼法による製造装置を示す側面図である。

[図7]図7は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示す走査型電子顕微鏡写真である。

符号の説明

- [0029] 1…CVD装置
2…石英管
3…ガス導入管
4…ガス排出管
5…磁性皿
6…触媒担持ワラストナイト
10…ステンレスメッシュ製円筒
11…隔壁
12…バーナー
13…炎

発明を実施するための最良の形態

- [0030] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

- [0031] (合成例1)

0.01モル／リットルの塩化第二鉄水溶液を約50℃に加熱し、この塩化第二鉄水溶液1リットル中にワラストナイト10gを添加して攪拌しながら約1時間浸漬した。攪拌を停止し、ワラストナイトを沈殿させ、上澄み液がほぼ無色透明になっていることを確認した後、上澄み液を注ぎ出し、その後沈殿しているスラリーをデカンテーションで洗

浄した。デカンテーションによる洗浄は温水を用いて5回行った。その後濾過し、茶褐色に着色したケーキ状の沈殿物を得た。これを120℃で1時間乾燥し、乳鉢と40メッシュの網で解砕して、表面に微粒子鉄触媒を担持したワラストナイトの粉末を得た。

[0032] (実施例1)

合成例1で得られた、表面に微粒子鉄触媒を担持したワラストナイト粉末1gを、試薬1級のポリスチレン10gと混合し、角型の磁性皿の上にこの混合物を展開した。この混合物を入れた磁性皿を、図1に示すCVD装置の石英管内に設置した。図1に示すように、CVD装置1内に石英管2が挿入されており、石英管2には、ガスを導入するためのガス導入管3及びガスを排出するためのガス排出管4が設けられている。微粒子鉄触媒を表面に担持したワラストナイト粉末6を入れた磁性皿5を石英管2内の中央に配置し、ガス導入管3から窒素ガスを導入し、ガス排出管4から石英管2内のガスを排出させながら、石英管2内を加熱した。石英管2の直径は約70mmであり、長さは1200mmである。窒素ガスの流量は20ml/分とし、昇温速度を20℃/分として900℃まで加熱し、900℃で1時間保持した後、自然放冷した。

[0033] 以上の操作により、黒色粉末が得られた。この黒色粉末を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

[0034] 図1は、得られた黒色粉末の走査型電子顕微鏡写真である。図1から明らかなように、ワラストナイトの表面に多数のカーボンナノチューブが担持されていることが確認された。

[0035] 図2は、得られたカーボンナノチューブ担持無機粒子の熱重量－示差熱分析(TG－DTA)の測定結果を示す図である。図2から明らかなように、約700℃までの加熱減量は27.6%である。従って、カーボンナノチューブの付着量は27.6重量%であると考えられる。

[0036] (実施例2)

実施例1で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイト5gを、試薬のテトラヒドロフラン100mlにマグネティックスラリー及び超音波洗浄器を使用して分散させた。その後、このスラリーにポリカーボネート樹脂(商品名「ユーピロン E-2000」、三菱エンジニアリング社製)5gを添加し、マグネティックスラリー及び超音波洗浄器を使用

してこの樹脂を溶媒中に溶解させた。

[0037] このスラリーを50～80℃に加熱しながら攪拌し、溶媒のテトラヒドロフランを蒸発させ、10gのプレミクスチャーを作製した。次に、このプレミクスチャー10gに、40gの上記ポリカーボネート樹脂を加え、小型の混練機（東洋精機社製「ラボプラストミル」）を用いて、270℃、50rpmにて10分間混練し、カーボンナノチューブ担持ワラストナイトを10重量％含有した塊状のポリカーボネート複合材料を得た。

[0038] このポリカーボネート複合材料を小型粉砕機（ホウライ社製）にて5～10mmのチップ状に粉砕し、射出成形機にて曲げ強度試験片及びアイゾット衝撃抵抗試験片をそれぞれ5本成形した。

[0039] 得られた試験片を用いて、オートグラフ及びアイゾット衝撃抵抗測定器により、曲げ強度及びアイゾット衝撃強度を測定した。測定結果を表1に示す。

[0040] （比較例1）

実施例1のカーボンナノチューブ担持ワラストナイトに代えて、カーボンナノチューブを担持していない、すなわち原料のワラストナイト5gを用いる以外は、実施例2と同様にしてプレミクスチャーを作製し、このプレミクスチャーを用いてポリカーボネート樹脂組成物を実施例2と同様にして作製した。

[0041] 得られたポリカーボネート樹脂組成物について、実施例2と同様にして曲げ強度及びアイゾット衝撃強度を測定し、測定結果を表1に示した。

[0042] （比較例2）

実施例1のカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを用いずに、ポリカーボネート樹脂5gのみをテトラヒドロフラン100mlに溶解させ、溶解後テトラヒドロフランを蒸発させて樹脂を再析出させた。この再析出樹脂5gを45gのポリカーボネート樹脂に加え、実施例2と同様にして混練し、ポリカーボネート樹脂のみからなる試験片を実施例2と同様にして作製した。

[0043] 得られた試験片を用いて、実施例2と同様にして曲げ強度及びアイゾット衝撃強度を測定し、測定結果を表1に示した。

[0044] [表1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
曲げ強度 (MPa)	108.3	89.8	96.7
アイソット衝撃強度 (ノッチ付) (J/m)	5.6	5.2	14.0

[0045] 表1に示す試験結果から明らかなように、本発明に従うカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを用いることにより、曲げ強度を向上させ、衝撃強度の劣化を防ぐことができる。

[0046] (合成例2)

0.1モル／リットルの塩化第二鉄水溶液100mlを作成し、800mlの煮沸水に滴下し、滴下終了後約1時間煮沸を継続し放冷後1000mlにメスアップし透明赤色液を得た。この透明赤色液に板状チタン酸カリウムリチウム(大塚化学製テラセス)10gを添加し1時間攪拌したした後デカンテーションにより温水で5回洗浄、濾過し茶褐色のケーキを得た。これを120℃1時間乾燥後乳鉢と40メッシュの網で解砕し表面に微粒子酸化鉄触媒粒子を担持した板状チタン酸カリウムリチウム得た。

[0047] (実施例3)

合成例2で得た酸化鉄触媒担持板状チタン酸カリウムリチウム1gと試薬1級のポリスチレン10gと混合し角型磁性皿上に展開した。その後実施例1と同様の操作を行い得られた黒色粉末を走査型電子顕微鏡で観察した。

[0048] 図4は得られた黒色粉末の走査型電子顕微鏡写真である。図4より明らかなように、板状チタン酸カリウムリチウムの表面にカーボンナノチューブが担持されている事が確認された。

[0049] (合成例3)

約50℃に加熱した0.01モル／リットルの硝酸ニッケル水溶液1リットルに、ワラストナイト10gを添加し攪拌しながら約1時間浸漬した。攪拌を停止し沈殿させ、上澄み液がほぼ無色透明になっているのを確認した後、このスラリーをデカンテーションにて5回温水で洗浄し、薄緑色に着色したケーキ状の沈殿物を得た。これを120℃で1時間乾燥し、乳鉢と40メッシュの網で解砕して、表面に微粒子ニッケル触媒を担持したワラストナイト粉末を得た。

[0050] (実施例4)

合成例3で得られた触媒担持ワラストナイト粉末の表面に、図5及び図6に示す装置を用いて、燃焼法によりカーボンナノチューブを生成させた。図5は正面図であり、図6は側面図である。

図5及び図6に示すように、ステンレス製メッシュからなる円筒10の両側には隔壁11が設けられており、このステンレス製メッシュからなる円筒10内に触媒担持ワラストナイト6を配置する。円筒10の下方には、バーナー12が設けられており、バーナー12で生じた炎13に触媒担持ワラストナイト6が晒される。反応の際、図6に示すように、円筒10を矢印A方向に回転させ、円筒10内の触媒担持ワラストナイト6を攪拌する。

[0051] 合成例3で得られた触媒担持ワラストナイト4.5gを、上述のように、円筒10内に配置し、円筒10を回転させながら、エチレンと空気を体積比2:10に混合したガスを、バーナー12に供給して燃焼させ、発生した炎13に触媒担持ワラストナイトを約15分間650℃で晒し反応させた。反応後、エチレンと空気の混合ガスの供給を止め、直ちに窒素ガスを吹きかけて冷却し、赤熱状態が消えた後、温度を計測し500℃以下になっているのを確認してから、窒素ガスによる冷却を止めた。

[0052] 円筒10から生成物を取り出し秤量したところ、5.0gであった。得られた生成物を、走査型電子顕微鏡で観察した。

図7は、得られた生成物の走査型電子顕微鏡写真である。図7から明らかなように、ワラストナイトの表面にカーボンナノチューブが生成していることが確認された。

また、得られた生成物について熱分析を行い、約10重量%のカーボンナノチューブがワラストナイトの表面に担持されていることが確認された。

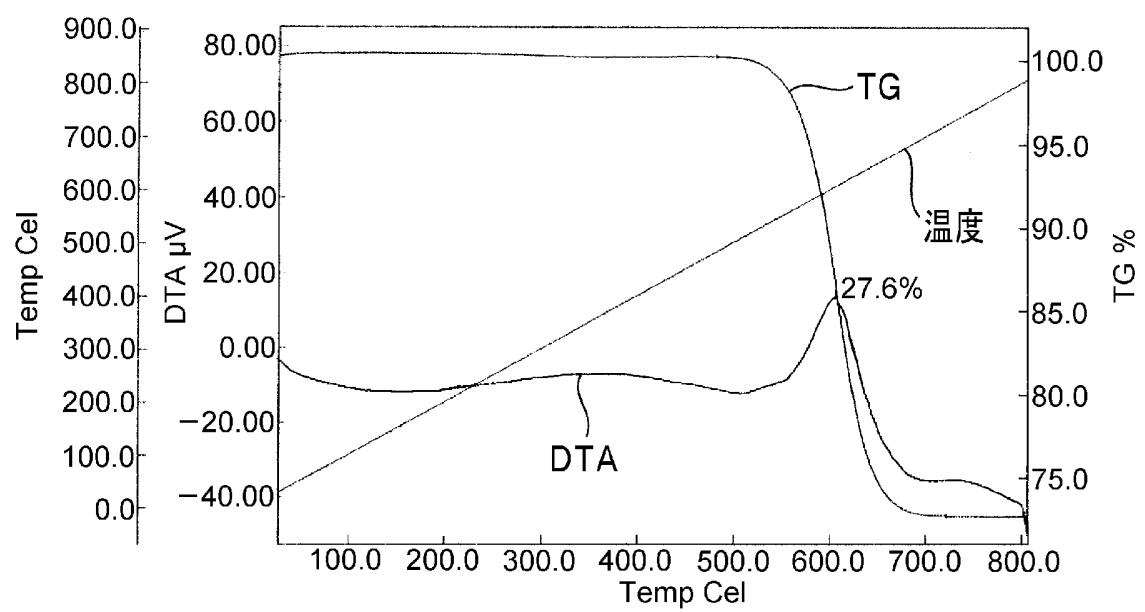
請求の範囲

- [1] 無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させたことを特徴とするカーボンナノチューブ担持無機粒子。
- [2] 無機粒子が繊維状または板状無機粒子であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ担持無機粒子。
- [3] 無機粒子が、金属酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ担持無機粒子。
- [4] 無機粒子または金属酸化物粒子が、繊維状もしくは板状のチタン酸カリウムまたはワラストナイトであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ担持無機粒子。
- [5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ担持無機粒子を含有したことを特徴とする樹脂組成物。
- [6] 無機粒子に、カーボンナノチューブ生成触媒となる金属化合物を接触させ、無機粒子の表面に触媒を付着させる工程と、
触媒を付着させた無機粒子を500℃～1000℃に加熱しながら、炭化水素または一酸化炭素を接触させ、該無機粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させる工程と、
カーボンナノチューブを生成させた後、500℃以下に冷却する工程とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブ担持無機粒子の製造方法。
- [7] 炭化水素源として高分子を用いるCVD法により、カーボンナノチューブが生成することを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブ担持無機粒子の製造方法。
- [8] 炭化水素と酸素含有ガスの燃焼反応によって無機粒子が加熱され、同時に炭化水素または一酸化炭素と接触することにより、カーボンナノチューブが生成することを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブ担持無機粒子の製造方法。

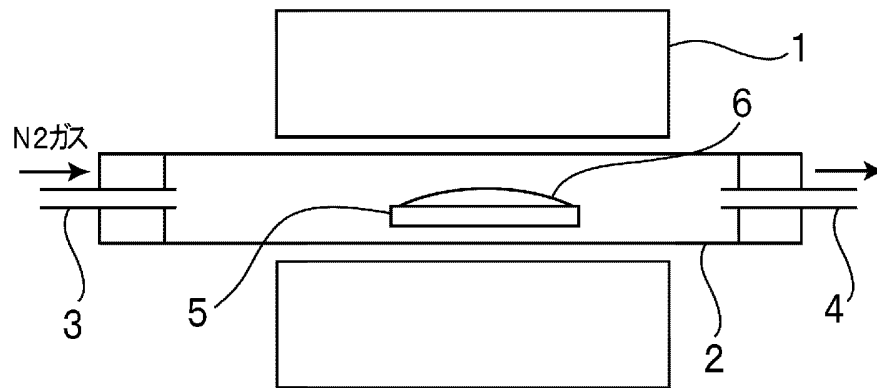
[図1]



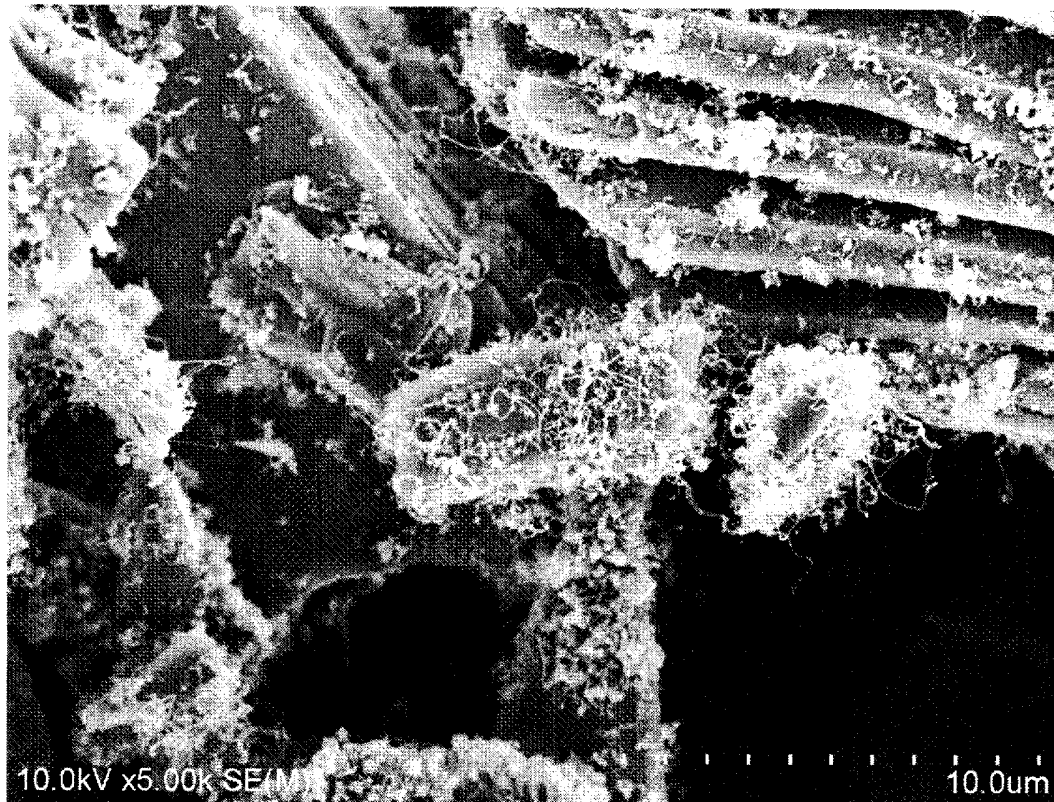
[図2]



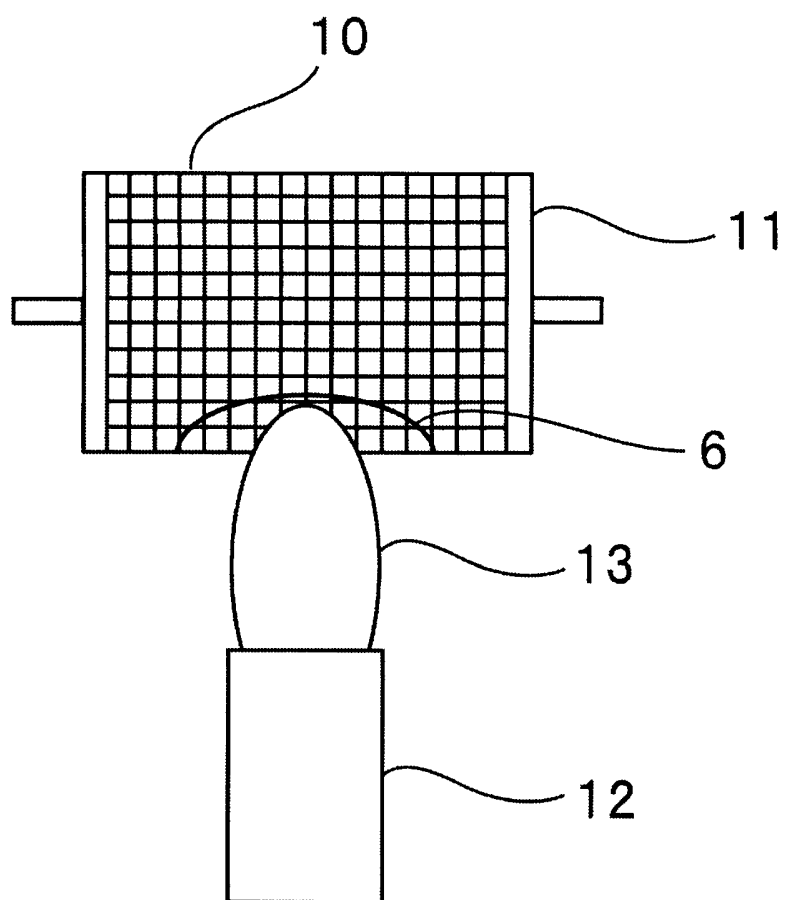
[図3]



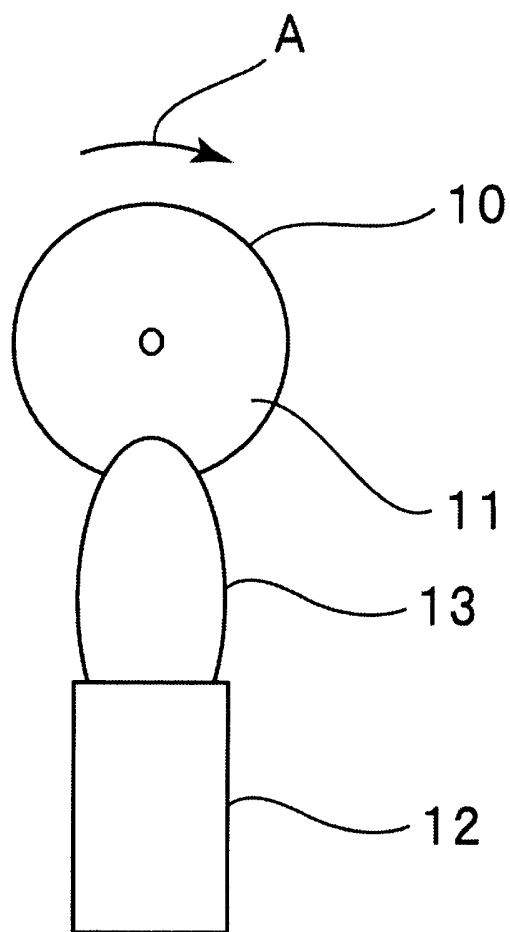
[図4]



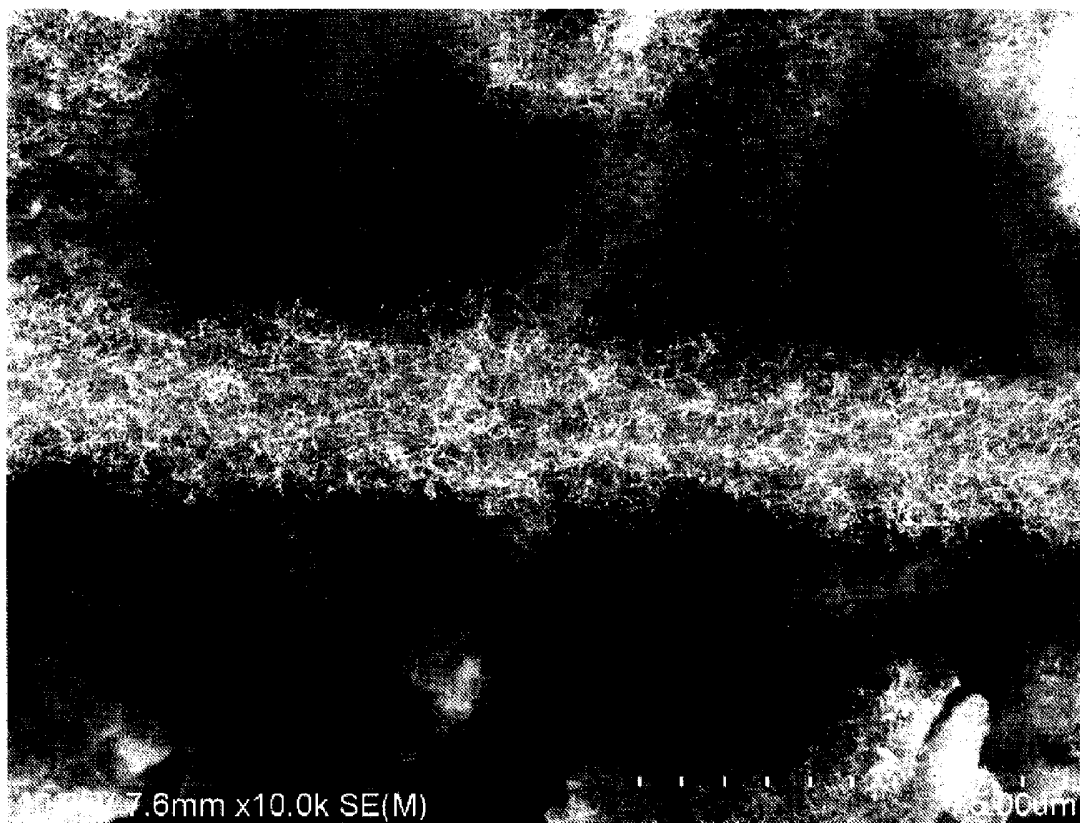
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01), **C08K9/02** (2006.01), **C08L101/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02 (2006.01), **C08K9/02** (2006.01), **C08L101/00** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-255519 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims 1, 3; Par. Nos. [0014], [0029], [0031], [0035] to [0045] (Family: none)	1-7 8
X Y	JP 2003-238130 A (Toray Industries, Inc.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims 1 to 4; Par. No. [0016] (Family: none)	1-7 8
Y	JP 2005-502025 A (TDA Research Inc.), 20 January, 2005 (20.01.05), Full description & US 2003/0044342 A1 & EP 1448818 A1 & WO 2003/1549877 A1	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2006 (15.03.06)

Date of mailing of the international search report
28 March, 2006 (28.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01), C08K9/02(2006.01), C08L101/00(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01), C08K9/02(2006.01), C08L101/00(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-255519 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.09.11 請求の範囲 1、3、【0014】、【0029】、【0031】、【0035】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-7 8
X Y	JP 2003-238130 A (東レ株式会社) 2003.08.27, 請求の範囲 1-4、 【0016】 (ファミリーなし)	1-7 8
Y	JP 2005-502025 A (ティーディーエイ リサーチ インコーポレイ テッド) 2005.01.20, 明細書全体	8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.03.2006

国際調査報告の発送日

28.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9342

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)