

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成 27 年 8 月 6 日 (2015.8.6)

【公表番号】特表 2014-508370 (P2014-508370A)
 【公表日】平成 26 年 4 月 3 日 (2014.4.3)
 【年通号数】公開・登録公報 2014-017
 【出願番号】特願 2013-530197 (P2013-530197)
 【国際特許分類】

H 0 1 B 7/00 (2006.01)

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

H 0 1 B 7/17 (2006.01)

【F I】

H 0 1 B 7/00

H 0 1 B 13/00 5 1 1 Z

H 0 1 B 7/18 D

【誤訳訂正書】
 【提出日】平成 27 年 6 月 17 日 (2015.6.17)
 【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

送電媒体として使用する複合材料であって、
 繊維材料の表面上に C N T (カーボンナノチューブ) が直接導入された繊維材料を含んで構成される複数の C N T (カーボンナノチューブ) 導入繊維を含むコアと、
 最外層としての保護コーティングと、
 を含んで構成され、
前記複数の C N T 導入繊維は複合材料のマトリックス内に含まれる、複合材料。

【請求項 2】

前記コアは、電荷移動媒体を提供するように構成される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記複合材料のマトリックスは、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、金属、セラミック、セメント、及びその任意の組合せからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 4】

前記 C N T は、前記繊維材料に対して軸方向に配列される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 5】

前記 C N T は、官能化される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 6】

前記 C N T は、0.1 ~ 500 ミクロンの範囲の長さを有する、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記コアは、複数の遷移金属ナノ粒子をさらに含んで構成される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 8】

前記ナノ粒子は、鉄を含んで構成される、請求項 7 に記載の複合材料。

【請求項 9】

前記繊維材料は、ガラス、金属、アラミド、炭素、セラミック、及びその任意の組合せからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 10】

前記保護コーティングは、熱可塑性材料を含んで構成される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 11】

前記複数の CNT 導入繊維の周囲に少なくとも 1 つの導体をさらに含んで構成される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 12】

送電媒体として使用する複合材料であって、

複合材料のマトリックス内に複数の CNT (カーボンナノチューブ) 導入繊維を含んで構成されるコアを含み、

各 CNT 導入繊維は、CNT (カーボンナノチューブ) を有する繊維材料を含み、さらに、前記コアの周囲に少なくとも 1 つの導体を含んで構成される複合材料。

【請求項 13】

最外層として保護コーティングをさらに含んで構成される、請求項 12 に記載の複合材料。

【請求項 14】

前記コアと前記導体の間に配置された保護コーティングをさらに含んで構成される、請求項 12 に記載の複合材料。

【請求項 15】

前記コアは、電荷移動媒体を提供するように構成される、請求項 12 に記載の複合材料。

【請求項 16】

前記導体は、アルミニウム及び銅からなるグループから選択される少なくとも 1 つを含んで構成される、請求項 12 に記載の複合材料。

【請求項 17】

前記 CNT 導入繊維は、捻られて別個の束にされる、請求項 12 に記載の複合材料。

【請求項 18】

前記 CNT は、前記繊維材料の軸方向に配列される、請求項 12 に記載の複合材料。

【請求項 19】

送電用複合材料ワイヤを生産する方法であって、

複合材料のマトリックス内に複数の CNT (カーボンナノチューブ) 導入繊維を提供するステップであって、各 CNT 導入繊維は繊維材料の表面上に CNT (カーボンナノチューブ) が直接導入された繊維材料を含んで構成され、前記 CNT は前記繊維材料の軸方向に配列されるステップと、

前記複数の CNT 導入繊維を実質的に縦方向に配列することによってコアを形成するステップと、

任意選択で前記コアの周囲に少なくとも 1 つの導体を配置するステップと、

前記コア及び任意選択で前記導体を含んで構成される複合材料の最外表面に保護コーティングを適用するステップと、
を含んで構成される方法。

【請求項 20】

前記複数の CNT 導入繊維の配列は、前記複数の CNT 導入繊維の少なくとも幾つかを捻って別個の束にすることを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

複合材料のマトリックス内に複数の CNT (カーボンナノチューブ) 導入繊維を含むコアであって、各 CNT 導入繊維は繊維材料の表面上に CNT (カーボンナノチューブ) が

直接導入された繊維材料を含んで構成されるコアと、
最外層としての保護コーティングと、
を含んで構成される複合材料と、
前記複合材料に動作可能に接続されたデバイスと、
を備えて構成される物品。

【請求項 22】

ワイヤと、
前記ワイヤの周囲に配置され、繊維材料の表面上に CNT（カーボンナノチューブ）が
直接導入された繊維材料を含んで構成される複数の CNT（カーボンナノチューブ）導入
繊維を含む CNT 導入繊維シールドと、
を含んで構成される複合材料と、
前記複合材料に動作可能に接続されたデバイスと、
を備えて構成され、
前記 CNT は前記 CNT 導入繊維シールドの繊維材料の軸に対して垂直である、物品。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】強化送電線のセルフシールドワイヤとしての CNT 導入繊維

【技術分野】

【0001】

本開示の一態様は、送電の分野に関し、特に、強化送電用セルフシールドワイヤとしての
カーボンナノチューブ（CNT）導入繊維に関する。

【0002】

（関連出願への相互参照）

本出願は、米国特許法第 119 条により、「CNT-INFUSED FIBER AS A SELF SHIELDING
WIRE FOR ENHANCED POWER TRANSMISSION LINE」と題した米国特許出願第 13 / 006 ,
368 号に対する優先権を主張し、これは「CNT-INFUSED FIBER AS A SELF SHIELDING WI
RE」と題した 2010 年 1 月 15 日出願の米国仮特許出願第 61 / 295 , 621 号、及
び「CNT-INFUSED FIBER ENHANCED POWER TRANSMISSION LINE」と題した 2010 年 9 月 2
3 日出願の米国仮特許出願第 61 / 385 , 923 号に対する優先権を主張し、上記出願
は、すべての目的のために、参照によりその全体を本明細書に組み込むものとする。

【背景技術】

【0003】

米国を横断する 30 万 km を超える（世界中ではさらに多くの）送電線があり、様々な
形態の補強部を追加したアルミニウム導体を通して電力を送出している。送電産業の重大
な問題は、（2007 年には最大 6.5 % の）伝送 / 配電損失に伴う費用、さらに送電線
自体の強度 / 剛性によって制限されるスパンを有する吊り電線に関連するインフラ費用で
ある。時間が経過すると送電線は弛み始め、保守を必要とする。

【0004】

また、送電線及びデータ転送線では、信号歪みを起こすが、それは一部にはクロストーク、他の線によって生じる浮遊インダクタンス又は容量、及びノイズ、外部発生源によっ
て生じる干渉によるものである。信号歪みは、2 つの線の撚り合わせが一緒になって電磁
信号を相殺するという撚線対を使用することにより、及び / 又はワイヤ外装 / 絶縁体内で
層状になった磁性箔などのシールド材料を組み込むことにより克服されてきた。これらの
技術はクロストーク及びノイズに関連する問題を低減することが示されているが、これら
の技術は撚線対又はシールドワイヤを使用する構成要素の重量及び費用を大幅に追加させ

ることがある。

【発明の概要】

【0005】

本開示の一態様では、複数のカーボンナノチューブ導入 (carbon nanotube infused) 繊維を含むワイヤ (wire) が開示される。導入した (infused) カーボンナノチューブは、繊維軸に平行又は直角に配列され得る。

【0006】

本開示の他の態様では、全体的な製品性能を改良し、重量及び費用を低減することができる内蔵シールド機能を組み込んだセルフシールドワイヤ (self-shielding wire) 又はワイヤ外装について説明する。ワイヤの電磁シールドは、複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含むことができる。導入したカーボンナノチューブは、繊維軸の周囲に半径方向に配列され得る。複数のカーボンナノチューブ導入繊維は、繊維軸がワイヤに平行な状態で、ワイヤの周囲に周方向に配置可能である。

【0007】

本開示のまた別の態様では、送電能力の改良を補助し、全体的な製品性能を改良して、重量及び費用を低減することができる高強度コアを含む送電ケーブルについて説明する。

【0008】

本開示の幾つかの態様では、セルフシールドワイヤは、1) 導入したカーボンナノチューブが繊維軸に平行に配列された複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含むことができるワイヤと、2) カーボンナノチューブが繊維軸の周囲に半径方向に配列された複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含むことができる電磁シールドとを含むことができる。ワイヤのカーボンナノチューブ導入繊維と電磁シールドシェア (share) のカーボンナノチューブ導入繊維との軸は平行とすることができる。

【0009】

以下の詳細な説明から、主題となる技術の他の構成も当業者には明白になり、主題となる技術の様々な構成は例示として図示され、説明されていることを理解されたい。認識されるように、主題となる技術は他の異なる構成も可能であり、その幾つかの詳細は、主題となる技術の範囲から逸脱することなく、様々な他の態様で修正することができる。したがって、図面及び詳細な説明は例示としてのものであり、限定するためのものではない。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示の装置を使用した連続CVDプロセスによりAS4炭素繊維上に成長させた多層CNT (MWNT) の透過電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す。

【図2】本開示の装置を使用した連続CVDプロセスによりAS4炭素繊維上に成長させた2層CNT (DWNT) のTEM画像を示す。

【図3】バリアコーティング内から成長したCNTの走査電子顕微鏡 (SEM) 画像を示し、バリアコーティング内では、CNT形成ナノ粒子触媒を炭素繊維材料の表面に機械的に導入させている。

【図4】本開示の装置を使用して、炭素繊維材料上において目標長さ約40ミクロンの20%以内まで成長したCNTの長さ分布の一貫性を実証するSEM画像を示す。

【図5】バリアコーティングがCNT成長に与える効果を実証するSEM画像を示す。高密度で良好に配列されたCNTは、バリアコーティングが適用された場所で成長し、バリアコーティングがない場所ではCNTが成長していない。

【図6】本開示の装置を使用して、繊維上のCNT密度の均一性が約10%以内であることを実証する炭素繊維上のCNTの低倍率のSEMを示す。

【図7】本開示の例示的態様によりCNT導入繊維材料を生産するプロセスを示す。

【図8】熱的及び電氣的伝導性の向上を目的として、連続プロセスで炭素繊維材料にCNTを導入させる方法を示す。

【図9】機械的性質、特にせん断強度などの界面特性の向上を目的として、「逆」バリアコーティングプロセスを用いた連続プロセスで繊維材料にCNTを導入させる方法を示す。

。

【図 1 0】機械的性質、特にせん断強度及び層間破壊靱性などの界面特性の向上を目的として、「ハイブリッド」バリアコーティングを用いた別の連続プロセスで、繊維材料に CNT を導入させる方法を示す。

【図 1 1】IM7 炭素繊維上に導入した CNT が層間破壊靱性に与える効果を示す。ベースライン材料は、サイジングされていない (unsized) IM7 炭素繊維であり、CNT 導入材料は、繊維表面に導入した長さ 15 ミクロンの CNT を有するサイジングされていない炭素繊維である。

【図 1 2】本開示の一態様により、コア及び導体の両方の機能を果たし、複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含む CNT 導入繊維を有する送電線を示し、導入したカーボンナノチューブは、繊維軸に平行に配置されている。

【図 1 3】本開示の一態様により、ワイヤの周囲に周方向に配置された複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含むワイヤの電磁シールドを示し、導入したカーボンナノチューブは繊維軸の周囲に半径方向に配置されている。

【図 1 4】本開示の一態様により、図 1 3 の電磁シールドが図 1 2 のワイヤの周囲に配置されているセルフシールドワイヤを示す。

【図 1 5】本開示の一態様により、図 1 2 のコアとして機能する CNT 導入繊維を有する送電線を示し、別個の導体材料がコアの周囲に配置されている。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下で述べる詳細な説明は、主題となる技術の様々な構成の説明として意図されており、主題となる技術を実践することができる唯一の構成を表すものではない。添付図面は本明細書に組み込まれ、詳細な説明の一部を構成する。詳細な説明は、主題となる技術を完全に理解することを目的として、特定の詳細を含む。しかし、主題となる技術はこれらの特定の詳細がなくても実践できることが当業者には明白であろう。場合によっては、主題となる技術の概念が曖昧になるのを避けるために、周知の構造及び構成要素がブロック図で示されている。理解を容易にするために、同様の構成要素には同一の要素番号のラベルが付けられている。

【0012】

本開示の幾つかの態様は、送電を改良しながら、重量の削減及び費用の低減によって全体的な製品性能を改良する高強度コアを有する送電ケーブルを指向することができる。本開示の幾つかの態様では、送電線は、複合材料のマトリックス内に複数のカーボンナノチューブ (CNT) 導入繊維を含み、伝送損失が低減された送電媒体を提供するコアを備える。一態様では、導入 CNT は繊維軸に平行に配列されて電氣的伝導性を向上させるが、これは本明細書では「軸方向の配向」と呼ぶことができる。

【0013】

本開示の別の態様は、複数の CNT 導入繊維を含むワイヤの電磁シールドに関する。一態様では、導入 CNT は繊維軸の周囲に半径方向に配列される。繊維軸がワイヤに平行な状態で、複数のカーボンナノチューブ導入繊維をワイヤの周囲に周方向に配置して電磁シールドを改良することができ、これを本明細書では「半径方向の配向」と呼ぶことができる。

【0014】

本開示の幾つかの態様では、セルフシールドワイヤは、1) 導入カーボンナノチューブが半径方向の配向で繊維軸に平行に配列される複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含むワイヤと、2) カーボンナノチューブがこれも繊維軸に対して半径方向の配向で配列される複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含む電磁シールドと、を含むことができる。ワイヤのカーボンナノチューブ導入繊維と電磁シールドのカーボンナノチューブ導入繊維との軸は平行とすることができる。

【0015】

本開示の別の態様では、CNT 導入コアを導電性ワイヤで囲むことができる。一態様で

は、導電性ワイヤは送電ケーブルの送電媒体として動作することができる。送電ケーブルは、最外層として絶縁保護層を含むことができる。本開示のこの態様によれば、CNT導入コアは、剛性及び強度を向上させるために軸方向の配向で配置されたCNT導入繊維を含むことができ、これは送電ケーブルのスパン距離を増大させるために特に重要となり得る。また、CNT導入コアは、追加の効率的な導電性経路を提供することにより、伝送損失の低減を補助することができる。

【0016】

以下は、ワイヤ、EMシールド、及びセルフシールドワイヤを製造するために本明細書の上記開示したCNT導入繊維の生産に関する組成物及びプロセスについて説明するが、例示としてのものにすぎないことを理解されたい。以下で説明するようなCNT導入繊維材料に関するプロセス及び組成物の態様は、例えばガラス、アラミド、及びセラミック繊維材料にも等しく適用できることが当業者であれば認識されるだろう。したがって、以下で開示する方法を使用して、以下で例示するようなCNT導入繊維材料ばかりでなく、任意のCNT導入繊維材料を生成することができる。このようなCNT導入繊維材料は、同一所有で、すべて2009年11月2日出願の、米国特許出願第12/611,073号、第12/611,101号及び第12/611,103号、及び2010年11月2日出願の第12/938,328号に記載され、上記出願の各々は、参照によりその全体を本明細書に組み込むものとする。

【0017】

本開示の幾つかの態様は、一部には、繊維軸に対する軸方向の配向及び半径方向の配向の一方に従って配置されたカーボンナノチューブ導入（「CNT導入」）繊維材料を指向する。繊維材料へのCNTの導入は、例えば水分、酸化、磨耗、及び圧縮による損傷に対して保護するサイジング剤として、多くの機能を果たすことができる。CNTベースのサイジングは、複合材料中で繊維材料とマトリックス材との間の界面としても働くことができる。CNTは、また、炭素繊維材料をコーティングする幾つかのサイジング剤の1つとして働くこともできる。

【0018】

さらに、繊維材料に導入したCNTは、例えば繊維軸に対するその配向に応じて、熱的及び/又は電気的伝導性、及び/又は引張強度などの繊維材料の様々な性質を変更することができる。CNT導入繊維材料を作成するために使用するプロセスは、CNTに実質的に均一な長さ及び分布を提供して、改質されている繊維材料全体に均一に有用な性質を与える。さらに、本明細書で開示するプロセスは、巻き取り可能な寸法のCNT導入繊維材料の生成に適している。

【0019】

本開示の幾つかの態様は、一部は、CNT導入繊維材料を作成するプロセスを指向することができる。本明細書で開示するプロセスは、典型的なサイジング溶液を繊維材料に適用する前に、又はその代わりに新規に生成される発生期繊維材料に適用することができる。あるいは、本明細書で開示するプロセスは、既に表面に適用されたサイジング剤を有する例えば炭素トウ(carbon tow)などの商用繊維材料を利用することができる。このような態様では、サイジング剤を除去して、繊維材料と合成されたCNTとの間に直接の界面を提供することができるが、バリアコーティング(barrier coating)及び/又は遷移金属粒子が、以下でさらに説明するような間接的な導入を提供する中間層として働くことができる。CNTの合成後、所望に応じて他のサイジング剤を繊維材料に適用することができる。

【0020】

本明細書で説明するプロセスの幾つかは、トウ(tow)、テープ、布地(fabrics)及び他の3次元織物構造の巻き取り可能な長さに沿って均一な長さ及び分布のカーボンナノチューブの連続生産を可能にすることができる。様々なマット、織物及び不織布などを本開示のプロセスによって機能化することができるが、原トウ、原ヤーン(yarn)などから、これらの原材料をCNTで機能化した後に、このようなさらに高次の構造を生成すること

も可能である。例えば、C N T 導入繊維織物 (woven fabric) を C N T 導入繊維トウから生成することができる。

【 0 0 2 1 】

本明細書で使用する「繊維材料」という用語は、カーボンナノチューブ (C N T) が導入可能な任意の材料を指す。この用語は、炭素繊維、グラファイト繊維、セルロース系繊維、ガラス繊維、金属繊維 (例えば鋼、アルミニウム、銅等)、メタリック (metallic) 繊維、セラミック繊維、メタリック - セラミック (metallic-ceramic) 繊維、アラミド繊維、又はこれらの任意の組合せを含むが、これらに限定されない。繊維材料は、例えば繊維トウ (通常は約 1 0 0 0 本から約 1 2 , 0 0 0 本の繊維を有する) 内に配置された繊維又はフィラメント、並びに布地、テープ、又は他の繊維ブロードグッズ (fiber broadgoods) などの平面基材、及び C N T を合成することができる材料を含むことができる。

【 0 0 2 2 】

本明細書で使用する「炭素繊維材料」という用語は、基本的構成成分として炭素繊維を有する任意の材料を指す。この用語は、繊維、フィラメント (filament)、ヤーン、トウ、テープ、織物及び不織布、プライ (ply)、マットなどを含む。

【 0 0 2 3 】

本明細書で使用する「巻き取り可能な寸法 (spoolable dimension)」という用語は、長さが制限されていない少なくとも 1 つの寸法を有し、材料をスプール (spool) 又はマンドレル (mandrel) 上で保存できる繊維材料を指す。「巻き取り可能な寸法」の繊維材料は、本明細書で説明するような C N T 導入のためにバッチ処理又は連続処理のいずれかを使用することを示す少なくとも 1 つの寸法を有する。市販されている巻き取り可能な寸法の 1 つの繊維材料は、テックス値 8 0 0 (1 テックス = 1 g / 1 , 0 0 0 m) 又は 6 2 0 ヤード / ポンドの A S 4 1 2 k 炭素繊維のトウ (G r a f i l , I n c . カリフォルニア州サクラメント) で例示される。特に、商用繊維トウは、例えば 5 、 1 0 、 2 0 、 5 0 及び 1 0 0 ポンドのスプール (高い重量を有するスプールの場合は、通常、3 k / 1 2 K のトウ) で得ることができるが、より大きいスプールには特別注文を必要とすることがある。本開示の幾つかの態様によるプロセスは、5 ~ 2 0 ポンドのスプールで容易に行われるが、より大きなスプールも使用可能である。さらに、例えば 1 0 0 ポンド以上の非常に大きい巻き取り可能な長さを、取り扱いが容易な寸法、例えば、5 0 ポンドのスプールで 2 つに分割する前処理動作を組み込むことができる。

【 0 0 2 4 】

本明細書で使用する「カーボンナノチューブ」(C N T) という用語は、単層カーボンナノチューブ (S W N T)、2 層カーボンナノチューブ (D W N T)、多層カーボンナノチューブ (M W N T) などのフラーレン群からなる多数の円筒形状の炭素同素体のうちのすべてをいう。C N T は、フラーレン様構造により閉塞されるか、又は開口端を有してもよい。C N T には、実質的に軸方向に配列された壁を有するナノスケールの材料が含まれ、カーボンナノバンブー (carbon nano-bamboo) 及びカーボンナノホーン (carbon nanohorn) が含まれるが、これらに限定されない。C N T には、他の材料を封入するものが含まれる。さらに、C N T はカーボンナノチューブの連結した網状の織物 (interlinked network) として存在することができる。連結した網状の織物は、他のカーボンナノチューブから樹枝状 (dendrimeric fashion) に分岐するカーボンナノチューブを含むことができる。連結した網状の織物は、カーボンナノチューブ間をブリッジングするカーボンナノチューブ、及びその側壁の少なくとも一部を他のカーボンナノチューブと共有するカーボンナノチューブも含むことができる。

【 0 0 2 5 】

本明細書で使用する「長さが均一」という用語は、反応器 (reactor) 内で成長した C N T の長さを指す。「均一な長さ」とは、約 1 ミクロンから約 5 0 0 ミクロンの間における様々な C N T の長さの場合、全ての C N T の長さが \pm 約 2 0 % 以内の許容誤差となるような長さを C N T が有していることを意味する。1 ~ 4 ミクロンなどの非常に短い長さでは、この誤差は、全ての C N T の長さの約 \pm 2 0 % から最大で約 \pm 1 ミクロンまでの範囲

内、すなわち、CNT全長の約20%よりも若干大きくなる。

【0026】

本明細書で使用する「分布が均一」とは、炭素繊維材料上のCNTの密度が不変である (consistency) ことをいう。「均一な分布」とは、CNTが、CNTによって被覆される繊維の表面積の割合として定義される被覆率の誤差が±約10%となる場合の炭素繊維材料上の密度を有することを意味する。これは、直径8nmの5層CNTでは、±1500CNT/μm²に相当する。このような形状では、CNTの内部空間を充填可能であると仮定している。

【0027】

本明細書で使用する「導入する (infused)」という用語は、結合するという意味であり、「導入」とは結合のプロセスを意味する。このような結合としては、直接の共有結合、イオン結合、相互作用、及び/又はファンデルワールス力が仲介する物理吸着を挙げることができる。例えば幾つかの態様では、CNTは繊維材料に直接的に結合される。結合は、例えば、バリアコーティング、及び/又はCNTと繊維材料の間にはさまれて配置された遷移金属ナノ粒子を介した繊維材料へのCNT導入など、間接的であってもよい。本明細書で開示されたCNT導入繊維材料では、カーボンナノチューブを前述したように直接的又は間接的に繊維材料に「導入」させることができる。CNTを繊維材料に「導入」させる特定の方法を「結合モチーフ」と呼ぶ。

【0028】

本明細書で使用する「遷移金属」という用語は、周期表のdブロックにある任意の元素又は元素の合金を指す。「遷移金属」という用語は、塩基性遷移金属元素の塩形態 (例えば、酸化物、炭化物、窒化物など) も含む。

【0029】

本明細書で使用する「ナノ粒子」又はNPという用語、又は文法的にそれと同等の用語は、相当球径で約0.1から約100ナノメートルのサイズの粒子を指すが、NPは球形である必要はない。少なくとも一部が遷移金属で構成されたナノ粒子は、基材上でCNTが成長するための触媒として働くことができる。本明細書で使用する「遷移金属」という用語は、周期表のdブロック (3~12族) にある任意の元素又は元素の合金を指し、「遷移金属塩」という用語は、例えば遷移金属の酸化物、炭化物、窒化物などのあらゆる遷移金属化合物を指す。カーボンナノチューブの合成に適した触媒ナノ粒子を形成する例示的な遷移金属には、例えば、Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au、Ag、これらの合金、これらの塩、及びこれらの混合物が含まれる。

【0030】

本明細書で使用する「サイジング剤」、「繊維サイジング剤」、又は単に「サイジング」という用語は、繊維の健全性を保護し、複合材料における繊維材料とマトリックス材との間の界面相互作用を強化し、及び/又は、繊維材料の特定の物理的性質を変化させる又は高めるためのコーティングとして、繊維の製造に用いられる材料を総称するものである。幾つかの態様では、繊維材料に導入したCNTはサイジング剤として作用する。

【0031】

本明細書で使用する「マトリックス材」という用語は、サイジングされた (sized) CNT導入繊維材料をランダムな配向などの特定の配向性で組織化する機能を果たすバルク材を指す。CNT導入繊維材料の物理的及び/又は化学的性質のある部分をマトリックス材に付与することにより、マトリックス材にとってCNT導入繊維材料の存在は有益となる。

【0032】

本明細書で使用する「材料滞留時間」という用語は、巻き取り可能な寸法のガラス繊維材料に沿った各ポイントが、本明細書で説明するCNT導入プロセス中にCNT成長状態にさらされる時間量を指す。この定義は、複数のCNT成長チャンバーを使用する場合の滞留時間を含む。

【0033】

本明細書で使用する「ラインスピード」という用語は、本明細書で説明するＣＮＴ導入プロセスにより、巻き取り可能な寸法のガラス繊維材料を供給できる速度を指し、ラインスピードは、ＣＮＴチャンパー長を材料滞留時間で除して算出される速度である。

【００３４】

本開示の幾つかの態様は、ＣＮＴ導入繊維材料を含む組成物を提供することができる。ＣＮＴ導入繊維材料としては、巻き取り可能な寸法の繊維材料、繊維材料の周囲に適合的に配置されたバリアコーティング、及び繊維材料に導入したＣＮＴが挙げられる。繊維材料へのＣＮＴの導入は、繊維材料への個々のＣＮＴの直接結合、又は遷移金属ＮＰ、バリアコーティング、又はその両方を介した間接結合の結合モチーフを含むことができる。

【００３５】

理論に拘束されることなく、ＣＮＴを形成する触媒として働く遷移金属ＮＰは、ＣＮＴ成長の種結晶構造体（seed structure）を形成することによってＣＮＴ成長に触媒作用を及ぼすことができる。一態様において、ＣＮＴ形成触媒（CNT-forming catalyst）は、炭素繊維材料の基部に留まり、バリアコーティングによって固定され、炭素繊維材料の表面に導入することができる。このような場合、最初に遷移金属ナノ粒子触媒によって形成された種結晶構造体は、多くの場合、当技術分野で観察されるように、ＣＮＴ成長の先端に沿って触媒が移動できなくても、触媒によらないＣＮＴの種結晶成長を継続するのに十分である。このような場合、ＮＰはＣＮＴが繊維材料に付着する点として働く。バリアコーティングの存在も、他の間接的な結合モチーフにつながることもある。

【００３６】

例えば、ＣＮＴ形成触媒は、前述したようにバリアコーティング内に固定されるが、繊維材料との表面接触はない。このような場合、ＣＮＴ形成触媒と繊維材料との間にバリアコーティングが配置された積層構造になる。いずれの場合も、形成されるＣＮＴは炭素繊維材料に導入する。幾つかの態様において、バリアコーティングの中には、ＣＮＴ成長触媒を、成長するナノチューブの先端になお追従させるものがある。このような場合、これは、繊維材料、又は任意的にバリアコーティングに対するＣＮＴの直接的な結合となる。カーボンナノチューブと繊維材料との間に形成される実際の結合モチーフの性質にかかわらず、導入したＣＮＴは強固であり、これによりＣＮＴ導入繊維材料がカーボンナノチューブの性質及び／又は特性を示すことが可能となる。

【００３７】

再度、理論に拘束されることなく、炭素繊維材料上でＣＮＴを成長させる場合、反応チャンパー内に存在し得る高温及び／又はいかなる残留酸素及び／又は水分も、炭素繊維材料に損傷を与えることがある。さらに、炭素繊維材料自体が、ＣＮＴ形成触媒自体との反応で損傷を受けることがある。すなわち、炭素繊維材料は、ＣＮＴ合成に使用する反応温度での触媒に対する炭素原料として機能する。このような過量の炭素は、炭素原料ガスの管理導入を阻害するとともに、触媒に炭素を過度に担持させることにより、触媒を被毒化する働きをすることがある。

【００３８】

本開示の一態様に使用されるバリアコーティングは、繊維材料上のＣＮＴ合成を容易にするように意図される。理論に拘束されることなく、コーティングは熱分解に対する遮熱層を提供したり、繊維材料を高温環境にさらすことを防止する物理的障壁となる。代替的又は追加的に、コーティングは、ＣＮＴ形成触媒と繊維材料との間の接触表面積を最小化したり、ＣＮＴ成長温度で繊維材料をＣＮＴ形成触媒にさらすことを抑制することができる。

【００３９】

ＣＮＴ導入繊維材料を有する組成物は、ＣＮＴが略均一な長さで提供される。本明細書で説明する連続プロセスでは、ＣＮＴ成長チャンパー内の繊維材料の滞留時間は調節されて、これによりＣＮＴの成長を、及び最終的にはＣＮＴの長さを制御する。これは、成長するＣＮＴの特定の性質を制御する手段を提供する。また、ＣＮＴの長さは、炭素原料ガス及びキャリアガス流量並びに反応温度の調節によっても制御される。ＣＮＴの性質の更

なる制御は、例えば、CNTを作製するために用いられる触媒のサイズを制御することにより可能となる。例えば、1 nmの遷移金属ナノ粒子触媒を使用して、特にSWNTを提供することができる。より大きな触媒は、主にMWNTを作製するために用いられる。

【0040】

また、使用するCNT成長プロセスは、予備形成されたCNTを溶媒溶液中に懸濁又は分散して繊維材料に手作業で塗布するプロセスで起こるCNTの束化(bundling)及び/又は凝集を回避しつつ、繊維材料上に均一に分布したCNTを有するCNT導入繊維材料を提供する上で有用である。このように凝集したCNTは、繊維材料への付着が弱くなる傾向があり、特徴的なCNTの性質は、仮に現れたとしても僅かである。幾つかの態様では、パーセント被覆率(percent coverage)、すなわち、被覆された繊維の表面積として表される最大分布密度は、直径約8 nmの5層CNTを仮定すると、約55%もの高率となることがある。この被覆率は、CNTの内部空間を「充填可能な(fillable)」空間とみなして算出される。様々な分布/密度の値は、表面上における触媒の分散を変化させ、さらにガス組成及びプロセス速度を制御することにより達成できる。通常、ある1組のパラメータでは、繊維表面全体で約10%以内のパーセント被覆率を達成できる。密度が高くなりCNTが短くなると機械的性質の向上に有用となるのに対し、密度の増大が好ましいことには変わりはないが、密度が低くなりCNTが長くなると、熱的性質及び電気的性質の向上に有用となる。密度が低くなるのは、より長いCNTが成長したときであるが、これは、触媒粒子収量を低下させる高温かつ急速な成長によるものである。

【0041】

CNT導入繊維材料を有する本開示の幾つかの態様の組成物としては、例えば、フィラメント、繊維ヤーン、繊維トウ、テープ、繊維編組(fiber-braid)、織物、不織繊維マット、繊維プライ、及び他の3D織物構造体などの繊維材料を挙げることができる。フィラメントは、約1ミクロンから約100ミクロンに及ぶ直径を有する高アスペクト比の炭素繊維を含む。繊維トウは、一般的にフィラメントを密に結合した束(bundle)であり、通常は相互に撚り合わされてヤーンとなる。

【0042】

ヤーンは、撚り合わされたフィラメントを密に結合した束である。ヤーンの各フィラメントの直径は比較的均一である。ヤーンは、1000リニアメートル当たりのグラム重量として表される「テックス」、又は10,000ヤード当たりのポンド重量として表される「デニール」によって記述される様々な重量を有し、標準的なテックスの範囲は、一般的に、約200テックスから約2000テックスである。

【0043】

トウは、撚り合わされていないフィラメントを緩く結合した束を含む。ヤーンの場合と同様に、トウのフィラメント直径は一般的に均一である。トウも様々な重量を有し、テックスの範囲は、通常、約200テックスから約2000テックスの間である。トウは、例えば、12Kトウ、24Kトウ、48Kトウなどの、トウ内にある数千のフィラメント数により特徴付けられる。

【0044】

テープは、織布として組み立てるか、又は平坦な不織トウを表すことができる材料である。テープは様々な幅にすることができ、一般的にリボンと同様の両面構造である。本開示のプロセスは、テープの片側又は両側でのCNT導入と適合可能にすることができる。CNT導入テープは、平坦な基材表面上の「カーペット」又は「森」に似ていることがある。この場合も、本開示のプロセスは連続モードで実行して、複数スプールのテープを機能化することができる。

【0045】

繊維編組は、繊維が高密度に詰め込まれたローブ状構造体を表す。このような構造体は、例えばヤーンから組み立てることができる。編組構造体は中空部分を含むことができる、又は編組構造体は別のコア材料の周囲に組み立てることができる。

【0046】

本開示の幾つかの態様では、幾つかの主要繊維材料構造を組織化して、布地又はシート状構造体にすることができる。これは、前述したテープに加えて、例えば織り地、不織繊維マット及び繊維プライを含む。このようなより高次の構造は、CNTが既に原繊維に導入した状態で、原トウ、原ヤーン、原フィラメントなどから組み立てることができる。あるいは、このような構造は、本明細書で説明するCNT導入プロセスの基材として働くことができる。

【0047】

繊維の生成に使用される前駆体に基づいて分類される3種類の炭素繊維材料があり、そのいずれも本開示に使用することができる。すなわち、レーヨン、ポリアクリロニトリル(PAN)及びピッチである。セルロース材料であるレーヨン前駆体からの炭素繊維は、炭素含有率が約20%と比較的低く、繊維は強度及び剛性が低い傾向がある。ポリアクリロニトリル(PAN)前駆体は、炭素繊維に約55%という炭素含有率を提供する。PAN前駆物質に基づく炭素繊維は一般的に、表面欠陥が最小であるので、他の炭素繊維前駆体に基づく炭素繊維よりも高い引張強度を有する。

【0048】

石油アスファルト、コールタール、及びポリ塩化ビニルに基づくピッチ前駆体も、炭素繊維の生産に使用することができる。ピッチは費用が比較的低く、炭素収率が高いが、所与のバッチ内に均一性がないという問題があることがある。

【0049】

繊維材料への導入に有用なCNTには、単層CNT、2層CNT、多層CNT、及びその混合物がある。使用される実際のCNTは、CNT導入繊維材料の用途によって決定される。CNTは、熱及び/又は電気伝導性用途に、又は絶縁体として使用することができる。幾つかの態様では、導入したカーボンナノチューブは単層ナノチューブである。幾つかの態様では、導入したカーボンナノチューブは多層ナノチューブである。幾つかの態様では、導入したカーボンナノチューブは単層ナノチューブと多層ナノチューブの組合せである。単層ナノチューブと多層ナノチューブとの特徴的性質には幾つかの違いがあり、これは幾つかの繊維の最終使用例では一方又は他方のタイプのナノチューブの合成を規定する。例えば単層ナノチューブは半導体又は金属性でよく、多層ナノチューブは金属性である。

【0050】

CNTは、機械的強度、低程度から中程度の電気抵抗、高い熱伝導性などの特徴的性質を、CNT導入繊維材料に与える。例えば幾つかの態様では、カーボンナノチューブが導入した繊維材料の電気抵抗は、原繊維材料の電気抵抗より低い。さらに一般的には、得られるCNT導入繊維がこれらの特徴を表す程度は、カーボンナノチューブによる繊維材料の被覆率の程度及び密度、さらに繊維材料の軸に対するCNTの配向の関数とすることができる。

【0051】

本開示の一態様によれば、直径8nmの5層MWNTを仮定すると、任意の量の繊維表面積、すなわち、繊維の0~55%を被覆することができる(この場合も、この計算はCNTの内部空間が充填可能であるとみなしている)。この数字は、CNTの直径が小さいほど低くなり、CNTの直径が大きいほど高くなる。55%の表面積被覆率は、約15,000CNT/ μm^2 に相当する。さらに、CNTの性質は、前述のように、CNTの長さ依存する形で繊維材料に付与される。導入CNTには約1ミクロンから約500ミクロンに及ぶ様々な長さのものがあり、それは1ミクロン、2ミクロン、3ミクロン、4ミクロン、5ミクロン、6ミクロン、7ミクロン、8ミクロン、9ミクロン、10ミクロン、15ミクロン、20ミクロン、25ミクロン、30ミクロン、35ミクロン、40ミクロン、45ミクロン、50ミクロン、60ミクロン、70ミクロン、80ミクロン、90ミクロン、100ミクロン、150ミクロン、200ミクロン、250ミクロン、300ミクロン、350ミクロン、400ミクロン、450ミクロン、500ミクロン、及びその間の全ての値を含む。また、CNTは約1ミクロン未満の長さでもよく、これは例えば

約 0.5 ミクロンを含む。CNT は 500 ミクロンを超えてもよく、例えば 510 ミクロン、520 ミクロン、550 ミクロン、600 ミクロン、700 ミクロン及びその間の全ての値を含む。

【0052】

本開示の幾つかの態様の組成物は、約 1 ミクロンから約 10 ミクロンの長さを有する CNT を組み込むことができる。このような CNT の長さは、せん断強度を向上させる用途に有用となり得る。また、CNT は、約 5 ミクロンから約 70 ミクロンの長さを有してもよい。このような CNT の長さは、CNT が繊維方向に配列されている場合に、引張強度を向上させる用途に有用なことがある。CNT は、約 10 ミクロンから約 100 ミクロンの長さを有することができる。このような CNT の長さは、電氣的 / 熱的性質、さらに機械的性質を向上させるのに有用なことがある。本開示の一態様に使用されるプロセスは、約 100 ミクロンから約 500 ミクロンの長さを有する CNT を提供することもでき、これは電氣的及び熱的性質の向上にも有利なことがある。このような CNT 長さの制御は、様々なラインスピード及び成長温度と相まって、炭素原料ガス及び不活性ガスの流量を変化させることにより、容易に達成される。

【0053】

幾つかの態様では、巻き取り可能な長さの CNT 導入繊維材料を含む組成物は、CNT の長さが異なる様々な均一領域を有することができる。例えば、本開示の一態様による送電ケーブルに使用する上で、せん断強度特性を高めるために CNT 長さが均一に短くなった CNT 導入繊維材料の第 1 の部分と、電氣的又は熱的性質を向上させるために CNT 長さが均一に長くなった同じ巻き取り可能な材料の第 2 の部分と、を有することが望ましい場合がある。

【0054】

繊維材料に CNT を導入させる本開示の幾つかの態様のプロセスは、連続プロセスで均一な CNT 長さの制御を可能にし、巻き取り可能な繊維材料を CNT で高速に機能化することができる。5 秒から 300 秒の材料滞留時間で、長さ 3 フィート (91.4 cm) のシステムの連続プロセスにおけるラインスピードは、約 0.5 フィート / 分 (約 15.2 cm / 分) から約 36 フィート / 分 (約 1097.3 cm / 分) の間のいずれか、及びそれ以上の範囲にすることができる。選択されるラインスピードは、以下でさらに説明するような様々なパラメータによって決定される。

【0055】

幾つかの態様では、約 5 秒から約 30 秒の材料滞留時間は、約 1 ミクロンから約 10 ミクロンの長さを有する CNT を生産することができる。幾つかの態様では、約 30 秒から約 180 秒の材料滞留時間は、約 10 ミクロンから約 100 ミクロンの長さを有する CNT を生産することができる。他の態様では、約 180 秒から約 300 秒の材料滞留時間は、約 100 ミクロンから約 500 ミクロンの長さを有する CNT を生産することができる。当業者であれば、これらの範囲がおおよそのものであり、CNT の長さは、反応温度、及びキャリア及び炭素原料の濃度及び流量によっても調節可能であることを認識できる。

【0056】

本開示の CNT 導入繊維材料は、バリアコーティングを含むことができる。バリアコーティングは、例えばアルコキシシラン、メチルシロキサン、アルモキサン、アルミナナノ粒子、スピンオンガラス (spin on glass) 及びガラスナノ粒子を含むことができる。以下で説明するように、CNT 形成触媒は、未硬化 (uncured) のバリアコーティング材料に添加され、次に繊維材料と一緒に適用され得る。他の態様では、CNT 形成触媒を付着させる前に、バリアコーティング材を繊維材料に添加することができる。バリアコーティング材は、後続の CVD 成長のために CNT 形成触媒を原料にさらすのに十分薄い厚さとすることができる。幾つかの態様では、この厚さは CNT 形成触媒の有効直径未満、又はそれとほぼ等しい。幾つかの態様では、バリアコーティングの厚さは、約 10 nm から約 100 nm の範囲である。バリアコーティングは 10 nm 未満でもよく、1 nm、2 nm、3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、及びその間の

任意の値を含む。

【 0 0 5 7 】

理論に拘束されることなく、バリアコーティングは、繊維材料とCNTの間の中間層として機能し、CNTを炭素繊維材料に機械的に導入させる働きをする。さらに、このような機械的導入は、CNTの性質を炭素繊維材料になお与えつつ、繊維材料がCNTを組織化するための基盤として機能する強固なシステムを提供する。さらに、バリアコーティングを含めることの利点は、水分にさらされることに起因した化学的損傷、及び/又はCNTの成長を促進するために使用される温度での繊維材料の加熱による熱的損傷から、繊維材料を直ちに保護することである。

【 0 0 5 8 】

本明細書で開示する導入CNTは、従来の繊維材料の「サイジング」の代替品として有効に機能する。導入CNTは従来のサイジング材料よりも一層強固であり、複合材料における繊維とマトリックスとの界面を改良し、さらに繊維と繊維との界面も改良することができる。実際、本明細書で開示するCNT導入繊維材料は、CNT導入繊維材料の性質が、繊維材料の性質、さらに導入CNTの性質を組み合わせたものになるという意味で、それ自体が複合材料である。したがって、本開示の幾つかの態様は、繊維材料に所望の性質を与える手段を提供し、これによらなければ、繊維材料には、このような性質が欠如しているか、又は不十分にしか備わっていない。繊維材料は、特定用途の要件を満たすために調整又は設計される。サイジングとして作用するCNTは、疎水性のCNT構造体により繊維材料が水分を吸収しないようにすることができる。さらに、疎水性のマトリックス材は、以下でさらに例示するように疎水性CNTと良好に相互作用して、繊維とマトリックスとの相互作用を向上させる。

【 0 0 5 9 】

前述した導入CNTを有する繊維材料には与えられた有益な性質が付与されるが、本開示の組成物は、「従来の」サイジング剤を更に含むことができる。このようなサイジング剤には様々な種類及び機能があり、例えば、界面活性剤、静電気防止剤、潤滑剤、シロキサン、アルコキシシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、デンプン、及びその混合物が挙げられる。このような二次的なサイジング剤を使用して、CNT自体を保護するか、導入CNTの存在によって与えられない更なる性質を繊維に提供することができる。

【 0 0 6 0 】

本開示の幾つかの態様の組成物は、複合マトリックスコアに従って配置することができるCNT導入繊維材料との複合材料を形成するために、マトリックス材をさらに含むことができる。このようなマトリックス材としては、例えば、エポキシ、ポリエステル、ビニルエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フェノール-ホルムアルデヒド、及びビスマレイミドを挙げることができる。本開示で有用なマトリックス材は、既知のマトリックス材のいずれか(Mel M. Schwartz, Composite Materials Handbook (第2版、1992年)を参照)を含むことができる。マトリックス材は、さらに一般的には、熱硬化性と熱可塑性との両方の樹脂(ポリマー)、金属、セラミック、セメント、及びその任意の組合せを含むことができる。

【 0 0 6 1 】

マトリックス材として有用な熱硬化性樹脂は、フタル/マレイン型ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール類、シアン酸塩、ビスマレイミド、及び末端封止されたナディックポリイミド(nadic end-capped polyimide)(例えばPMR-15)を含む。熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアリレート、及び液晶ポリエステルが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

マトリックス材として有用な金属は、アルミニウム 6 0 6 1、アルミニウム 2 0 2 4、及び 7 1 3 アルミニウム・ブレイズ (aluminum braze) などのアルミニウムの合金を含む。マトリックス材として有用なセラミックとしては、リチウムアルミノケイ酸塩などの炭素セラミック、アルミナ及びムライトなどの酸化物、窒化ケイ素などの窒化物、及び炭化ケイ素などの炭化物が挙げられる。マトリックス材として有用なセメントとしては、炭化物ベースのサーメット (炭化タングステン、炭化クロミウム、及び炭化チタン)、耐火セメント (タングステントリア及び炭酸バリウムニッケル)、クロミウム - アルミナ、及びニッケル - マグネシア鉄 - 炭化ジルコニウムが挙げられる。前述したマトリックス材のいずれも、単独又は組み合わせて使用することができる。

【 0 0 6 3 】

図 1 から図 6 は、本明細書で説明するプロセスで作製した繊維材料の T E M 及び S E M 画像を示す。これらの材料を作製する手順について、以下及び実施例 1 ~ 3 でさらに詳述する。図 1 及び図 2 は、連続プロセスで A S 4 炭素繊維上に作製した、それぞれ多層及び 2 層カーボンナノチューブの T E M 画像を示す。図 3 は、C N T 形成ナノ粒子触媒を炭素繊維材料の表面に機械的に導入させた後に、バリアコーティング内から成長した C N T の走査電子顕微鏡 (S E M) 画像を示す。図 4 は、繊維材料上において目標長さ約 4 0 ミクロンの 2 0 % 以内まで成長した C N T の長さ分布の一貫性を実証する S E M 画像を示す。図 5 は、バリアコーティングが C N T の成長に与える効果を実証する S E M 画像を示す。高密度で良好に配列された C N T は、バリアコーティングが適用された場所で成長し、バリアコーティングがない場所では C N T が成長していない。図 6 は、繊維全体の C N T 密度の均一性が約 1 0 % 以内であることを実証する繊維材料上の C N T の低倍率 S E M を示す。

【 0 0 6 4 】

C N T 導入繊維は多種多様な用途に用いられる。例えば C N T 導入短繊維 (chopped CN T-infused fiber) は、推進剤の用途に用いられる。米国特許第 4 , 0 7 2 , 5 4 6 号は、推進剤の燃焼速度を増大させるグラファイト繊維の使用について説明している。炭素短繊維上に導入した C N T の存在により、このような燃焼速度をさらに増大させることができる。C N T 導入繊維材料は、難燃性用途にも使用される。例えば、C N T は、C N T 導入繊維材料の層でコーティングした材料の燃焼を遅らせる保護炭化層を形成することができる。

【 0 0 6 5 】

C N T の導入した導電性繊維は、超伝導用電極の製造に使用することができる。超伝導繊維の生産では、超伝導層を繊維材料に十分付着させることが困難なことがある。それは、一部は繊維材料と超伝導層との熱膨張係数が異なるからである。当技術分野における別の問題は、C V D プロセスによる繊維のコーティング中に生じる。例えば、水素ガス又はアンモニアなどの反応ガスが繊維表面を攻撃する、及び / 又は繊維表面上に望ましくない炭化水素化合物を形成して、超伝導層の良好な付着をさらに困難にすることがある。バリアコーティングを有する C N T 導入繊維材料は、当技術分野における前述した問題を克服することができる。

【 0 0 6 6 】

C N T 導入繊維材料は、航空宇宙及び弾道学の用途において構造要素を強化することができる。例えば、ミサイルのノーズコーン、翼の前縁などの構造体、フラップやエアロフォイル (aerofoil)、プロペラ及びエアブレーキ、小型飛行機の胴体、ヘリコプタの外殻 (shell) 及び回転翼などの 1 次構造部品、床、ドア、座席、空調装置などの航空機 2 次構造部品、並びに、補助タンク及び航空機のモータ部品にとって、C N T 導入繊維材料によりもたらされる構造の強化は有益である。その他の多くの用途においても構造強化がなされるが、これには、例えば、掃海艇の船体、ヘルメット、レードーム (radome)、ロケットノズル、救助用ストレッチャ、及びエンジン構成部品が挙げられる。建物及び建築では、屋外機能 (exterior feature) の構造的強化としては、柱、ペディメント (pediment)、ドーム、コーニス (cornice)、及び型枠が挙げられる。同様に、建造物の内部にお

いて、ブラインド、衛生陶器、窓枠などの構造体にとっても、C N T 導入繊維材料の使用は全て有益である。

【 0 0 6 7 】

また、C N T 導入繊維の電気的性質も、様々なエネルギー的及び電気的用途に影響を与えることができる。例えばC N T 導入繊維材料は、風車の羽根、太陽光利用システム (solar structure)、電子機器筐体 (例えばラップトップ、携帯電話、コンピュータのキャビネットなどに使用することができ、このようなC N T 導入材料は例えばE M I 遮蔽に利用される) に用いられる。他の用途には、電力線、冷却装置、照明用ポール、回路基板、配電盤、梯子の横木 (ladder rail)、光ファイバ、データ線などの構造に内蔵された電源 (power)、コンピュータ端子ハウジング、及び複写機、金銭登録機及び郵便機器などの事務機器がある。

【 0 0 6 8 】

本開示の一態様によるC N T 導入繊維コア及び/又はC N T 導入繊維シールドを含む送電線は、弛度 (sagging) が低減されることと、より少ない支持構造でより長いスパンを横断する能力との両方により、インフラの費用を低減することができる。本開示の一態様による送電線は、目標とする伝導性及び強度を示すことができる。このような目標とする伝導性及び強度は、構造内のC N T の量及び配列を変更することによって達成することができる。繊維の目標とする伝導性及び強度の向上は、C N T の配列に限定されず、C N T とC N T、C N T と基材、及びC N T とマトリックスとの付着をさらに促進するようなC N T の官能化を含むことができるが、これらに限定されない。さらに、繊維の種類自体も、これらの性質に影響を及ぼすように容易に変更することができる。本開示の一態様による送電線は、本明細書で説明するC N T 導入繊維を使用することによって、複雑な形状へのアクセスを提供するために、従来の押出成形ワイヤの配置構成に合わせて容易に構成可能にすることもできる。

【 0 0 6 9 】

本開示の幾つかの態様では、(a) カーボンナノチューブを形成する触媒を巻き取り可能な寸法の繊維材料の表面に配置すること、及び(b) 繊維材料上でカーボンナノチューブを直接合成し、それによりカーボンナノチューブ導入繊維材料を形成することと、を含むC N T 導入の連続プロセスについて説明する。長さ9フィート (約274.3cm) のシステムでは、プロセスのラインスピードは約1.5フィート/分 (約45.7cm/分) から約108フィート/分 (約3291.8cm/分) の範囲とすることができる。本明細書で説明するプロセスによって達成されるラインスピードは、商業的に適量のC N T 導入繊維材料を短い生産時間で形成可能にする。例えば36フィート/分 (約1097.3cm/分) のラインスピードでは、独立した5つのトウ (20ポンド/トウ) を同時に処理するように設計されたシステムにおいて、1日に生産されるC N T 導入繊維 (繊維上に導入するC N T が5重量%超) の量は100ポンドを上回る。このシステムは、成長ゾーン (growth zone) を繰り返すことによって、一度に、又はより高速に大量のトウを生産するように構成され得る。さらに、C N T の作製工程の中には、当該技術分野で知られているように、連続モードの運転を阻む極低速なものがある。例えば、当技術分野で知られている典型的なプロセスにおいて、C N T 形成触媒の還元ステップは、実行するのに1~12時間かかることがある。C N T の成長自体も時間がかかることがあり、例えばC N T の成長に数十分が必要で、本開示の一態様で実現される迅速なラインスピードを使用できなくする。本明細書で説明するプロセスは、このような律速工程を解消する。

【 0 0 7 0 】

本開示の一態様のC N T 導入繊維材料形成プロセスは、事前に形成されたカーボンナノチューブの懸濁液を繊維材料に適用しようとする場合に生じるC N T の絡み合い (entanglement) を回避できる。すなわち、事前に形成されたC N T は繊維材料に融合しないため、C N T が束になって絡みやすくなる。その結果、繊維材料への付着が弱いC N T の均一分布性は不良となる。しかし、本開示の幾つかの態様のプロセスは、必要に応じて、成長密度を低下させることによって、繊維材料の表面上に高均一に絡み合ったC N T マットを

提供できる。低密度で成長したCNTは、最初に繊維材料に導入する。そのような態様では、繊維は垂直方向の配列を生じさせるほどには高密度で成長せず、その結果、繊維材料表面上に絡み合ったマットが生じる。対照的に、事前に形成されたCNTを手作業で塗布する場合、繊維材料上のCNTマットの分布及び密度を確実に均一にすることはできない。

【0071】

以下でさらに詳細に説明するように、CNT導入繊維に基づくワイヤは、分散したCNTの固有の特性を介して電磁干渉(EMI)を防止しつつ、改良されたデータ伝送/送電機能を提供することができる。一態様によれば、シールド用途にCNT導入繊維を使用すると、層状のシールド構造の必要性をなくし、さらにスパン距離の延長が重要である送電線用途では特に、剛性及び強度を向上させることによって、費用が低減される。次に、本開示の幾つかの態様によりCNT導入繊維材料を生産する技術について説明する。

【0072】

図7は、本開示の例示的態様によりCNT導入繊維材料を生産するプロセス700のフローチャートを図示する。

【0073】

プロセス700は、少なくとも以下の工程を含む。

【0074】

701：繊維材料を官能化する(functionalize)こと。

【0075】

702：機能化した繊維材料にバリアコーティング及びCNT形成触媒を適用すること。

【0076】

704：カーボンナノチューブの合成に十分な温度まで繊維材料を加熱すること。

【0077】

706：触媒を含む繊維材料上においてCVDを介したCNT成長を促進すること。

【0078】

工程701では、繊維材料を機能化して、繊維の表面湿潤を促進し、バリアコーティングの付着性を向上させる。

【0079】

カーボンナノチューブを繊維材料に導入させるために、カーボンナノチューブは、バリアコーティングで適合的にコーティングされた繊維材料上で合成される。本開示の一態様では、これは、工程702のように、最初に繊維材料をバリアコーティングで適合的にコーティングし、次にバリアコーティング上にナノチューブ形成触媒を配置することにより達成される。幾つかの態様では、バリアコーティングを、触媒の付着前に部分的に硬化させることができる。これにより、CNT形成触媒と繊維材料との表面接触が可能となるなど、触媒を受け入れてバリアコーティングに埋め込み可能な表面を提供することができる。このような態様では、バリアコーティングは触媒を埋め込んだ後に十分に硬化可能である。幾つかの態様では、バリアコーティングは、CNT形成触媒の付着と同時に繊維材料に適合的にコーティングされる。CNT形成触媒及びバリアコーティングが適切に配置されると、バリアコーティングを十分に硬化させることができる。

【0080】

本開示の幾つかの態様では、バリアコーティングは触媒の付着前に十分に硬化可能である。このような態様では、十分に硬化したバリアコーティングを施した繊維材料をプラズマで処理して、触媒を受け入れる表面を作製することができる。例えば、硬化したバリアコーティングを有するプラズマ処理済み繊維材料は、CNT形成触媒の付着が可能な粗面化した(roughened)表面を提供することができる。したがって、バリアコーティングの表面を「粗面化する(roughing)」プラズマプロセスは、触媒の付着を容易にする。粗さは通常、ナノメートルのスケールである。プラズマ処理プロセスで、深さ及び直径が数ナノメートル単位のクレータ(crater)又は窪みが形成される。このような表面改質は、限定す

るものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、及び水素など、種々異なる１以上のあらゆるガスをプラズマに使用して達成される。幾つかの態様では、プラズマによる粗面化は、炭素繊維材料自体にも直接実行される。これにより、炭素繊維材料へのバリアコーティングの付着が容易になる。

【００８１】

以下で、及び図７に関してさらに説明するように、触媒は、遷移金属ナノ粒子を備えるＣＮＴ形成触媒を含む溶液として作製される。合成されたナノチューブの直径は、前述のように、金属粒子のサイズに関連する。本開示の幾つかの態様では、ＣＮＴ形成遷移金属ナノ粒子触媒の市販分散液が入手可能であり、希釈せずに使用されるが、他の態様では触媒の市販分散体を希釈する。このように溶液を希釈するか否かは、前述のように、成長させるＣＮＴの所望の密度及び長さに基づいて決定することができる。

【００８２】

図７の例示的態様を参照すると、化学蒸着（ＣＶＤ）プロセスに基づくカーボンナノチューブ合成が図示され、これは高温で実行される。具体的な温度は、触媒の選択に依存するが、通常は、約５００ から約１０００ の範囲である。したがって、工程７０４は、バリアコーティングを施した炭素繊維材料を前述した範囲の温度まで加熱して、カーボンナノチューブの合成を支援することを含む。

【００８３】

次に、工程７０６では、触媒を含む繊維材料上でＣＶＤにより促進されるナノチューブ成長が行われる。ＣＶＤプロセスは、例えばアセチレン、エチレン、及び／又はエタノールなどの炭素含有原料ガスにより行われる。ＣＮＴ合成プロセスは、主要なキャリアガスとして、一般に、不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム）を使用する。炭素原料は、混合物全体の約０％から約１５％の範囲で供給される。ＣＶＤ成長のための略不活性環境は、成長チャンバーから水分及び酸素を除去して準備される。

【００８４】

ＣＮＴ合成プロセスでは、ＣＮＴは、ＣＮＴ形成遷移金属ナノ粒子触媒の位置で成長する。強プラズマ励起電界の存在を任意に用いて、ナノチューブの成長に影響を与えることができる。すなわち、成長は電界方向に従う傾向がある。プラズマスプレー及び電界の配置（geometry）を適切に調節することにより、垂直配列の（すなわち、繊維材料に対して垂直な）ＣＮＴを合成できる。一定の条件下では、プラズマがない場合であっても、密集したナノチューブは成長方向を垂直に維持し、その結果、カーペット又は森林に似た高密度アレイ（array）のＣＮＴとなる。バリアコーティングの存在もＣＮＴ成長の方向性に影響を及ぼすことができる。

【００８５】

繊維材料上に触媒を配置する工程は、溶液のスプレー若しくは浸漬コーティングにより、又は、例えば、プラズマプロセスを介した気相蒸着により可能である。手法の選択は、バリアコーティングの適用モードに合わせることができる。したがって、幾つかの態様では、溶媒に触媒を含んだ溶液を形成した後、その溶液で、バリアコーティングを施した繊維材料をスプレー若しくは浸漬コーティングすることにより、又はスプレーと浸漬コーティングとの組合せにより、触媒が適用される。単独で、あるいは組み合わせて用いられるいずれか一方の手法は、１回、２回、３回、４回、あるいは何回でも使用され、これにより、ＣＮＴ形成触媒で十分均一にコーティングされた繊維材料を提供することができる。例えば浸漬コーティングを使用した場合、繊維材料を、第１の浸漬槽において、第１の滞留時間だけ第１の浸漬槽内に置くことができる。第２の浸漬槽を使用する場合は、繊維材料を、第２の滞留時間だけ第２の浸漬槽内に置くことができる。例えば、繊維材料は、浸漬構成及びラインスピードに応じて約３秒～約９０秒間、ＣＮＴ形成触媒の溶液にさらされる。スプレー又は浸漬コーティングのプロセスを使用すると、繊維材料は、表面被覆率で約５％未満から約８０％もの触媒の表面密度を備えて処理され、そのＣＮＴ形成触媒ナノ粒子は殆ど単分子層となる。幾つかの態様では、繊維材料上にＣＮＴ形成触媒をコーティングするプロセスは、単分子層だけを生産するはずである。例えば、積み重なったＣＮ

T形成触媒上にCNTが成長すると、繊維材料へのCNT導入の程度を損なうことがある。他の態様では、遷移金属触媒は、蒸着技術、電界析出技術、及び当業者に既知の他のプロセス（例えば、遷移金属触媒を、有機金属、金属塩又は気相輸送を促進する他の組成物としてのプラズマ原料ガスへ添加することなど）を使用して、繊維材料上に付着し得る。

【0086】

本開示の幾つかの態様のプロセスは連続的となるように設計されるので、一連の槽で巻き取り可能な繊維材料に浸漬コーティングを施すことが可能である（この場合、浸漬コーティング槽は空間的に分離されている）。発生期の繊維材料を新たに生成する連続プロセスでは、CNT形成触媒の浸漬コーティング又はスプレーは、バリアコーティングを繊維材料に適用して、硬化又は部分硬化した後の第1段階となり得る。バリアコーティング及びCNT形成触媒の適用は、新たに形成される繊維材料のために、サイジングの適用に代えて行われる。他の態様では、CNT形成触媒は、バリアコーティング後に、他のサイジング剤の存在下で、新たに形成された繊維に適用される。CNT形成触媒及び他のサイジング剤のこのような同時適用によっても、繊維材料のバリアコーティングと表面接触するCNT形成触媒を供給し、これにより、CNTの導入を確実にすることができる。

【0087】

使用する触媒溶液は遷移金属ナノ粒子でよく、これは前述したように任意のdブロック遷移金属でよい。また、ナノ粒子には、元素形態又は塩形態のdブロック金属の合金及び非合金混合物、並びにその混合物が含まれる。このような塩形態としては、限定するものではないが、酸化物、炭化物、及び窒化物が挙げられる。限定しない例示的な遷移金属NPとしては、Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au及びAg及びその塩、並びに、その混合物が挙げられる。幾つかの態様では、このようなCNT形成触媒は、バリアコーティングの付着と同時に、CNT形成触媒を繊維材料に直接適用する又は導入させることによって、繊維材料に付着する。これらの遷移金属触媒の多くは、例えばFerrotec Corporation（ニューハンプシャー州ベッドフォード）などの様々な供給業者から市販されており容易に入手可能である。

【0088】

CNT形成触媒を繊維材料に適用するために使用する触媒溶液は、CNT形成触媒を全体にわたって均一に分散可能にするいかなる共通溶媒でもよい。このような溶媒としては、限定するものではないが、水、アセトン、ヘキサン、イソプロピルアルコール、トルエン、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン（THF）、シクロヘキサン、又はCNT形成触媒ナノ粒子の適切な分散系を形成するために極性が制御された他のいかなる溶媒も含まれる。CNT形成触媒の濃度は、触媒対溶媒で、約1：1から1：10000の範囲とすることができる。このような濃度は、バリアコーティングとCNT形成触媒を同時に適用する場合にも使用することができる。

【0089】

幾つかの態様では、CNT形成触媒の付着後、カーボンナノチューブを合成するために、繊維材料は、約500と1000の間の温度に加熱される。これらの温度への加熱は、CNT成長のための炭素原料を導入する前に、又はそれと略同時に行われる。

【0090】

幾つかの態様では、本開示は、繊維材料からサイジング剤を除去することと、繊維材料にバリアコーティングを適合的に適用することと、CNT形成触媒を繊維材料に適用することと、炭素繊維材料を少なくとも500に加熱することと、繊維材料上でカーボンナノチューブを合成することと、を含むプロセスを提供することができる。幾つかの態様では、CNT導入プロセスの工程は、繊維材料からサイジングを除去することと、バリアコーティングを繊維材料に適用することと、CNT形成触媒を繊維材料に適用することと、繊維をCNT合成温度まで加熱することと、触媒を含む炭素繊維材料をCVDで促進されたCNT成長させることを含む。したがって、市販の繊維材料を使用する場合、CNT導入繊維材料を構成するためのプロセスは、バリアコーティング及び触媒を繊維材料上に配置する前に、繊維材料からサイジングを除去する個別の工程を含むことができる。

【 0 0 9 1 】

カーボンナノチューブを合成する工程は、参照により本明細書に組み込まれる同時係属の米国特許出願第 2 0 0 4 / 0 2 4 5 0 8 8 号に開示されているものなど、カーボンナノチューブを形成する多くの手法を含むことができる。本開示の幾つかの態様の繊維上で成長する C N T は、限定するものではないが、マイクロキャビティ (micro-cavity)、熱又はプラズマ促進 C V D 法、レーザアブレーション、アーク放電、及び高圧一酸化炭素 (H i P C O) など、当該技術分野において既知の手法により得られる。C V D 中は特に、バリアコーティングを施され、その上に C N T 形成触媒が配置された繊維材料を直接使用することができる。幾つかの態様では、C N T 合成の前に従来のサイジング剤を全て除去することができる。幾つかの態様では、アセチレンガスをイオン化して、C N T 合成のための低温炭素プラズマジェットを生じさせる。プラズマは、触媒を担持する繊維材料に向かって配向される。このように、幾つかの態様では、繊維材料上の C N T 合成は、(a) 炭素プラズマを形成すること、及び (b) 繊維材料上に配置された触媒の方向に炭素プラズマを配向することを含む。成長した C N T の直径は、前述のように、C N T 形成触媒のサイズにより決定される。幾つかの態様では、サイジングした繊維基材を約 5 5 0 ~ 約 8 0 0 に加熱して、これにより C N T の合成を容易にする。C N T の成長を開始するために、アルゴン、ヘリウム、又は窒素などのプロセスガスと、アセチレン、エチレン、エタノール又はメタンなどの炭素含有ガスと、の 2 つのガスが反応器に流される。C N T は C N T 形成触媒の位置で成長する。

【 0 0 9 2 】

幾つかの態様では、C V D 成長はプラズマで促進される。プラズマは、成長プロセス中に電界を与えることによって生成される。この条件下で成長する C N T は、電界方向に従う。したがって、反応器の配置を調節することにより、垂直に配列されたカーボンナノチューブを円筒形繊維の周囲に半径方向に成長させることができる。幾つかの態様では、繊維の周囲から半径方向に成長させるためにプラズマは必要とされない。テープ、マット、布地、プライなどのように明確な面を有する炭素繊維材料の場合は、触媒を片面又は両面に配置させることができ、それに応じて C N T も片面又は両面で成長することができる。

【 0 0 9 3 】

前述したように、C N T 合成は、巻き取り可能な炭素繊維材料を機能化する連続プロセスを提供するのに十分な速度で行われる。以下に例示されるように、このような連続的な合成は、多くの装置構成により容易となる。

【 0 0 9 4 】

本開示の幾つかの態様では、C N T 導入繊維材料は「全プラズマ (all plasma)」プロセスで構成される。全プラズマプロセスは、前述のように、繊維材料をプラズマで粗面化することから始まり、これにより、繊維表面の湿潤特性を向上させて、より適合的なバリアコーティングを提供するとともに、機械的運動を介してコーティングの付着、及びアルゴン又はヘリウム系プラズマ内で酸素、窒素、水素などの特定の反応ガス種を使用することによる繊維材料の機能化を用いた化学的付着を向上させることができる。

【 0 0 9 5 】

バリアコーティングを施した繊維材料は、更なる多数のプラズマ介在工程を通過して、最終的な C N T 導入製品を形成する。幾つかの態様では、全プラズマプロセスは、バリアコーティングが硬化した後の第 2 の表面改質を含むことができる。これは、繊維材料上のバリアコーティング表面を「粗面化」して、触媒の付着を容易にするプラズマプロセスである。前述したように、表面改質としては、限定するものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、水素、及び窒素などの種々異なる 1 以上のガスからなるプラズマを用いて実現可能である。

【 0 0 9 6 】

表面改質後に、バリアコーティングを施した繊維材料は触媒の適用へと進む。これは、C N T 形成触媒を繊維上に付着させるプラズマプロセスである。C N T 形成触媒は、通常、前述したような遷移金属である。遷移金属触媒は、磁性流体、有機金属、金属塩、又は

気相輸送を促進する他の組成物の形態の前駆体として、プラズマ原料ガスに添加され得る。触媒は周囲環境内で室温にて適用可能であり、真空雰囲気も不活性雰囲気のいずれも必要ではない。幾つかの態様では、触媒を適用する前に、繊維材料は冷却される。

【0097】

全プラズマプロセスを継続すると、カーボンナノチューブの合成がCNT成長反応器内で起こる。これは、プラズマ促進化学蒸着を使用することによって達成することができ、炭素プラズマが触媒を含む繊維にスプレーされる。カーボンナノチューブの成長は高温（通常は触媒に応じて約500から1000の範囲）で起こるので、触媒を含む繊維は炭素プラズマにさらされる前に加熱される。導入プロセスのために、繊維材料は、軟化するまで任意に加熱されてよい。加熱後、繊維材料は炭素プラズマを受ける準備が整う。炭素プラズマは、例えばアセチレン、エチレン、エタノールなどの炭素含有ガスを、ガスのイオン化が可能な電界に通すことにより生成される。この低温炭素プラズマは、スプレーノズルを介して炭素繊維材料へと配向される。繊維材料は、プラズマを受けるために、スプレーノズルから約1センチメートル以内など、スプレーノズルにごく近接していてもよい。幾つかの態様では、プラズマスプレーにて繊維材料の上にヒータが配置され、繊維材料を高温に維持する。

【0098】

本開示の幾つかの態様では、繊維表面上におけるCNTの高密度アレイは、合成されるときに、繊維の周囲に半径方向に配列され得る（「半径方向の配向」）、又は繊維軸に平行に再配列されるように、合成後に操作され得る（「軸方向の配向」）。繊維に導入したCNTの成長後の再配向は、機械的又は化学的手段によって、又は電界を使用することによって達成できる。本開示の一態様では、繊維に導入したCNTの成長後の再配向は、軸方向の配向が必要な場合に、繊維材料の軸に沿いつつ、かつ、これに平行に軸方向配列がなされるように、繊維材料に導入したCNTを再配列するために行われる。一態様では、CNT導入繊維が送電媒体及び/又は送電ケーブルの強化コアとして動作すべき場合に、軸方向の配向が必要となる。他の態様では、CNT導入繊維が、例えば、セルフシールドワイヤのEMI遮蔽として動作すべき場合に、半径方向の配向が必要となる。

【0099】

本開示の幾つかの態様では、CNT導入繊維は、マトリックス内で結合するか、結合していない乾燥繊維（dry unbound fiber）として存在することができる。他の態様によれば、複数のCNT導入繊維を複合材料のマトリックス内で結合して、CNT導入複合コアを形成し、例えば強化コア及び/又は送電媒体を提供することができる。マトリックスを使用する場合において、例えば、セラミック、金属、熱硬化性、又は熱可塑性材料などの実質的にいかなるマトリックス材も含むことができる。当業者に知られている任意の方法によって、マトリックス材料をCNT導入繊維材料に含ませることができ、その方法としては、浸漬、押出成形、混合、溶射、挿入、溶浸、付着などが挙げられるが、これらに限定されない。マトリックス材料をCNT導入繊維材料に含ませるには、CNT導入繊維材料の生産のインラインで、又は後処理ステップとして実行することができる。マトリックス材料をCNT導入繊維に含ませる実施形態では、マトリックス材料は、繊維材料に対して所望の配向でCNTを保持するのに有効に補助することができる。幾つかの実施形態では、マトリックス材料をCNT導入繊維材料に含ませる方法を用いて、繊維材料に対するCNTの配列、例えば押出成形を制御することができる。幾つかの実施形態では、マトリックス材料を含ませる前に、CNTを繊維材料に対して位置合わせすることができる。幾つかの実施形態では、マトリックス材料は、CNT導入繊維材料に含まれた後に硬化することができる。以下の反応器構成は、本開示の一態様により、送電線に使用されるCNT導入繊維を生成する連続的なカーボンナノチューブ合成に有用である。

【0100】

連続的なカーボンナノチューブ合成の別の構成は、繊維材料上でカーボンナノチューブを直接合成し、成長させる専用の矩形反応器を含む。反応器は、カーボンナノチューブを担持する繊維を生産するための連続的なインラインプロセス用に設計され得る。幾つかの

態様では、CNTは、化学蒸着（「CVD」）により、大気圧、かつ、約550 から約800 の範囲の高温で、マルチゾーン反応器（multi-zone reactor）内で成長する。合成が大気圧で生じるということは、繊維上でCNTを合成するための連続的な処理ラインに反応器を組み込むことを容易にする1つの要素である。このようなゾーン反応器を使用する連続的なインライン処理に合致する別の利点は、CNTの成長が秒単位で生じることであり、当技術分野で典型的な他の手法及び装置構成における分単位（又はもっと長い）とは対照的である。

【0101】

様々な態様によるCNT合成反応器は、以下の特徴を含む。

【0102】

（矩形に構成された合成反応器）

当技術分野で既知の標準的なCNT合成反応器は横断面が円形である。これには、例えば、歴史的理（ラボラトリでは円筒状の反応器が使用されることが多い）と利便性（流体力学は円筒状反応器にモデル化すると容易になり、また、加熱器システムは円管（石英など）に容易に対応する）、並びに、製造の容易性など、幾つかの理由がある。

【0103】

本開示は、従来の円筒形状を変えて、一態様では、矩形断面を有するCNT合成反応器を提供する。変更の理由は以下の通りである。

1. 反応器により処理できる多くの炭素繊維材料は、例えば、平坦なテープ又はシート状の形態のように比較的平面的であるので、円形横断面では反応器の体積の利用が不十分である。この不十分な利用は、円筒状のCNT合成反応器にとって、例えば、以下のa) ないしc) に挙げるような幾つかの欠点となる。a) 十分なシステムパーズの維持。反応器の体積が増加すると、同レベルのガスパーズを維持するためにガス流量を増加させる必要がある。これは、開放環境におけるCNTの大量生産には不十分なシステムとなる。b) 炭素原料ガス流量の増加。前記a) のように、不活性ガス流量を相対的に増加させるには、炭素原料ガス流量を増加させる必要がある。12Kの炭素繊維トウの体積が、矩形横断面を有する合成反応器の全体積に対して2000分の1であることを考慮されたい。同等の円筒状成長反応器（すなわち、矩形横断面の反応器と同じ平坦化された炭素繊維材料を収容できるだけの幅を有する円筒状の反応器）では、炭素繊維材料の体積はチャンバ体積の17, 500分の1になる。

【0104】

CVDなどのガス付着プロセス（gas deposition processes）は、通常、圧力及び温度のみに支配されるが、体積は付着の効率に顕著な影響を及ぼす。矩形反応器の場合でも、なお過剰な体積がある。この過剰な体積は、無用の反応を助長するが、それでも円筒状反応器では、その体積が約8倍もある。このように競合する反応が生じる可能性が高まるので、所望の反応が生じるには、円筒形反応器のチャンバーでは一層遅くなってしまう。このようなCNT成長の速度低下は、連続プロセスの進行にとって問題となる。矩形反応器構成の1つの利点は、矩形チャンバーの低い高さをを用いて反応器の容積を減少させ、これにより体積比を向上させて、反応をさらに効率化できることである。本開示の態様の中には、矩形合成反応器の全体積が、合成反応器を通過している繊維材料の全体積に対して僅か約3000倍にしかすぎないものがある。他の態様の中には、矩形合成反応器の全体積が、合成反応器を通過している繊維材料の全体積の約4000倍にしかすぎないものもある。

【0105】

他の態様の中には、矩形合成反応器の全体積は、合成反応器を通過している繊維材料の全体積に対して約10, 000倍未満のものがある。また、円筒状反応器を使用した場合、矩形横断面を有する反応器と比較すると、同じ流量割合を提供するためには、より大量の炭素原料ガスが必要であることに留意されたい。当然のことながら、他の態様の中には、矩形ではないが、これに類似し、かつ、円形横断面を有する反応器に対して、反応器の体積を同様に低減する多角形状で表される横断面を有する合成反応器がある。c) 問題と

なる温度分布。比較的小径の反応器を使用する場合、チャンバー中心からその壁面までの温度勾配はごく僅かである。しかし、工業規模の生産に使用されるなど、サイズの増加とともに、温度勾配が増大する。このような温度勾配は、繊維材料基材毎に製品品質がばらつく（すなわち、製品品質が半径方向の位置に応じて変化する）原因となる。この問題は、矩形横断面を有する反応器を使用した場合に殆ど回避される。

【0106】

特に、平面的な基材を使用する場合、基材のサイズが大きくなったときに、反応器の高さを一定に維持することができる。反応器の頂部と底部との間の温度勾配は基本的に無視することができ、その結果、熱的な問題及びそれによる製品品質のばらつきが回避される。

2. ガス導入。当技術分野では、通常、管状炉を使用するので、典型的なCNT合成反応器は、ガスを一端に導入し、それを反応器に通して他端から引き出している。本明細書で開示する幾つかの態様では、ガスが、反応器の両側面又は反応器の頂面及び底面のいずれかを通して対照的に、反応器の中心、又は対象とする成長ゾーン内に導入される。これにより、流入する原料ガスが、CNTの成長が最も活発であるシステムの最高温度部分に連続的に補給されるので、全体的なCNTの成長速度が向上する。このような一定のガス補給は、矩形のCNT反応器が示す成長速度向上の重要な側面である。

【0107】

（ゾーン分け）

比較的低温のパージゾーンを提供するチャンバーは、矩形合成反応器の両端から延びる。出願人は、仮に高温ガスが外部環境（すなわち、反応器の外部）と接触（mix）すると、繊維材料の劣化（degradation）が増大することを究明した。低温のパージゾーンは、内部システムと外部環境との間の緩衝となる。当技術分野で既知の典型的なCNT合成反応器の構成は、通常、基材を慎重に（及び緩やかに）冷却することが求められる。本発明の矩形CNT成長反応器の出口における低温のパージゾーンは、連続的なインライン処理に必要とされるような短期間での冷却を実現する。

【0108】

（非接触、ホットウォール型、金属製反応器）

幾つかの態様では、金属、特にステンレス鋼で作成されたホットウォール型（hot-walled）反応器を使用する。これは、金属、特にステンレス鋼が炭素の付着を受けやすい（すなわち、煤及び副生成物が形成されやすい）ために、常識に反するようにも考えられる。したがって、大部分のCNT反応器構成は石英反応器を使用する。その方が炭素の付着が少なく、石英の方が洗浄しやすく、石英が試料の観察を容易にするからである。しかし、出願人は、ステンレス鋼における煤及び炭素の付着が増加した結果、より着実、より高速、より効率的、かつ、より安定的なCNT成長がもたらされること、を見つけた。理論に拘束されることなく、大気圧運転（atmospheric operation）と連動して、反応器内で起こるCVDプロセスでは拡散が制限されることが示されている。すなわち、触媒に「過度に供給される（overfed）」、つまり、過量の炭素が、（反応器が不完全真空下で運転している場合よりも）その相対的に高い分圧により、反応器システム内で使用可能である。その結果、開放システム、特に清浄な（clean）開放システムでは、過量の炭素が触媒粒子に付着して、CNTの合成能力を低下させる。幾つかの態様では、反応器に「汚れが付いて（dirty）」いる、すなわち、金属反応器壁に煤が付着している場合に、矩形反応器を意図的に運転する。炭素が反応器壁上の単分子層に付着すると、炭素は、自身上に容易に付着することになる。使用可能な炭素の中には、このメカニズムにより「回収される（withdrawn）」ものがあるので、遊離基の形態で残っている炭素原料が、触媒を被毒させない速度で触媒と反応する。既存のシステムは「清浄に（cleanly）」運転されるが、連続処理のために開放状態であれば、成長速度が低下して、はるかに低い収率でしかCNTを生産できない。

【0109】

CNT合成を、前述のように「汚れが付いて」いる状態で実施するのは概して有益であ

るが、それにもかかわらず、ガスマニホールド及びガス入口などの装置の特定部分は、煤が閉塞状態を引き起こした場合にCNTの成長プロセスに悪影響を及ぼすことがある。この問題に対処するために、CNT成長反応チャンバーのこのような部分を、例えば、シリカ、アルミナ、又はMgOなどの煤抑制コーティングで保護することができる。実際には、装置のこのような部分は、これらの煤抑制コーティングで浸漬コーティングが施される。これらのコーティングには、INVAR（登録商標）などの金属を使用することができる。何故なら、INVARは同様のCTE（熱膨張率）を有し、より高温におけるコーティングの適切な付着を確実に言い、重要なゾーンにおける煤の大量蓄積を防止するからである。

【0110】

（触媒還元及びCNT合成の組み合わせ）

本明細書で開示するCNT合成反応器では、触媒還元及びCNT成長のいずれもが反応器内で生じる。このことが重要であるのは、還元工程が個別の工程として実施されると、連続プロセスで使用するのに十分タイムリーに行えなくなるからである。当技術分野で既知の典型的なプロセスでは、還元工程の実施には、通常、1～12時間かかる。本開示によれば、両工程は1つの反応器内で起こるが、これは、少なくとも1つには、炭素原料ガスを導入するのが、円筒状反応器を使用する当技術分野で典型的な反応器の端部ではなく、中心部であることに起因する。還元プロセスは、繊維が加熱ゾーンに入ると生じる。この時点までに、ガスには、触媒と反応して（水素とラジカルの相互作用を介した）酸化還元を引き起こす前に、壁と反応して冷却するまでの時間がある。還元が生じるのはこの遷移領域である。システムの最高温度の等温ゾーンにて、CNTが成長し、最速の成長速度は反応器の中心付近にあるガス入口の近傍で生じる。

【0111】

本開示の幾つかの態様では、例えば、炭素トウなど、緩くまとまった（loosely affiliated）炭素繊維材料を使用する場合、連続プロセスは、トウのストランド（strand）及び／又はフィラメントを展開する工程を含むことができる。したがって、トウがスプールから繰り出される（unspooled）ときに、例えば、真空ベースの開繊システム（vacuum-based fiber spreading system）を使用して開繊される（spread）。サイジングされて比較的堅い繊維材料を使用する場合、トウを「軟化」して繊維の開繊を容易にするために、更なる加熱を使用できる。個々のフィラメントを含んで構成される開繊繊維（spread fiber）は、フィラメントの全表面積をさらせるように十分分離して開繊され、こうして後続の処理工程でトウがさらに効率的に反応できるようにする。このような開繊は、3kのトウ全体を約4インチ（約10.2cm）から約6インチ（約15.2cm）に近づけることができる。開繊した炭素トウは、前述のようにプラズマシステムで構成される表面処理工程を通過することができる。バリアコーティングを適用して粗面化した後、開繊繊維は、次に、CNT形成触媒の浸漬槽を通過することができる。その結果、触媒粒子が表面上で半径方向に分布した炭素トウの繊維になる。触媒を含んだトウの繊維は、その後、前述のように、例えば、矩形チャンバーなどの適切なCNT成長チャンバーに入り、ここで大気圧CVD又はPE-CVDプロセスを通る流れを使用して、毎秒数ミクロンもの高い速度でCNTを合成する。トウの繊維は、こうして半径方向に配列されたCNTを備えて、CNT成長反応器を出る。

【0112】

本開示の幾つかの態様では、CNT導入繊維材料はさらに別の処理プロセスを通過することができる。これは、幾つかの態様では、CNTの官能化に使用されるプラズマプロセスである。CNTの追加の官能化は、特定の樹脂に対する付着を促進するために用いられる。したがって、幾つかの態様では、本開示は官能化したCNTを有するCNT導入繊維材料を提供する。

【0113】

巻き取り可能な繊維材料の連続処理の一部として、CNT導入繊維材料はさらにサイジング浸漬槽を通過して、これにより最終製品に有益となり得る任意のサイジング剤を更に

適用することができる。最終的に、湿式巻き (wet winding) が求められる場合、C N T 導入繊維材料は樹脂槽を通過して、これをマンドレル又はスプールに巻き付けることができる。その結果得られる繊維材料 / 樹脂の組合せは、C N T を繊維材料上に固着し、これにより、取り扱い及び複合材料製造をさらに容易にすることが可能となる。幾つかの態様では、C N T 導入を用いて、フィラメントの巻き (filament winding) を改良する。したがって、例えば、炭素トウなどの繊維材料上に形成された C N T が樹脂槽を通過して、これにより樹脂を含浸させた C N T 導入炭素トウを生成する。樹脂含浸後、炭素トウは、送出ヘッド (delivery head) によって回転するマンドレルの表面に位置決めされる。そして、トウは、既知の方法により正確な幾何学的パターンでマンドレルに巻き付けられる。

【 0 1 1 4 】

前述の巻きプロセス (winding process) は、パイプ、チューブ、又は雄型を介して特徴的に生産されるような他の形態を提供する。しかし、本明細書で開示する巻きプロセスから作られる形態は、従来のフィラメント巻きプロセスで生産されるものとは異なる。特に本明細書で開示するプロセスでは、その形態は、C N T 導入トウを含む複合材料から作られる。したがって、このような形態にとって、C N T 導入トウによって提供される強度向上などは有益となるであろう。

【 0 1 1 5 】

本開示の幾つかの態様では、巻き取り可能な繊維材料上に C N T を導入させるための連続プロセスは、約 0 . 5 フィート / 分 (約 1 5 . 2 c m / 分) から約 3 6 フィート / 分 (約 1 0 9 7 . 3 c m / 分) のラインスピードを達成できる。この態様において、C N T 成長チャンバーが長さ 3 フィート (約 9 1 . 4 c m) であり、7 5 0 の成長温度で稼動する場合、例えば、約 1 ミクロンから約 1 0 ミクロンの長さを有する C N T を生成するために、約 6 フィート / 分 (約 1 8 2 . 9 c m / 分) から約 3 6 フィート / 分 (約 1 0 9 7 . 3 c m / 分) のラインスピードでプロセスが行われる。また、例えば、約 1 0 ミクロンから約 1 0 0 ミクロンの長さを有する C N T を生成するために、約 1 フィート / 分 (約 3 0 . 5 c m / 分) から約 6 フィート / 分 (約 1 8 2 . 9 c m / 分) のラインスピードでプロセスを行うこともできる。例えば、約 1 0 0 ミクロンから約 2 0 0 0 ミクロンの長さを有する C N T を生成するために、約 0 . 5 フィート / 分 (約 1 5 . 2 c m / 分) から約 1 フィート / 分 (約 3 0 . 5 c m / 分) のラインスピードでプロセスが行われる。C N T の長さは、ラインスピード及び成長温度のみに関係しているだけでなく、炭素原料及び不活性キャリアガスの両方の流量も C N T の長さに影響を与える。例えば、高速のラインスピード (6 フィート / 分 (約 1 8 2 . 9 c m / 分) から 3 6 フィート / 分 (約 1 0 9 7 . 3 c m / 分)) で、不活性ガス中の炭素原料が 1 % 未満からなる流量では、約 1 ミクロンから約 5 ミクロンの長さを有する C N T となる。高速のラインスピード (6 フィート / 分 (約 1 8 2 . 9 c m / 分) から 3 6 フィート / 分 (約 1 0 9 7 . 3 c m / 分)) で、不活性ガス中の炭素原料が 1 % を超える流量では、約 5 ミクロンから約 1 0 ミクロンの長さを有する C N T となる。

【 0 1 1 6 】

本開示の幾つかの態様では、複数の繊維材料が同時にプロセスに通される。例えば、テープ、トウ、フィラメント、ストランドなどが複数で並行してプロセスに通される。したがって、繊維材料の既製スプールは、いくつでも並行してプロセスに通され、プロセスの最後で再び巻き取られる。並行して通すことが可能な繊維材料のスプール数は、1 つ、2 つ、3 つ、4 つ、5 つ、6 つ、又は、最大で C N T 成長反応器チャンバーの幅に収まるいかなる数も含まれる。さらに、複数の繊維材料にプロセスされる場合、回収スプール数は、プロセス開始時のスプール数より少なくすることができる。このような態様では、ストランド、トウなどは、このような繊維材料を組み合わせ、織物などのより高次の繊維材料にする他のプロセスに送られてもよい。また、連続プロセスは、例えば、C N T 導入短繊維マットの形成を容易にする後処理チョッパ (post processing chopper) を組み込むこともできる。

【 0 1 1 7 】

幾つかの態様では、本開示のプロセスにより、繊維材料上に第1の量の第1種カーボンナノチューブを合成することができ、ここで第1種カーボンナノチューブは、繊維材料の少なくとも1つの第1の性質を変化させるために選択される。次に、本開示の幾つかのプロセスにより、繊維材料上に第2の量の第2種カーボンナノチューブを合成することができ、ここで第2種カーボンナノチューブは、繊維材料の少なくとも1つの第2の性質を変化させるために選択される。

【0118】

本開示の幾つかの態様では、CNTの第1の量と第2の量が異なる。これは、CNTの種類を変化させるか、又は変化させないことによって遂行することができる。したがって、CNTの種類が変化しなくても、CNTの密度を変化させて用いることにより、元の繊維材料の性質を変化させることができる。CNTの種類には、例えば、CNTの長さ及び層数が含まれる。本開示の幾つかの態様では、第1の量、及び第2の量は同一である。この場合に、巻き取り可能な材料の2つの異なる区間(stretch)に沿って異なる性質が望ましいのであれば、例えば、CNTの長さなど、CNTの種類を変化させることができる。例えば、CNTが長くなるほど電氣的/熱的用途に有用となるのに対し、CNTの長さが短くなるほど機械的強化の用途に有用となる。

【0119】

繊維材料の性質の変化に関する前述の考察を踏まえると、幾つかの態様では、第1種カーボンナノチューブと第2種カーボンナノチューブは同一であるに対し、他の態様では、第1種カーボンナノチューブと第2種カーボンナノチューブが異なるということもあり得る。同様に、幾つかの態様では、第1の性質と第2の性質とは同一となり得る。例えば、EMI遮蔽特性は、第1の量の第1種CNTと、第2の量の第2種CNTとで対処される重要な性質であるが、この性質の変化の程度は、使用するCNTの様々な量、及び/又は、使用するCNTの様々な種類により反映されるように、異なってもよい。最後に、幾つかの態様では、第1の性質と、第2の性質とは、異なることもある。この場合も、CNTの種類における変化を反映することがある。例えば、第1の性質は比較的短いCNTによる機械的強度である一方、第2の性質は比較的長いCNTによる電氣的/熱的性質である。当業者であれば、様々なCNT密度、様々なCNT長さ、及び、様々なCNTの層数(例えば、単層、2層、及び多層など)を利用することにより、炭素繊維材料の性質が調整可能であることを認識できる。

【0120】

幾つかの態様では、本開示のプロセスにより、繊維材料上に第1の量のカーボンナノチューブが合成され、これにより、この第1の量によってカーボンナノチューブ導入繊維材料は、繊維材料自体が示す第1グループの性質とは異なる第2グループの性質を示すことが可能となる。すなわち、例えば、引張強度などの繊維材料の1つ以上の性質を変化させることができる量を選択するのである。第1グループの性質、及び第2グループの性質には、少なくとも1つ、同一の性質が含まれ、したがって、これは、繊維材料の既存の性質を強化することを意味するものである。幾つかの態様では、CNTの導入により、繊維材料自体が示す第1グループの性質に含まれない第2グループの性質が、カーボンナノチューブ導入繊維材料に与えられる。

【0121】

本開示の幾つかの態様では、カーボンナノチューブ導入繊維材料の引張強度、ヤング率、せん断強度、剛性率、靱性、圧縮強さ、圧縮弾性率、密度、電磁波吸収率/反射率、音響透過率、電氣的伝導性、及び熱的伝導性からなるグループより選択された少なくとも1つの性質の値が、繊維材料自体の同じ性質の値とは異なるように、カーボンナノチューブの第1の量が選択される。

【0122】

引張強度には、3つの異なる測定値、すなわち、1)材料の歪みが弾性変形から塑性変形(材料の不可逆的な変形が生じる)に変化する応力を評価する降伏強度、2)引張荷重、圧縮荷重又はせん断荷重を受けたとき、材料が耐え得る最大応力を評価する終局強度、

及び 3) 破断点における応力 - 歪み線図上での応力座標を評価する破壊強度、が含まれる。複合材料のせん断強度は、繊維方向に対して垂直に荷重を加えた場合に材料が破壊する応力を評価する。圧縮強度は、圧縮荷重を加えられた場合に材料が破壊する応力を評価する。

【 0 1 2 3 】

特に、多層カーボンナノチューブは、これまでに測定した全ての材料で最高の引張強度を有し、63 GPa の引張強度が達成されている。さらに、理論計算では、CNT に可能な引張強度は約 300 GPa と示されている。したがって、CNT 導入繊維材料は、原繊維材料と比較して非常に高い極限強さを有すると予想される。前述のように、引張強度の向上は、使用される CNT の正確な性質、さらに繊維材料上の密度及び分布によって決定される。CNT 導入繊維材料は、例えば、引張特性において 2 ~ 3 倍の増加を示す。例示的な CNT 導入繊維材料は、機能化されていない原繊維材料の 3 倍ものせん断強度と、2 . 5 倍もの圧縮強度を有し、これは本開示の幾つかの態様による送電ケーブルのスパン距離を増大させるために、特に重要になり得る。

【 0 1 2 4 】

ヤング率は、等方性弾性材料の剛性の尺度である。これは、フックの法則が有効である応力範囲において、1 軸歪みに対する 1 軸応力の比率として定義される。これは、材料のサンプルについて実施される引張試験中に生成される応力 - 歪み線図の傾きから、実験で割り出すことができる。

【 0 1 2 5 】

電氣的伝導性又は導電率は、材料が電流を通す能力の 1 つの尺度である。CNT のキラリティ (chirality) に関連する捻りの程度などの特定の構造的パラメータを有する CNT は、伝導率が高いことがあり、したがって金属的性質を示す。CNT のキラリティに関して、認定されている命名方式 (M.S. Dresselhaus, et al. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, CA pp.756-760, (1996)) が形式化され、当業者に認識されている。したがって、例えば、CNT は、互いに、2 つの指数 (n , m) で識別される (ここで、 n 及び m は、六方晶系のグラファイトが円筒表面上で巻かれて、端部同士を接合したした場合にチューブとなるように、六方晶系のグラファイトの切断部及び巻き方を表す整数である)。2 つの指数が同じ、すなわち、 $m = n$ である場合、得られるチューブは「アームチェア」(又は n , n) 型であると言われる。何故なら、チューブが CNT の軸に対して垂直に切断された場合に、六角形の辺のみが露出し、そのチューブ縁部の周縁のパターンが、 n 回繰り返されるアームチェアのアームと座部に類似しているからである。アームチェア CNT、特に SWNT は金属的であり、極めて高い電氣的及び熱的伝導性を有する。また、このような SWNT は極めて高い引張強度を有する。

【 0 1 2 6 】

捻りの程度に加えて、CNT の直径も電気伝導性に影響する。前述のように、CNT の直径は、制御されたサイズの CNT 形成触媒ナノ粒子を使用することによって制御できる。また、CNT は、半導体材料としても形成される。多層 CNT (MWNT) の導電性は、さらに複雑である。MWNT 内の層間反応は、個々のチューブ一面に電流を不均一に再分配させる。対照的に、金属的な単層ナノチューブ (SWNT) の様々な部分にわたって電流の変化はない。また、カーボンナノチューブは非常に高い熱伝導性も有し、これはダイヤモンド結晶及び面内の (in-plane) グラファイトシートに匹敵する。

【 0 1 2 7 】

CNT 導入繊維材料は、CNT の存在により、前述の性質の点で利益を得るだけでなく、本プロセスでより軽量の材料も提供できる。したがって、このように密度が低下し、強度が向上した材料は、換言すれば、強度重量比がより高いということができる。本開示の一態様では、CNT 導入繊維の強度重量比の向上は、弛度を低減しながら送電能力を改良するために、高強度 CNT 導入コアを含む改良型の送電ケーブルを提供する。

【 0 1 2 8 】

当然のことながら、本開示の様々な態様の作用に実質的に影響を与えない変更も、本明細書で提供する開示の定義に含まれる。したがって、以下の実施例は本開示を例示的に示すものであり、それを限定するものではない。

[実施例 1]

【0129】

本実施例は、連続プロセスで繊維材料にCNTを導入させて、これにより、熱的及び電氣的伝導性の向上を図る方法を示す。

【0130】

本実施例では、繊維上におけるCNTの担持量を最大にすることが目的となる。テックス値が800の34 - 700の12k炭素繊維トウ (Grafil Inc.、カリフォルニア州サクラメント) を炭素繊維基材として実施する。この炭素繊維トウの個々のフィラメントは、約7 μ mの直径を有する。

【0131】

図8は、本開示の例示的態様によりCNT導入繊維を生産するシステム800を示す。システム800には、炭素繊維材料繰り出し及びテンショナーステーション (tensioner station) 805、サイジング除去及び繊維開繊ステーション810、プラズマ処理ステーション815、バリアコーティング適用ステーション820、空気乾燥ステーション825、触媒適用ステーション380、溶媒フラッシュオフ (flash-off) ステーション835、CNT導入ステーション840、繊維バンドラー (bundler) ステーション845、及び炭素繊維材料巻き取りボビン850が、図示のように相互に関連して含まれる。

【0132】

繰り出し及びテンショナーステーション805は、繰り出しボビン806及びテンショナー807を含む。繰り出しボビンは、炭素繊維材料860をプロセスへと送出し、繊維はテンショナー807により張力を加えられる。本実施例では、炭素繊維は2フィート/分 (約61.0 cm/分) のラインスピードで処理される。

【0133】

繊維材料860は、サイジング除去ヒータ865及び繊維開繊器 (fiber spreader) 870を含むサイジング除去及び繊維開繊ステーション810に送出される。このステーションで、繊維860にある全ての「サイジング」が除去される。通常、除去はサイジングを繊維から焼き払って遂行する。それには、様々な加熱手段のいずれも使用することができ、これは例えば赤外線ヒータ、マッフル炉、及び他の非接触型加熱プロセスを含む。サイジング除去は、化学的に遂行することもできる。繊維開繊器は、繊維の個々の要素を分離する。繊維の開繊には、例えば、平坦で直径が均一なバーの上下で、又は、可変直径のバーの上下で、又は半径方向に延在する溝を有するバー及び混練ローラ (kneading roller) 上、振動バー上などで繊維を引き出すなど、様々な技術及び装置を使用することができ、繊維の開繊は、より多くの繊維表面積をさらすことにより、例えば、プラズマの適用、バリアコーティングの適用、触媒の適用など、下流工程の効果を高める。

【0134】

繊維開繊器870全体に複数のサイジング除去ヒータ865を配置することができ、これによって繊維のサイジング除去と開繊を徐々に同時に実行することができる。繰り出し及びテンショナーステーション805及びサイジング除去及び繊維開繊ステーション810は、繊維産業で日常的に使用され、当業者はその設計及び使用法に通じている。

【0135】

サイジングを焼き払うために必要な温度及び時間は、(1) サイジング材料、及び(2) 炭素繊維材料860の販売元/アイデンティティ (identity) に応じて変化する。炭素材料上の従来のサイジングは、約650 で除去することができる。この温度では、サイジングの完全な焼き払いを確実にを行うのに15分程度かかることがある。この燃焼温度より上まで温度を上昇させると、燃焼時間を短縮することができる。熱重量分析を使用して、特定の商品のサイジングの最低燃焼温度を割り出す。

【0136】

サイジング除去に必要な時間調整に応じて、サイジング除去ヒータは必ずしもCNT導入プロセスに完全に含めるとは限らず、むしろ除去は別個に（例えば並列などで）実行することができる。この方法において、サイジングがない炭素繊維材料製品は、繊維除去ヒータを含まないCNT導入繊維生産ラインで使用するために集積されてスプールに巻かれている。次に、サイジングがない繊維を、繰り出し及びテンショナーステーション805内でスプールに巻く。この生産ラインは、サイジング除去を含むラインより高速で動作することができる。

【0137】

サイジングされていない繊維880は、プラズマ処理ステーション815に送出される。本実施例では、大気圧プラズマ処理を、開織した炭素繊維材料より1mmの距離から「下流（downstream）」方式（manner）で使用する。ガス原料は100%ヘリウムで構成される。

【0138】

プラズマで強化された繊維885は、バリアコーティングステーション820に送出される。例示的な本実施例では、浸漬コーティングの構成にシロキサン系バリアコーティング溶液を使用する。溶液は、体積で40倍の希釈率によりイソプロピルアルコール中に希釈した「Accuglass T-11 Spin-On Glass」（Honeywell International Inc.、ニュージャージー州モリスタウン）である。炭素繊維材料上において得られるバリアコーティングの厚さは約40nmである。バリアコーティングは、周囲環境内で室温にて適用することができる。

【0139】

バリアコーティングを施した炭素繊維890は、ナノ規模のバリアコーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション825に送出される。空気乾燥ステーションは、開織した炭素繊維全体に加熱した空気流を送る。使用する温度は、約100～約500の範囲とすることができる。

【0140】

空気乾燥後、バリアコーティングを施した炭素繊維890は触媒適用ステーション830に送出される。本実施例では、浸漬コーティングの構成に酸化鉄ベースのCNT形成触媒溶液を使用する。溶液は、体積で200倍の希釈率によりヘキサン中に希釈した「EFH-1」（Ferrotec Corporation、ニューハンプシャー州ベッドフォード）である。単層の触媒コーティングが炭素繊維材料上で得られる。希釈前の「EFH-1」は、3～15体積%の範囲のナノ粒子濃度を有する。酸化鉄ナノ粒子はFe₂O₃及びFe₃O₄の組成であり、直径が約8nmである。

【0141】

触媒を含む炭素繊維材料895は、溶媒フラッシュオフステーション835に送出される。溶媒フラッシュオフステーションは、開織した炭素繊維全体に空気流を送る。本実施例では、触媒を含む炭素繊維材料上に残った全てのヘキサンをフラッシュオフするために、室温の空気を使用することができる。

【0142】

溶媒フラッシュオフの後、触媒を含む繊維895は、最終的にCNT導入ステーション840へと進む。本実施例では、12インチ（約30.5cm）の成長ゾーンを有する矩形反応器を使用して、大気圧でのCVD成長を利用する。全ガス流の98.0%は不活性ガス（窒素）であり、他の2.0%は炭素原料（アセチレン）である。成長ゾーンは750に保持される。前述の矩形反応器の場合、750は、成長速度を考えられる最速のものにする比較的高い成長温度である。

【0143】

CNTの導入後、CNT導入繊維897は、繊維バンドラーステーション845で再び束化される。この工程は、ステーション810で行われた開織工程を事実上逆転することで、繊維の個々のストランドを再結合する。

【0144】

束化されたCNT導入繊維897は、保存のために、巻き取り繊維ポビン850に巻かれる。CNT導入繊維897は、長さ約50 μ mのCNTを担持しており、その後、熱的及び電氣的伝導性が向上した複合材料に使用される状態となる。

【0145】

前述の工程には、環境隔離のために、不活性雰囲気又は真空中で行われるものがあることに注目されたい。例えば、繊維材料からサイジングを焼き払っている場合、繊維を環境隔離して、これによりガス放出を阻止するとともに、水分による損傷を防止することができる。便宜上、システム800において、環境隔離は、生産ラインの初めにおける繊維材料の繰り出し及び張力付与、及び、生産ラインの終端における繊維取り込みは除いて、全ての工程に提供される。

[実施例2]

【0146】

本実施例は、連続プロセスで繊維材料にCNTを導入させて、これにより、機械的特性、特に、せん断強度などの界面特性の向上を図る方法を示す。この場合、繊維上に比較的短いCNTを担持させることが目的となる。本実施例では、テックス値が793でサイジングされていない34-700の12k炭素繊維トウ(Grafil Inc.、カリフォルニア州サクラメント)を炭素繊維基材として実施する。この炭素繊維トウの個々のフィラメントは、約7 μ mの直径を有する。

【0147】

図9は、本開示の例示的態様によりCNT導入繊維を生産するシステム900を示し、システム800で説明したものと同一ステーション及びプロセスを多く含む。システム900には、炭素繊維材料の繰り出し及びテンショナーステーション902、繊維開繊ステーション908、プラズマ処理ステーション910、触媒適用ステーション912、溶媒フラッシュオフステーション914、第2の触媒適用ステーション916、第2の溶媒フラッシュオフステーション918、バリアコーティング適用ステーション920、空気乾燥ステーション922、第2のバリアコーティング適用ステーション924、第2の空気乾燥ステーション926、CNT導入ステーション928、繊維バンドラーステーション930、及び炭素繊維材料巻き取りポビン932が、図示のように相互に関連して含まれる。

【0148】

繰り出し及び張力ステーション902は、繰り出しポビン904及びテンショナー906を含む。繰り出しポビンは、炭素繊維材料901をプロセスへと送出し、繊維はテンショナー906を介して張力を加えられる。本実施例では、炭素繊維は2フィート/分(約61.0cm/分)のラインスピードで処理される。

【0149】

繊維材料901は繊維開繊ステーション908へと送出される。この繊維はサイジングなしで製造されるので、サイジング除去プロセスが繊維開繊ステーション908の一部として組み込まれない。繊維開繊器は、繊維の個々の要素を繊維開繊器870で説明したのと同様の方法で分離する。

【0150】

繊維材料901はプラズマ処理ステーション910へと送出される。本実施例では、大気圧プラズマ処理を、開繊した炭素繊維材料より12mmの距離から「下流」方式使用する。ガス原料は、全不活性ガス流量(ヘリウム)の1.1%の量の酸素で構成される。炭素繊維材料の表面上における酸素含有量を制御することは、後続のコーティングの付着を向上させる効果的な方法であり、ひいては、炭素繊維複合材料の機械的性質を向上させるために望ましい。

【0151】

プラズマ強化繊維911は触媒適用ステーション912に送出される。本実施例では、浸漬コーティングの構成に、酸化鉄系CNT形成触媒溶液を使用する。溶液は、体積で200倍の希釈率により、ヘキサン中に希釈した「EFH-1」(Ferrotec Corporation、

ニューハンプシャー州ベッドフォード)である。炭素繊維材料上には、単分子層の触媒コーティングが得られる。希釈前の「EFH-1」は、3~15体積%の範囲のナノ粒子濃度を有する。酸化鉄ナノ粒子は Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の組成であり、直径が約8nmである。

【0152】

触媒を含む炭素繊維材料913は、溶媒フラッシュオフステーション914に送出される。溶媒フラッシュオフステーションは、開繊した炭素繊維全体に空気流を送る。本実施例では、触媒を含む炭素繊維材料上に残った全てのヘキサンをフラッシュオフするために、室温の空気を使用することができる。

【0153】

溶媒フラッシュオフの後、触媒を含む繊維913は、触媒適用ステーション912と同一の触媒付与ステーション916へと送出される。溶液は、体積で800倍の希釈率により、ヘキサン中に希釈した「EFH-1」である。本実施例では、複数の触媒付与ステーションを含む構成を使用して、プラズマ強化繊維911上における触媒の被覆率を最適化する。

【0154】

触媒を含む炭素繊維材料917は、溶媒フラッシュオフステーション914と同一の溶媒フラッシュオフステーション918へと送出される。

【0155】

溶媒フラッシュオフの後、触媒を含む炭素繊維材料917は、バリアコーティング適用ステーション920へと送出される。本実施例では、浸漬コーティングの構成に、シロキサン系バリアコーティング溶液を使用する。溶液は、体積で40倍の希釈率により、イソプロピルアルコール中に希釈した「Accuglass T-11 Spin-On Glass」(Honeywell International Inc.、ニュージャージー州モリスタウン)である。炭素繊維材料上において得られるバリアコーティングの厚さは約40nmである。バリアコーティングは、周囲環境内で室温にて適用することができる。

【0156】

バリアコーティングを施した炭素繊維921は、バリアコーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション922へと送出される。空気乾燥ステーションは、開繊した炭素繊維全体に加熱した空気の流れを送る。使用する温度は、100~約500の範囲とすることができる。

【0157】

空気乾燥後、バリアコーティングを施した炭素繊維921は、バリアコーティング適用ステーション820と同一のバリアコーティング適用ステーション924へと送出される。溶液は、体積で120倍の希釈率により、イソプロピルアルコール中に希釈した「Accuglass T-11 Spin-On Glass」である。本実施例では、複数のバリアコーティング適用ステーションを含む構成を使用して、触媒を含む繊維917上におけるバリアコーティングの被覆率を最適化する。

【0158】

バリアコーティングを施した繊維925は、バリアコーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション922と同一の空気乾燥ステーション926へと送出される。

【0159】

空気乾燥後、バリアコーティングを施した炭素繊維925は、最終的にCNT導入ステーション928へと進む。本実施例では、12インチ(約30.5cm)の成長ゾーンを有する矩形反応器を使用して、大気圧でのCVD成長を利用する。全ガス流の97.75%は不活性ガス(窒素)であり、他の2.25%は炭素原料(アセチレン)である。成長ゾーンは650に保持される。前述の矩形反応器の場合、650は、比較的低い成長温度であり、これによって比較的短いCNTの成長を制御することができる。

【0160】

CNTの導入後、CNT導入繊維929は、繊維バンドラー930で再び束化される。この工程は、ステーション908で行われた開繊工程を事実上逆転することで、繊維の個々のストランドを再結合する。

【0161】

束化したCNT導入繊維931は、保存のために、巻き取り繊維ポビン932に巻かれる。CNT導入繊維929は、長さ約5 μm のCNTを担持しており、その後、機械的性質が向上した複合材料に使用される状態となる。

【0162】

本実施例では、繊維材料は、バリアコーティング適用ステーション920及び924の前に触媒適用ステーション912及び916を通過する。このコーティングの順序は、実施例1に図示される順序とは「逆」になり、これにより、炭素繊維基材へのCNTの固定を向上させることができる。CNTの成長プロセス中に、バリアコーティング層がCNTによって基材から持ち上げられ、これによって繊維材料との（触媒NP界面を介した）直接接触を増加させることができる。熱的/電気的性質ではなく、機械的性質の向上を目的としているので、順序が「逆」になるコーティングの構成は望ましい。

【0163】

前述の工程には、環境隔離のために、不活性雰囲気又は真空中で行われるものがあることに注目されたい。便宜上、システム900において、環境隔離は、生産ラインの初めにおける炭素繊維材料の繰り出し及び張力付与、及び、生産ラインの終端における繊維の巻き取りを除いて、全ての工程に提供される。

[実施例3]

【0164】

本実施例は、連続プロセスで繊維材料にCNTを導入させ、これにより、機械的性質、特に、層間せん断などの界面特性の向上を図る方法を示す。

【0165】

本実施例では、繊維上に比較的短いCNTを担持させることが目的となる。本実施例では、テックス値が793でサイジングされていない34-700の12k炭素繊維トウ（Grafil Inc.、カリフォルニア州サクラメント）を炭素繊維基材として実施する。この炭素繊維トウの個々のフィラメントは、約7 μm の直径を有する。

【0166】

図10は、本開示の例示的態様によりCNT導入繊維を生産するシステム1000を示し、システム800で説明したものと同一ステーション及びプロセスを多く含む。システム1000には、炭素繊維材料繰り出し及びテンショナーステーション1002、繊維開繊ステーション1008、プラズマ処理ステーション1010、コーティング適用ステーション1012、空気乾燥ステーション1014、第2のコーティング適用ステーション1016、第2の空気乾燥ステーション1018、CNT導入ステーション1020、繊維バンドラーステーション1022、及び炭素繊維材料巻き取りポビン1024が、図示のように相互に関連して含まれる。

【0167】

繰り出し及び張力ステーション1002は、繰り出しポビン1004及びテンショナー1006を含む。繰り出しポビンは、炭素繊維材料1001をプロセスへと送出し、繊維はテンショナー1006を介して張力を加えられる。本実施例では、炭素繊維は5フィート/分（約152.4 cm/分）のラインスピードで処理される。

【0168】

繊維材料1001は、繊維開繊ステーション1008へと送出される。この繊維はサイジングなしで製造されるので、サイジング除去プロセスが繊維開繊ステーション1008の一部として組み込まれない。繊維開繊器は、繊維の個々の要素を繊維開繊器870で説明したのと同様の方法で分離する。

【0169】

繊維材料1001は、プラズマ処理ステーション1010へと送出される。本実施例で

は、大気圧プラズマ処理を、開繊した炭素繊維材料より12mmの距離から「下流」方式で使用する。ガス原料は、全不活性ガス流量（ヘリウム）の1.1%の量の酸素で構成される。炭素繊維材料の表面上における酸素含有率を制御することは、後続のコーティングの付着を向上させる効果的な方法であり、ひいては、炭素繊維複合材料の機械的性質を向上させるために望ましい。

【0170】

プラズマ強化繊維1011はコーティング適用ステーション1012へと送出される。本実施例では、酸化鉄系触媒とバリアコーティング材料を組み合わせる1つの「ハイブリッド」溶液にして、浸漬コーティングの構成に使用する。「ハイブリッド」溶液は、体積で、「EFH-1」が1、「Accuglass T-11 Spin-On Glass」が5、ヘキサンが24、イソプロピルアルコールが24、及びテトラヒドロフランが146の割合である。このような「ハイブリッド」コーティングを使用することの利点は、高温での繊維劣化の影響を矮小化することである。理論に拘束されることなく、炭素繊維材料の劣化は、(CNTの成長に不可欠な温度と同じ)高温での触媒NPの焼結によって激化する。このような影響は、各触媒NPをそれ自身のバリアコーティングに封入することにより制御することが可能である。熱的/電気的性質ではなく、機械的性質の向上を目的としているので、炭素繊維ベースの材料の健全性を維持することは望ましく、したがって「ハイブリッド」コーティングを使用することができる。

【0171】

触媒を含みバリアコーティングを施した炭素繊維材料1013は、バリアコーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション1014へと送出される。空気乾燥ステーションは、開繊した炭素繊維全体に加熱した空気の流れを送る。使用する温度は、約100～約500の範囲とすることができる。

【0172】

空気乾燥後、触媒及びバリアコーティングを含む炭素繊維1013は、コーティング適用ステーション1012と同一のコーティング適用ステーション1016へと送出される。同じ「ハイブリッド」溶液を使用する(体積で、「EFH-1」が1、「Accuglass T-11 Spin-On Glass」が5、ヘキサンが24、イソプロピルアルコールが24、及びテトラヒドロフランが146の割合である)。本実施例では、複数のコーティング付与ステーションを含む構成を使用して、プラズマ強化繊維1011上の「ハイブリッド」コーティングの被覆率を最適化する。

【0173】

触媒及びバリアコーティングを含む繊維1017は、バリアコーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション1014と同一の空気乾燥ステーション1018へと送出される。

【0174】

空気乾燥後、触媒及びバリアコーティングを含む炭素繊維1017は、最終的にCNT導入ステーション1020へと進む。本実施例では、12インチ(約30.5cm)の成長ゾーンを有する矩形反応器を使用して、大気圧でのCVD成長を利用する。全ガス流の98.7%は不活性ガス(窒素)であり、他の1.3%は炭素原料(アセチレン)である。成長ゾーンは675に保持される。前述の矩形反応器の場合、675は、比較的低い成長温度であり、これによって比較的短いCNTの成長を制御することができる。

【0175】

CNTの導入後、CNT導入繊維1021は、繊維バンドラー1022で再び束化される。この工程は、ステーション1008で行われた開繊工程を事実上逆転することで、繊維の個々のストランドを再結合する。

【0176】

束化したCNT導入繊維1021は、保存のために、巻き取り繊維ポビン1024に巻かれる。CNT導入繊維1021は、長さ約2µmのCNTを担持しており、その後、機械的性質が向上した複合材料に使用される状態となる。

【0177】

前述の工程には、環境隔離のために、不活性雰囲気又は真空中で行われるものがあることに注目されたい。便宜上、システム1000において、環境隔離は、生産ラインの初めにおける炭素繊維材料の繰り出し及び張力付与、及び、生産ラインの終端における繊維の巻き取りを除いて、全ての工程に提供される。

【0178】

前述した組成物及びプロセスは、本開示の幾つかの態様によるCNT導入繊維の生産に関する。CNT導入繊維を生産するための前述の組成物及びプロセスは、本開示の幾つかの態様により、ワイヤ、EMI遮蔽、及びセルフシールドワイヤの製造に使用することができる。幾つかの実施形態では、複数のCNT導入繊維を実質的に縦方向に配列して（捻りを含む）、ワイヤ及びワイヤ状構造（外装(sheaths)を含む）を形成することができる。以下で提供する非限定的な実施例では、CNT導入繊維の組成物は、実施例で厳密に規定された組成物である必要はないことを理解されたい。むしろ、CNT導入繊維の組成物は、CNT導入繊維、マトリックス材料に含まれたCNT導入繊維、複数のCNT導入繊維の別個の束（マトリックス材料に含まれるものを含む）、又はこれらの任意の組合せと交換することができる。

【0179】

図12は、コアと導体との両方として機能するCNT導入繊維1210を有する送電線1200を示す。代表例として、送電線1200は、本開示の一態様の軸方向の配向により、導入したCNT1210が繊維軸に対して軸方向の配向1212である複数のCNT導入繊維1210を含むことができる。本開示の幾つかの態様では、送電線1200は、複合材料のマトリックス内に複数のCNT導入繊維1210を含むことができるCNT導入コア1220を備えることができる。代表例として、導入したCNT1210は繊維軸に対して軸方向の配向1212に従って配列される。一態様による送電線1200は、弛度が低減することと、より少ない支持構造でより長いスパンを横断する能力との両方により、インフラの費用を低減することができる。

【0180】

送電用途にCNT導入繊維を使用する場合、CNT導入繊維1210を送電線のコア1220に組み込むと、追加の効率的な導電性経路を提供し、さらに剛性及び強度を向上させることによって伝送損失の低減を補助することができる。剛性及び強度の向上は、例えば、図12、図14及び図15に示すように、インフラの設置費用を低減するために送電線のスパン距離を増加させるのに特に重要となり得る。

【0181】

本開示の一態様では、ワイヤの電磁シールドは、図13に示すように、導入したカーボンナノチューブが繊維軸に対して半径方向の配向1322に従って配列された複数のカーボンナノチューブ導入繊維を含むことができる。図13は、本開示の一態様により、ワイヤコア1310の周囲に周方向1322に配列された複数のカーボンナノチューブ導入繊維1320を含み、導入したCNTが繊維軸の周囲に半径方向1322に配置された電磁シールド1330を示す。代表例として、繊維軸がワイヤ1310に平行な状態で、複数のCNT導入繊維1320を、ワイヤ1310に対して半径方向の配向1322にしたがって周方向に配列し、本開示の一態様によるCNT導入繊維シールド1330を形成することができる。幾つかの実施形態では、CNT導入繊維をEMIシールドに使用して材料をEMIから保護するか、材料からのEM放出を防止及び/又は軽減するか、又はその組合せを実行することができる。

【0182】

図14は、本開示の一態様によりCNT導入繊維コア1420の周囲に配置された図13の電磁シールド1430を有するセルフシールドワイヤ1400を示す。代表例として、セルフシールドワイヤ1400は、本開示の一態様により、1) 導入CNTが繊維軸に平行1412に配列された複数のCNT導入繊維1410を含むワイヤコア1420と、2) CNTが繊維軸の周囲に半径方向1442に配列された複数のCNT導入繊維144

0を含む電磁シールド1430とを含むことができる。ワイヤコア1420のCNT導入繊維1410と電磁シールド1430のCNT導入繊維1440との軸は平行である。

【0183】

幾つかの実施形態では、EMIシールドマクロ構造、例えば布地、ソックス、及びスリーブ(sleeve)を生産して、CNT導入繊維、例えば繊維軸に対して半径方向に配列されたカーボンナノチューブを導入させた繊維を含むことができる。マクロ構造は、一般的に2つの方法で生産することができる。第一に、CNT導入に適した繊維などを含むマクロ構造を、上記ステップを通して得ることができる。第二に、CNT導入繊維をマクロ構造の生産に使用することができる。マクロ構造は、用途に応じて織り地とするか、又は不織布とすることができる。織物構造の適切な例としては、平織り、縐子織り、又はあや織りを挙げることができるが、これらに限定されない。織物構造は、親繊維のテックス(tex)に基づいて変更することができる。幾つかの実施形態では、比較的低いテックスの繊維を比較的密な織物に使用することができ、これによりEMIシールド性能を改良することができる。

【0184】

CNT導入繊維を含むEMIシールドマクロ構造は、銅及び銅のEMIシールド技術と比較して、有利に、軽量化し、シールド性を向上させ、及び/又は高調波共振を低減することができる。CNT導入ガラスシールドと銅シールドとの間で重量及びシールド測定値を比較すると、重量は約半分に低減され(0.0322lb/フィートに対して0.0151lb/フィート)、シールド性は200MHzを超える固有周波数で2dBより高い値まで増大し、高調波共振は200MHzを超える固有周波数で2dBより高い値まで低減される。

【0185】

図15は、本開示の一態様により、例えば、図12に示すようなCNT導入繊維コア1520、コア1520の周囲に配置された別個の導体材料1530を有する送電線1500を示す。本開示の別の態様では、アルミニウム又は銅などの導電性ワイヤ1530が電荷移動媒体として使用されて、CNT導入繊維複合コア1520に巻き付けられ、最外層上には環境保護のために図15に示すように任意選択の熱可塑性フィルム1540がある。本明細書で説明するように、CNT導入コア1520を「補強コア」と呼ぶことができ、ここで導電性ワイヤは送電媒体として動作する。

【0186】

アルミニウム又は銅の導体は、当技術分野で現在使用されている構成と同様の任意の数の構成で、CNT導入複合コア1520の周囲に配置することができる、例えば、被覆するか、又は複数のワイヤをCNT導入複合コア1520に縦方向に配列する。CNT導入繊維1510は、導電性ワイヤ1530に平行に配列できるが、個別に硬化した複合構造体の別個の束にして捻り、従来の導体と同様に通電容量をさらに向上させることもできる。熱可塑性物質1540は、図13から図15では最外層として図示されているが、繊維コア1520と導電性ワイヤ1530の間に配置できる。幾つかの実施形態では、任意の物理的形態の導体はCNT導入繊維の周囲にあってもよく、CNT導入繊維はマトリックス材料を含んでいても、又は含まなくてもよい。

【0187】

CNT導入繊維は、例えば、図13及び図14に示すようなセルフシールドワイヤを提供することができる。繊維にカーボンナノチューブを導入させる処理ステップを使用して、ワイヤ及びシールド構成要素の両方に必要な繊維を生成できる。セルフシールドワイヤのワイヤ部分を生成するために、導入プロセスの後に、繊維軸に沿ってチューブを「敷設」する追加の処理ステップを実行する。幾つかの態様では、処理の効率は、ワイヤ及びシールドを構成する同じ繊維構成要素を使用することによって達成できるが、同じ繊維のタイプを使用する必要はない。

【0188】

データ又は信号伝送のケースでは、CNT導入繊維に基づくワイヤは、例えば図13及

び図14に示すように、CNT導入繊維シールドによって提供されるような固有の分散CNTの性質を介して電磁干渉(EMI)を防止しながら、十分なデータ伝送容量を提供できる。シールド用途にCNT導入繊維を使用するケースでは、CNT導入繊維を組み込むと、層状外装構造の必要性をなくすことによって費用が低減されるばかりでなく、送電線用途では特に剛性及び強度を向上させ、これはスパン距離を増加させるために重要なことである。

【0189】

これらのCNT導入繊維の様々な構成は、電荷移動媒体そのものとして(例えば、図12)、又は従来の金属ワイヤ媒体の外装材料として(例えば、図13)、送電線又はデータ伝送線に使用できる。CNT導入繊維を電荷移動媒体(ワイヤ)として使用するケースでは、繊維軸に沿って配列されたCNTを有する繊維をワイヤ「構造」のコアに使用することができる。何故なら、CNTはその軸に沿って最も効果的に電流を通すからである。コア材料のすぐ外側では、半径方向の配向に従って配列されたCNTを有するCNT導入繊維を、このワイヤのシールド材料として使用できる(図14)。その結果、CNTが繊維上で半径方向の配向で配列されると、外装の半径に沿って半径方向に配列されたCNTになる。この半径方向の配向は、EMI効果を低減するために最も好ましい(CNTが衝突するEMIに対して垂直に配列される)が、これは効果的なEMI遮蔽を提供するための必要条件ではない。一態様によれば、CNT導入繊維を複合マトリックス内に配置して、軸方向の配向に従って送電ケーブルの補強コアを提供できる(図15)。

【0190】

幾つかの態様では、図12に示すようにワイヤコア1220のみが存在し、最外層上に保護コーティングの熱可塑性材料のフィルム1230があって、絶縁環境バリアを提供する(このバリアは、一態様で使用されて、ワイヤを通して移動した電荷を絶縁し、さらに環境保護を提供する)。この態様は、十分なレベルのEMI保護を提供できる。

【0191】

さらに別の態様では、図13に示すように、従来のワイヤ1310(アルミニウム又は銅)が電荷移動媒体として使用されて、CNT導入繊維がEMI遮蔽外装1330として使用され、最外層上には環境保護用の熱可塑性フィルム1340がある。このケースでは、CNTを繊維上で半径方向の配向に従って配列して、最大のEMI遮蔽特性を提供できる一方、他の態様では、CNTは、十分なレベルのEMI遮蔽を提供するばかりでなく、ワイヤの構造全体で引張強度及び剛性を改良するために、軸方向の配向に従って繊維軸に平行に配列できる。

【0192】

本開示の幾つかの態様では、以下の技術、さらにその任意の組合せを使用して、繊維軸に沿ってCNTを配列できる。1)電気機械的技術 - 電界又は磁界を使用することにより、CNTは成長プロセス中に繊維に平行に配列することができ、したがって加えられる力場を介した配列の誘導によって、CNTを配列することができる。2)機械的技術 - 押出成形、引抜成形、ガス圧補助ダイ、従来のダイ、及びマンドレルなどの様々な機械的技術を使用して、繊維の方向にせん断力を加え、配列を誘導することができる。3)化学的技術 - 溶剤、界面活性剤、及びマイクロエマルジョンなどの化学物質を使用し、材料がこれらの化学物質から引き出されるにつれ、繊維の方向の外装効果を介した配列を誘導することができる。

【0193】

図12に示すように、これらのCNT導入繊維の任意の構成を、補強コア1220として送電線に使用することができるが、軸方向の配向1212に従って繊維方向に沿って配列されたCNTは、その軸の方向に沿って電流を通すので、有益な導電性を提供する。さらに、引張強度及び剛性の改良も、その軸に沿って最大である。

【0194】

本開示の一態様では、図12に示すようにCNT導入繊維補強コア1220のみが存在して、これが導体と補強材料との両方として作用し、最外層上に任意選択の熱可塑性材料

のフィルム 1230 又は他の保護コーティングを有して、絶縁された環境バリアを提供することができる。このバリアは、本開示の幾つかの態様では任意選択で使用されて、ワイヤを通して移動した電荷を絶縁し、さらに環境保護を提供する。本開示の幾つかの態様では、CNT 導入繊維シールド 1430 (図 14) 及び / 又は導電性ワイヤ 1530 (図 15) は、間にフィルム 1230 (例えば、保護コーティング) が配置された状態で補強コア 1220 を囲むことができる。

【0195】

本開示の幾つかの態様では、複合繊維材料の表面上に成長する CNT は、0.1 ~ 500 ミクロンの長さとして行うことができる。特に、繊維の導電性を向上させる全体的な確率を改良するには、比較的長い (約 50 ミクロンを超える) CNT が望ましい。CNT と CNT との相互作用の確率が増大するからである。原複合繊維の引張特性を改良するには、中位の長さ (約 10 から約 50 ミクロン) の CNT を使用することができる。このような長さは、複合材料中の繊維の体積を大幅に減少せずに、CNT をブリッジングする能力を有する。複合材料の靱性を改良するには、短い (約 10 ミクロン未満の) CNT を使用することができる。このような長さは、複合繊維の体積に影響せず、CNT の配列を必要とせずに、効果的に界面を改良する。

【0196】

本開示の幾つかの態様では、CNT は軸方向の配向に従って繊維軸に平行に配列されており、プラズマ及び化学的方法などの幾つかの技術を使用して官能化し、CNT と CNT 、CNT と繊維、CNT とマトリックス、及び繊維とマトリックスとのブリッジング及び結合を改良することができる。官能化することにより、全体的なワイヤ構造の引張強度及び剛性を改良することができる。その結果、改良された靱性は、ラインが支持構造間のより大きい距離をスパンする能力を改良するのに役立てることができる。送電線の軸に沿って配列された CNT は、例えば図 12、図 14 及び図 15 に示すように電気伝導率の向上が最大になる。CNT 導入後の処理は、CNT の配向変更、CNT の官能化、及び CNT の被覆を含むことができるが、それに限定されない。官能化は、例えば CNT のフッ素処理、酸腐食、及び腐食プロセスの結果として露出したいかなる官能性も使用する化学物質と組み合わせた酸腐食を含むことができる。

【0197】

例示的な化学物質は、露出ケトン、アルデヒド、及びカルボン酸官能基の化学物質を含む。従って、腐食後の化学物質は、例えばエステル結合形成物、アミド結合形成物、シッフ塩基形成物、還元性アミノ化などを含むことができる。このような官能化は、例えば CNT 導入繊維とマトリックス材との間の界面の向上に使用することができる。コーティングも、CNT 導入繊維とマトリックス材との界面の向上に使用することができる。幾つかの態様では、このようなコーティングとしては、例えば、Kentera システム (Zyvex Performance Materials、オハイオ州コロンバス) を挙げることができる。

【0198】

幾つかの実施形態では、CNT 導入繊維が配列される構成は、多層構造、例えば少なくとも 2 層の様々な CNT 導入繊維の組成物を有するコアを含むことができる。

【0199】

幾つかの実施形態では、本明細書で開示した任意の構成で配列された CNT 導入繊維は、電子パネル、コンピュータ、制御盤、回路基板、電子デバイスなどを含むデバイス (これらに限定されない) と一緒に使用することができる。幾つかの実施形態では、デバイスは本明細書で開示した任意の構成で配置された CNT 導入繊維に動作可能に取り付けることができる。幾つかの実施形態では、デバイスは電氣的接地を含むことができる。

【0200】

幾つかの実施形態では、本明細書で開示した任意の構成で配列された CNT 導入繊維、特に軸方向に配列された CNT を含むものは、送電に使用することができる。幾つかの実施形態では、本明細書で開示した任意の構成で配列された CNT 導入繊維を含む複合材料の少なくとも一部を電流が通ることができる。幾つかの実施形態では、CNT 導入繊維、

任意選択でそれに含まれる導体、又はその任意の組合せの少なくとも一部を電流が通ることができる。

【0201】

幾つかの実施形態では、本明細書で開示した任意の構成で配列されたCNT導入繊維を使用して、送電用のワイヤ、又は複合材料を生産することができる。上記ワイヤの作成方法は、コアを形成するために、複数のCNT導入繊維を実質的に縦方向に配列することを含むことができ、この配列は、複数のCNT導入繊維の少なくとも幾つかを捻って別個の束にすることを含むことができる。任意選択で少なくとも1本の導体をコアの周囲に配置することができる。さらに、コア及び任意選択の導体を含む複合材料に、保護コーティングを付加することができる。当業者であれば、本開示の恩恵により、複合材料に組み込むことができる、例えばシールド、絶縁体、外装（sheath）、及びスクリーンなどの他の構成要素、及び上記構成要素を組み込む方法を理解することができるだろう。

【0202】

開示されたプロセスのステップの特定の順序又は階層は、例示的方法の例示としてのものであることを理解されたい。設計の好みに基づき、プロセスのステップの特定の順序又は階層を再構成できることが理解される。ステップの幾つかは同時に実行することができる。添付の方法の特許請求の範囲は、サンプルの順序で様々なステップの要素を提示するものであり、提示された特定の順序又は階層に限定するものではない。

【0203】

上記説明は、当業者が本明細書で説明する様々な態様を実践できるように提供されている。上記説明は、主題となる技術の様々な例を提供しているが、主題となる技術はこれらの実施例に限定されない。これらの態様に対する様々な改造が当業者には即座に明白になり、本明細書で定義した一般的原理は他の態様にも適用することができる。したがって、特許請求の範囲は本明細書で示す態様に限定されるものではなく、言語による特許請求の範囲と一致する全範囲に従うものであり、ここで単数形の要素に言及した場合、特にそう明言されていない限り「唯一」という意味ではなく、「1つ又は複数」という意味である。他で特に明言しない限り、「幾つか」という用語は1つ又は複数を指す。男性形の代名詞（例えば彼の）は、女性形及び中性形（例えば彼女の及びその）を含み、またその逆もある。見出し及び小見出しがある場合、それは便宜上にすぎず、本開示を限定するものではない。

【0204】

「態様」という語句は、このような態様が主題となる技術にとって必須である、又はこのような態様が主題となる技術の全構成に適用されるという意味ではない。ある態様に関する開示は、全構成に、又は1つ又は複数の構成に適用することができる。ある態様は1つ又は複数の実施例を提供することができる。ある態様などの語句は、1つ又は複数の態様を指すことができ、またその逆もある。ある「実施形態」などの語句は、このような実施形態が主題となる技術にとって必須である、又はこのような実施形態が主題となる技術の全構成に適用されるという意味ではない。ある実施形態に関する開示は、全実施形態、又は1つ又は複数の実施形態に適用することができる。ある実施形態は1つ又は複数の実施例を提供することができる。ある実施形態などの語句は、1つ又は複数の実施形態を指すことができ、またその逆もある。ある「構成」などの語句は、このような構成が主題となる技術にとって必須であるか、又はこのような構成が主題となる技術の全構成に適用されるという意味ではない。ある構成に関する開示は、全構成、又は1つ又は複数の構成に適用することができる。ある構成は、1つ又は複数の実施例を提供することができる。ある構成などの語句は、1つ又は複数の構成を指すことができ、またその逆もある。

【0205】

「例示的」という言葉は、本明細書では「実施例又は例示として働く」という意味で使用される。本明細書で「例示的」と説明されたいかなる態様又は設計も、必ずしも他の態様又は設計よりも好ましい、又は有利であるとは見なされない。

【0206】

本開示全体で説明され、当業者に知られているか、又は後に知られることになる様々な態様に対する構造的及び機能的同等物は参照により本明細書に明示的に組み込まれ、特許請求の範囲に含まれるものとする。さらに、本明細書で開示されたいかなるものも、このような開示が特許請求の範囲で明白に例挙されているか否かにかかわらず、公共に公開されるものではない。特許請求の範囲の要素は、その要素が「の手段」という語句を使用して明示的に列挙されているか、又は方法の請求項の場合は、その要素が「のステップ」という語句を使用して例挙されていない限り、米国特許法第112条第6項のパラグラフに従って解釈されるものではない。さらに、説明又は特許請求の範囲で「含む」、「有する」などの用語を使用している限り、このような用語は、「備える」という用語と同様の方法で包括的であるとされる。「備える」とは、使用された場合に請求項で移行語と解釈されるからである。

【誤訳訂正3】

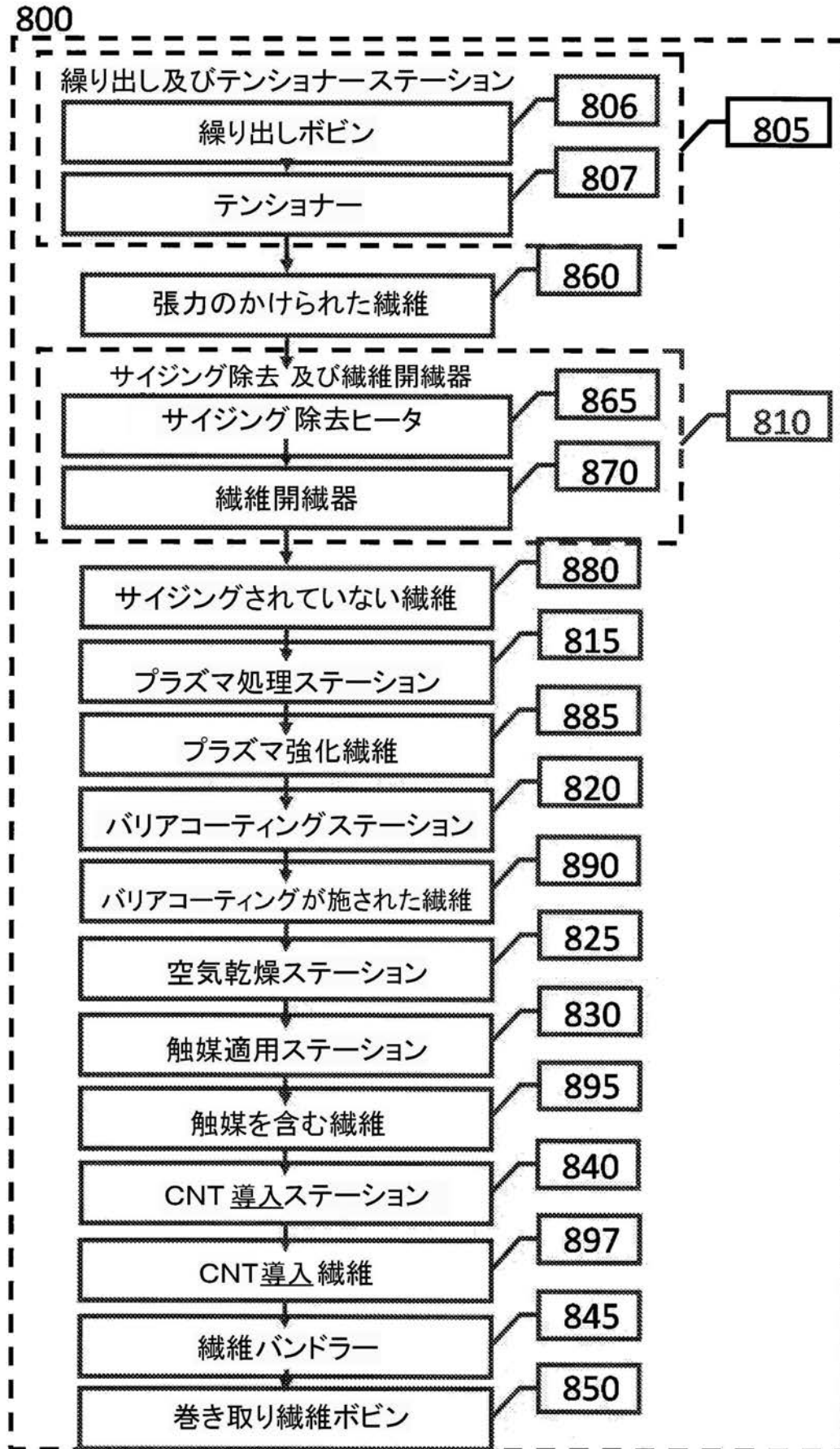
【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図8

【訂正方法】変更

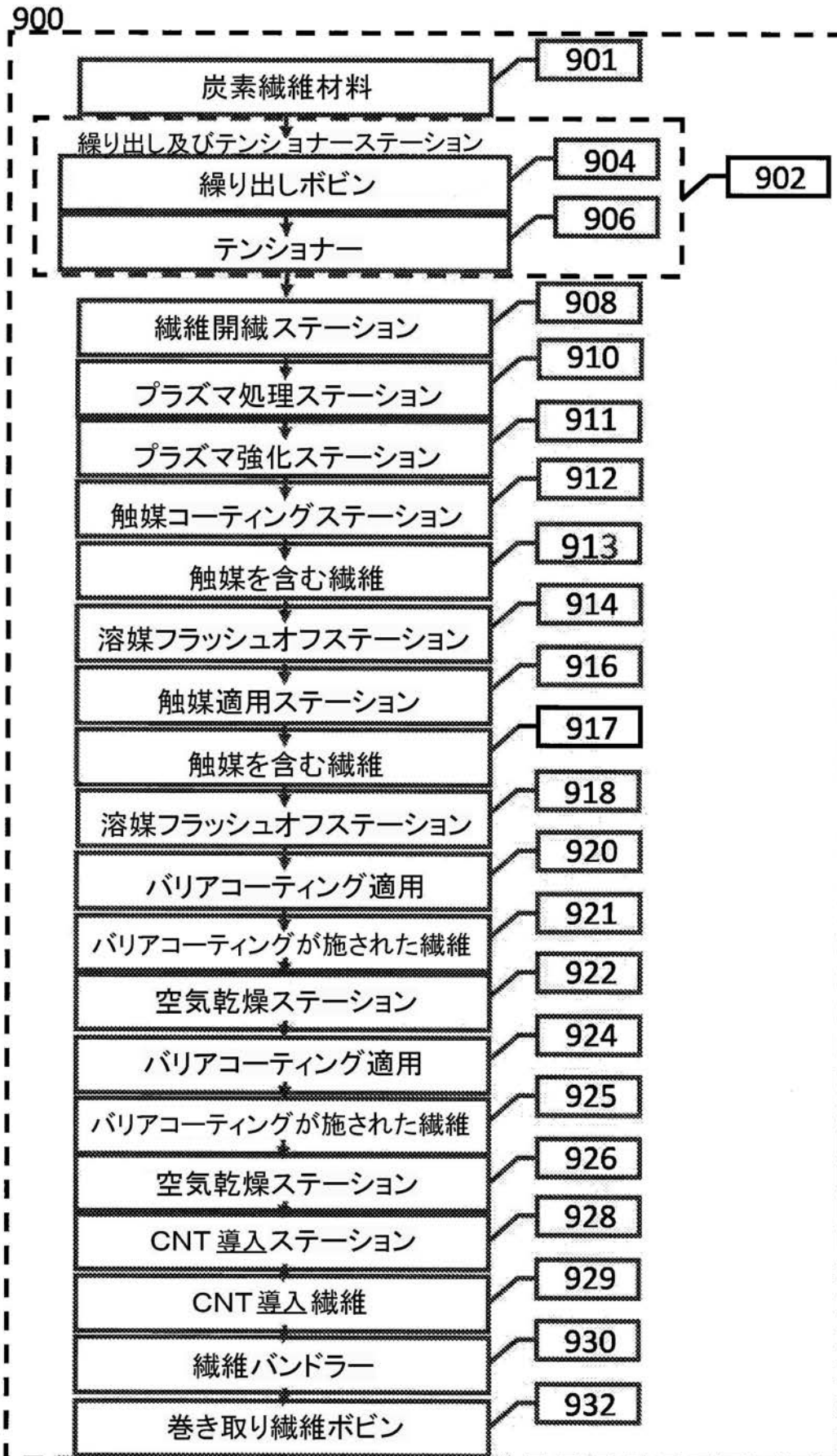
【訂正の内容】

【 図 8 】



【訂正対象書類名】図面
【訂正対象項目名】図 9
【訂正方法】変更
【訂正の内容】

【図 9】



【誤訳訂正 5】

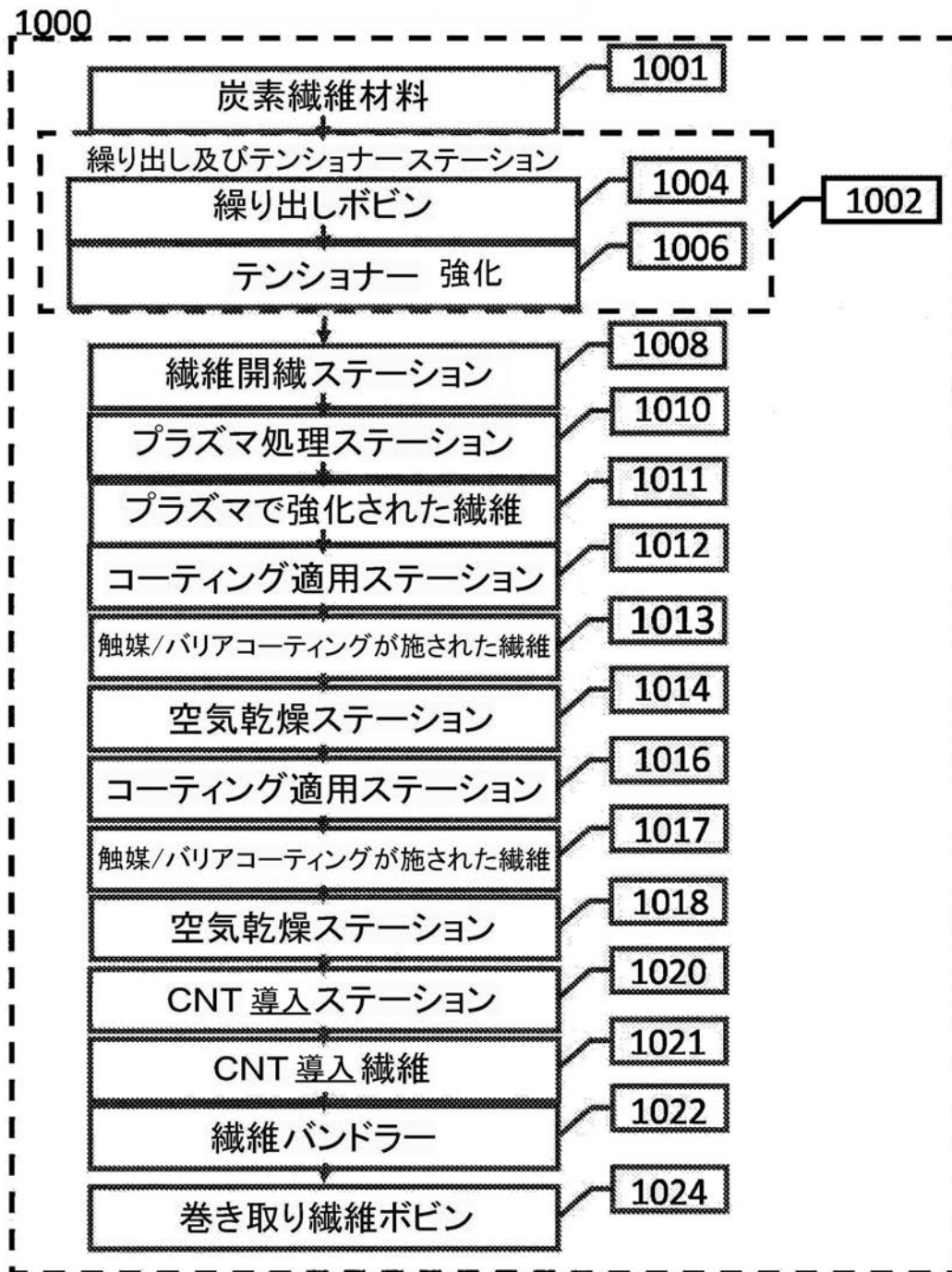
【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 1 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 1 0】



【誤訳訂正 6】

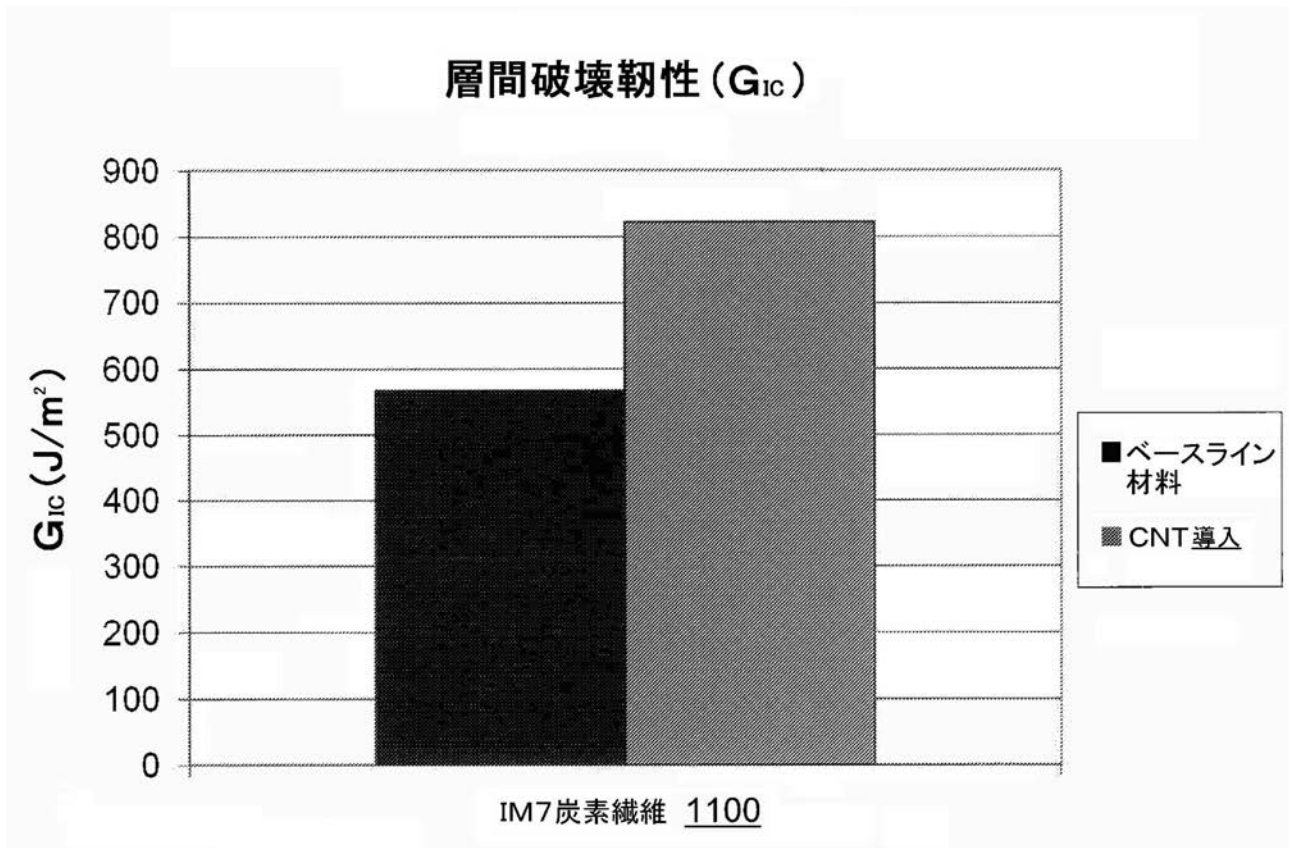
【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 1 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 1 1】



【誤訳訂正 7】

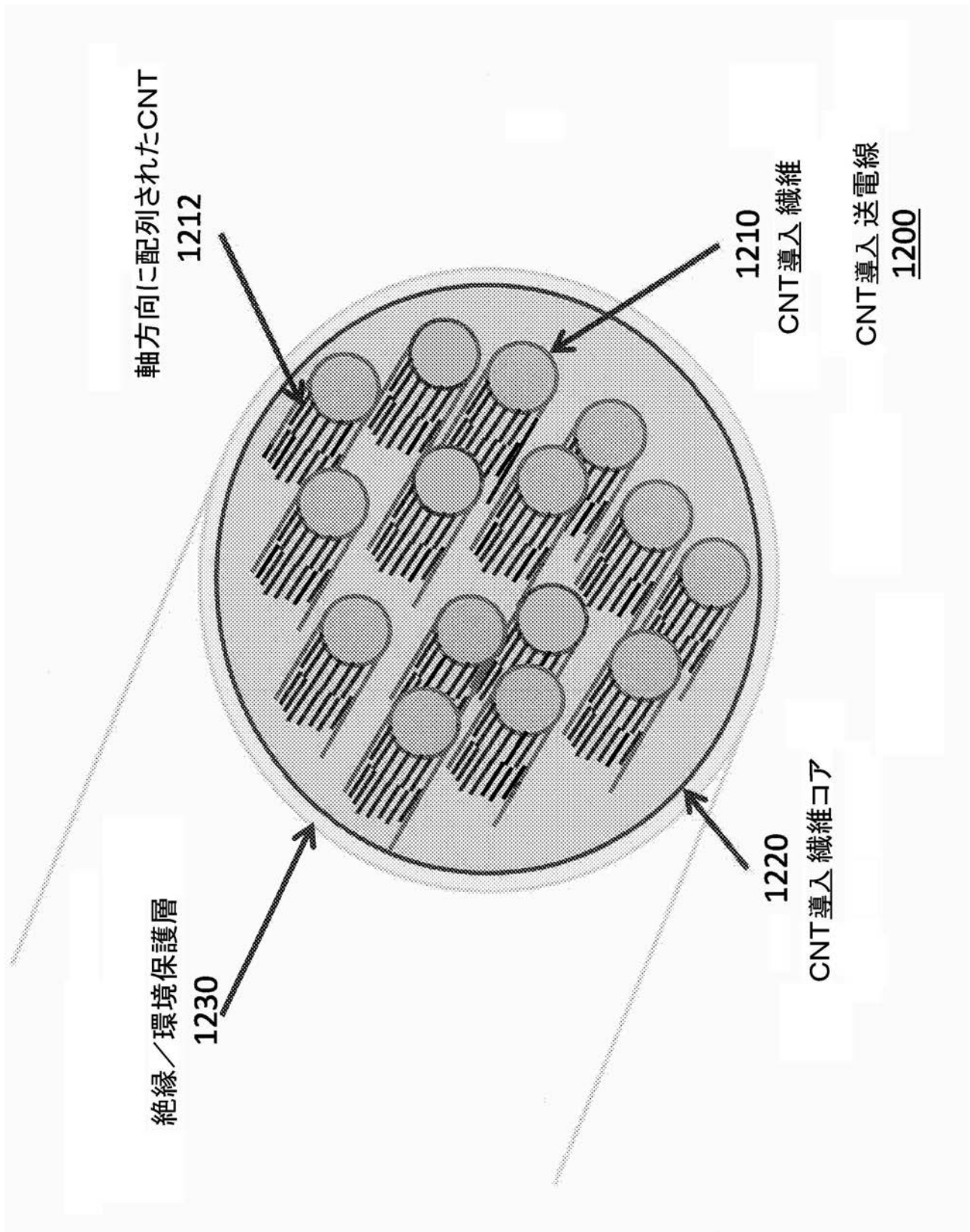
【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 1 2

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 1 2】



【誤訳訂正 8】

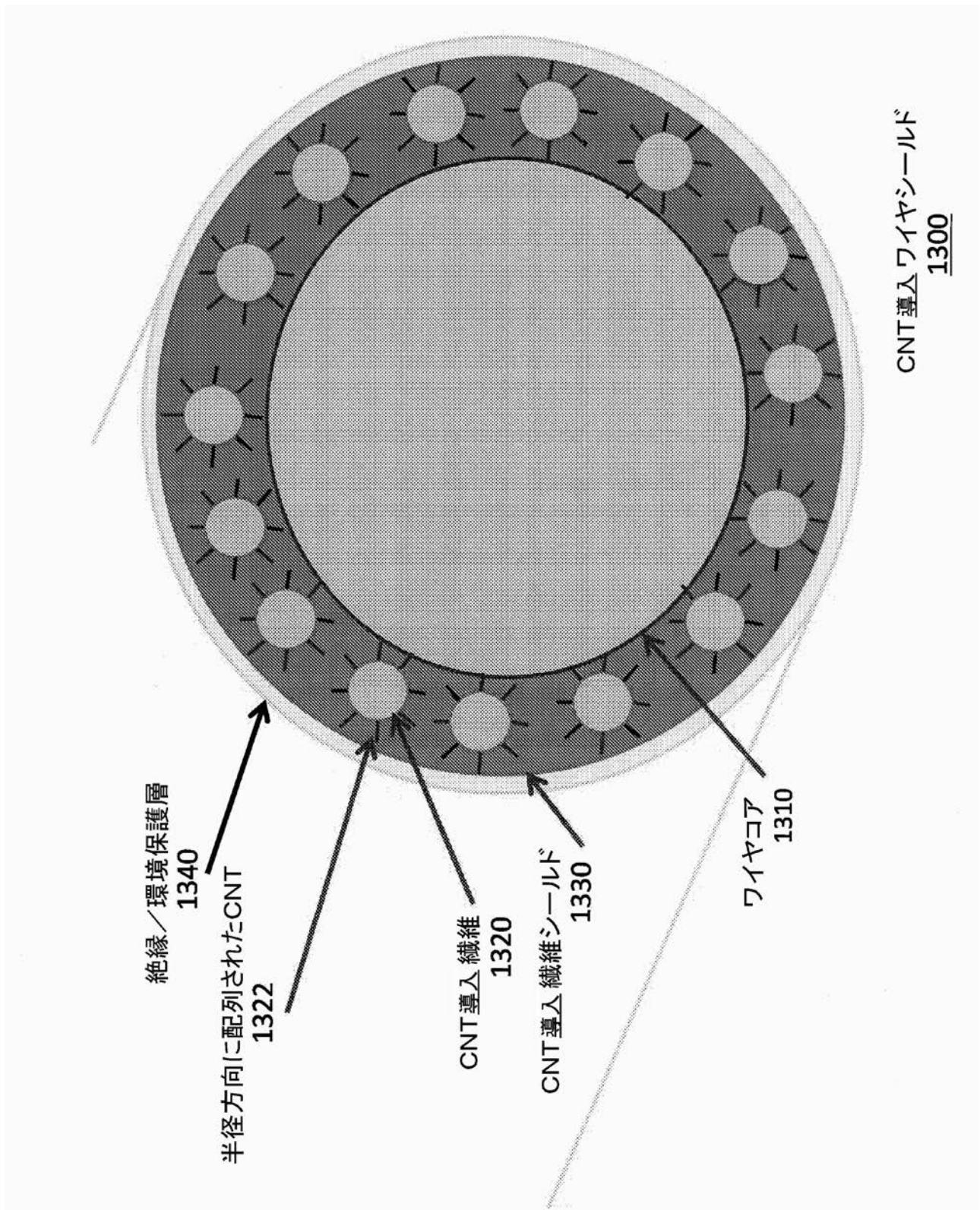
【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 1 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 1 3】



【誤訳訂正 9】

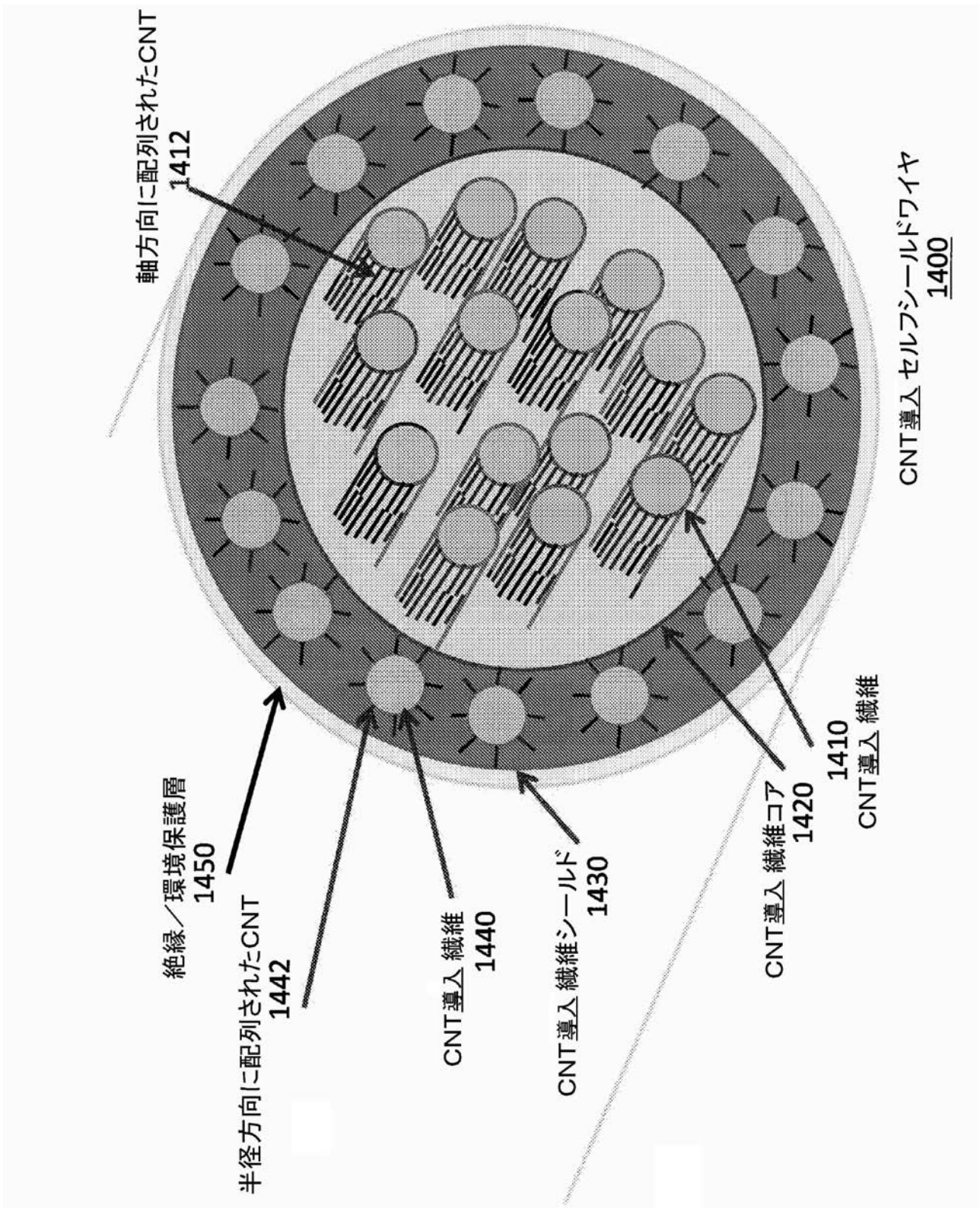
【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 1 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 図 1 4 】



【 誤訳訂正 1 0 】

【 訂正対象書類名 】 図面

【 訂正対象項目名 】 図 1 5

【 訂正方法 】 変更

【 訂正の内容 】

【図 15】

