

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6505612号
(P6505612)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int.Cl.	F 1
D04H 1/4242 (2012.01)	D04H 1/4242
D06C 3/00 (2006.01)	D06C 3/00
C01B 32/168 (2017.01)	C01B 32/168
D06M 11/50 (2006.01)	D06M 11/50
D06M 11/55 (2006.01)	D06M 11/55

請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-561739 (P2015-561739)
(86) (22) 出願日	平成26年3月7日(2014.3.7)
(65) 公表番号	特表2016-516137 (P2016-516137A)
(43) 公表日	平成28年6月2日(2016.6.2)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/022097
(87) 國際公開番号	W02014/138683
(87) 國際公開日	平成26年9月12日(2014.9.12)
審査請求日	平成29年3月3日(2017.3.3)
(31) 優先権主張番号	61/774,788
(32) 優先日	平成25年3月8日(2013.3.8)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国デラウエア州19805. ウィルミントン. センターロード974. ピー・オー・ボックス2915. チェスナ ット・ラン・プラザ
(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人	100095898 弁理士 松下 满

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】不織シート中のカーボンナノチューブを結合かつ配向させる方法およびそれにより作られる配向シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 不織シート中のカーボンナノチューブを配向させる方法であって、
 (a) 配向されていないナノチューブを含んだカーボンナノチューブの不織シートを準備するステップ、
 (b) 前記カーボンナノチューブの不織シートをカップリング剤であるトリフェニルメタンと接触させて隣接するカーボンナノチューブ間の機械的結合を得るステップ、
 (c) 機械的に結合したカーボンナノチューブを含んだカーボンナノチューブの前記不織シートを延伸して、
 (i) カーボンナノチューブ間のストレスを与え、かつ
 (ii) 前記不織シートが延伸される方向に個々のナノチューブの配向を与えるステップを含む、方法。

【請求項 2】

希釈液をステップ(b)で使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記希釈液が、クロロスルホン酸、硫酸、メタンスルホン酸、または過硫酸アンモニウムの硫酸溶液である、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

配向カーボンナノチューブからなる不織シートであって、広角X線回折によって求められる20°以下の半值全幅を有し、隣接するカーボンナノチューブがカップリング剤であ

10

20

るトリフェニルメタンによって互いに結合されるシート。

【請求項 5】

前記不織シートは、広角X線回折によって求められる10°以下の半值全幅を有する請求項4記載の不織シート。

【請求項 6】

前記不織シートは、広角X線回折によって求められる5°以下の半値全幅を有する請求項5記載の不織シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、不織シート中のカーボンナノチューブを結合かつ配向させる方法に向かれる。また本発明は、形成される配向カーボンナノチューブ含有不織シートに向かれる。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブから産業上の利用可能性を有する有用な物品を作り出すための少なからぬ取組みが行われてきた。理論的にはこのような物品から高い機械的強度、電気的または熱的特性を得ることができる。

【0003】

Smallleyらの2006年10月24日発行の米国特許第7,125,502号明細書は、配向した単層カーボンナノチューブの纖維およびそのような纖維の製造方法を開示している。

20

【0004】

Lashmoreらの2009年3月19日公開の米国特許出願公開第2009/0075545号明細書は、溶媒および界面活性剤を含む化学剤を使用することによってヤーンまたは不織シートを含んだ不織布を配向させることを開示している。

【0005】

Liangらの2009年11月12日公開の米国特許出願公開第2009/0280324号明細書は、纖維に樹脂を含浸させたナノスケール纖維フィルムのプレプレグを生成し、続いてその樹脂をBステージまで硬化させる方法を開示している。

【0006】

30

Pasqualiらの2011年5月12日公開の米国特許出願公開第2011/0110843号明細書は、カーボンナノチューブの超酸溶液を押出成形し、続いてその超酸溶媒の除去を使用する配向カーボンナノチューブを開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ナノチューブの配向の増大が起こる改良されたナノチューブ含有物品に対するニーズが存在する。その物品のうちの1つはシート状である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本発明は、

(a) 配向されていないナノチューブを含んだカーボンナノチューブの不織シートを準備するステップ、

(b) このカーボンナノチューブの不織シートをカップリング剤と接触させて、隣接するカーボンナノチューブ間の機械的結合を得るステップ、

(c) 機械的に結合したカーボンナノチューブを含んだこのカーボンナノチューブの不織シートを延伸して、

(i) カーボンナノチューブ間のストレスを与え、かつ

(ii) 不織シートが延伸される方向に個々のナノチューブの配向を与えるステップを含む不織シート中のカーボンナノチューブを配向させる方法に向けられる。

50

【0009】

好ましい方式ではカップリング剤と共に希釈液が使用される。

【0010】

また本発明は、広角X線回折によって得られる半値全幅（FWHM）の値によって証明される配向カーボンナノチューブを含有する不織シートに向けられる。

【図面の簡単な説明】**【0011】**

【図1】試験法Aおよび試験法Bを引き受ける適切な装置を示す。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

出発材料は、非配向ナノチューブを有するカーボンナノチューブの不織シートである。好適なシートは、Nanocomp Technologies, Inc.によって製造されている。

【0013】

カーボンナノチューブの配向を得るために不織シートをカップリング剤と接触させて隣接するカーボンナノチューブ間の機械的結合を達成すること、および少なくとも一部のナノチューブを配向させることが必要である。

【0014】

カーボンナノチューブの不織シートの配向の増大は機械的強度の増加をもたらすことが知られている。本発明の試験は、破壊歪みによってこの機械的強度の増加を測定し、次にこれを配向、すなわちナノチューブの配向の増大と関連づける。

【0015】

本明細書中で定義される用語「カップリング剤」は、試験法Aと呼ぶ試験手順によって決められる。代わりの試験手順は、試験法Bと呼ばれる。

【0016】

試験法A

パートI

カーボンナノチューブの不織シートをまず過剰のクロロスルホン酸で均一に濡らす。その後、その濡れた不織シートを破断するまで延伸する。最初の長さおよび最終の長さを記録し、下記の式を使用して破壊歪みを計算する。

$$\text{破壊歪み} = (\text{最終の長さ} - \text{最初の長さ}) / \text{最初の長さ} \times 100$$

【0017】

パートII A

カーボンナノチューブの別の不織シートを、まず潜在性カップリング剤と組み合わせた過剰のクロロスルホン酸で濡らしかつ接触させる。このクロロスルホン酸および潜在性カップリング剤は、重量を基準にして99対1の比で存在する。この濡らし、接触させた不織シートを破断するまで延伸する。

【0018】

最初の長さおよび最終の長さを記録し、先の場合と同様に下記の式を使用して破壊歪みを計算する。

$$\text{破壊歪み} = (\text{最終の長さ} - \text{最初の長さ}) / \text{最初の長さ} \times 100$$

(パートIおよびパートIIの試験手順では歪み速度および温度を含めたすべての変数は同一である。パートIとパートIIの違いは、カップリング剤が存在しないか存在するかである。)

【0019】

下記の式を使用してパートIおよびパートIIの結果を比較する。

10

20

30

40

【数1】

$$\text{改善(\%)} = \frac{\text{パートIIの破壊歪み} - \text{パートIの破壊歪み}}{\text{パートIの破壊歪み}} \times 100$$

【0020】

パートII B

クロロスルホン酸と潜在性カップリング剤が、重量を基準にして99.9対0.1の比で存在すること除いて、パートII Aと同じ手順に従う。

10

【0021】

パートII C

クロロスルホン酸と潜在性カップリング剤が、重量を基準にして90対10の比で存在すること除いて、パートII Aと同じ手順に従う。

【0022】

試験法B

代わりの試験法は、クロロスルホン酸の代わりに硫酸を使用することを除いて試験法Aと同一である。硫酸および潜在性カップリング剤は、99対1（試験法BパートII A）、99.9対0.1（試験法BパートII B）、および90対10（試験法BパートII C）の比で存在する。

20

【0023】

結果を試験法Aと同じやり方、すなわち、

【数2】

$$\text{改善(\%)} = \frac{\text{パートIIの破壊歪み} - \text{パートIの破壊歪み}}{\text{パートIの破壊歪み}} \times 100$$

で比較する。

【0024】

「カップリング剤」の定義を満たすためには試験法Aおよび試験法Bの比の少なくとも一方に関して少なくとも10%の改善が必要である。好ましくはカップリング剤による改善は、少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%であることになる。

30

【0025】

カップリング剤の例には、少なくとも2個の芳香族部分を有する電子を多量に含有する分子を有するもの（芳香族系）が挙げられる。例には、ジフェニルベンゼン、トリフェニルメタン、トリフェニルベンゼン、ポリスチレン、およびトリフェニレンが挙げられる。さらなる例には、非芳香族ポリシランと、電子を多量に含有する表面に対して強い親和性を有するタンパク質、例えばFullerum SP MaterialsのSP1タンパク質とが挙げられる。

【0026】

40

希釈液

本発明の好ましい実施形態ではカップリング剤と共に希釈液が使用されることになる。希釈液は、隣接するカーボンナノチューブ間の結合の程度を制御することを可能にし、カーボンナノチューブが相互間で位置を変えることを可能にし、かつカーボンナノチューブの配向を容易にする。したがって希薄液を使用することが高度に好ましい。希釈液なしでの不織シートの延伸操作においてはより一層の注意が必要である。

【0027】

希釈液は、100%未満のカップリング剤の使用を可能にする。カップリング剤の希釈は、最適の結果が得られるようにカップリング剤の量を制御することができるので有利である。実例として希釈液は、配向を妨げることになる過大な数の結合ナノチューブの形成

50

を防ぐ。

【0028】

希釈液およびカップリング剤の量は大幅に変えることができ、実施例として重量を基準にして1:99~99.9:0.1の比で存在する。より狭い比は1:10~10:1である。

【0029】

希釈液は、延伸のステップで適用されるストレスによる隣接する結合ナノチューブの動きを容易にする。したがって希釈液は、そのような動きを加える潤滑剤として作用する。

【0030】

希釈液は隣接するカーボンナノチューブ間の結合の程度の制御を可能にし、かつ不織シート中のカーボンナノチューブの移動を助けるので、結果として不織シート中のカーボンナノチューブが配向する。10

【0031】

希釈液の選択の種類は広範にわたって変えることができる。有用な希釈液には、電子を多量に含有するカーボンナノチューブの壁をプロトン化する能力を有する強酸が挙げられる。具体例には、クロロスルホン酸、硫酸、メタンスルホン酸、および過流酸アンモニウムの硫酸溶液が挙げられる。

【0032】

装置

試験法Aおよび試験法Bを引き受ける適切な装置を図示する。中ぐり棒支え(outer support)1は、2本の平行なネジ棒2を含有する。静止クランプ3および移動クランプ4が、不織カーボンナノチューブのシートである試験片を保持する。軸受け5(モーターまたは手廻しクランクに取り付けられた)がネジ棒の回転を可能にし、それによって移動クランプが試験片にストレスをかける。過剰なストレスが破断を引き起こす。代わりの装置は、Lashmoreの米国特許出願公開第2009/0075545号明細書に開示されている。20

【0033】

配向されたカーボンナノチューブの不織シート

カーボンナノチューブの配向不織シートは、広角X線回折によって得られる(FWHM)値を有することになる。この(FWHM)値は、20°を超せず、好ましくは10°以下、またさらに一層好ましくは5°以下であるはずである。30

【0034】

(FWHM)値を求めるための試験手順は下記の通りである。すなわち、

(FWHM)値は、不織シートを光線に対して直角に装着した状態でCu K 放射線(波長=0.1542nm)を使用する広角X線回折によって求められる。赤道反射の方位角強度スキャンの半値全幅(FWHM)の値は、2 = 25°の領域に現れる。

【0035】

配向されたカーボンナノチューブの不織シートには、高い機械的強度、電気的特性、および熱的特性のうちの少なくとも1つを必要とする用途がある。一つの用途は、銃弾などの発射体の貫通に耐える軽量防弾チョッキにおけるものである。40

【実施例】

【0036】

本発明をさらに例示するために下記の予言的実施例を提供する。

【0037】

ランダムに配向したカーボンナノチューブを含有する出発不織シートは、Nanoco mp Technologies, Inc., Merrimack, N.H.によって生産されている。このシートの坪量は20g/m²である。

【0038】

この不織シートから試験片を裁断し、カップリング剤のトリフェニルメタンおよび希釈液のクロロスルホン酸(カップリング剤対クロロスルホン酸1:99の重量比の過剰量で50

濡らす。

【0039】

過剰な液体を重力で徐々に排出させながら不織シートを28°の温度で5分間完全に濡らす。

【0040】

その濡れた不織シートを図に示すような延伸架枠中でその元の長さの1.5倍まで引き伸ばす。

【0041】

引き伸ばされた不織シートを延伸架枠から取り出し、水で洗浄してカップリング剤および希釈液を除去し、110°で12時間乾燥する。 10

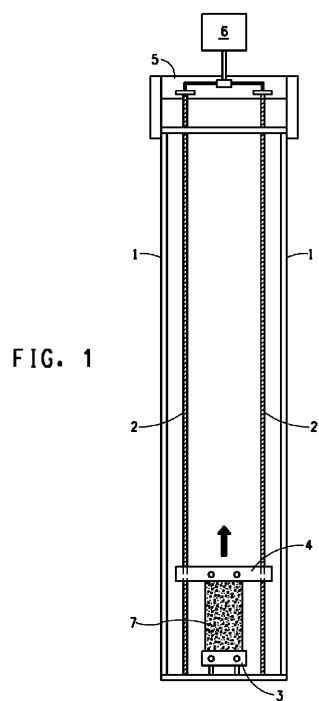
【0042】

前述のX線回折によって配向量を求める。

【0043】

20°以下の不織シートの(FWHM)値を得る。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
D 0 6 M 13/07 (2006.01)	D 0 6 M 13/07
D 0 6 M 13/256 (2006.01)	D 0 6 M 13/256
D 0 6 M 13/52 (2006.01)	D 0 6 M 13/52

(74)代理人 100098475
弁理士 倉澤 伊知郎

(74)代理人 100130937
弁理士 山本 泰史

(74)代理人 100123630
弁理士 渡邊 誠

(72)発明者 ノフ ウオレン フランシス
アメリカ合衆国 バージニア州 23220 リッチモンド サウス パイン ストリート 32
7

審査官 小石 真弓

(56)参考文献 国際公開第2007/099975 (WO, A1)
特表2010-534772 (JP, A)
国際公開第2012/177975 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 0 4 H 1 / 0 0 - 1 8 / 0 4
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1
D 0 6 M 1 1 / 0 0 - 1 5 / 7 1 5