

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年5月31日(31.05.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/070537 A1

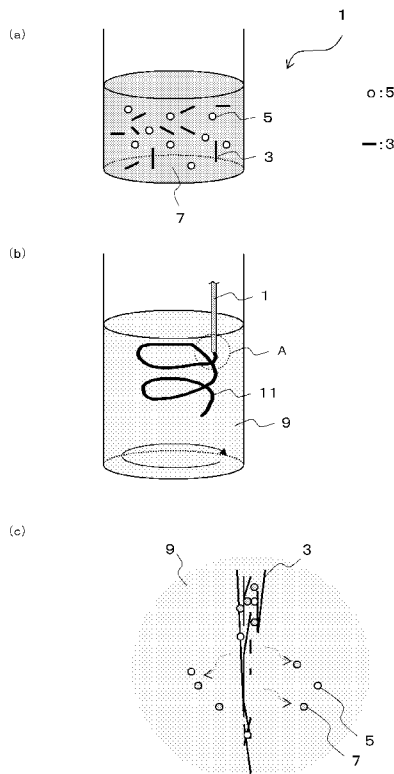
- (51) 国際特許分類:
D01F 9/127 (2006.01) H01B 1/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) H01B 7/00 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076817
- (22) 国際出願日: 2011年11月21日(21.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-260476 2010年11月22日(22.11.2010) JP
特願 2010-260469 2010年11月22日(22.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): カ久 弘昭(RIKIHISA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 橘 正人(TACHIBANA, Masato) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 島田 道宏(SHIMADA, Michihiro) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 安積 欣志(ASAKA, Kinji) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 向 健(MUKAI, Ken) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 杉野 卓司(SUGINO, Takushi) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市

[続葉有]

(54) Title: COAGULATION SPINNING STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND ELECTRIC WIRE USING SAME

(54) 発明の名称: 凝集紡糸構造体およびその製造方法ならびにそれを用いた電線

【図1】



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a coagulation spinning structure that is obtained by spinning carbon nanotubes and has high electrical conductivity. The present invention relates to a production method for a coagulation spinning structure, the method being characterized by including: a step (a) of producing a dispersion (1) in which carbon nanotubes (3) are dispersed by a surfactant (5) in a first solvent (7) that is water alone or a solvent mixture containing an organic solvent and water; and a step (b) of performing coagulation spinning of the carbon nanotubes (3) by pouring, into a condensate, the dispersion (1) in which the carbon nanotubes (3) have been dispersed, the condensate being a second solvent (9) and different from the first solvent (7). The obtained coagulation spinning structure containing the carbon nanotubes is characterized in that the bulk density is 0.5 g/cm³ or more, the weight reduction rate until 450°C is 50% or less, the ratio of G/D in resonance Raman scattering measurement is 10 or more, and the electric conductivity is 50 S/cm or more.

(57) 要約: 本発明の目的は、カーボンナノチューブを紡糸してなる、電気伝導性の高い凝集紡糸構造体を得ることである。本発明は、カーボンナノチューブ(3)を、界面活性剤(5)によって、水のみかまたは有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかである第1の溶媒(7)に分散させた分散液(1)を作製する工程(a)と、第1の溶媒(7)と異なる第2の溶媒(9)である凝集液に、カーボンナノチューブ(3)を分散させた分散液(1)を注入し、カーボンナノチューブ(3)を凝集紡糸する工程(b)とを含むことを特徴とする凝集紡糸構造体の製造方法である。得られたカーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体は、かさ密度が0.5 g/cm³以上であり、450°Cまでの重量減少率が50%以下であり、共鳴ラマン散乱測定におけるG/Dの比が10以上であり、電気伝導度が50 S/cm以上であることを特徴とする。



緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 井上 誠一(INOUE, Seichi); 〒1600005 東京都新宿区愛住町 2 2 第 3 山田ビル 7 F Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

凝集紡糸構造体およびその製造方法ならびにそれを用いた電線

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの粉末から製造される、樹脂を含まないカーボンナノチューブの凝集紡糸構造体およびその製造方法などに関するものである。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブは、炭素によって作られるグラフェンシートが単層あるいは多層の同軸管状になった物質であり、超微細径、軽量性、高強度、高屈曲性、高電流密度、高熱伝導性、高電気伝導性を有する材料である。このようなカーボンナノチューブを糸状に紡ぐことで、従来にない特性を持つ繊維状材料を得ることができると期待されている。

[0003] このようなカーボンナノチューブの紡糸方法として、大きく分けて気相法と液相法がある。気相法としては、カーボンナノチューブの合成工程の後に、直接紡糸する工程を設け、カーボンナノチューブの合成と紡糸を同時に行う方法である。一方、液相法は、既に合成されたカーボンナノチューブの粉末を液体に溶かし、分散したカーボンナノチューブを紡糸することで、糸状、繊維状のカーボンナノチューブを得る方法であり、カーボンナノチューブの合成と紡糸を別の工程で行う方法である。

[0004] 気相法としては、例えば、筒状の反応器内に、カーボンナノチューブ合成用の触媒、カーボンナノチューブの原料となる炭化水素を、キャリアガスとともに供給し、カーボンナノチューブを成長させ、反応器の反応領域外でスピンドルにまきつけて紡糸を行い、カーボンナノチューブの繊維を得る方法が開示されている（特許文献1を参照）。

[0005] また、液相法としては、均一にカーボンナノチューブを分散させた低粘度のカーボンナノチューブ分散液を、一定の流れのあるポリビニルアルコール

(PVA) などが含まれた粘性のある凝集液に注入することで、カーボンナノチューブとPVAとの複合繊維を得る方法が開示されている（特許文献2を参照）。

- [0006] さらに、別の液相法としては、均一にカーボンナノチューブを分散させた低粘度のカーボンナノチューブ分散液を、強酸または強アルカリの凝集液（pHが3以下またはpH11以上）に注入することでナノファイバーを得る方法が開示されている（特許文献3を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特表2007-535434号公報
特許文献2：米国特許出願公開第2008/0124507号明細書
特許文献3：米国特許出願公開第2007/0243124号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、カーボンナノチューブの合成と紡糸が連続して行われるため、最適条件の異なる合成速度と紡糸速度の両方を最適化することが困難であるという問題点があった。また、カーボンナノチューブの合成と紡糸とが連続して行われるため、合成後のカーボンナノチューブから触媒を除去することや、カーボンナノチューブの表面処理を行うこと、金属性のカーボンナノチューブと半導体性のカーボンナノチューブを分離することなどができないという問題点があった。特に、カーボンナノチューブは、通常は金属性と半導体性の両者の混合物として合成されるため、これらを分離せずに紡糸すると、得られる繊維状材料の電気導電性は優れたものにならない。
- [0009] また、特許文献2に記載の方法では、カーボンナノチューブの紡糸をPVAなどの樹脂を用いて行うため、カーボンナノチューブの表面に樹脂層ができ、カーボンナノチューブの内部に樹脂がしみこんでしまう。表面の樹脂層

は、カーボンナノチューブ同士の接触抵抗を増加させてしまい、複合線材の導電性を低下させる。内部にしみこんだ樹脂は、カーボンナノチューブ自体の電気伝導性を低下させる。そのため、特許文献2に記載の方法では、電気伝導性に優れた複合線材を得ることができないという問題点があった。

[0010] また、特許文献3に記載の方法では、カーボンナノチューブの紡糸において、強酸または強アルカリの液体を凝集液として用いるため、カーボンナノチューブに欠陥が生じる。欠陥が生じると、カーボンナノチューブのグラファイト結晶が傷ついてしまうため、カーボンナノチューブ単体の電気伝導性や機械特性が悪化する。そのため、得られたカーボンナノチューブの二次ナノファイバーの電気伝導性や機械特性も悪化してしまうという問題点があった。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、カーボンナノチューブを紡糸してなる、電気伝導性の高い凝集紡糸構造体を得ることである。

[0012] 前述した目的を達成するために、以下の発明を提供する。

(1) カーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で10分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が、50%以下であり、共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G/Dの比が10以上であり、電気伝導度が 50 S/cm 以上であることを特徴とする凝集紡糸構造体。

(2) 前記重量減少率が25%以下であり、共鳴ラマン散乱測定での前記G/Dの比が30以上であることを特徴とする(1)に記載の凝集紡糸構造体

。

(3) 前記カーボンナノチューブが、シングルウォールカーボンナノチューブ、ダブルウォールカーボンナノチューブまたはマルチウォールカーボンナノチューブを含むことを特徴とする(1)に記載の凝集紡糸構造体。

(4) 電気伝導度が 500 S/cm 以上であることを特徴とする(1)に記載の凝集紡糸構造体。

(5) 前記凝集紡糸構造体の直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 cm 以下であって、長さ／直径の比が 100 以上であり、前記凝集紡糸構造体の表面に深さ $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ で長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の複数の長手方向の溝を有し、前記凝集紡糸構造体の内部に 100 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の複数の空洞を有することを特徴とする(1)に記載の凝集紡糸構造体。

(6) カーボンナノチューブの重量組成比が 75% 以上であることを特徴とする(1)に記載の凝集紡糸構造体。

(7) (1)に記載の凝集紡糸構造体を導体として用いることを特徴とする電線。

(8) カーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G／Dの比が 10 以上であり、電気伝導度が 500 S/cm 以上であることを特徴とする凝集紡糸構造体。

(9) カーボンナノチューブを、界面活性剤によって、水のみかまたは有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかである第1の溶媒に分散させた分散液を作製する工程(a)と、前記第1の溶媒と異なる第2の溶媒である凝集液に、前記カーボンナノチューブを分散させた前記分散液を注入し、カーボンナノチューブを凝集紡糸する工程(b)とを含むことを特徴とする凝集紡糸構造体の製造方法。

(10) 前記第1の溶媒が、水のみであるか、または、メタノール、エタノ

ール、プロパノール、ホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた一つ以上の有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかであることを特徴とする（９）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１１）前記凝集液が、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、水、メタノール、エタノール、プロパノールのいずれか一つを含む溶液であり、前記凝集液と前記第１の溶媒では、前記界面活性剤との親和性が異なることを特徴とする（９）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１２）前記凝集液が、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを含むことを特徴とする（１１）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１３）前記界面活性剤が、下記の（Ａ）から（Ｃ）の群に属する界面活性剤のいずれか１種以上であることを特徴とする（９）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（Ａ）グリフィン法で求めたHLBで８以上の非イオン性界面活性剤

（Ｂ）陰イオン性界面活性剤：アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルアルコール硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、Ｎ－ラウロイルサルコシンナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、（メタ）アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム、アルキルアルコールリン酸エステル塩

（Ｃ）陽イオン性界面活性剤：テトラアルキルアンモニウムハライド

（１４）前記界面活性剤が、前記（Ａ）及び前記（Ｂ）または前記（Ａ）及び前記（Ｃ）の群に属する界面活性剤のうち、それぞれ１種以上の界面活性剤を組み合わせたものであることを特徴とする（１３）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１５）前記界面活性剤が、主鎖の長さの異なる複数の界面活性剤を含むこ

とを特徴とする（１３）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１６）前記界面活性剤がドデシル硫酸ナトリウムを含むことを特徴とする

（１３）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１７）前記凝集液のｐＨが３～１１の間にあることを特徴とする（９）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１８）さらに、前記工程（ｂ）の後、前記凝集紡糸構造体を前記凝集液から取り出し、溶媒に浸漬する工程と、前記凝集紡糸構造体を乾燥する工程と、前記凝集紡糸構造体を延伸する工程と、を含むことを特徴とする（９）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１９）さらに前記凝集紡糸構造体を繰る工程を含むことを特徴とする（１８）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（２０）前記カーボンナノチューブが、触媒除去処理を施されていることを特徴とする（９）に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（２１）（９）に記載された製造方法で作製されたことを特徴とする凝集紡糸構造体。

（２２）（９）に記載された製造方法で作製されたカーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で 10 分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が、 50% 以下であり、さらに共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度を G 、 $1300\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度を D としたとき、 G/D の比が 10 以上であることを特徴とする凝集紡糸構造体。

発明の効果

[0013] 本発明により、カーボンナノチューブを紡糸してなる、電気伝導性の高い凝集紡糸構造体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] (a) 本発明にかかる凝集紡糸構造体の製造方法における、分散液製造工程を説明する図、(b) 同じく凝集紡糸工程を説明する図、(c) (b) のA部分を拡大した図。

[図2] 実施例1で用いたシングルウォールカーボンナノチューブ(FH-P)のラマンスペクトルを示す図。

[図3] (a) 実施例1において、分散液を凝集液に注入した後の凝集紡糸構造体を示す図、(b) 実施例1において、水から引き上げたときの凝集紡糸構造体を示す図、(c) 乾燥後の凝集紡糸構造体を示す図。

[図4] (a) 実施例1に係る凝集紡糸構造体の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した際の写真、(b) (a)での該当箇所の拡大図、(c) (a)での該当箇所の拡大図。

[図5] (a) FIB加工前の実施例1に係る凝集紡糸構造体を観察した写真、(b) 凝集紡糸構造体をFIB加工して縦断面を露出させた写真。

発明を実施するための形態

[0015] (本発明の凝集紡糸構造体)

以下図面に基づいて、本発明の実施形態を詳細に説明する。

まず、本発明に係る凝集紡糸構造体は、多数のカーボンナノチューブが紡糸されて形成される。

[0016] 本発明の凝集紡糸構造体は、かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上である。このかさ密度は、公知の方法により求めることができるが、特に、凝集紡糸構造体の重量と直径と長さを計測し、凝集紡糸構造体を円筒形と仮定して体積を求め、乾燥重量を体積で除して求める方法が好ましい。なお、紡糸前のシングルウォールカーボンナノチューブのかさ密度は $0.2 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ 程度である。気相法により製造されるカーボンナノチューブの繊維も、同様に $0.2 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ 程度である。つまり、本発明の凝集紡糸構造体は、気相法により製造される凝集紡糸構造体に比べて、カーボンナノチューブが密に紡糸されているため、電気伝導度や強度に優れる。

[0017] 本発明の凝集紡糸構造体は、空気雰囲気下で室温から $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で10分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が65%以下である。なお、この重量減少率が50%以下であることが好ましく、25%以下であることがより好ましい。重量減少率が小さいほど、凝集紡糸構造体に含まれるカーボンナノチューブ以外の有機物（特に樹脂）の量が少なくなり、凝集紡糸構造体の電気伝導率、耐熱性が向上する。

[0018] 本発明の凝集紡糸構造体は、電気伝導度が $50\text{ S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ S}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましく、 $200\text{ S}/\text{cm}$ 以上であることがさらに好ましく、 $500\text{ S}/\text{cm}$ 以上であることがさらに好ましい。一般的な導電性ポリマーの電気伝導度は $50\text{ S}/\text{cm}$ 未満であり、電気伝導度が $50\text{ S}/\text{cm}$ 以上である本発明の凝集紡糸構造体は、多くの用途に使用することができる。また、電気伝導度は、より高いほうが、より多くの用途に使用でき、好ましい。

[0019] 本発明の凝集紡糸構造体は、表面に、深さ $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ で長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の複数の長手方向の溝を有し、断面から観察すると、内部に 100 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の複数の空洞を有するものである。このような長手方向の溝や空洞は、凝集液や浸漬液から取り出した際に、溶液が乾燥する際に発生すると考えられる。

[0020] 本発明の凝集紡糸構造体は、直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 1 cm 以下であり、長さ／直径の比が100以上であることが好ましい。

[0021] 本発明の凝集紡糸構造体は、レーザー（例えば 514 nm のArレーザー）を照射した際の共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G／Dの比が10以上

であることが好ましく、 G/D 比は30以上であることがより好ましい。1550～1650 cm^{-1} の範囲内のピークはGバンドと呼ばれ、カーボンナノチューブのグラファイト構造に由来するピークであり、1300～1400 cm^{-1} の範囲内のピークはDバンドと呼ばれ、アモルファスカーボンやカーボンナノチューブの格子欠陥に由来するピークである。 G/D 比が10以上であるとは、格子欠陥の少ない高品質のカーボンナノチューブで構成されることを意味する。特に30以上であれば、さらに高品質のカーボンナノチューブで構成され、熱伝導性、電気伝導性、耐熱性に優れる。

[0022] 本発明の凝集紡糸構造体は、カーボンナノチューブを75重量%以上含むことが好ましい。

[0023] (カーボンナノチューブ)

本発明の凝集紡糸構造体に含まれるカーボンナノチューブの種類としては、特に限定されず、公知のプロセスにより製造されたカーボンナノチューブを使用することができる。具体的には、高圧一酸化炭素(HiPco)法、レーザーアブレーション法、アーク放電法、化学的気相成長(CVD)法で合成されたカーボンナノチューブなどである。カーボンナノチューブは、シングルウォールカーボンナノチューブのみでもよいし、ダブルウォールカーボンナノチューブのみ、マルチウォールカーボンナノチューブのみでも良く、これらの混合物であっても良いが、触媒を除去した金属性のシングルウォールカーボンナノチューブのみで構成されることが好ましい。

[0024] カーボンナノチューブは、通常は鉄やニッケル、コバルトなどの金属粒子の触媒を用いて合成されるため、カーボンナノチューブの粉末には触媒が含まれることが多い。触媒が含まれると、導電性の悪化や耐熱性の低下を引き起こす。そのため、紡糸前のカーボンナノチューブを酸により処理をするなどして、触媒を除去することが好ましい。

[0025] カーボンナノチューブは、平均直径が0.5～100 nmであることが好ましい。平均直径は電子顕微鏡による径の実測値を平均して求めることが好ましい。さらに、カーボンナノチューブは、直線状であっても、湾曲状であ

ってもよい。

[0026] アーク放電法は、大気圧よりもやや低い圧力のアルゴンや水素雰囲気下で、炭素棒でできた電極材料の間にアーク放電を行うことで、陰極に堆積したマルチウォールカーボンナノチューブを得る方法である。また、シングルウォールカーボンナノチューブは、前記炭素棒中にニッケル／コバルトなどの触媒を混ぜてアーク放電を行い、処理容器の内側面に付着するススから得られる。

レーザーアブレーション法は、希ガス（例えばアルゴン）中で、ターゲットであるニッケル／コバルトなどの触媒を混ぜた炭素表面に、YAGレーザーの強いパルスレーザー光を照射することによって炭素表面を溶融・蒸発させて、シングルウォールカーボンナノチューブを得る方法である。

気相成長法は、ベンゼンやトルエン等の炭化水素を気相で熱分解し、カーボンナノチューブを合成するもので、より具体的には、流動触媒法やゼオライト担持触媒法などが例示できる。

高圧一酸化炭素（HiPco）法は、気相成長法の一種で、触媒に鉄化合物を用い、一酸化炭素を高圧で熱分解することにより高純度で比較的小さな直径（1 nm前後）のシングルウォールカーボンナノチューブを得る。

[0027] また、カーボンナノチューブが、バリスティック伝導性を有するカーボンナノチューブを含むことが好ましい。バリスティック伝導性とは、カーボンナノチューブの大きさが電子の平均自由行程よりも大きく、位相総和長よりも小さい場合に実現する。バリスティック伝導性を有するカーボンナノチューブでは、キャリアの無散乱走行に基づく電気伝導性の向上が期待される。

[0028] カーボンナノチューブが、ドーピングされたカーボンナノチューブを含んでもよい。ドーピングとは、カーボンナノチューブの内部空間にドーパントを収容することや、カーボンナノチューブをドーパントで被覆することである。ドーパントは、アルカリ金属、ハロゲン、導電性高分子（PPyCF₃SO₃、PPyTFSI）、イオン液体（EMIBF₄、EMITFSI）、有機分子（TCNQ（Tetracyanoquinodimethane）

、DNBN-3, 5-Dinitrobenzonitrile, F4-TCNQ (Tetrafluorotetracyanoquinodimethane)、TDAE (Tetrakis(dimethylamino)ethylene)、TTF (Tetrathiafulvalene)、TMTSF (Tetramethyltetraselenafulvalene)、LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfone)imide)などが好ましい。

[0029] また、カーボンナノチューブが、銅、ニッケル、チタン、マグネシウムなどの金属ナノ粒子が付与されたカーボンナノチューブを含むことが好ましい。ナノ粒子が付与されるとは、カーボンナノチューブの表面に金属粒子を付着させることである。

[0030] また、シングルウォールカーボンナノチューブを合成すると、通常は、金属性のものと半導体性のものが約1 : 2の割合で生成される。そのため、イオンクロマトグラフィーなどで、金属性のシングルウォールカーボンナノチューブと半導体性のシングルウォールカーボンナノチューブを分離し、金属性のもののみを紡糸に使用することが好ましい。

[0031] 本発明で使用されるカーボンナノチューブの特性としては、前述したラマンスペクトルのG/Dの比が10以上であることが好ましく、G/D比は30以上であることがより好ましい。G/D比が10以上であるとは、格子欠陥の少ない高品質のカーボンナノチューブであることを意味する。特に30以上であれば、さらに高品質のカーボンナノチューブであり、熱伝導性、電気伝導性、耐熱性に優れる。

[0032] また、本発明で使用されるカーボンナノチューブの特性としては、800℃程度まで熱分解せず、100℃～800℃の間の重量減少が50%以内になることが好ましく、更には25%以内になることが好ましい。カーボンナノチューブの100℃～800℃の間の重量減少は、アモルファスカーボンの量に由来し、アモルファスカーボンの少ないカーボンナノチューブの方が、より高品質であり、熱伝導性、電気伝導性、耐熱性に優れる。

[0033] (凝集紡糸構造体の効果)

本発明の凝集紡糸構造体は、内部に樹脂を含まず、強酸または強アルカリの溶液を通さずに欠陥が発生しないため、電気伝導性の高い凝集紡糸構造体を得ることができる。さらに、触媒を除去した金属性のシングルウォールカーボンナノチューブのみを使用すれば、さらに高い電気伝導率の凝集紡糸構造体を得ることができる。

[0034] また、本発明の凝集紡糸構造体は、強酸または強アルカリの溶液を通す処理による欠陥がないため、従来の方法による凝集紡糸構造体よりも機械的強度も高いと考えられる。

[0035] また、本発明の凝集紡糸構造体は、表面に溝を有するシワ構造であるため、加工性、摺動性に優れる。

[0036] これらの凝集紡糸構造体を、所望の大きさに縫り合わせたものを導体とし、必要に応じて外部に絶縁体を被覆して、電線とすることができる。このような電線は、高い電気伝導率、高い熱伝導率、高い熱的安定性を持つことから、軽量かつ大電流を流すことが可能な電線となる。

[0037] (凝集紡糸構造体の製造方法)

図1は、本発明の実施形態に係る凝集紡糸構造体の製造方法を説明する図である。まず、図1(a)に示すように、様々な方法で合成されたカーボンナノチューブ3を、界面活性剤5とともに第1の溶媒7に分散し、分散液1を得る。

[0038] 次に、図1(b)に示すように、分散液1を、攪拌中の凝集液9に、シリンジ等で連続的に注入する。図1(c)は、図1(b)のA部分を拡大した図である。図1(c)に示すように、凝集液9に注入された分散液からは、界面活性剤5と第1の溶媒7が凝集液9に分散し、カーボンナノチューブ3が紡糸され、凝集紡糸構造体11が得られる。

[0039] 本発明は、「分散液を凝集液に連続的に注入する」ことで凝集紡糸構造体を得る点に特徴がある。例えば、シリンジ等に凝集液を入れて、カーボンナノチューブを含む分散液中にその凝集液を連続的に注入しても、不定形の凝

集体や膜状の凝集体が得られるものの凝集紡糸構造体を得ることはできない。また、ビーカ等に凝集液を入れて、分散液中にその凝集液を一度に投入しても、不定形の凝集体や膜状の凝集体が得られるものの凝集紡糸構造体を得ることはできない。

[0040] さらにこの後、カーボンナノチューブ3の凝集紡糸構造体11を、水に浸漬し、乾燥させる工程や、凝集紡糸構造体を延伸する工程を含んでも良い。延伸工程では、凝集紡糸構造体を、破断ひずみの50%以上に機械的に延伸することで、カーボンナノチューブの配向性が良くなる。さらに、複数の凝集紡糸構造体11を撻る工程、つまり、ひねって絡み合わせ、一本の太い線材を形成する工程を含んでも良い。

[0041] カーボンナノチューブ3は、前述のような、凝集紡糸構造体を含むことができるカーボンナノチューブを使用する。

[0042] (界面活性剤)

界面活性剤5としては、次の(1)～(3)が挙げられ、少なくともこれらの(1)から(3)の群に属する界面活性剤のいずれかから1種以上を使用することが望ましい。あるいは、(1)と(2)または(1)と(3)の群に属する界面活性剤のうち、それぞれ1種以上を組み合わせで使用することもできる。

(1) HLBで8以上の非イオン性界面活性剤

(2) 陰イオン性界面活性剤：アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等）、アルキルアルコール硫酸エステル塩（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム等）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシンナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、(メタ)アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム、アルキルアルコールリン酸エステル塩など

(3) 陽イオン性界面活性剤：テトラアルキルアンモニウムハライドなど

[0043] 非イオン性界面活性剤のHLBが8以上であれば、水に分散又は溶解しやすいので、分散液1に用いる第1の溶媒7として、水を用いることができる。なお、非イオン性界面活性剤のHLBは、グリフィン法により求める。

グリフィン法とは、 $HLB値 = 20 \times (\text{親水部の式量の総和} / \text{分子量})$ で定義する方法である。また、デビス法とは、官能基によって決まる基数を定め、 $HLB値 = 7 + (\text{親水基の基数の総和} - \text{親油基の基数の総和})$ で定義する方法である。

[0044] (1)の非イオン性界面活性剤としては、HLBが8以上であれば特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルのうち、HLBで8以上の界面活性剤であり、特にポリ(オキシエチレン)オクチルフェニルエーテル(例えば、Triton(登録商標) X-100)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウラート(例えば、Tween(登録商標) 20)などのうち、HLBで8以上の界面活性剤などが挙げられる。

[0045] また、分散液1を、常温より高い温度に加熱して用いることも好ましい。加熱することで界面活性剤の機能性が高くなり、添加する界面活性剤の量を減らすこともできる。添加する界面活性剤の量を減らすことができれば、凝集紡糸構造体に混入する界面活性剤の量を減らすことができ、凝集紡糸構造体の導電性を向上させることができる。また、常温では紡糸に成功しない界面活性剤を用いた分散液でも、加熱することで紡糸に成功できる場合もある。

[0046] 上記の(1)～(3)の界面活性剤を、複数用いることも可能であるが、(2)陰イオン性界面活性剤と(3)陽イオン性界面活性剤の両方を含む場合には、陰イオン性界面活性剤と陽イオン性界面活性剤との間で会合し、界面活性剤として機能しなくなるので、陰イオン性界面活性剤と陽イオン性界

面活性剤とを混合しないことが好ましい。つまり、複数の界面活性剤を用いる場合は、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤の同じ種類の界面活性剤を複数用いるか、非イオン性界面活性剤と陰イオン性界面活性剤の組み合わせ、又は非イオン性界面活性剤と陽イオン性界面活性剤の組み合わせであることが好ましい。

[0047] また、主鎖の長さの異なる複数の界面活性剤を含むことが好ましい場合もある。具体的には、同じ官能基を持っているが、アルキル鎖の長さの異なる複数種類の界面活性剤を加えることが考えられる。現実に取り扱うカーボンナノチューブは、1本ずつ分散しているカーボンナノチューブだけでなく、複数本が凝集して塊となっているカーボンナノチューブも存在する。このとき、1本ずつ分散しているカーボンナノチューブには、主鎖が短い界面活性剤のほうが、紡糸時にカーボンナノチューブより取れやすいため、凝集紡糸構造体に取り込まれる界面活性剤の量が減り好ましい。また、複数本が凝集して塊となっているカーボンナノチューブには、主鎖の長い界面活性剤のほうが、分散時に塊の中まで取り込まれず、凝集紡糸構造体に取り込まれる界面活性剤の量が減り、好ましい。以上のとおり、現実に取り扱うカーボンナノチューブに、1本ずつ分散したカーボンナノチューブと、塊状に凝集したカーボンナノチューブの両方を含む場合は、主鎖の長さの異なる界面活性剤を複数加えることが好ましい。

[0048] (第1の溶媒)

分散液1に用いる第1の溶媒7は、水もしくは、水と有機溶媒の混合溶媒のいずれかである。この有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

[0049] 分散液1中に、カーボンナノチューブ3を0.1wt%~1.5wt%含み、好ましくは0.2wt%~0.4wt%含み、界面活性剤5を0.1wt%~2.0wt%、好ましくは0.6wt%~1.2wt%含む。

[0050] 分散液1のpHは、3~11の間にあることが好ましい。強酸や強アルカ

りの溶液にカーボンナノチューブをさらすと、カーボンナノチューブのグラファイト結晶に欠陥が生じ、カーボンナノチューブ自体の電気伝導性、機械的特性の劣化につながるからである。

[0051] (第2の溶媒)

第2の溶媒(凝集液)9としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、水、メタノール、エタノール、プロパノールのいずれか一つを含む溶液であることが好ましく、少なくともN,N-ジメチルアセトアミドを含むことがより好ましい。なお、第2の溶媒9は、第1の溶媒7と異なるものである。また、凝集液9と第1の溶媒7では、界面活性剤5との親和性が異なる。すなわち、カーボンナノチューブと界面活性剤の集合体への親和性が、分散液と凝集液で異なり、分散液中では、カーボンナノチューブと界面活性剤の集合体がよく分散する必要があるが、凝集液中ではカーボンナノチューブと界面活性剤の集合体が凝集する必要がある。

[0052] 以上、添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されない。当業者であれば、本願で開示した技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しえることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

実施例

[0053] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

[実施例1]

(分散液作製)

まず、シングルウォールカーボンナノチューブ(株式会社名城ナノカーボン社製FHP)40mgと、ドデシル硫酸ナトリウム(陰イオン性界面活性剤、HLB値=40(デビス法))120mgを、水9840mgに加え、700rpm2時間の条件で攪拌し、超音波ホモジナイザー(株式会社日本精機製作所製US-50)で5分間、分散させる。

[0054] F H - P のラマンスペクトルを図 2 に示す。F H - P の G バンド (1588 cm^{-1}) と、D バンド (1339 cm^{-1}) の強度の比を取ると、G / D 比は 38.9 であった。

[0055] (注入・紡糸工程)

凝集液として、N, N - ジメチルアセトアミドをそのまま用い、分散液をシリンジに入れ、シリンジの先を凝集液に浸し、緩やかに分散液を凝集液に注入して、カーボンナノチューブを凝集紡糸した。分散液の凝集液への注入条件は、注入ノズル口径を 0.51 mm とし、凝集液の中心から注入ノズルの距離を約 3 cm とし、注入速度を約 1.9 ml/min とし、凝集液の攪拌子の回転速度を 50 rpm とした。

分散液を凝集液に注入した後の凝集紡糸構造体を、図 3 (a) に示す。

その後、凝集紡糸構造体を水に 1 日間浸漬し 1 日間真空乾燥した。

凝集紡糸構造体を水から引き上げたときの様子を図 3 (b) に示し、乾燥後の凝集紡糸構造体を図 3 (c) に示す。

[0056] (注入条件の検討)

分散液の凝集液への注入条件は、凝集紡糸構造体の形態に影響した。特に、分散液の総量に比較した凝集液の総量が凝集紡糸構造体の形態に影響した。例えば、シリンジ内に含まれる分散液の総量に比較して凝集液の総量が 5 倍以下の 2 倍と 4 倍として、その他の条件は実施例 1 の条件にて緩やかに分散液を凝集液に注入したところ、凝集紡糸構造体は得られなかった。

一方で、シリンジ内に含まれる分散液の総量に比較して凝集液の総量が 5 倍を超える 6 倍と 10 倍について、また、その他の条件は実施例 1 の条件にて緩やかに分散液を凝集液に注入すると、両者ともに凝集紡糸構造体を得られた。分散液の総量に対する凝集液の割合は、多いほうが望ましく 10 倍以上である方がより好ましく、その割合に上限はない。

[0057] (評価)

実施例 1 に係る凝集紡糸構造体の電気伝導度を、 20°C にて四端子法を用いて測定した。実施例 1 に係る凝集紡糸構造体の電気伝導度は、 1275 .

6 S / c mであった。

[0058] また、実施例 1 に係る凝集紡糸構造体を、長さを測定し、天秤を用いて重量を測定し、走査型電子顕微鏡を用いて直径を測定し、円筒形と仮定して計算した結果、実施例 1 に係る凝集紡糸構造体のかさ密度は 0.74 g / cm^3 であった。

[0059] また、実施例 1 に係る凝集紡糸構造体を、空気雰囲気下で 10°C / 分 の昇温速度で熱重量分析を行ったところ、 100°C から 450°C の間で、重量は 22.7% 減少した。実施例 1 に係る凝集紡糸構造体のラマンスペクトルの G / D 比は 13.1 であった。

[0060] また、実施例 1 に係る凝集紡糸構造体の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した際の写真を図 4 (a) ~ (c) に示す。図 4 (a) に示すように、凝集紡糸構造体の表面には無数の長手方向への溝が生じており、これらの溝は深さが $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、長さが $30 \mu\text{m}$ 以上である。また、図 4 (b)、(c) より、表面にカーボンナノチューブの白い筋が無数に走っており、実施例 1 に係る凝集紡糸構造体は多数のカーボンナノチューブが紡糸されて形成されていることがわかる。

[0061] また、実施例 1 に係る凝集紡糸構造体の表面の一部を収束イオンビーム (FIB) 加工し、縦断面を走査型電子顕微鏡にて観察した。図 5 (a) は、FIB 加工前の凝集紡糸構造体を観察した写真であり、図 5 (b) は、凝集紡糸構造体を FIB 加工して縦断面を露出させた写真である。図 5 (b) より、凝集紡糸構造体は、内部に複数の 100 nm 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の空隙を有することが分かる。

[0062] [実施例 2 ~ 43、比較例 1 ~ 6]

実施例 1 から、水浸漬時間や超音波条件、攪拌条件、カーボンナノチューブの割合、カーボンナノチューブの種類、超音波分散時間、分散液の溶媒 (第 1 の溶媒)、界面活性剤の種類、凝集液 (第 2 の溶媒) の種類を変更し、実施例 2 ~ 43、比較例 1 ~ 6 に係る凝集紡糸構造体を形成し、導電率を測定した。

実施例 2～6 は、水に浸漬する時間や超音波時間を変更した。

実施例 7～10 は、分散液を作成する工程で、実施例 1 では単なる攪拌であったものを、超音波スターラを用いて超音波攪拌を行った。

実施例 11～14 は、カーボンナノチューブの配合比を変更した上に、超音波分散を行う装置や条件を変更した。

実施例 15～17 は、カーボンナノチューブと界面活性剤の配合比を変更した上に、超音波分散を行う装置や条件を変更した。

実施例 18～20 は、カーボンナノチューブの種類を変更した。

実施例 21～23 は、分散液に使用する第 1 の溶媒を、水に有機溶媒を添加した混合溶媒とした。

実施例 24～26 は、分散液に使用する界面活性剤を Triton X-100 に変更し、凝集液に使用する第 2 の溶媒を変更した。

実施例 27～29 は、分散液に使用する界面活性剤を Tween 20 に変更し、凝集液に使用する第 2 の溶媒を変更した。

実施例 30～34 は、分散液に使用する界面活性剤をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのハードタイプまたはソフトタイプに変更し、凝集液に使用する第 2 の溶媒を変更した。

実施例 35 は、実施例 1 の分散液の分散工程を変更した実施例である。

実施例 35～39 は、分散液に使用する界面活性剤のアルキル鎖の長さを実施例 35 のドデシル硫酸ナトリウム（炭素数 12）単独から、オクチル硫酸ナトリウム（炭素数 8）とドデシル硫酸ナトリウムの混合へと変更した。さらに、実施例 38 は、実施例 35 からドデシル硫酸ナトリウムの量を変更した実施例であり、実施例 39 は、界面活性剤の量を減らしながらオクチル硫酸ナトリウムとドデシル硫酸ナトリウムの混合へと変更した実施例である。なお、後述する比較例 5 に示すように、界面活性剤としてオクチル硫酸ナトリウムのみを用いる場合は紡糸ができなかった。

実施例 40、41、比較例 1、2 は、ヘキサデシル硫酸ナトリウム（炭素数 16）や、オクタデシル硫酸ナトリウム（炭素数 18）を用いた例である。

。ヘキサデシル硫酸ナトリウムやオクタデシル硫酸ナトリウムのような、アルキル鎖の鎖長の長い界面活性剤を用いる場合は、室温では紡糸ができなかったが、加熱することで紡糸に成功した。

実施例 4 2 は、実施例 4 1 の水浸漬の期間を 1 日間から 7 日間に延ばした実施例である。オクタデシル硫酸ナトリウムを界面活性剤に使用する場合、水浸漬の期間を延ばした結果、導電率が上がった。

実施例 4 3、比較例 3、4、6 は、界面活性剤の量を 60 mg に減らした例である。実施例 4 3 では、炭素数 18 のオクタデシル硫酸ナトリウムでは、界面活性剤の量を減らしても紡糸ができたが、比較例 3 で炭素数 16 のヘキサデシル硫酸ナトリウムを用いた場合や、比較例 4 で炭素数 12 のドデシル硫酸ナトリウムを用いた場合、比較例 6 で炭素数 8 のオクチル硫酸ナトリウムを用いた場合は、紡糸に失敗した。なお、比較例 5 のようにオクチル硫酸ナトリウムを用いる場合は、界面活性剤を 120 mg 用いても紡糸できなかった。

その結果を表にまとめた。

[0063] なお、実施例で用いた装置・材料は以下のとおりである。

- ・攪拌装置 A：株式会社日本精機製作所製超音波ホモジナイザー US-50
- ・攪拌装置 B：日本精機製作所製の超音波スターラ USS-1
- ・攪拌装置 C：マイクロテック・ニチオン社製超音波ホモジナイザー NR-50M
- ・SN2102：Sun Innovation inc. 製 SN2102 シングルウォールカーボンナノチューブ
- ・SG-SWNTs：産業技術総合研究所製のスーパーグローブ法により製造されたシングルウォールカーボンナノチューブ
- ・Hipeco-CNT：unidym 社製の Hipeco 法により製造されたシングルウォールカーボンナノチューブ（灰分 5～15 重量%の Purified 品質のもの）
- ・Triton X-100：キシダ化学社製トリトン X-100、ポリ（

オキシエチレン) オクチルフェニルエーテル (非イオン系界面活性剤、HLB値=13.4)

・Tween 20: キシダ化学社製ツイーン20、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (非イオン系界面活性剤、HLB値=16.7)

・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ハードタイプ (陰イオン系界面活性剤)

・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ソフトタイプ (陰イオン系界面活性剤)

[0064] [表1]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例1	実施例2	実施例3
		FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg
	溶媒	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg
分散工程	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/5分間	攪拌装置A/5分間	攪拌装置A/5分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	2時間	3日間
導電率 (S/cm)		1276	1252	765

[0065] [表2]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例4	実施例5	実施例6
		FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg
	溶媒	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg
分散工程	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	2時間	3日間
導電率 (S/cm)		350	261	524

[0066] [表3]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
		FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg
	溶媒	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg
分散工程	攪拌条件	攪拌装置B/1480rpm, 1時間, interval 3sec	攪拌装置B/1480rpm, 1時間, interval 3sec	攪拌装置B/1480rpm, 1時間, interval 3sec	攪拌装置B/1480rpm, 1時間, interval 3sec
	超音波条件	攪拌装置A/5分間	攪拌装置A/3分間	攪拌装置A/5分間	攪拌装置A/5分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	1日間	2時間	3日間
導電率 (S/cm)		764	601	854	633

[0067]

[表4]

CNT 分散液 組成	カーボンナノチューブ	実施例11 FH-P 20mg	実施例12 FH-P 20mg	実施例13 FH-P 30mg	実施例14 FH-P 30mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg
	溶媒	水 9860mg	水 9860mg	水 9850mg	水 9850mg
分散工程	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),10分間	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),15分間	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),10分間	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),15分間
凝集液 浸漬条件	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
	水浸漬	1日間	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		461	477	458	677

[0068] [表5]

CNT 分散液 組成	カーボンナノチューブ	実施例15 FH-P 30mg	実施例16 FH-P 30mg	実施例17 FH-P 30mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 60mg	ドデシル硫酸ナトリウム 60mg	ドデシル硫酸ナトリウム 90mg
	溶媒	水 9910mg	水 9910mg	水 9880mg
分散工程	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),15分間	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),20分間	攪拌装置C/出力100%,on-off 1(sec)-1(sec),15分間
凝集液 浸漬条件	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
	水浸漬	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		345	895	735

[0069] [表6]

CNT 分散液 組成	カーボンナノチューブ	実施例18 SN2102/40mg SG-SWNTs/5mg	実施例19 SN2102/40mg SG-SWNTs/5mg	実施例20 Hipco-CNT/40mg SG-SWNTs/5mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg
	溶媒	水 9835mg	水 9835mg	水 9835mg
分散工程	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/5分間	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間
凝集液 浸漬条件	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
	水浸漬	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		263	405	111

[0070] [表7]

CNT 分散液 組成	カーボンナノチューブ	実施例21 FH-P 40mg	実施例22 FH-P 40mg	実施例23 FH-P 40mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg
	溶媒	水/8856mg ホルムアミド/984mg	水/8856mg エチレングリコール /984mg	水/8856mg ジメチルスルホキシド /984mg
分散工程	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/20分間	攪拌装置A/15分間
凝集液 浸漬条件	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
	水浸漬	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		264	417	576

[0071]

[表8]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例24	実施例25	実施例26
		FH-P 20mg	FH-P 20mg	FH-P 20mg
	界面活性剤	Triton X-100 60mg	Triton X-100 60mg	Triton X-100 60mg
分散工程	溶媒	水 4940mg	水 4940mg	水 4940mg
	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	エタノール	N-メチルホルムアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		134	180	160

[0072] [表9]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例27	実施例28	実施例29
		FH-P 20mg	FH-P 20mg	FH-P 20mg
	界面活性剤	Tween20 60mg	Tween20 60mg	Tween20 60mg
分散工程	溶媒	水 4920mg	水 4920mg	水 4920mg
	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間	攪拌装置A/10分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	エタノール	N-メチルホルムアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		125	141	160

[0073] [表10]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
		FH-P 20mg	FH-P 20mg	FH-P 20mg	FH-P 20mg	FH-P 20mg
	界面活性剤	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ハードタイプ) /60mg	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ハードタイプ) /60mg	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフトタイプ) /60mg	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフトタイプ) /60mg	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフトタイプ) /60mg
分散工程	溶媒	水 4920mg	水 4920mg	水 4920mg	水 4920mg	水 4920mg
	攪拌条件	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間	700rpm/2時間
	超音波条件	攪拌装置A/15分間	攪拌装置A/15分間	攪拌装置A/15分間	攪拌装置A/15分間	攪拌装置A/15分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N-メチルホルムアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	エタノール	N-メチルホルムアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	1日間	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		169	211	92	158	377

[0074] [表11]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
		FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg
	界面活性剤	ドデシル硫酸ナトリウム 120mg	オクチル硫酸ナトリウム/ドデシル硫酸ナトリウム 90mg/30mg	オクチル硫酸ナトリウム/ドデシル硫酸ナトリウム 60mg/60mg	ドデシル硫酸ナトリウム 90mg	オクチル硫酸ナトリウム/ドデシル硫酸ナトリウム 45mg/45mg
分散工程	溶媒	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg	水 9870mg	水 9870mg
	攪拌条件	攪拌装置B/1480rpm,20分, interval 無し	攪拌装置B/1480rpm,20分, interval 無し	攪拌装置B/1480rpm,20分, interval 無し	攪拌装置B/1480rpm,20分, interval 無し	攪拌装置B/1480rpm,20分, interval 無し
	超音波条件	攪拌装置A/1分間	攪拌装置A/1分間	攪拌装置A/1分間	攪拌装置A/1分間	攪拌装置A/1分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	1日間	1日間	1日間	1日間
導電率 (S/cm)		795	775	1058	612	720

[0075] [表12]

CNT分散液組成	カーボンナノチューブ	比較例1	実施例40	比較例2	実施例41	実施例42
		FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg	FH-P 40mg
	界面活性剤	ヘキサデシル硫酸ナトリウム 120mg	ヘキサデシル硫酸ナトリウム 120mg	オクタデシル硫酸ナトリウム 120mg	オクタデシル硫酸ナトリウム 120mg	オクタデシル硫酸ナトリウム 120mg
分散工程	溶媒	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg	水 9840mg
	攪拌条件	700rpm/2時間, 室温	700rpm/2時間, 70°C	700rpm/2時間, 室温	700rpm/2時間, 70°C	700rpm/2時間, 70°C
	超音波条件	攪拌装置A/3分間	攪拌装置A/3分間	攪拌装置A/1分間	攪拌装置A/1分間	攪拌装置A/1分間
凝集液	凝集液	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド	N,N-ジメチルアセトアミド
浸漬条件	水浸漬	1日間	1日間	1日間	1日間	7日間
導電率 (S/cm)		糸にならず	843	糸にならず	1057	1568

[0076] [表13]

CNT分散液組成	実施例43		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
	カーボンナノチューブ		FH-P		FH-P		FH-P		FH-P	
	界面活性剤		オクタデシル硫酸ナトリウム		ヘキサデシル硫酸ナトリウム		ドデシル硫酸ナトリウム		オクチル硫酸ナトリウム	
分散工程	溶媒		水		水		水		水	
	700rpm/2時間, 70°C		700rpm/2時間, 70°C		700rpm/2時間, 室温		700rpm/2時間, 室温		700rpm/2時間, 室温	
	超音波条件		超音波条件		超音波条件		超音波条件		超音波条件	
凝集液	凝集液		N,N-ジメチルアセトアミド		N,N-ジメチルアセトアミド		N,N-ジメチルアセトアミド		N,N-ジメチルアセトアミド	
	水浸漬		1日間		1日間		1日間		1日間	
	導電率 (S/cm)		1691		糸にならず		糸にならず		糸にならず	

[0077] 以上のように、水浸漬時間や超音波条件、攪拌条件、カーボンナノチューブの割合、カーボンナノチューブの種類、超音波分散時間、分散液の溶媒（第1の溶媒）、界面活性剤の種類、凝集液（第2の溶媒）の種類を変更しても、各実施例に係る凝集紡糸構造体は、50 S/cm以上の導電率を有する。

[0078] [比較例7]

比較例7として、実施例1の凝集液として、ポリビニルアルコール（Fukua, MW49000）の1重量%水溶液を用いる以外は実施例1と同様の方法で凝集紡糸構造体を形成した。

[0079] また、比較例7に係る凝集紡糸構造体を、実施例1と同様に熱重量分析を行ったところ、100°Cから450°Cの間で、重量減少率は65.7%であった。カーボンナノチューブの種類を変えても、50%以下にはならなかった。比較例7に係る凝集紡糸構造体のラマンスペクトルのG/D比は8.37であった。

[0080] 以上のように、比較例7に係る凝集紡糸構造体は、樹脂を含むため、実施例1に係る凝集紡糸構造体に比べて、100°Cから450°Cまでの間の重量減少が大きい。

符号の説明

[0081] 1 ……分散液
 3 ……カーボンナノチューブ
 5 ……界面活性剤
 7 ……第1の溶媒

9.....第2の溶媒（凝集液）

1 1.....凝集紡糸構造体

請求の範囲

[請求項1]

カーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、
かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、
空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で10分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が、50%以下であり、
共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G/Dの比が10以上であり、
電気伝導度が 50 S/cm 以上である
ことを特徴とする凝集紡糸構造体。

[請求項2]

前記重量減少率が25%以下であり、
共鳴ラマン散乱測定での前記G/Dの比が30以上であることを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。

[請求項3]

前記カーボンナノチューブが、シングルウォールカーボンナノチューブ、ダブルウォールカーボンナノチューブまたはマルチウォールカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。

[請求項4]

電気伝導度が 500 S/cm 以上であることを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。

[請求項5]

前記凝集紡糸構造体の直径が $10 \mu\text{m}$ 以上 1 cm 以下であって、長さ/直径の比が100以上であり、
前記凝集紡糸構造体の表面に深さ $1\sim 3 \mu\text{m}$ で長さ $30 \mu\text{m}$ 以上の複数の長手方向の溝を有し、
前記凝集紡糸構造体の内部に 100 nm 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の複数の

空洞を有することを特徴とする請求項 1 に記載の凝集紡糸構造体。

[請求項6] カーボンナノチューブの重量組成比が 75% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の凝集紡糸構造体。

[請求項7] 請求項 1 に記載の凝集紡糸構造体を導体として用いることを特徴とする電線。

[請求項8] カーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、
かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、
共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度を G、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度を D としたとき、G/D の比が 10 以上であり、
電気伝導度が 500 S/cm 以上である
ことを特徴とする凝集紡糸構造体。

[請求項9] カーボンナノチューブを、界面活性剤によって、水のみかまたは有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかである第 1 の溶媒に分散させた分散液を作製する工程 (a) と、
前記第 1 の溶媒と異なる第 2 の溶媒である凝集液に、前記カーボンナノチューブを分散させた前記分散液を注入し、カーボンナノチューブを凝集紡糸する工程 (b) と
を含むことを特徴とする凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項10] 前記第 1 の溶媒が、水のみであるか、または、メタノール、エタノール、プロパノール、ホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた一つ以上の有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかであることを特徴とする請求項 9 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項11] 前記凝集液が、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、水、メタノール、エタノール、プロパノールのいずれか一つを

含む溶液であり、前記凝集液と前記第 1 の溶媒では、前記界面活性剤との親和性が異なることを特徴とする請求項 9 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項12] 前記凝集液が、N，N－ジメチルアセトアミドを含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項13] 前記界面活性剤が、下記の（１）から（３）の群に属する界面活性剤のいずれか 1 種以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

（１）グリフィン法で求めた H L B で 8 以上の非イオン性界面活性剤

（２）陰イオン性界面活性剤：アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルアルコール硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、N－라우ロイルサルコシンナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、（メタ）アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム、アルキルアルコールリン酸エステル塩

（３）陽イオン性界面活性剤：テトラアルキルアンモニウムハライド

[請求項14] 前記界面活性剤が、前記（１）及び前記（２）または前記（１）及び前記（３）の群に属する界面活性剤のうち、それぞれ 1 種以上の界面活性剤を組み合わせたものであることを特徴とする請求項 1 3 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項15] 前記界面活性剤が、主鎖の長さの異なる複数の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項16] 前記界面活性剤がドデシル硫酸ナトリウムを含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項17] 前記凝集液の p H が 3 ～ 1 1 の間にあることを特徴とする請求項 9 に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

- [請求項18] さらに、前記工程（b）の後、
前記凝集紡糸構造体を前記凝集液から取り出し、溶媒に浸漬する工程と、
前記凝集紡糸構造体を乾燥する工程と、
前記凝集紡糸構造体を延伸する工程と、
を含むことを特徴とする請求項9に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。
- [請求項19] さらに前記凝集紡糸構造体を縫る工程を含むことを特徴とする請求項18に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。
- [請求項20] 前記カーボンナノチューブが、触媒除去処理を施されていることを特徴とする請求項9に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。
- [請求項21] 請求項9に記載された製造方法で作製されたことを特徴とする凝集紡糸構造体。
- [請求項22] 請求項9に記載された製造方法で作製されたカーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、
かさ密度が $0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であり、
空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C} / \text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で10分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^\circ\text{C} / \text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が、50%以下であり、
さらに共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、 G / D の比が10以上である
ことを特徴とする凝集紡糸構造体。

補正された請求の範囲
[2012年4月25日(25.04.2012)国際事務局受理]

- [請求項1] カーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、
かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、
空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で10分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が、50%以下であり、
共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G/Dの比が10以上であり、
電気伝導度が 50 S/cm 以上である
ことを特徴とする凝集紡糸構造体。
- [請求項2] 前記重量減少率が25%以下であり、
共鳴ラマン散乱測定での前記G/Dの比が30以上であることを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブが、シングルウォールカーボンナノチューブ、ダブルウォールカーボンナノチューブまたはマルチウォールカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。
- [請求項4] 電気伝導度が 500 S/cm 以上であることを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。
- [請求項5] 前記凝集紡糸構造体の直径が $10 \mu\text{m}$ 以上 1 cm 以下であって、長さ/直径の比が100以上であり、
前記凝集紡糸構造体の表面に深さ $1\sim 3 \mu\text{m}$ で長さ $30 \mu\text{m}$ 以上の複数の長手方向の溝を有し、
前記凝集紡糸構造体の内部に 100 nm 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の複数の

空洞を有することを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。

〔請求項6〕 カーボンナノチューブの重量組成比が75%以上であることを特徴とする請求項1に記載の凝集紡糸構造体。

〔請求項7〕 請求項1に記載の凝集紡糸構造体を導体として用いることを特徴とする電線。

〔請求項8〕 カーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、
かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、
共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G/Dの比が10以上であり、
電気伝導度が 500 S/cm 以上である
ことを特徴とする凝集紡糸構造体。

〔請求項9〕 (補正後) カーボンナノチューブを、界面活性剤によって、水のみかまたは有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかである第1の溶媒に分散させた分散液を作製する工程(a)と、

前記第1の溶媒と異なる第2の溶媒である凝集液に、前記カーボンナノチューブを分散させた前記分散液を注入し、カーボンナノチューブを凝集紡糸する工程(b)と
を含み、

前記第1の溶媒が、水のみであるか、または、メタノール、エタノール、プロパノール、ホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた一つ以上の有機溶媒と水とを含む混合溶媒のいずれかであり、

前記凝集液が、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、水、メタノール、エタノール、プロパノールのいずれか一つを含む溶液であり、前記凝集液と前記第1の溶媒では、前記界面活性剤

との親和性が異なり、

前記凝集液のpHが3～11の間にある

ことを特徴とする凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項10] (削除)

[請求項11] (削除)

[請求項12] (削除)

[請求項13] 前記界面活性剤が、下記の(1)から(3)の群に属する界面活性剤のいずれか1種以上であることを特徴とする請求項9に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

(1) グリフィン法で求めたHLBで8以上の非イオン性界面活性剤

(2) 陰イオン性界面活性剤：アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルアルコール硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシンナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、(メタ)アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム、アルキルアルコールリン酸エステル塩

(3) 陽イオン性界面活性剤：テトラアルキルアンモニウムハライド

[請求項14] 前記界面活性剤が、前記(1)及び前記(2)または前記(1)及び前記(3)の群に属する界面活性剤のうち、それぞれ1種以上の界面活性剤を組み合わせたものであることを特徴とする請求項13に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項15] 前記界面活性剤が、主鎖の長さの異なる複数の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項13に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項16] 前記界面活性剤がドデシル硫酸ナトリウムを含むことを特徴とする請求項13に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。

[請求項17] (削除)

- [請求項18] さらに、前記工程（b）の後、
前記凝集紡糸構造体を前記凝集液から取り出し、溶媒に浸漬する工程と、
前記凝集紡糸構造体を乾燥する工程と、
前記凝集紡糸構造体を延伸する工程と、
を含むことを特徴とする請求項9に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。
- [請求項19] さらに前記凝集紡糸構造体を縫る工程を含むことを特徴とする請求項18に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。
- [請求項20] 前記カーボンナノチューブが、触媒除去処理を施されていることを特徴とする請求項9に記載の凝集紡糸構造体の製造方法。
- [請求項21] 請求項9に記載された製造方法で作製されたことを特徴とする凝集紡糸構造体。
- [請求項22] 請求項9に記載された製造方法で作製されたカーボンナノチューブを含む凝集紡糸構造体であって、
かさ密度が 0.5 g/cm^3 以上であり、
空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C まで加熱して 100°C で10分放置した後の重量を乾燥重量として、さらに空気雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 450°C まで追加加熱した後の重量を加熱重量として、乾燥重量から加熱重量を引いた重量を乾燥重量で割った重量減少率が、50%以下であり、
さらに共鳴ラマン散乱測定により得られるスペクトルで、 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G/Dの比が10以上である
ことを特徴とする凝集紡糸構造体。

条約第19条(1)に基づく説明書

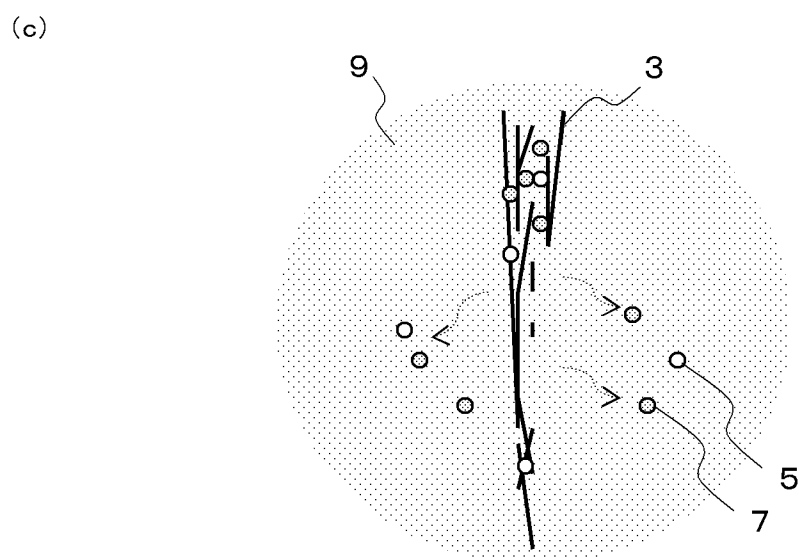
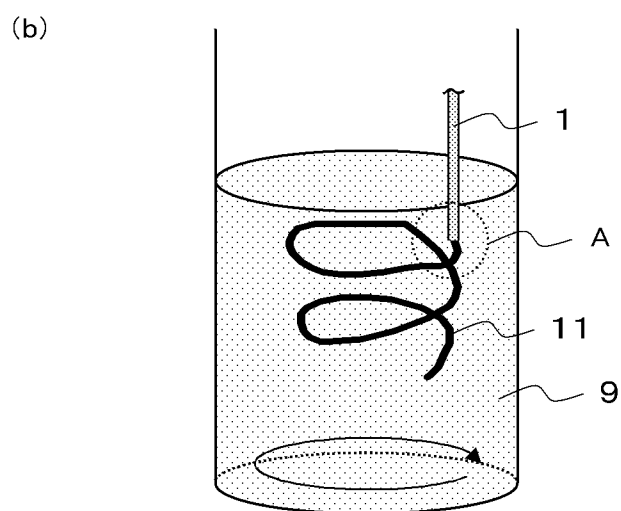
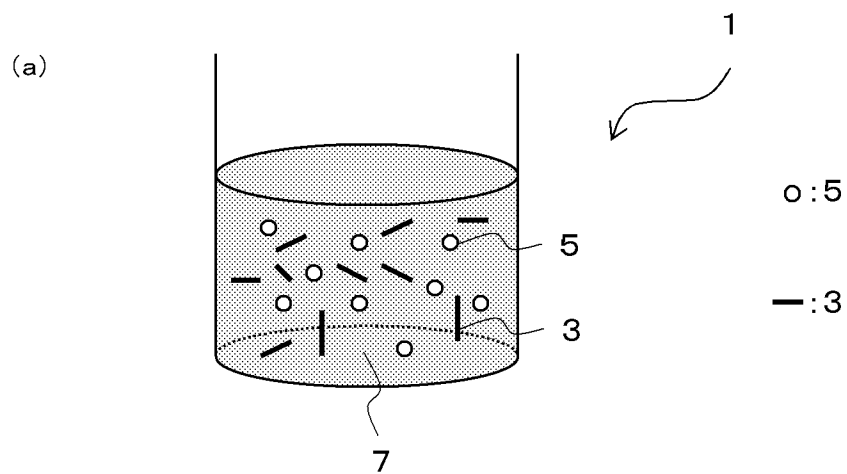
請求項1～8は、変更がない。

請求項9は、出願時の請求項9に、出願時の請求項10, 11, 12, 17に記載の事項を追加した請求項である。

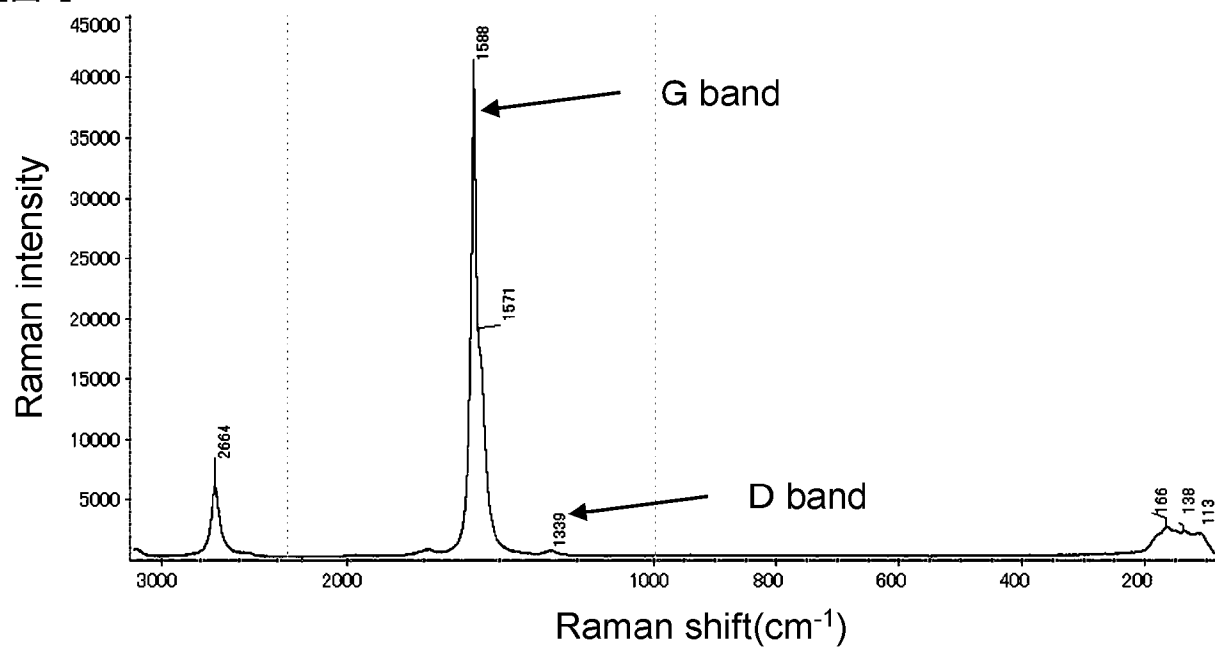
出願時の請求項10, 11, 12, 17は削除した。

請求項13～16、18～22は、変更がない。

[図1]



[図2]



[図3]

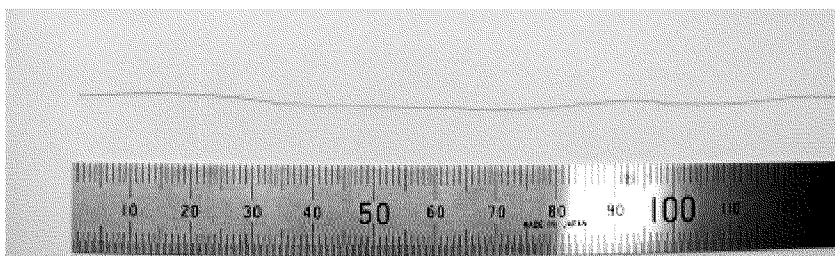
(a)



(b)

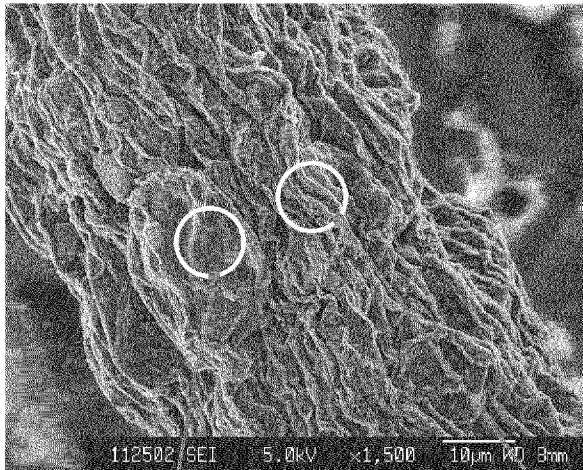


(c)

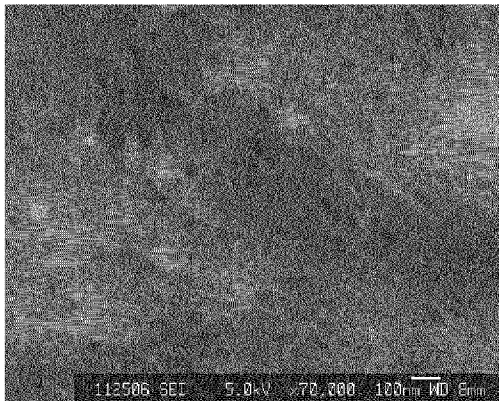


[図4]

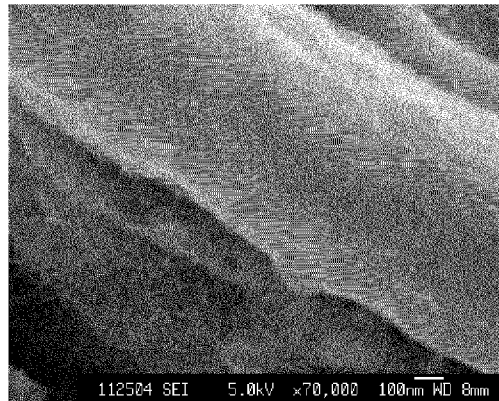
(a)



(b)

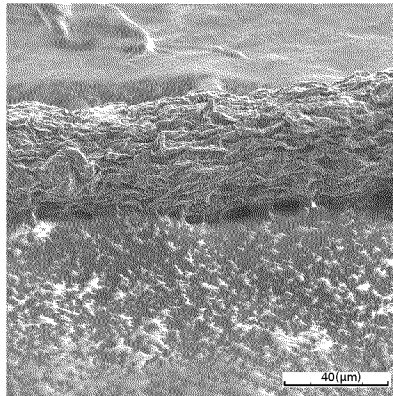


(c)

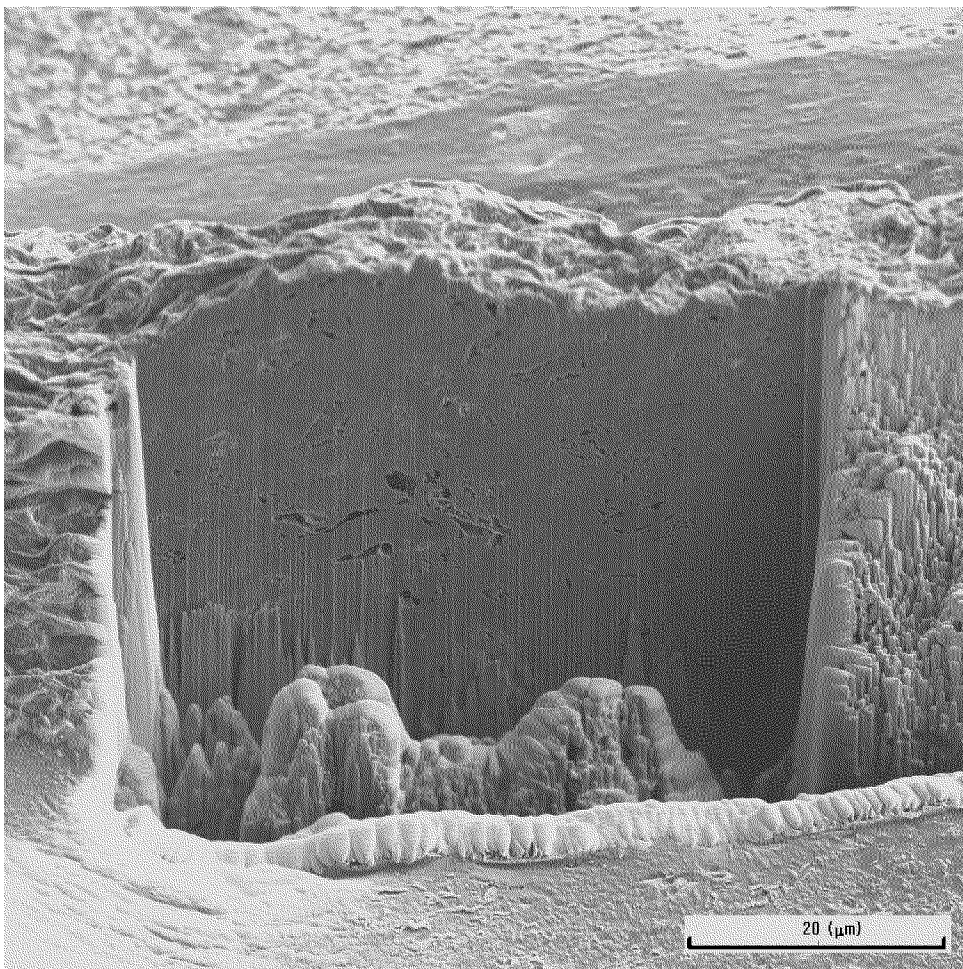


[図5]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F9/127(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, D01D5/06(2006.01)i, H01B1/04(2006.01)i, H01B7/00(2006.01)i

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)

D01F9/08-9/32, C01B31/00-31/36, D01D1/00-13/02, B82B1/00-3/00, B82Y5/00-99/00, H01B1/04, H01B7/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	WO 2006/137893 A2 (BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0087], [0135] & US 2007/0243124 A1	9-11, 13-16, 18-21 1-8, 12, 17, 22

☐ 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
16 February, 2012 (16.02.12)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)

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 (I P C))

Int.Cl. D01F9/127(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, D01D5/06(2006.01)i, H01B1/04(2006.01)i, H01B7/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. D01F9/08-9/32, C01B31/00-31/36, D01D1/00-13/02, B82B1/00-3/00, B82Y5/00-99/00, H01B1/04, H01B7/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
X A	WO 2006/137893 A2 (BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2006.12.28, [O O 8 7] , [O 1 3 5] & US 2007/0243124 A1	9-11, 13-16, 18-21 1-8, 12, 17, 22

☐ 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

1 6 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

岩本 昌大

4 S

4 6 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4