

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4737778号
(P4737778)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int. Cl.	F I
DO 1 F 6/90 (2006.01)	DO 1 F 6/90 3 O 1
CO 8 L 77/10 (2006.01)	CO 8 L 77/10
CO 8 K 3/04 (2006.01)	CO 8 K 3/04
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-503298 (P2007-503298)	(73) 特許権者	501469803
(86) (22) 出願日	平成17年3月18日 (2005.3.18)		テイジン・アラミド・ビー・ブイ.
(65) 公表番号	特表2007-529640 (P2007-529640A)		オランダ国 エヌエルー 6 8 2 4 ビーエム
(43) 公表日	平成19年10月25日 (2007.10.25)		ム アーンヘム、フェルベルヴェク 7 6
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/002931	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開番号	W02005/090460		弁理士 大島 正孝
(87) 国際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)	(74) 代理人	100109287
審査請求日	平成20年2月5日 (2008.2.5)		弁理士 白石 泰三
(31) 優先権主張番号	04006765.4	(74) 代理人	100122404
(32) 優先日	平成16年3月20日 (2004.3.20)		弁理士 勝又 秀夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ボエルストエル, ハンネケ
			オランダ国 6 8 2 4 エヌエヌ アーンヘム、ニコラス ベーツストラート 1 エイ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P P T A およびナノチューブを含有する複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程：

a) アスペクト比が少なくとも 1 0 0 であり且つ断面の直径が 5 n m 以下であるナノチューブを、硫酸の凝固点よりも高い温度において硫酸に加える工程；

b) 硫酸の凝固点よりも低い温度まで温度を下げ、そして十分な時間混合して混合物を凝固する工程；

c) 固体状の混合物に P P T A (ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド) を加える工程；および

d) 凝固点よりも高い温度まで加熱し、そして混合物を混合する工程を含む、紡糸ドープ溶液の製造方法。

10

【請求項 2】

工程 a) において、混合物を 1 0 ～ 9 0 °C にて 1 0 分～6 時間混合する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 b) において、温度を 7 ～ - 2 0 °C に下げる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 b) において、温度を 2 ～ - 1 2 °C に下げる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 c) において、P P T A を混合物に加えるに先立って温度を - 5 ～ 0 °C に維持する

20

、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 d) において、温度を周囲温度に上げて混合物を少なくとも 1 時間混合する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法によって紡糸ドープ溶液を製造する工程、および該紡糸ドープ溶液を紡糸、キャストまたはモールド成形して複合材料とすることを特徴とする、複合材料の製造方法。

【請求項 8】

ナノチューブが単層ナノチューブ (SWNT) である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ナノチューブの含有量が 1～12 重量%である、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

ナノチューブの含有量が 1～5 重量%である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

引張強度が少なくとも 1.5 GPa であり、弾性率が少なくとも 50 GPa である、請求項 7～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

複合材料が繊維である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

繊維が少なくとも 5 本の単繊維を有するものである、請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、PPTA (ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド) およびナノチューブを含有する複合材料を含む紡糸ドープ溶液の製造方法および該溶液から製造されたマルチフィラメント繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

単層カーボンナノチューブ (SWNT) と芳香族ポリアミドとの複合材料は特許文献 1 によって公知である。この引例によると、複合材料を製造するのに SWNT にポリアミドを加えている。また、芳香族ポリアミドは酸中で SWNT と混合し、ドープを形成する。このドープは繊維またはフィルムへと紡糸可能である。SWNT と PPTA とを硫酸中、80～85℃にて数時間混合することにより、均一のドープ混合物が得られる。好ましい芳香族ポリマーは PPTA である。この引例で用いられている方法は、種々の欠点を有する。例えば繊維を製造すると、モノフィラメントの繊維しか得られない。更に、引張強度および弾性率が比較的低い。紡糸された繊維の引張強度は 0.33～0.35 GPa であり、弾性率は 13～19 GPa であった。この方法の更なる欠点は、混合物中に大量の SWNT を要することである。この引例によると、上記の引張強度および弾性率を有する複合材料を得るために、SWNT および PPTA の合計重量に対して約 5～10 重量%の SWNT が必要となる。SWNT は極めて高価な材料なので、このような製品を上市するのは負担が重大である。

【0003】

特許文献 2 には、カーボンナノチューブを含有する複合材料の製造方法が開示されている。この複合材料はポリエチレン系の材料であるが、PPTA の如き他のポリマーも一般に使用し得る旨が開示されている。この引例に開示された方法によっては、本発明による複合材料生成物は得られないことが分かった。すなわち、ポリエチレンの代わりに PPTA を用いると、紡糸可能な生成物は得られない。このことは更に比較例 4 および 5 によ

10

20

30

40

50

て実証する。

【0004】

特許文献3には、液状媒体中にポリマー材料とナノ構造体が高度に分散した混合物が記載されている。ポリマー材料は、芳香族ポリアミドを含む多くのポリマーから選択される。この引例の実施例では、エポキシ樹脂から製造された複合材料のみが記載されている。比較例4および5で実証するように、この引例に記載された方法によると、本発明の複合材料生成物は得られないことが分かった。すなわち、液状媒体（硫酸）中にPPTAおよびナノ構造体（SWNT）を高度に分散したときに、紡糸可能な生成物は得られない。

【0005】

紡糸ドープから得られ、高い引張強度および高弾性率を有するナノチューブおよび芳香族ポリアミドの複合材料が求められている。また前記紡糸ドープは、マルチフィラメントの繊維およびヤーンの製造にも適し、ナノチューブの含量は少量であるが引張強度と弾性率は損なわれない。前記複合材料は、更に優れた圧縮強度を持ち、好ましくは難燃性を有する。

【特許文献1】国際公開第03/085049号パンフレット

【特許文献2】欧州特許出願公開第1336673号明細書

【特許文献3】国際公開第03/080513号パンフレット

【特許文献4】米国特許第5,512,368号明細書

【特許文献5】国際公開第98/39250号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、ナノチューブおよび芳香族ポリアミドを含有する複合材料を製造するための、公知の方法を実質的に進歩させることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この目的のため、本発明は、PPTA（ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド）およびアスペクト比が少なくとも100であり且つ断面の直径が5nm以下であるナノチューブを含有し、ナノチューブ含量が12重量%以下（ナノチューブおよびPPTAの合計重量基準）である複合材料に関する。該複合材料は、硫酸にナノチューブを加え、温度を下げて該混合物を凝固し、凝固混合物にPPTAを加え、凝固点を越えるよう加熱し、混合物を混合し、そして該混合物を紡糸、キャストまたはモールド成形することにより得ることができる。

【0008】

更に詳しくは、本発明は、下記工程：

a) アスペクト比が少なくとも100であり且つ断面の直径が5nm以下であるナノチューブを、硫酸の凝固点より高い温度で硫酸に加える工程；

b) 温度を硫酸の凝固点よりも低い温度に下げ、十分な時間混合して混合物を凝固させる工程；

c) PPTAを上記凝固混合物に加える工程；

d) 混合物を、その凝固点より高い温度まで加熱し、そして混合する工程；

を含む紡糸ドープ溶液の製造方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明において濃硫酸の凝固点とは、液状の硫酸を攪拌しながら冷却して行ったときに、固体相が最初に出現し始めた温度をいう。濃硫酸の凝固点は、文献により知ることができる。「濃硫酸」という語は、濃度が少なくとも96重量%のものをいう。遊離のSO₃を20重量%までの範囲で含有する濃硫酸も使用することができる。

【0010】

硫酸は、本発明の方法における工程b)において使用される硫酸の温度は、その凝固点

10

20

30

40

50

より低い如何なる温度であってもよい。しかしながら、極端に低い温度は経済上および技術上不利益であることを考慮して、一般には硫酸の凝固点から50℃を超えて低い温度は採用されない。硫酸の温度としては、その凝固点から0℃を超えて低い温度に冷却することが好ましい。更に、固体の硫酸の早過ぎる融解を避けるため、硫酸をその凝固点より少なくとも5℃は低い温度まで冷却することが好ましい。硫酸と混合されるPPTAの温度は室温と同じまたは室温より高くもしくは低くてもよいが、PPTAを添加し、混合する間は混合物が固体である温度を選択する必要がある。したがって、硫酸と混合されるPPTAの温度として極端に高い温度は好ましくない。PPTAまたは混合工程で発する如何なる熱も系に導入せず、混合物の早過ぎる融解を避けるため、硫酸ならびにナノチューブおよび芳香族ポリアミドと一緒にし、これらを混合する工程の間、冷却することが好ましい。混合物が紡糸用の剤(mass)として使用するのに適する均一度に達するまでの間、その温度は硫酸の凝固点より低温に保たれることが好ましい。所望により、PPTAを硫酸と合わせる前に、室温より低温、例えば硫酸の凝固点より低温に冷却しておいてもよい。凝固点より低温にした硫酸を準備するには、種々の方法が利用できる。硫酸を細かく分断した状態とし、同じく細かく分断した芳香族ポリアミドと合わせる方法によることが好ましい。本発明において、細かく分断した状態とは、それぞれが約2mm未満、好ましくは約0.5mm未満である粒子の集まりをいう。このような粒子は、混合中に互に結合して複合し、更に個々の粒子に分離する。特に、細かく分断された硫酸は、雪によく似た状態で存在する。紡糸用の剤として好適な混合物とするためには、硫酸はPPTAと混合される間中細かく分断された状態にあることが好ましい。

10

20

【0011】

本発明の方法の有利な効果を得るためには、濃硫酸／ナノチューブ／PPTA混合物を、硫酸の凝固点より低温で混ぜ合わせることが必要条件であるが、これだけでは十分ではない。本発明の本質は、紡糸用の剤を製造するにあたり、芳香族ポリアミドと接触させる前に、濃硫酸をその凝固点より低温に冷却することである。凝固点よりも高い温度にある液体状の硫酸と細かく分断されたPPTAとを合わせ、次いで硫酸の凝固点より低温において低いズリ速度で攪拌したとしても、一般に不均一な混合物が得られるだけであり、このような混合物は紡糸目的には使用できないか、使用することが困難である。

【0012】

驚くべきことに、凝固工程は、紡糸ドープから製造される複合材料の引張強度および弾性率を顕著に向上し、ナノチューブの使用量を少量とすることを可能にする。製造することのできる複合材料としては、特に繊維およびフィルムを挙げることができる。したがって、本発明は更に、繊維、特に上記の紡糸ドープ溶液から得られるマルチフィラメントの繊維を提供することを目的とする。更に詳しくは、少なくとも5フィラメント、更に好ましくは少なくとも20フィラメントからなるマルチフィラメント繊維を提供することである。

30

【0013】

硫酸、PPTAおよび無機ウィスカーからなる混合物を製造する際に凝固工程を適用する類似の方法は、特許文献4（米国特許第5,512,368号明細書）により知られている。同特許文献の実施例1は、濃硫酸にシリコンカーバイドのウィスカーを加えて混合し、次いでこの混合物を凍らせてPPTAを加える方法である。この混合物は、モノフィラメントのマикроコンポジット繊維を製造するための紡糸ドープとして使用できる。しかし、この方法に使用されるウィスカーを本発明のナノチューブに置き換えることはできない。例えば同特許文献で使用されるウィスカーは、アスペクト比が好ましくは5～50であり、断面の直径が約0.1～1.5μmであり、平均長さが約2～20μmの無機材料、特にシリコンカーバイドまたはシリカである。これらのウィスカーは本発明に使用されるカーボンナノチューブよりも極めて大きな寸法を持ち、その巨大な寸法のため一般に繊維材料中に大量のウィスカー、例えば実施例1によれば25重量%ものウィスカーを含むものである。

40

【0014】

50

本発明によれば、ナノチューブは炭素のみからなる分子である。かかる分子の例としては、バッキーボールないしバックミンスターフラーレン（ C_{60} ＝球形を形成した60個の炭素原子）である。しかしこのような分子は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有する不飽和分子とのディールス・アルダー反応等により修飾されうる。かかる修飾されたナノチューブも本願の射程に含まれる。「ナノチューブ」という語は、 C_{60} の2つの半球の、その側壁にある六角形および／または五角形のユニットによって各末端が封止されていてもよいチューブ状フラーレン等の、特にチューブ状の分子を意味する。更に、炭素のアーカ放電によって得られるような多層のカーボンナノチューブ（MWN Ts：炭素の同心円筒体）も本発明にいうナノチューブの定義の範囲内である。しかしながら、好ましいナノチューブは単層のカーボンナノチューブ（SWN Ts）である。単層のカーボンナノチューブは単層のグラファイト（グラフェン）がチューブ状に巻いたチューブである。グラフェンは、金網のような六角形構造の炭素原子からなる。チューブ状への巻上げは種々の態様によることができる。例えば、炭素－炭素結合は、チューブの軸に対して平行であってもよいし垂直であってもよい。あるいは、炭素－炭素結合は軸に平行な方向と垂直な方向との中間方向を向いていてもよい。異なる態様で巻かれたチューブは、互に2つの指数（ n ， m ）で区別される。ここで、 n および m は整数である。2つの指数は、平面の六角格子をチューブ状にして2つの原子を結合するのに必要な単位ベクトルの数（ a_1 および a_2 ）を示す。

【0015】

SWN T材料中に残存する主たる不純物は、その製造工程により異なり、中空であるかあるいは遷移金属により充たされている多殻のカーボンナノカプセル（大きな触媒粒子の不活性化のために製造される「バッキーオニオン」）、アモルファスのカーボンナノ粒子、MWN Ts、封止されていない触媒粒子、基材粒子（例えば SiO_2 ）、グラファイトおよびフラーレンである。これらの不純物は、SWN Tsが複合材料に用いられる前に除去することができる。少なくとも85%のSWN Tsを含む高純度のSWN T材料は低純度材料よりも好ましい。例えば特許文献5（国際公開第98／39250号パンフレット）には、SWN Tsを酸化条件下で加熱することにより、アモルファスのカーボンおよび他の汚染物質を除去する方法が記載されている。SWN Tsを、アモルファスカーボンを除去するには十分であるがSWN Tsを侵食するほどには高くない濃度の酸化剤（例えば HNO_3 、 H_2O_2 と H_2SO_4 との混合物または $KMnO_4$ ）の水溶液中で還流（120℃）する。使用可能な濃度は、硝酸で2.0～2.6Mの範囲である。

【0016】

本発明によると、ナノチューブは少なくとも100のアスペクト比を有し、断面の直径は5nm以下である。好ましくは、ナノチューブのアスペクト比は150よりも大きく、より好ましくは200よりも大きく、断面の直径は約2nmよりも小である。

【0017】

本発明によると、SWN Tsは、例えば空隙領域において一体化し、または2つの結晶ドメイン間を架橋することによりPPTAを補強しうる点で重要なナノチューブである。空隙領域においてSWN Tsは結晶中のポリマー鎖と相互作用することが好ましい。この相互作用はファンデルワールス力により実現することができる。しかし、SWN T表面の官能基と結晶中で水素結合に関与していないアミド基（Twaron（登録商標）の如き芳香族ポリアミドのアミド結合の約3分の1）との間の水素結合を形成するようにSWN Tsの表面を修飾することも可能である。フィブリル中の結晶領域の架橋剤として作用するためには、SWN Tsはいくつかの結晶領域を通して伸びていることが好ましい。したがって、SWN Tは少なくとも（3つの結晶領域を架橋する）100nmの長さを有することが好ましい。

【0018】

ナノチューブは、繊維軸方向に屈曲していないことが好ましい。屈曲があると、ナノチューブ／ポリマー複合体の機械的性質が著しく減少する。ナノチューブは、液晶相および延伸により繊維方向に配向していることが期待されるのだが、屈曲については特別の注意

10

20

30

40

50

が必要である。ナノチューブが繊維軸に沿って完全に配向しているときに最高の結果が期待できる。

【0019】

本発明において用いられるPPTAという語は、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドの略である。PPTAは、芳香族ジアミンモノマーとしてのパラフェニレンジアミン(PPD)およびパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドモノマーとしてのテレフタルイルジクロリド(TDC)の重合により得られる。本発明においてPPTAとは、少量(10モル%未満、好ましくは5モル%未満、最も好ましくは2モル%未満)のPPDおよび/またはTDCが、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリド、2-クロロテレフタルイルジクロリド、イソフタルイルジクロリドもしくは2, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸の如き他の芳香族ジアミンまたはジカルボン酸ハライドモノマーに置き換わったポリマーも含むものとして定義される。

10

【0020】

好ましくは、混合物は工程a)において10~90℃にて10分~6時間、より好ましくは室温~70℃、最も好ましくは45~55℃にて30分~4時間混合される。ナノチューブは添加前に乾燥することが好ましく、加熱下(例えば約80℃)、真空下で2~24時間乾燥することが好ましい。最も好ましくは、ナノチューブは凍る前の硫酸中によく分散(個々のナノチューブが均一に分散)していることである。ナノチューブの分散は、分散体の形成を改善し、迅速化できることから、音波処理工程によることが好ましい。音波処理は、通常の音波処理装置によって、一般に10~90℃において10分~24時間、例えば室温で3時間実施することができる。ひとたび溶液が硫酸の凝固点未満の温度、一般に7~-20℃、好ましくは2~-12℃に冷却されて凍ると、PPTAを混合し、固体状の紡糸溶液とすることができる。混合物にPPTAを添加するに先立って、温度は-5~0℃に維持しておくことが好ましい。

20

硫酸中でよく分散したナノチューブは、多孔性のPPTA構造中に貫通しうる。PPTA紡糸溶液中でナノチューブがよく分散するためには、混合がきわめて重要である。混合物は、少なくとも1時間攪拌してから温度を上昇しその後攪拌下に常温まで昇温する。

【0021】

本発明の方法は、固体状の濃硫酸/ナノチューブ混合物にPPTAを混合することにより調製された剤を使用する。好ましくは、硫酸と芳香族ポリアミドを均一な混合物にまで完全に混合した後に、混合物の温度を使用した硫酸の凝固点を超える温度まで徐々に昇温する。固体状の硫酸粒子が融解すると硫酸の液相が出現するとも思われるが、かような相は実際の操作においては観察されていない。本発明の濃硫酸/ナノチューブおよびPPTAの混合物は、通常75~85重量%の濃硫酸を含有するが、使用した硫酸の凝固点を超える温度、例えば室温を超える温度においても乾いた砂のような性質を示す。明らかに、硫酸はポリマー粒子に完全に吸着して存在している。そのような混合物を紡糸するには、もちろん高温に加熱する必要がある。ポリマーの組成、ポリマーの濃度および固有粘度により、混合物の温度は20℃から120℃の範囲で設定される。

30

【0022】

工程c)において、硫酸/ナノチューブと芳香族ポリアミドとを一緒にするには、種々の方法によることができる。硫酸/ナノチューブを芳香族ポリアミドに加えてもよいし、その逆でもよい。また、両方の物質を同時に適当な場所に投入することも可能である。紡糸用の剤の連続製造は、例えば冷却手段および回転翼を備えたハウジングを有する攪拌器を利用して行うことができる。液体状の硫酸または液体状硫酸とナノチューブとの混合物は、冷却されたハウジングの入口側に注入される。次の区画で硫酸の温度が十分に下げられ、細かく分断された芳香族ポリアミドが加えられる。回転翼はその後混合装置として利用される。そして固体状混合物はハウジングの排出側に至る。このとき混合物は、紡糸用の剤として使用されるのに十分に均一である。特に、冷却手段および攪拌器を備えた容器に液体状の濃硫酸を入れ、次いで攪拌および冷却によってこれを雪状の集まりとし、その後も攪拌を継続して細かく分断された芳香族ポリアミド混合物を加える方法によること

40

50

が適当である。

【0023】

PPTA／ナノチューブ／硫酸混合物の温度は、工程d)において旧知の加熱手段により凝固点を超える温度へと加熱される。

得られた複合材料は、少なくとも1.5 GPa、好ましくは少なくとも2 GPaの引張強度および少なくとも50 GPa、好ましくは少なくとも70 GPaの弾性率を持ち、ナノチューブおよびPPTAの合計量に対して12重量%以下、好ましくは約5重量%、最も好ましくは約1重量%を含有する組成から製造しうる。

本発明の複合材料、特に紡糸溶液から製造されたフィルムおよび繊維は、高強度、高弾性率および高い圧縮強度が重要である用途、例えば自動車材料、軟質および硬質の防弾具を含む防弾材料に好適である。

10

以下は本発明を実証する実施例であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0024】

実施例1

6リットルのDrais社製の混合機（タイプFH6）により紡糸溶液（ドープ）を調製した。紡糸溶液の調製の全工程において、Drais社製混合機に窒素をパージした。Drais社製混合機の混合チャンバーは、二層構造のチャンバーである。紡糸溶液の調製には以下の方法を採用した。

●予備加熱した混合チャンバー（壁温＝50℃）に窒素パージしつつ、2001gの硫酸（99.8重量%）を加えた。

20

●混合物を50℃の温度に加熱した。

●硫酸に、4.94gの単層のカーボンナノチューブ（SWeNT（商品名）、85%に精製された乾燥したSWNTs（凍結乾燥）グレードS-P95-dry；Southwest Nanotechnologies, Norman, USA製）を加えた。SWNTsは、真空化、80℃にて8～10時間乾燥した。

●50℃の温度において溶液（液体状硫酸およびSWNTs）を120分間混合した。

●樹脂製の保存容器に混合物を移し、超音波処理（Bandelin社製、Sonorex super RK 1028H、35kHz）を3時間行った（加熱はしなかった）。

30

●混合物をDrais社製混合機に移し、-10℃の温度まで冷却（混合チャンバーの壁温であり、これにより混合物は約-2℃となった）し、2時間待った。硫酸が固体になり始めた。

●-2℃（混合チャンバーの壁温）まで昇温し、45分後にPPTA（相対粘度5.1）の489gを添加し、壁温-2℃にて1時間混合した。

●冷却を止め、11時間混合を行った。混合物の温度は、ゆっくりと周囲温度まで上がっていった。

【0025】

実施例2

精製SWNTの修飾

40

下記の方法にしたがってSWNTの精製を行った。

SWNT（Nanoledge社製）の3.11gをブレンダー（Waring社製の市販品）中で300mLの脱イオン水により湿らせた。十分な濡れ状態を得るために、懸濁液はオープン中で15分間の真空排気を3回行った（室温、圧力は50mbar未満）。SWNTsは12時間状態調節した後に使用した。上澄み液を除去し、ペーストを遠心分離用チューブに取り、4,000rpmで30分遠心分離を行った（Heraeus社製、Megafuge 1.0）。残存したペースト、イオン交換水178.6gおよびHNO₃（65%）の58.17gを耐圧ビーカーに取り、マイクロ波オープン（Milestone社製、Microsynth）中で180℃（10bar）に加熱した。5分以内に180℃の温度に到達し（1,000W）、この温度を1時間保持した（80W

50

）。冷却した混合物につき、上澄み液のpHが約7に達するまで脱イオン水を用いて数回遠心分離した（4,000rpm;30分）。

ペーストをNMP（N-メチルピロリドン）300gに懸濁し、攪拌し、2000rpmで30分遠心分離し、上澄み液を除去した。この操作を4回繰り返した。ペーストは、IPA（イソプロピルアルコール）300gを用いて更に3回遠心分離した。ペーストは、160℃（10⁻¹mba r）の真空オーブン中で24時間乾燥した。

【0026】

4-アミノフェニルシトラコンイミド（APCI）または4-アミノフェニルマレイミド（APMI）と精製SWNTとの反応は、以下の方法によった：

NMP100g中に上記の精製SWNT0.10gおよびAPMIの0.20gを入れた反応管ならびにNMP100g中に上記精製SWNT0.11gおよびAPCIの0.21gを入れた反応管を真空オーブン中で室温にて排気し、次いで室温で30分間超音波処理を施し（Bandelin社製、Sonorex Digital 10P）、再度排気した。磁気攪拌子を入れた反応管を窒素気流下、水冷下にて140℃で24時間加熱した。溶媒の大部分をロータリーエバポレータ（120℃、15mba r）で除去した。残存物をIPA約400gに懸濁し、4000rpmにて30分間遠心分離した（Her a e u s社製、M e g a f u g e 1.0）。この操作を4回繰り返した。修飾したSWNTsは、真空オーブン中、160℃（10⁻¹mba r）にて48時間乾燥した。修飾したSWNTsにつきXPSにより分析し、修飾SWNTsの元素組成を調べた。下記の元素重量パーセント（n%）を得た。

【0027】

【表1】

試料	炭素含量（n%）	酸素含量（n%）	窒素含量（n%）
精製SWNTs	94.1	4.7	0.6
APMI修飾SWNT	87.4	9.0	3.2
APCI修飾SWNT	91.2	6.1	2.0

【0028】

これらの値ならびにAPCIおよびAPMIの分子構造から、窒素基準の修飾度を計算した。以下の修飾度を得た。

【0029】

【表2】

試料	窒素基準の修飾度（mmol/g）
APMI修飾SWNT	1.10
APCI修飾SWNT	0.61

【0030】

実施例3

実施例1の紡糸溶液を、硫酸との接触にも耐えるようPPTAプロセスに適合させたRandCastle社製の紡糸機（小スケールの紡糸機、Microtruder（商品名）RCP-0250）を用いて紡糸した。

【0031】

RandCastle社の紡糸機は、以下の部分からなる。

【0032】

i) ホッパー

ii) 押出機（直径＝6 mm、長さ＝240 mm；輸送および紡糸溶液の融解には150 mmのみを用いた。）

iii) 押出機のスクリューを加熱するための4つの加熱ユニット。

【0033】

iv) 紡糸口金（ステンレス鋼のフィルター：120；325；325；120メッシュ、6つの紡糸孔、直径＝80 μmおよびL/d＝0.2）

カーボンナノチューブを含有する紡糸溶液を用いて以下の実験を行った（第1表参照）

。

【0034】

【表3】

第1表：紡糸中の工程条件

試料	押出速度 (g/分)	押出速度 (m/分)	DR後の 速度 (m/分)	延伸比 (DR)	押出機の速 度 (rpm)	繊維直径 (μm)
1	0.77	14.59	74	5.1	40	17.4

【0035】

実験中、0.5 cmのエアーギャップを維持した。

凝固剤（水）には、1分間あたり80～350 mLの水流を注ぎ足した。水温は、約21～24℃であった。

ヤーンはボビンに巻き付けた。次いでヤーンを中和し、洗浄し、乾燥した。以下の工程を行った。

●ボビンに巻き付けたヤーンを水中（ゆっくりと流れる水）で約60分間洗浄した。

●次いで、炭酸を水に加えてヤーンを中和し（約1日の間）、ヤーンを水で洗浄した（約1日の間）。

●ヤーンを空気中で約1晩乾燥した。

下記の繊維特性が得られた。

【0036】

【表4】

LD [dtex]	BT [mN/tex]	TS [GPa]	EAB [%]	CMA [GPa]
3.2	1196	1.72	2.3	71

LD＝線密度

BT＝破断強度

TS＝引張強度

EAB＝破断伸び

CMA＝弾性率

【0037】

ヤーン単繊維の機械的試験を以下のように行った。

繊維を21±1℃および相対湿度（ASTM D1776－98）65±2％にて状態調節した。各繊維の線密度は、ASTM D1577－96（オプションC－振動計）に従い、長さ20 mmについて求めた。引張試験はInstron社製5543引張試験機により、Arnitel（登録商標）EL-550で被覆したInstron社製27

10

20

30

40

50

12-001 繊維クランプを用いて行った。ゲージ長は100mmに設定した。20mN/texのプレテンションを採用した。クランプ速度は、10mm/分とした。線密度および機械特性は、単繊維10本の平均値である。繊維の機械特性は、ASTM D885-98に従って求めた。

【0038】

比較例4

特許文献2（欧州特許出願公開第1336673号明細書）に記載された従来法に従い、プランジャー式紡糸機を用いた。

6リットルのDrais社製混合機中で液状の紡糸用系（ドープ）を調製した。すべてのドープ調製工程において、Drais社製混合機に窒素をパージした。Drais社製混合機の混合チャンバーは二重壁のチャンバーであった。紡糸溶液の調製には、以下の工程を用いた。

●系を窒素でパージしつつ、2022gの硫酸（99.8重量%）を予熱した混合チャンバー（壁温＝90℃）に加えた。

●混合物を90℃の温度に加熱した。

●5gの単層カーボンナノチューブを加えた。SWNTsは真空下50℃にて8～10時間乾燥した。

●溶液（液状の硫酸およびSWNTs）を、90℃の温度で60分間混合した（混合速度＝18rpm）。

●494gのPPTA（相対粘度5.1）を混合物に加え、壁温90℃にて3時間混合した。

【0039】

紡糸溶液は、硫酸との接触に耐えるようPPTAプロセスに適合させたプランジャー式紡糸機（小スケールの紡糸機）にて紡糸した。紡糸機は、以下の部分からなる。

i) 加熱された（温度＝87℃）紡糸溶液貯蔵部（160mL）

ii) 紡糸溶液を紡糸口金を通して移送する注入プランジャー

iii) 紡糸口金（ステンレス鋼製フィルター：120；325；325；120メッシュ、10紡糸孔、直径＝85μmおよび温度＝87℃）

カーボンナノチューブを含有する紡糸溶液につき、以下の紡糸実験を行った：押出速度＝33.6、50.4および67.2m/分。

これらの実験のいずれにおいてもカーボンナノチューブを含有する紡糸溶液から繊維を紡糸することはできず、紡糸口金表面の閉塞が確認された。

【0040】

比較例5

特許文献2（欧州特許出願公開第1336673号明細書）に記載された従来法に従い、Randcastle社製の紡糸機（小スケールの紡糸機；Microtruder（登録商標）RCP-0250）を用いた。

IKA社製の0.6リットルのニーダー中で液状の紡糸溶液（ドープ）を調製した。すべてのドープ調製工程において、IKA社製ニーダー中に窒素をパージした。IKA社製ニーダーの混合チャンバーは二重壁のチャンバーであった。紡糸溶液の調製は、以下の工程で行った。

●系を窒素でパージしつつ、硫酸（99.8重量%）200gを予熱した混合チャンバー（壁温＝80℃）に加えた。

●混合物を80℃の温度に加熱した。

●0.494gの単層カーボンナノチューブを加えた。SWNTsは真空下80℃にて8～10時間乾燥した。

●溶液（液状の硫酸およびSWNTs）を、80℃の温度で60分間混合した（混合速度＝30rpm）。

●48.88gのPPTA（相対粘度5.1）を混合物に加え、壁温80℃にて2.5時間混合した。

紡糸溶液は、硫酸との接触に耐えるよう P P T A プロセスに適合させた R a n d C a s t l e 社製の紡糸機（実施例 3 で述べた小スケールの紡糸機）にて紡糸した。

液状の紡糸溶液をニーダーから紡糸機の予熱したホッパー（87℃）に移した。紡糸溶液を R a n d C a s t l e 社製の紡糸機のホッパー中で 2.5 時間加熱した。カーボンナノチューブを含有する紡糸溶液を用いて以下の実験を行った：スクリー速度 27、40、50 および 60 r p m。

カーボンナノチューブを含有する紡糸溶液から繊維を紡糸することはできなかった。押出機のスクリーによる移送は不可能であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 スイエレンガ, ヘンドリック
オランダ国 6679 ベーデー オーステルホウト, コルマーストラート 107アート
- (72)発明者 クリンクハマー, アールト
オランダ国 6662 ゼットエヌ エルスト, キエヴツホフ 2

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 国際公開第2003/069032 (WO, A1)
国際公開第2003/080513 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D01F1/00-6/96, 9/00-9/04