

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月27日 (27.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/035730 A1

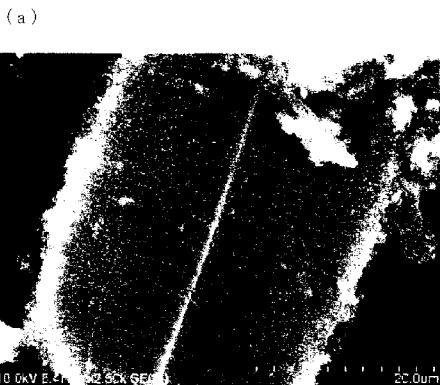
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)
C01B 33/24 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/068249
- (22) 国際出願日: 2007年9月20日 (20.09.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-257656 2006年9月22日 (22.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 俊樹 (GOTO, Toshiki) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 谷 真佐

- 人 (TANI, Masato) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目5番4号 大同生命ビル6階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: METAL OXIDE PARTICLES CARRYING CARBON NANOTUBES AND GRANULAR CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子及び顆粒状カーボンナノチューブ



(57) Abstract: The invention provides novel metal oxide particles on which carbon nanotubes are supported. Needle- or flake-like crystalline metal oxide particles characterized in that carbon nanotubes grown parallel to each other in the direction nearly perpendicular to the surface of each particle are supported on the surfaces of the particles and that the carbon nanotubes supported on the particles are 1 to 500 μm in length in the direction nearly perpendicular to the surface of each particle.

(57) 要約: カーボンナノチューブが担持された新規な金属酸化物粒子を提供する。針状または板状の結晶性金属酸化物粒子の表面に、該表面に対して略垂直方向に並行に成長したカーボンナノチューブが担持されていることを特徴としており、担持されているカーボンナノチューブの金属酸化物粒子の表面に対する略垂直方向の長さが、 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であることを特徴としている。



WO 2008/035730 A1



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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

カーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子及び顆粒状カーボンナノチューブ

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子及び顆粒状カーボンナノチューブに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、カーボンナノチューブについての研究及び開発が盛んに行われている。

特許文献1においては、黒鉛、フラーレン炭素、アモルファスカーボン等の炭素質固体の表面上の一部に、高真空下でイオンビームを照射することにより、その照射面にカーボンナノチューブを生成させる方法が提案されている。特許文献1においては、炭素質固体表面上の一部にカーボンナノチューブを形成させた炭素質物を電子放出体として用いた電子熱源素子が検討されている。

[0003] 特許文献2においては、無機粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させることが提案されている。特許文献2においては、カーボンナノチューブを担持させた無機粒子を樹脂中に配合させることが検討されている。

特許文献1:特開平9-221309号公報

特許文献2:国際公開WO2006/082829号パンフレット

発明の開示

[0004] しかしながら、多くの場合、大量に合成することは困難であり、またカーボンナノチューブが絡み合って凝集粒子を形成しているため、その特性を引き出す事が困難である。

[0005] 本発明の目的は、カーボンナノチューブが担持された新規な金属酸化物粒子及びそれを用いた顆粒状カーボンナノチューブを提供することにある。

[0006] 本発明者らは、上記現状を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、金属酸化物粒子の表面に規則性を持ったカーボンナノチューブを担持形成する方法を見出した。

[0007] すなわち、本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子は、針状または板

状の結晶性金属酸化物粒子の表面に、該表面に対して略垂直方向に並行に成長したカーボンナノチューブが担持されていることを特徴としている。

- [0008] 本発明において、担持されているカーボンナノチューブの金属酸化物粒子の表面に対する略垂直方向の長さは、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。
- [0009] また、金属酸化物粒子は、珪酸アルカリ土類金属塩、チタン酸アルカリ土類金属塩、またはチタン酸アルカリ塩であることが好ましい。珪酸アルカリ土類金属塩としては、例えば、ワラストナイトを挙げることができる。
- [0010] 本発明の第1の局面の製造方法は、上記本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を製造することができる方法であり、針状または板状の結晶性金属酸化物粒子に、カーボンナノチューブ生成触媒となる金属塩を含む溶液を接触させ、金属酸化物粒子の表面に触媒を付着させる工程と、触媒を付着させた金属酸化物粒子を 500°C ～ 1000°C に加熱しながら、炭化水素及び／または一酸化炭素を接触させ、該金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させ成長させる工程とを備えることを特徴としている。
- [0011] 本発明の第1の局面の製造方法においては、炭化水素または一酸化炭素と酸素含有ガスの燃焼によって金属酸化物粒子が加熱され、同時に炭化水素及び／または一酸化炭素と接触することにより、該金属酸化物粒子の表面上にカーボンナノチューブが生成し成長することが好ましい。
- [0012] 本発明の第1の局面の製造方法において、カーボンナノチューブ生成触媒となる金属イオンを含む溶液は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn, Al, Ptのうちの少なくとも1種以上の元素と、Mo元素と含み、Mo元素1モルに対して、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn, Al, Ptのうちの少なくとも1種以上の元素が、0.1～1000モルの範囲で含まれることが好ましい。0.1モル未満であると、製造する事は可能であるが経済性に劣る場合がある。1000モルを超えると、金属酸化物粒子に担持されるカーボンナノチューブが著しく少なくなり、規則性も薄れる場合がある。
- [0013] 本発明の顆粒状カーボンナノチューブは、上記本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を、バインダーを用いずに顆粒状にしたことを特徴としている。

本発明の顆粒状カーボンナノチューブは、バインダー等が含まれていないため、水

などの溶媒や、溶融した樹脂等に容易に分散させることができる。

[0014] また、本発明の顆粒状カーボンナノチューブは、顆粒状にする前のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子に比べ、嵩を $1/20 \sim 1/2$ 程度に大幅に低減させることができる。このため、輸送等における取扱いにおいて有利であり、また使用する際に粉塵等が発生するのを低減させることができる。

[0015] 本発明の第2の局面の製造方法は、上記本発明の顆粒状カーボンナノチューブを製造することができる方法であり、上記本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子の含水ケーキを調製する工程と、剪断力をかけて含水ケーキを分断し顆粒状物にする工程と、顆粒状物を乾燥する工程とを備えることを特徴としている。

本発明の第2の局面の製造方法においては、バインダーを用いることなく水を用いて含水ケーキを調製し、この含水ケーキから顆粒状物を製造している。このため、簡易に顆粒状カーボンナノチューブを製造することができる。

[0016] (発明の効果)

本発明によれば、針状または板状の結晶性金属酸化物粒子の表面に、該表面に対して略垂直方向に並行に成長したカーボンナノチューブが担持されている新規なカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を提供することができる。

[0017] 本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を、樹脂等に配合させることにより、曲げ強度及び衝撃強度を高めることができ、優れた補強性を樹脂等に付与することができる。

[0018] また、本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子は、優れた導電性を有する。また、これを樹脂等に配合させることにより、樹脂等に導電性を付与することができる。

[0019] 本発明の顆粒状カーボンナノチューブは、バインダーが含まれていないので、水などの溶媒や、樹脂等に容易に分散させることができる。

また、本発明の顆粒状カーボンナノチューブは、顆粒状にする前に比べ大幅に嵩が低減されているので、輸送の面において有利であり、また使用の際に粉塵等が発生するのを低減することができ、取扱いが非常に容易である。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]図1は、本発明に従う実施例においてカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを生成するのに用いた燃焼法による製造装置を示す模式図である。
- [図2]図2は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示す走査型電子顕微鏡写真(a)と透過型電子顕微鏡写真(b)である。
- [図3]図3は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示すエネルギー分散型X線分析写真である。
- [図4]図4は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示すエネルギー分散型X線分析写真である。
- [図5]図5は、比較例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示す走査型電子顕微鏡写真である。
- [図6]図6は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトの熱重量－示差熱分析測定チャートである。
- [図7]図7は、比較例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトの熱重量－示差熱分析測定チャートである。
- [図8]図8は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトのレーザーラマン分析測定チャートである。
- [図9]図9は、本発明に従う実施例で得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトのX線回折図である。
- [図10]図10は、本発明に従う実施例で得られた顆粒状カーボンナノチューブを示す走査型電子顕微鏡写真である。
- [図11]図11は、本発明の実施例において用いたスライサーを示す斜視図である。
- [図12]図12は、図11に示すスライサーにおいて用いられている回転軸及びカッター刃を示す斜視図である。

符号の説明

- [0021] 1…ステンレスメッシュ製容器
2, 3…孔が形成されたステンレス板
4…バーナー
5…火炎

6…ステンレス管

10…スライサー

11…容器

12…回転軸

13…カッター刃

発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明において用いる結晶性金属酸化物粒子は、繊維状または板状の結晶性金属酸化物粒子であり、例えば、珪酸アルカリ土類金属塩、チタン酸アルカリ土類金属塩、チタン酸アルカリ塩等が挙げられる。繊維状または板状の珪酸アルカリ土類金属塩としては珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム・アルミニウム、珪酸ストロンチウム、珪酸バリウム、等が挙げられる。繊維状または板状のチタン酸アルカリ土類金属塩としては、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。繊維状または板状のチタン酸アルカリ塩としては、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸リチウム、チタン酸セシウム等が挙げられる。

[0023] 結晶性金属酸化物粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、繊維状物の場合、繊維径50nm～10 μ m、繊維長1 μ m～1000 μ mの範囲のものが挙げられる。また、板状物の場合には、平均粒子径1 μ m～1000 μ m、厚み50nm～100 μ mのものが挙げられる。

[0024] 金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させる方法としては、金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させるための触媒を担持させ、担持させた触媒を用いてカーボンナノチューブを金属酸化物粒子の表面から生成させ成長させる方法が挙げられる。

[0025] 金属酸化物粒子の表面に担持させる触媒としては、Mo及び、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn, Al, Ptのうちの少なくとも1種以上の元素を含む化合物、例えば金属単体、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭化物等が使用できる。中でも、Moと、Fe, Ni, Coのうちの少なくとも1種以上との酸化物及び水酸化物は、担持が容易で優れた触媒であり、表面に効率良くカーボンナノチューブを形成できる。

- [0026] 金属酸化物粒子の表面に上記触媒を担持させる方法としては、スパッタリング、真空蒸着、CVD、鍍金等があげられるが、最も簡便で実用的な方法として、金属酸化物粒子を触媒金属の化合物溶液に浸漬する方法がある。
- [0027] 単純に溶液に浸漬し分離、乾燥あるいは焼成するだけでも触媒金属は担持されるが、より確実に担持させる方法として、金属酸化物粒子がアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属元素を有する場合には、触媒化合物溶液に浸漬することでアルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素と触媒金属が置換し、効率的に触媒金属をこれら粒子の表面に固定する方法がある。その際、触媒化合物溶液を加熱してもよい。また、金属化合物が触媒としてカーボンナノチューブを形成するためには微細な粒子として担持される必要があるが、触媒金属化合物の加水分解等を利用して作製されたコロイドゾルに、金属酸化物粒子を浸漬する方法が有効である。例えば、硝酸ニッケル及びモリブデン酸アンモニウムの水溶液にワラストナイトを浸漬し、ニッケル及びモリブデン触媒を担持する。この場合、ワラストナイト表面のCaが液中のニッケルイオン及びモリブデン酸イオンと置換し、担持される。
- [0028] 一方、塩化鉄及びモリブデン酸アンモニウムの水溶液を煮沸水に滴下することにより、水酸化鉄あるいは酸化鉄及び水酸化モリブデンあるいは酸化モリブデンの微粒子ゾルを形成し、このゾル中に金属酸化物粒子を浸漬し、分離、乾燥あるいは焼成することにより、酸化鉄微粒子触媒を担持することが可能である。この方法は金属酸化物粒子の表面に塩基が無くても担持が可能であり、幅広い金属酸化物粒子に応用できる。
- [0029] 触媒の担持量は、成長させるカーボンナノチューブの量により、適宜選択すればよい。また、Mo元素1モルに対して、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn, Al, Ptのうちの少なくとも1種以上の元素を、好ましくは、0.1~1000モル、さらに好ましくは、1~100モルとなるように担持する。
- [0030] 触媒を担持させた金属酸化物粒子の表面上にカーボンナノチューブを生成させ成長させる方法としては、CVD法が挙げられる。この場合に用いられるCVD法は、一般にカーボンナノチューブの製造に用いられるエタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素ガスと窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを含む混合ガスによるものだ

けではなく、エタノールやトルエン等の常温で液体の炭化水素化合物やポリスチレン等の常温で固体の炭化水素を用いるCVD法も可能であり、大量に合成する方法としてむしろこれら液体や固体の炭化水素を用いる方法が望ましい。例えば、酸化ニッケル及び酸化モリブデン触媒を担持させた触媒担持ワラストナイトとポリスチレン樹脂粉末を混合し、窒素雰囲気下で700°Cに加熱することでカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を合成することができる。このときのワラストナイトとポリスチレンの混合比は、ワラストナイト1に対してポリスチレン0.01以上で可能であるが、効率の点より0.1~10が望ましく、CVD温度は500~1000°Cが望ましい。

[0031] また、炭化水素ガスを不完全燃焼させ、その炎に触媒を担持した金属酸化物粒子を接触させることにより、燃焼ガスを炭素源とし、燃焼熱により触媒を担持させた金属酸化物粒子を加熱し、金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させてもよい。例えば、酸化ニッケル及び酸化モリブデン触媒を担持させた触媒担持ワラストナイトを調製し、これを空気/エチレンの体積比が10以下、好ましくは7以下の混合気体をガスバーナーにより燃焼させてできる炎に、1分以上好ましくは15分程度接触させ、表面にカーボンナノチューブを生成させることができる。この際の温度は、500~900°Cが好ましく、さらには600~800°Cが好ましい。カーボンナノチューブが生成した後、該金属酸化物粒子との接触をやめる際に表面に生成したカーボンナノチューブが高温のまま空気と接触すると燃焼するため、500°C以下になるまで空気を遮断した状態で冷却するか、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスに接触させ冷却するのが望ましい。

[0032] 本発明の製造方法は、触媒を担持させた結晶性金属酸化物粒子の表面上に、上述のCVD法または燃焼法により、カーボンナノチューブを生成させる方法であり、結晶性金属酸化物粒子に、カーボンナノチューブ生成触媒となる金属化合物を接触させ、結晶性金属酸化物粒子の表面に触媒を付着させる工程と、触媒を付着させた結晶性金属酸化物粒子を500~1000°Cに加熱しながら、炭化水素及び/または一酸化炭素を接触させ、該結晶性金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを生成する工程と、カーボンナノチューブを生成させた後、好ましくは500°C以下に冷却する工程とを備えることを特徴としている。

[0033] 上記CVD法を用いる場合には、炭素源として高分子を用いることができる。

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

[0034] 本発明において、担持されているカーボンナノチューブの金属酸化物の表面に対する略垂直方向の長さは、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ である。

[0035] 本発明において、金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを担持させて付着させる付着量は、触媒の担持量、供給する不活性ガス量、炭化水素の種類とその量、反応温度と時間等で制御することが可能である。燃焼法の場合も触媒の担持量、燃焼ガス量、空燃比、反応温度と時間等で制御することが可能である。

[0036] またカーボンナノチューブの担持量が少なすぎると、樹脂等への補強効果・導電性付与効果が減少し、多すぎると分散不良につながりやすくなる。従って、カーボンナノチューブの付着量としては、金属酸化物粒子に対する重量比で0.1～100程度が好ましく、特に0.5～50において効率良く生成し補強効果も十分に得られる。

[0037] カーボンナノチューブの付着量は、例えば熱分析などから求めることができる。熱分析を行い、 800°C 程度までの加熱減量などから求めることができる。

[0038] 本発明において、カーボンナノチューブを担持させる金属酸化物粒子としては、上述のように、繊維状もしくは板状のチタン酸カリウム、及びワラストナイトなどが挙げられる。その他のものとしては、マイカ、タルク、ガラスフレーク、板状ハイドロタルサイト、板状ペーサイト、板状アルミナ、ガラス繊維、セラミック繊維、繊維状ホウ酸アルミニウム、繊維状酸化チタンなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0039] 本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を、樹脂等に配合する方法は特に限定されるものではないが、本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子は比較的分散させ易いが、一般にカーボンナノチューブは樹脂等に分散しにくいものであるため、以下の方法を用いることができる。

[0040] すなわち、本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を高濃度に分散し

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

[0041] 本発明の第1の局面の樹脂組成物は、上記本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を含有したことを特徴としている。

[0042] カーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子の樹脂中の含有量は、1～99重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは5～50重量%の範囲内である。

[0043] 本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を、樹脂等に配合することにより、優れた補強性を得ることができる。

[0044] 本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子は、微細な酸化物粒子の表面に規則性を持ったカーボンナノチューブを担持形成しているため、毛玉状に凝集したカーボンナノチューブに比較して配向性や通気性に優れ、樹脂添加剤、電池やキャパシタ等の電極剤に応用することができる。

[0045] 本発明の第2の局面の樹脂組成物は、上記本発明の顆粒状カーボンナノチューブを含有したことを特徴としている。

顆粒状カーボンナノチューブの樹脂中の含有量は、1～99重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは5～50重量%の範囲内である。

[0046] 本発明の顆粒状カーボンナノチューブを樹脂等に配合することにより、上記本発明のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子と同様に、優れた補強性を得ることができる。

また、本発明の顆粒状カーボンナノチューブを、樹脂等に配合することにより、良好な導電性を樹脂等に付与することができる。

実施例

- [0047] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。
- [0048] (実施例1)
ワラストナイト(繊維径:5 μ m、繊維長:50 μ m)10gに水500mlを加え、十分に攪拌し分散スラリーを作製した。
- [0049] 水500mlに硝酸ニッケル(試薬特級)5.4gを加え溶解した。この溶液にモリブデン酸アンモニウム(試薬特級)0.7gを加え溶解した。この溶液(触媒液)を上記スラリーに加えた。
- [0050] このスラリーを1時間攪拌し、静置した後、デカンテーション法にて3回水洗し、濾別した。
- [0051] 得られたケーキを120°Cで1時間乾燥し、乳鉢で解砕し、触媒を担持したワラストナイトを得た。
- [0052] 得られた触媒担持ワラストナイト0.5gを、図1に示す装置におけるステンレスメッシュ製の容器1に入れ、ワラストナイトの表面に、カーボンナノチューブ(CNT)を生成させた。容器1の上面及び下面並びに周囲の側面は、ステンレスメッシュから形成されており、容器1の下方及び上方には、それぞれ孔の開いたステンレス板2及び3が配置されている。ステンレス板2の下方には、バーナー4が配置されており、容器1内の触媒担持ワラストナイトは、バーナー4からの火炎5に晒される。
- [0053] 容器1、ステンレス板2及び3は、ステンレス管6内に挿入されている。
エチレン1.75リットル/分及び空気10リットル/分をバーナー4に供給し、バーナー4からの火炎5に10分間触媒担持ワラストナイトを晒した後、バーナー4に供給するガスを窒素ガス10リットル/分に切り換え、2分間冷却した。得られた生成物は、2.5gであった。また、嵩は、48ml/gであった。
- [0054] 得られた生成物を、走査型電子顕微鏡(日立製作所製:S-4800)及び透過型電子顕微鏡(日本電子製:JEM-2010)を用いて観察した。図2は、得られた生成物を示す走査型電子顕微鏡写真(a)と透過型電子顕微鏡写真(b)である。
- [0055] 図2(a)は走査型電子顕微鏡像(2500倍)であるが、ワラストナイトの表面に対して

、略垂直方向に並行にカーボンナノチューブ(CNT)が成長した状態で、担持されているのが観察された。また、カーボンナノチューブは、ワラストナイトを挟んで対称な方向に成長しており、全体の構造は平面的な形であった。走査型電子顕微鏡による観察で、測定されたワラストナイト表面におけるカーボンナノチューブのワラストナイト表面に対する略垂直方向の長さは、5~25 μm である。

[0056] 図2(b)は透過型電子顕微鏡像(30万倍)であるが、ワラストナイトの表面に生成担持された中空構造をしたカーボンナノチューブであることがわかる。

[0057] 図8はレーザーラマン分光分析装置による分析結果であり、図9はX線回折図である。これらの分析結果より、担持されたカーボンナノチューブは、グラファイト相と不定形相を含むことがわかる。

[0058] 次に、エネルギー分散型X線分析装置を用いて、得られたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを分析した。分析結果を図3及び図4に示す。

[0059] 図3(a)は、観察したカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを示しており、図3(b)は、C(炭素)のマーキング分析結果を示しており、図3(c)は、Si(珪素)のマーキング分析結果を示しており、図4(d)は、Ca(カルシウム)のマーキング分析結果を示しており、図4(e)は、O(酸素)のマーキング分析結果を示している。

[0060] 図3及び図4から明らかなように、カーボンナノチューブ担持ワラストナイトの中心に位置する白い部分がワラストナイトであり、このワラストナイトを挟んで両側にカーボンナノチューブが成長しており、略垂直方向に並行にカーボンナノチューブが成長しているのがわかる。

[0061] (比較例1)

上記と同様のワラストナイト10gに水500mlを加え十分に攪拌し分散スラリーを作製した。

[0062] 水500mlに硝酸ニッケル(上記と同じ)14.5gを溶解した。この液(触媒液)を上記スラリーに加えた。

[0063] このスラリーを1時間攪拌し、静置した後、デカンテーション法にて3回水洗し、濾別した。

[0064] 得られたケーキを120°Cで1時間乾燥し、乳鉢で解砕し、触媒を担持したワラストナ

イトを得た。

[0065] 得られた触媒担持ワラストナイト0.5gを、上記実施例1と同様にして、図1の装置の容器1内に入れ、エチレン1.75リットル/分及び空気10リットル/分をバーナー4に供給し、火炎5に10分間晒した後、窒素ガス200リットル/分に切り換え、2分間冷却した。得られた生成物は0.6gであった。また、嵩は、2ml/gであった。

[0066] 得られた生成物を、上記と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察した。図5に示すように、ワラストナイトの表面に対して、カーボンナノチューブがランダムな方向に成長して担持されているのが観察された。また、カーボンナノチューブは細く屈曲した形状を有していた。

[0067] <熱分析試験>

実施例1及び比較例1のカーボンナノチューブ担持ワラストナイトについて、熱分析装置(セイコーインスツルメント社製熱分析装置;EXSTAR6000 TG/DTA6300)を用いて熱分析を行った。結果を図6及び図7に示す。図6が実施例1の熱分析結果を示しており、図7が比較例1の熱分析結果を示している。

[0068] これらの結果より、実施例1の生成物中のカーボンナノチューブは約80重量%程度、比較例1は約30重量%程度であることがわかる。また、実施例1の方が熱的に安定なカーボンナノチューブであることがわかる。

[0069] (実施例2)

硝酸ニッケル2.7g及びモリブデン酸アンモニウム0.35gとした以外は、実施例1と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、2.0gであった。また、嵩は、23ml/gであった。

[0070] この生成物を、走査型電子顕微鏡(上記と同じ)により観察したところ、実施例1と同様な、ワラストナイトの繊維に対して、略垂直方向に成長したCNT(カーボンナノチューブ)が担持されているのが観察された。

[0071] (実施例3)

硝酸ニッケル1.35g及びモリブデン酸アンモニウム0.18gとした以外は、実施例1と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、1.6gであった。また、嵩は、24ml/gであった。

[0072] この生成物を、走査型電子顕微鏡(上記と同じ)により観察したところ、実施例1と同様な、ワラストナイトの繊維に対して、略垂直方向に成長したCNTが担持されているのが観察された。

[0073] (実施例4)

硝酸ニッケル0.68g及びモリブデン酸アンモニウム0.09gとした以外は、実施例1と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、1.0gであった。また、嵩は、18ml/gであった。

[0074] この生成物を、走査型電子顕微鏡(上記と同じ)により観察したところ、実施例1と同様な、ワラストナイトの繊維に対して、略垂直方向に成長したCNTが担持されているのが観察された。

[0075] (実施例5)

硝酸ニッケル2.7g及びモリブデン酸アンモニウム0.18gとした以外は、実施例1と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、1.2gであった。また、嵩は、21ml/gであった。

[0076] この生成物を、走査型電子顕微鏡(上記と同じ)により観察したところ、実施例1と同様な、ワラストナイトの繊維に対して、略垂直方向に成長したCNTが担持されているのが観察された。

[0077] (実施例6)

硝酸ニッケル2.7g及びモリブデン酸アンモニウム0.09gとした以外は、実施例1と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、0.8gであった。また、嵩は、8ml/gであった。

[0078] この生成物を、走査型電子顕微鏡(上記と同じ)により観察したところ、実施例1と同様な、ワラストナイトの繊維に対して、略垂直方向に成長したCNTが担持されているのが観察された。

[0079] (実施例7)

実施例1と同様の方法により合成したカーボンナノチューブ担持ワラストナイト6gと、54gのポリカーボネート樹脂(E-2000 三菱エンジニアリングプラスチック社製)を小型ミキサーで混合した後、小型混練機(東洋エンジニアリング製 ラボプラストミル)

にて260°C、50rpm、10分間混練し、塊状のポリカーボネート複合材を得た。これを5～10mm程度に粉碎し、射出成型機による衝撃抵抗試験、曲げ強度試験の試験片をそれぞれ5本作成した。

[0080] これらの試験片を用いて、オートグラフ及びアイゾット衝撃抵抗測定機により、曲げ強度、アイゾット衝撃強度を測定した。測定結果を表1に示す。

[0081] (比較例2)

カーボンナノチューブ担持ワラストナイトに代えて、カーボンナノチューブを担持していないワラストナイト6gを用いる以外は、実施例7と同様にしてポリカーボネート複合材を試作し、曲げ強度、アイゾット衝撃強度を測定した。測定結果を表1に示す。

[0082] (比較例3)

カーボンナノチューブ担持ワラストナイトに代えて、カーボンナノチューブ(韓国CNT Co.,Ltd.製)を4.2gとカーボンナノチューブを担持していないワラストナイト1.8gを用いる以外は、実施例7と同様にしてポリカーボネート複合材を試作し、曲げ強度、アイゾット衝撃強度を測定した。測定結果を表1に示す。

[0083] [表1]

	実施例 7	比較例 2	比較例 3
曲げ強度 (MPa)	117.3	89.8	106.9
アイゾット衝撃抵抗値(ノッチ付き) (J/m)	11.2	5.2	8.7

[0084] 表1に示すように、本発明に従うカーボンナノチューブ担持ワラストナイトを配合した実施例7のポリカーボネート複合材は、比較例2及び3に比べ、高い曲げ強度及びアイゾット衝撃値を示している。

[0085] <顆粒状カーボンナノチューブの調製及び評価>

(実施例8)

ワラストナイト(平均繊維径:5 μ m、平均繊維長:50 μ m)500gに水10.0Lを加え、十分に攪拌し分散スラリーを作製した。

水2.5Lに硝酸ニッケル(試薬特級)135gを加え溶解した。この溶液にモリブデン酸アンモニウム(試薬特級)35gを加え溶解した。この溶液(触媒液)を上記スラリーに加えた。

[0086] このスラリーを1時間攪拌し、静置した後、デカンテーション法にて5回水洗し、濾別した。

得られたケーキを120°Cで12時間乾燥し、乳鉢で解砕し、触媒を担持したワラストナイトを約490g得た。

[0087] 得られた触媒担持ワラストナイト0.5gを、図1に示す装置におけるステンレスメッシュ製の容器1に入れ、ワラストナイトの表面に、カーボンナノチューブ(CNT)を生成させた。容器1の上面及び下面並びに周囲の側面は、ステンレスメッシュから形成されており、容器1の下方及び上方には、それぞれ孔の開いたステンレス板2及び3が配置されている。ステンレス板2の下方には、バーナー4が配置されており、容器1内の触媒担持ワラストナイトは、バーナー4からの火炎5に晒される。

[0088] 容器1、ステンレス板2及び3は、ステンレス管6内に挿入されている。

エチレン1.7リットル/分及び空気10リットル/分をバーナー4に供給し、バーナー4からの火炎5に10分間触媒担持ワラストナイトを晒した後、バーナー4に供給するガスを窒素ガス10リットル/分に切り換え、2分間冷却した。得られた生成物は、4gであった。また、嵩は、100ml/gであった。

[0089] 上記の実施例を5回繰り返して作製した嵩100ml/gのカーボンナノチューブ担持ワラストナイト18.6gを、水2リットルと共に、2リットルのビーカーに入れ、約10分間攪拌しスラリーを調製した。このスラリーを、ヌッチェ漏斗で濾過し、葉さじで上から圧縮して脱水を促進させた。得られた含水ケーキの重量は300gであった。

[0090] この含水ケーキを、図11に示す、野菜などをスライスするためのスライサーに入れ、剪断力をかけながら分断し顆粒状にした。顆粒状にした後取り出し、乾燥機で120°C 12時間乾燥させ、18.0gの顆粒状カーボンナノチューブを得た。この顆粒状カーボンナノチューブの嵩は、20ml/gであった。

なお、用いたスライサーは、図11に示すように、容器11内に、回転軸12が設けられており、この回転軸12に、カッター刃13が上方と下方に取り付けられている。

[0091] 図12は、回転軸12に取り付けられたカッター刃13を示す斜視図である。図12に示すように、回転軸12の上方と下方に、その位置をずらして2つのカッター刃13が取り付けられている。この回転軸12が回転することにより、カッター刃13で剪断力をかけて含水ケーキを分断することができる。

[0092] 図10は、得られた顆粒状カーボンナノチューブを示す走査型電子顕微鏡写真である。

図10に示すように、カーボンナノチューブ担持ワラストナイトが凝集して顆粒状に形成されている。

[0093] (実施例9)

実施例8で用いたカーボンナノチューブ担持ワラストナイトと、パラフィンとを、300mlのビーカーに取り、このビーカーを湯煎で65°Cに加温し、パラフィンを加熱融解させ、スパーテルで攪拌し、溶融したパラフィンに顆粒状カーボンナノチューブを分散させたスラリーを得た。

[0094] なお、カーボンナノチューブ担持ワラストナイトとパラフィンの割合(カーボンナノチューブ担持ワラストナイト:パラフィン)は、重量比で1.8:58.2、3.0:57.0、4.2:55.8とした。従って、カーボンナノチューブ担持ワラストナイトの含有量として、3重量%、5重量%、及び7重量%となるようにパラフィンに配合した。

[0095] 上記の加熱溶融したパラフィンのスラリーを、直径50mm、厚み3mmの型に注ぎ入れ、冷却して硬化させ、円板状のパラフィン-カーボンナノチューブ複合体を成形した。

得られた円板状のパラフィン-カーボンナノチューブ複合体の表面抵抗値を、ロレスタ(三菱油化社製)で、表面抵抗値を測定した。測定結果を表2に示す。

表2におけるCNT含有量は、カーボンナノチューブ含有量である。

[0096] (実施例10)

実施例8で作製した顆粒状カーボンナノチューブと、パラフィンとを、実施例9と同様の比率になるように、ラボプラストミル(東洋精機社製)に入れ、62°C 50rpmで攪拌して、加熱溶融したパラフィンのスラリーを調製した。

得られたスラリーを用いて、実施例9と同様にして円板状のパラフィン-顆粒状カー

ボンナノチューブ複合体を作製し、この複合体の表面抵抗値を実施例9と同様にして測定した。測定結果を表2に示す。

[0097] (比較例4)

市販されている韓国CNT社製のカーボンナノチューブ(嵩30ml/g)と、パラフィンとを、実施例9と同様の方法で加熱融解混合して、スラリーを調製し、このスラリーを用いて、実施例9と同様にして円板状のパラフィン-カーボンナノチューブ複合体を作製した。この円板状の複合体の表面抵抗値を、上記と同様にして測定した。測定結果を表2に示す。

[0098] [表2]

CNT含有量	表面抵抗値 Ω/\square		
	実施例9	実施例10	比較例4
3重量%	3.75×10^3	6.05×10^3	5.41×10^6
5重量%	7.07×10^2	4.94×10^2	8.30×10^2
7重量%	1.00×10^2	4.51×10^1	8.55×10^1

[0099] 表2に示すように、本発明に従うカーボンナノチューブ担持ワラストナイト及び顆粒状カーボンナノチューブをパラフィンに含有させることにより、市販のカーボンナノチューブと同等以上の導電性を付与することができることがわかる。

[0100] (実施例11)

上記の顆粒状カーボンナノチューブ4gと、ポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名「E2000」)56gとを、ラボプラストミル(東洋精機社製)に投入し、熔融混練を行った。このときの温度は、260°Cであり、回転速度は50rpmであった。

得られたポリカーボネート樹脂組成物1.5gを、真空プレス成形にて、100×100×0.1mm³のシートに成形し、表面抵抗値を測定したところ、 $3.39 \times 10^3 \Omega/\square$ であった。

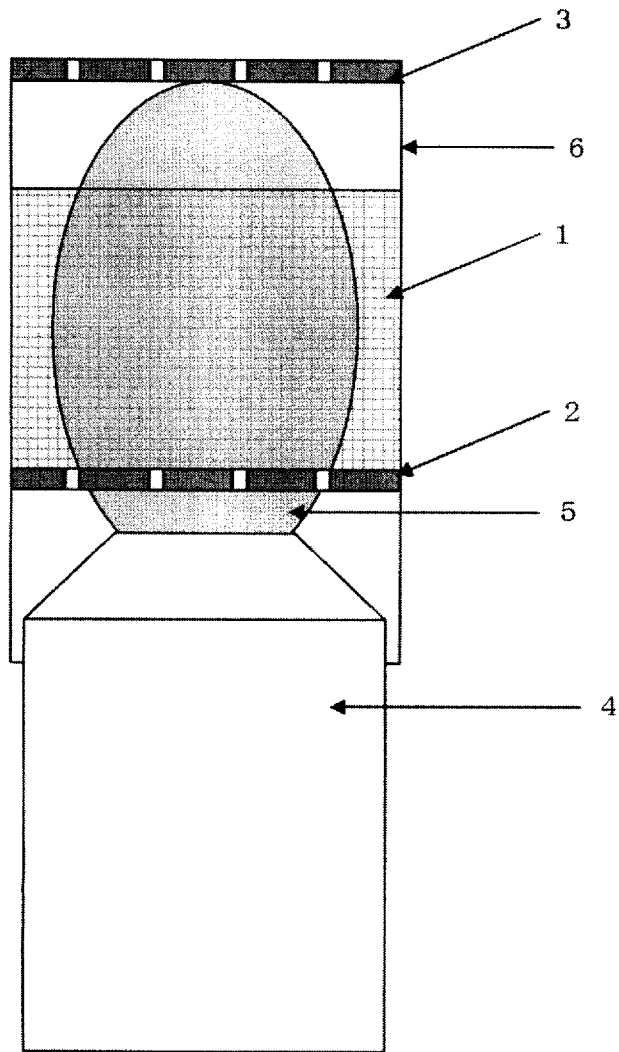
請求の範囲

- [1] 針状または板状の結晶性金属酸化物粒子の表面に、該表面に対して略垂直方向に並行に成長したカーボンナノチューブが担持されていることを特徴とするカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子。
- [2] 担持されているカーボンナノチューブの金属酸化物粒子の表面に対する略垂直方向の長さが、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子。
- [3] 金属酸化物粒子が、珪酸アルカリ土類金属塩、チタン酸アルカリ土類金属塩、またはチタン酸アルカリ塩であることを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子。
- [4] 金属酸化物粒子が、ワラストナイトであることを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子。
- [5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を製造する方法であって、
針状または板状の結晶性金属酸化物粒子に、カーボンナノチューブ生成触媒となる金属イオンを含む溶液を接触させ、金属酸化物粒子の表面に触媒を付着させる工程と、
触媒を付着させた金属酸化物粒子を 500°C ～ 1000°C に加熱しながら、炭化水素及び／または一酸化炭素を接触させ、該金属酸化物粒子の表面にカーボンナノチューブを生成させ成長させる工程とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子の製造方法。
- [6] 炭化水素と酸素含有ガスの燃焼によって金属酸化物粒子が加熱され、同時に炭化水素及び／または一酸化炭素と接触することにより、該金属酸化物粒子の表面上にカーボンナノチューブが生成し成長することを特徴とする請求項5に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子の製造方法。
- [7] カーボンナノチューブ生成触媒となる金属イオンを含む溶液が、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn, Al, Ptのうちの少なくとも1種以上の元素と、Mo元素と含み、Mo元素1モルに対して、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn, Al, Ptのうちの

少なくとも1種以上の元素が、0.1～1000モルの範囲で含まれることを特徴とする請求項5または6に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子の製造方法。

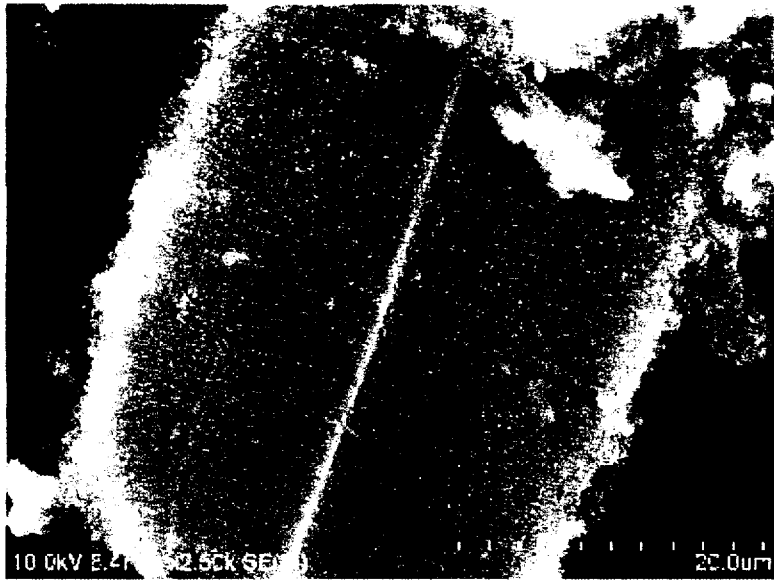
- [8] 請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を含有したことを特徴とする樹脂組成物。
- [9] 請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子を、バインダーを用いずに顆粒状にしたことを特徴とする顆粒状カーボンナノチューブ。
- [10] 請求項9に記載の顆粒状カーボンナノチューブを製造する方法であって、
請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ担持金属酸化物粒子の含水ケーキを調製する工程と、
剪断力をかけて含水ケーキを分断し顆粒状物にする工程と、
顆粒状物を乾燥する工程とを備えることを特徴とする顆粒状カーボンナノチューブの製造方法。
- [11] 請求項9に記載の顆粒状カーボンナノチューブを含有したことを特徴とする樹脂組成物。

[図1]



[図2]

(a)



(b)

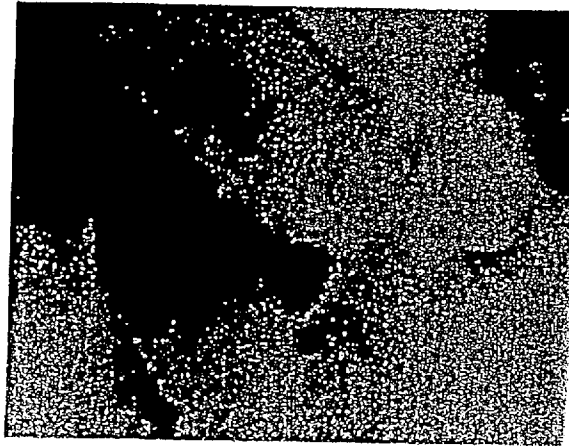


[図3]

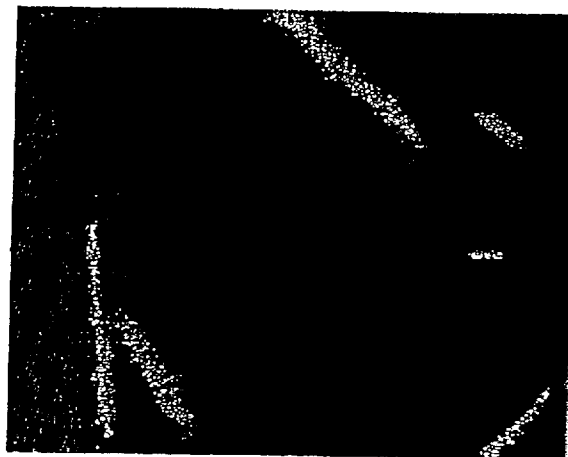
(a)



(b)

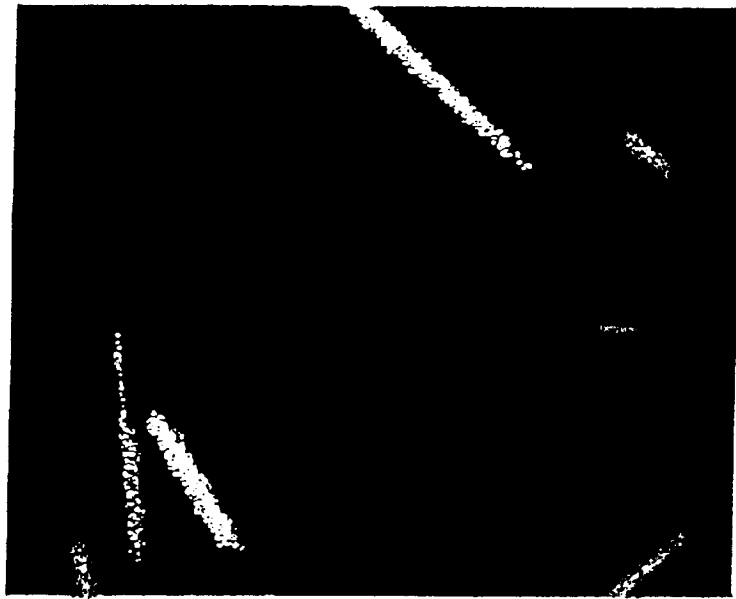


(c)



[図4]

(d)



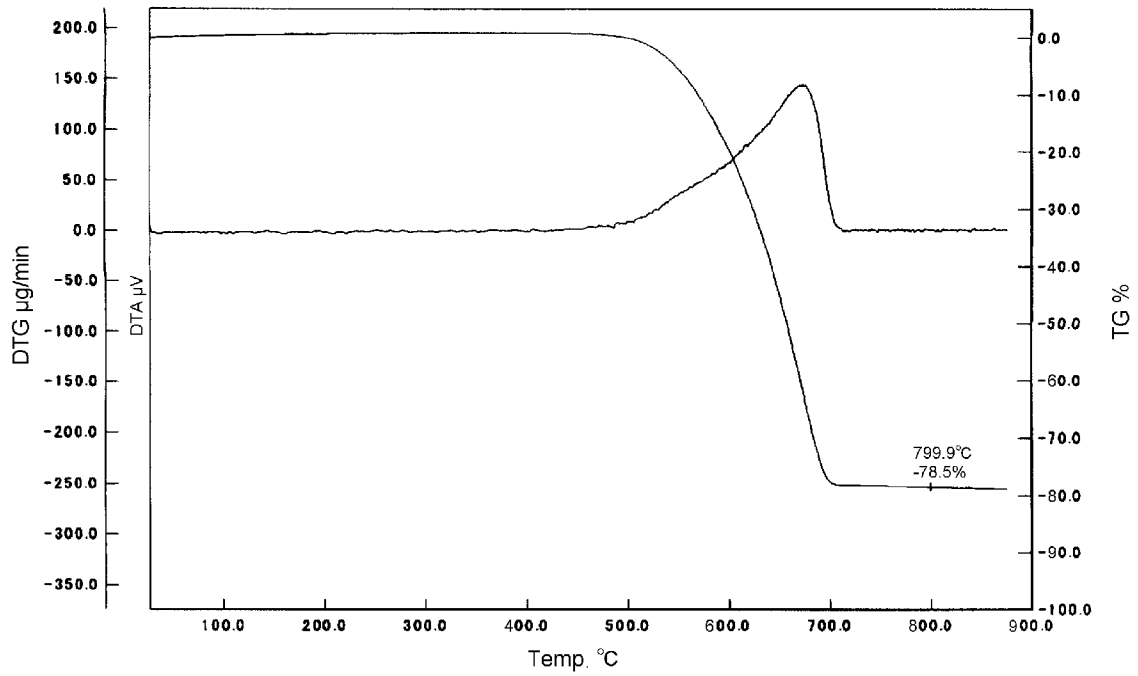
(e)



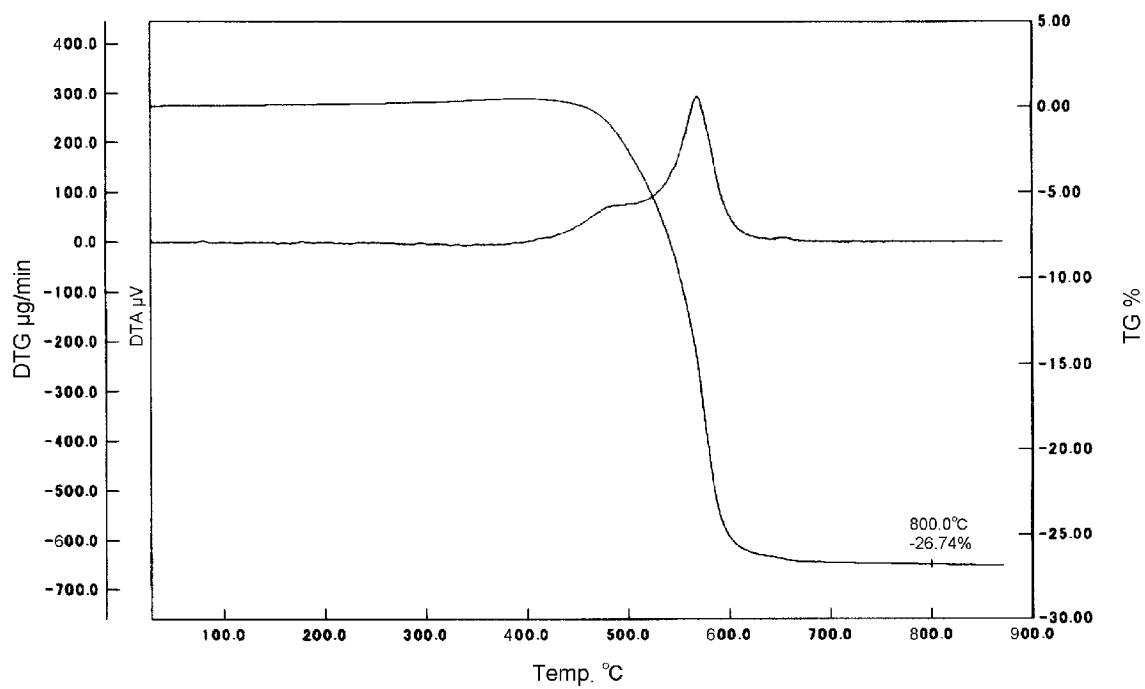
[図5]



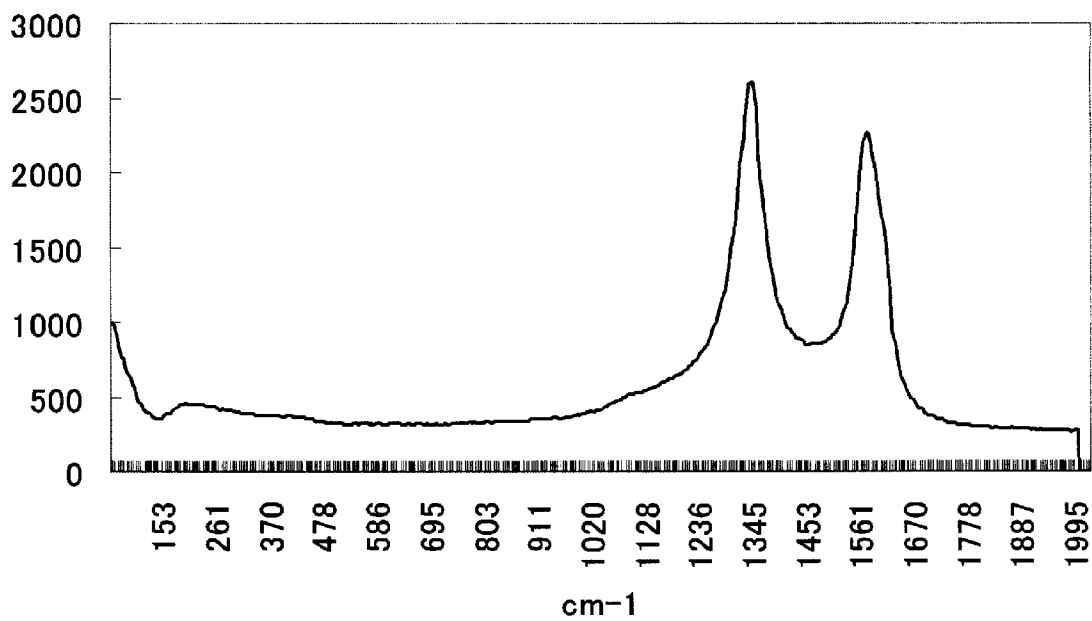
[図6]



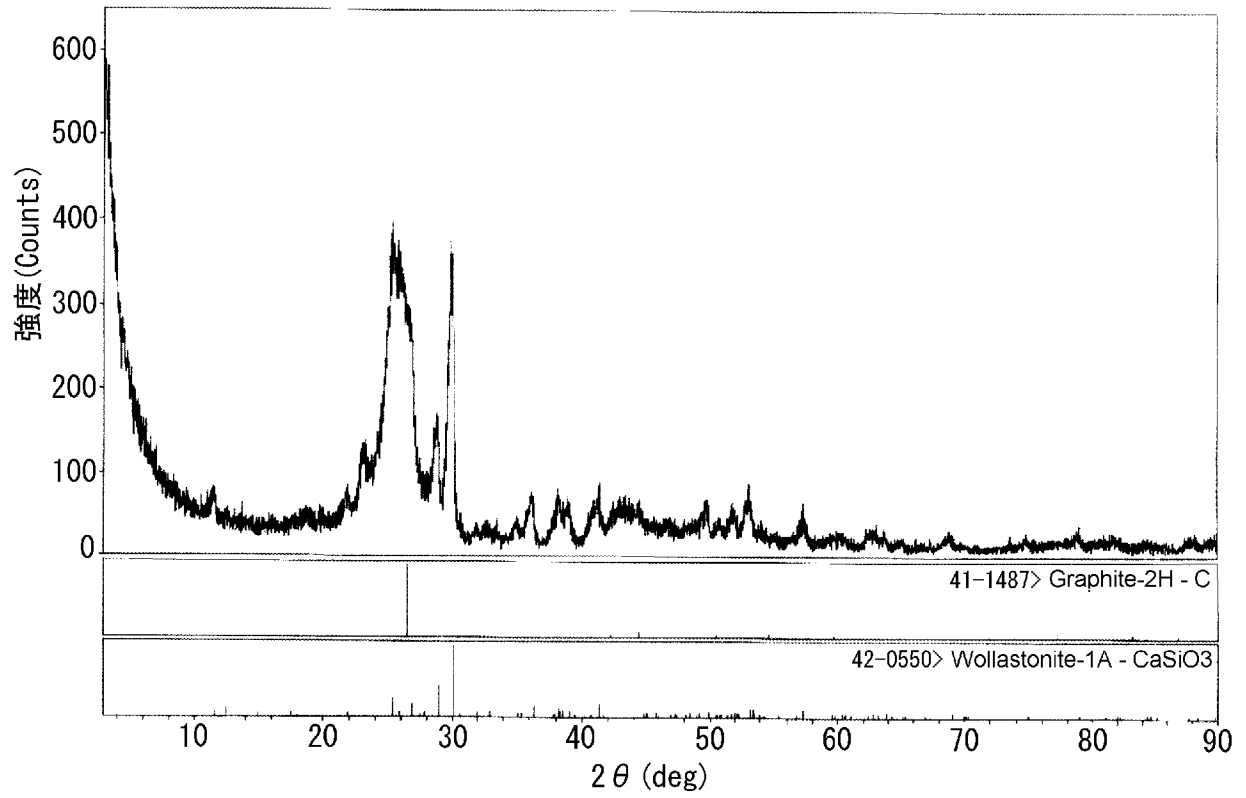
[図7]



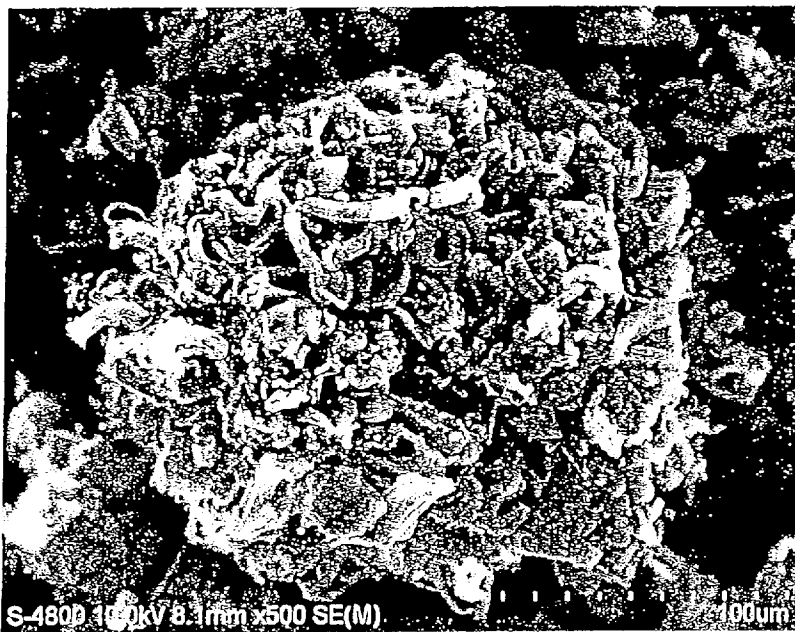
[図8]



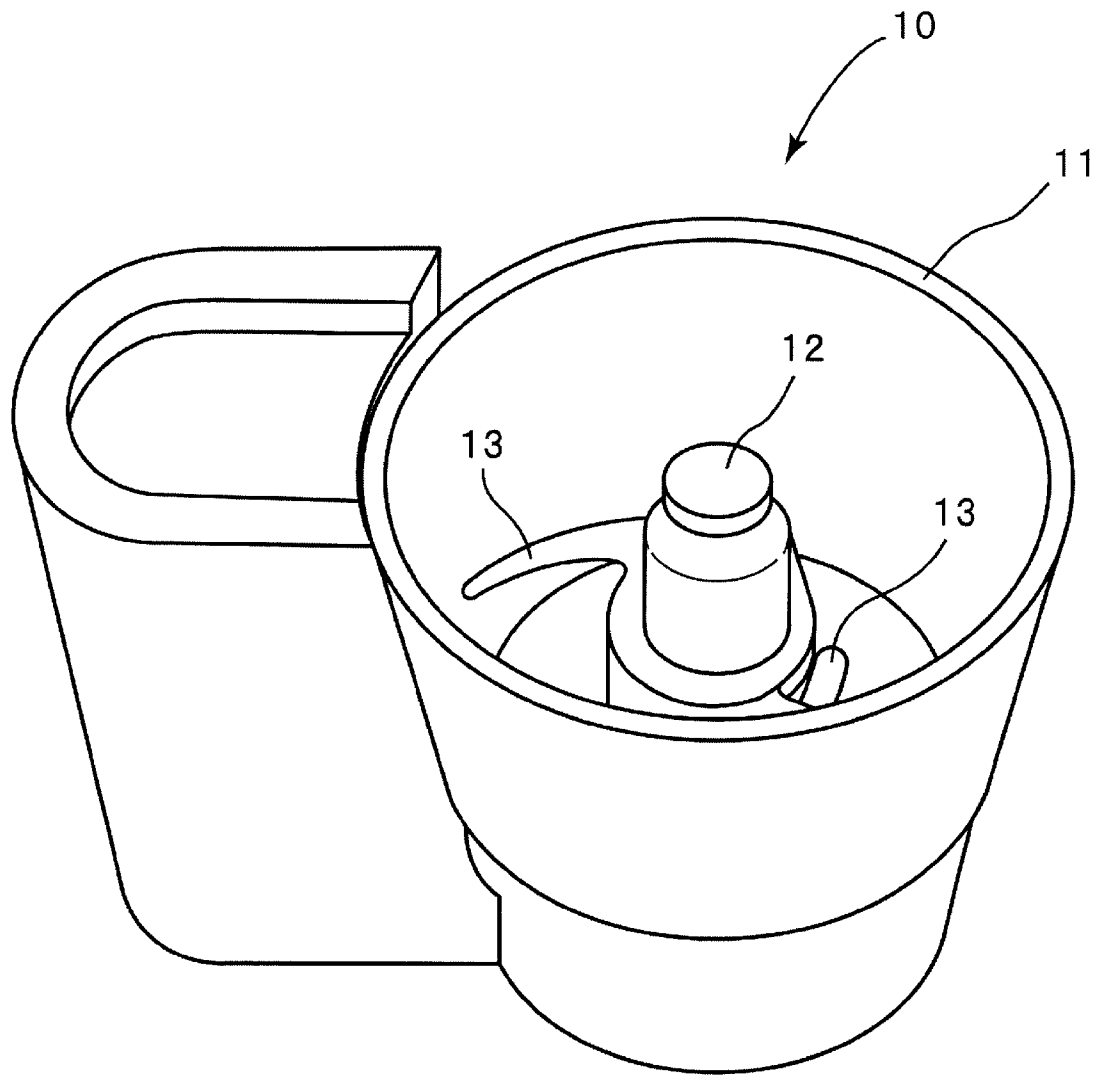
[図9]



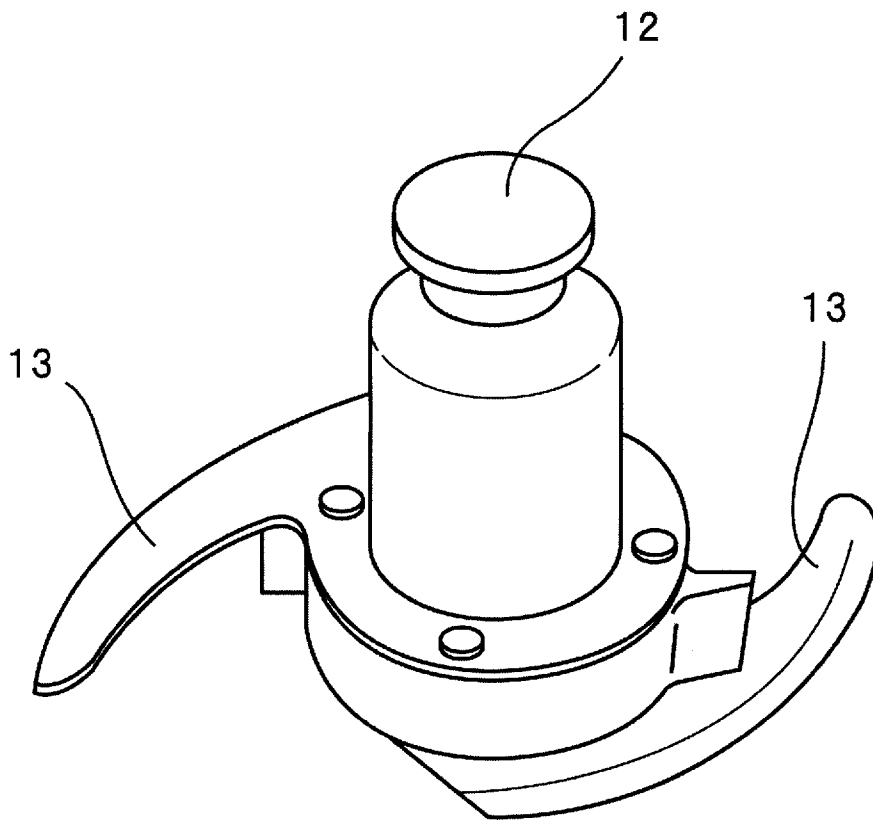
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, C01B33/24(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08L101/00(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)

C01B31/02-31/06, B01J23/88-23/887, C01B33/24, C01G23/00-23/08, C08K9/02, C08L101/00-101/16

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-022950 A (Rikizo HATAKEYAMA), 27 January, 2005 (27.01.05), Claims 1, 5, 7, 9, 12; Par. Nos. [0017], [0019], [0024] to [0026], [0035] (Family: none)	1, 5 2-4, 6-9, 11 10
Y	JP 2006-008473 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 12 January, 2006 (12.01.06), Par. No. [0002] (Family: none)	2
Y	WO 2006/082829 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 10 August, 2006 (10.08.06), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0011], [0031] to [0052] (Family: none)	3, 4, 6, 8, 9, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2007 (04.12.07)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2007 (18.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-511437 A (Carbon Nanotechnologies, Inc.), 06 April, 2006 (06.04.06), Claims 1 to 3, 7, 31, 79; Par. Nos. [0094], [0098] & WO 2004/096704 A2 & US 2005/074392 A1 & EP 1575872 A2	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, C01B33/24(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08L101/00(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 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02-31/06, B01J23/88-23/887, C01B33/24, C01G23/00-23/08, C08K9/02, C08L101/00-101/16			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y A	JP 2005-022950 A (畠山 力三) 2005.01.27, 請求項 1, 5, 7, 9, 12, 【0017】, 【0019】, 【0024】 - 【0026】, 【0035】 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6-9, 11 10	
Y	JP 2006-008473 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2006.01.12, 【0002】 (ファミリーなし)	2	
Y	WO 2006/082829 A1 (大塚化学株式会社) 2006.08.10, 請求項 1-8, 【0011】, 【0031】 - 【0052】 (ファミリーなし)	3, 4, 6, 8, 9, 11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 04.12.2007		国際調査報告の発送日 18.12.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 村守 宏文	4G 3443
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2006-511437 A (カーボン ナノテクノロジーズ インコーポレ ーテッド) 2006. 04. 06, 請求項 1-3, 7, 31, 79, 【0094】 , 【0098】 & WO 2004/096704 A2 & US 2005/074392 A1 & EP 1575872 A2	7