

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-519170

(P2010-519170A)

(43) 公表日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 1 B 31/02 (2006.01)</b>	C O 1 B 31/02 1 O 1 F	4 G 1 4 6
<b>C O 8 G 59/00 (2006.01)</b>	C O 8 G 59/00	4 J O 2 6
<b>C O 8 F 292/00 (2006.01)</b>	C O 8 F 292/00	4 J O 3 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-551912 (P2009-551912)	(71) 出願人	591106945 ナショナル・リサーチ・カウンシル・オブ・カナダ NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA カナダ、ケイ1エイ・オール6、オンタリオ、オタワ、モントリオール・ロード1200番
(86) (22) 出願日	平成20年2月28日 (2008.2.28)	(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月31日 (2009.8.31)	(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
(86) 国際出願番号	PCT/CA2008/000388	(74) 代理人	100142907 弁理士 本田 淳
(87) 国際公開番号	W02008/104079		
(87) 国際公開日	平成20年9月4日 (2008.9.4)		
(31) 優先権主張番号	60/903,838		
(32) 優先日	平成19年2月28日 (2007.2.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの求核置換

## (57) 【要約】

カーボンナノチューブ (CNT) に化合物を結合させる方法。この方法は、CNT表面に負の電荷を帯びた表面基を誘導するように表面処理されたCNTを、同CNT表面の負の電荷を帯びた基と反応することの可能な官能基を有する化合物と求核置換反応させることによって、該化合物をCNTに化学的に結合させることを含む。表面のCNT処理は還元であってよい。CNTに結合される化合物はエポキシ樹脂であってもよく、直接的に結合されても、スペーサ基を通じて結合されてもよい。この方法によって、エポキシ樹脂と、ポリスチレンなど他のポリマーとの両方にグラフトされた二官能性CNTも製造される。

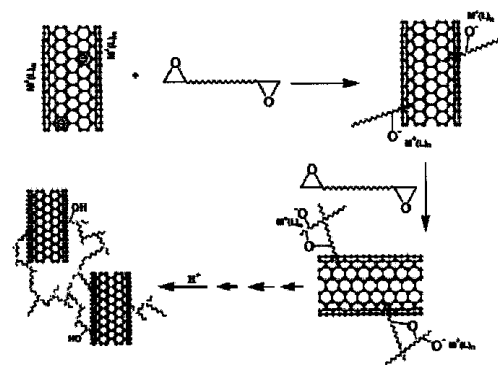


FIG.4

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カーボンナノチューブ（CNT）に化合物を化学的に結合させる方法であって、  
CNT表面に負の電荷を帯びた表面基を誘導するように表面処理されたCNTを、同CNT表面の負の電荷を帯びた基と反応することの可能な官能基を有する化合物と求核置換反応させることによって、前記化合物をCNTに化学的に結合させることを含む方法。

**【請求項 2】**

表面処理されたCNTは還元されたCNTである請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

CNTの還元はラジカルアニオンを使用してCNTに負の電荷を帯びさせることによって行われる請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記還元はナフタレン - アルカリ金属錯体を用いて行われる請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記還元はベンゾフェノン - アルカリ金属錯体を用いて行われる請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 6】**

官能基を有する前記化合物はエポキシ化合物であり、エポキシ基は開環してCNT表面へ結合する請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

官能基を有する前記化合物は、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキルアルコール、ハロゲン化カルボン酸、ハロゲン化カルボン酸エステル、無水コハク酸、エビハロ無水物、またはジメチルスルホキシドである請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

CNTの表面処理は、中性のCNTを試薬と反応させ、アニオンに変換可能な化学基をCNTに結合させることによって行われる請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記官能基はアルコキシド基またはアリアルオキシド基である請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

結合した官能基を有するCNTをエポキシ化合物と反応させることを含む請求項 8 または 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

1つの工程において、表面処理されたCNTを、エポキシド、スチレン、およびメタクリル酸メチルのうちの1つと反応させ、それぞれエポキシド、ポリスチレン、またはポリメチルメタクリレートのグラフトされたグラフト化CNTを生成し、さらに、前記グラフト化CNTの還元が続いて、別の工程において、還元されたグラフト化CNTを、エポキシド、ポリスチレン、およびメタクリル酸メチルのうちの別の1つと反応させ、二官能性CNTを生成する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

エポキシ樹脂からなるポリマー部分と、オレフィン、ラクトン、ラクチドまたはそれらの誘導体から得られるポリマー部分とのグラフトされた二官能性CNT。

**【請求項 13】**

エポキシ樹脂からなるポリマー部分と、スチレンとメタクリル酸メチルまたはその誘導体とのうちの1つ以上からなるポリマー部分と、がグラフトされた二官能性CNT。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明はナノテクノロジーの分野に関する。より詳細には、本発明は、カーボンナノチューブと、エポキシ樹脂などの構造材料にカーボンナノチューブを結合させる方法とに関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

カーボンナノチューブ（CNT）は、同軸を有するグラフェンシートからなる、中空の炭素構造である。カーボンナノチューブは、例外的な（すなわち、既知の材料のうちで最高の）機械的特性、電気的特性、および熱的特性を示す。1000を十分に超えることの可能な極めて高いアスペクト比をも備えたCNTは、多機能複合材料の製造における正に究極的な添加剤である。その直径は数ナノメートル程度であり、長さは数ミリメートル程度である。カーボンナノチューブは、2つの一般的な種類、すなわち、単層（SWCNT。1つのグラフェンシートのみ）と、多層（MWCNT。互いに入れ子になった複数のグラフェンシート）とに分類される。複合材料の研究では、特に多機能性が求められる場合には、SWCNTがMWCNTより優れているとの合意が一般に存在する。

10

## 【0003】

拡張したsp<sup>2</sup>混成ネットワークや、束を形成するその性能のため、CNTは化学的に非常に安定であるが、実質的にいかなる溶媒およびマトリクスとも十分に混和しない。この問題を回避するために、CNTは、それらを組み入れ、良好な結合面を形成するべく「化学的に準備されている（chemically primed）」必要がある。化学的な準備は、表面に化学的に官能基を繋ぎ止めることによって達成される。本発明は、エポキシ樹脂にSWCNTを組み込む方法を示す。この方法は全ての種類のCNTに適用可能である。

## 【0004】

モノマーおよび他の化合物（そのポリマーを含む）を含有するエポキシドにCNTを結合させることは、単調で時間の掛かる高コストのプロセスである。中性のCNTを、エポキシド部位に直接繋ぎ止めることは不可能である。適切な官能基による化学的な官能化が必要である。

20

## 【0005】

現在、エポキシド含有種に対するCNTの共有結合形成は、最初にCNTの外層に-NH<sub>2</sub>または-COOHなどの反応性の官能基を定着させ、次いでこの官能化したCNTをエポキシド含有種と反応させることによって行われる。CNTの官能化には時間が必要であり、数工程を要する場合もある。これがどのようにして行われるかについて、2つの例を示す。

30

## 【0006】

## 【表1】

## 例1:

工程1: SWCNT + Li/NH<sub>3</sub> → Liが層間に挿入されたSWCNT

工程2: Liが層間に挿入されたSWCNT + X-R-NH-Fmoc → SWCNT-R-NH-Fmoc + LiX (X = Br, I)

工程3: 加水分解 SWCNT-R-NH-Fmoc + ピペリジン → SWCNT-R-NH<sub>2</sub>

工程4: SWCNT-R-NH<sub>2</sub> + エポキシ樹脂 → SWCNT官能化樹脂

40

## 【0007】

工程1および同様に工程2の原典は、リャン（Liang）らの非特許文献1において見出される。

## 【0008】

## 【表 2】

## 例2:

工程1:  $\text{SWCNT} + \text{HOOC-R-COO-OC-R-COOH} + \text{熱} \rightarrow \text{SWCNT-R-COOH} + \text{CO}_2$

工程2:  $\text{SWCNT-R-COOH} + \text{エポキシ樹脂} \rightarrow \text{SWCNT-R-COO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-}$ . (エステル化)

## 【0009】

工程1および工程2の原典はビラップス (Billups) らの研究 (非特許文献2) であり、効率的でないものの、マルグレイブ (Margrave) らによって実証された (非特許文献3)。

10

## 【0010】

中性のCNTの多工程での官能化は、機能するものの時間が掛かり、高コストである。官能化の程度の制御は、これから実証されるところである。

## 【0011】

加えて、複合材料の全体的な特性に対する官能基を有する鎖の長さの影響は、知られていない。化学的な官能化のコストは、特にSWCNTでは、CNTの製造コストよりも高価である。

## 【0012】

本明細書において、CNTの修飾用の材料および方法を提供する。本発明の一実施形態では、負の電荷を帯びたCNTの求核性を利用して、複合材料特性に対し、より効率的、より多目的、かつより多く制御を提供する。これは、一実施形態では、CNTの表面に負電荷を誘導することによって達成される。別の実施形態では、アルカリ金属からナフタレンおよびベンゾフェノンなどの受容体分子への電子移動によって形成されるラジカルアニオンを用いて、CNTを直接還元することによって達成される。

20

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0013】

【非特許文献1】Nano Letters、4、1257 (2004)

【非特許文献2】Org. Lett.、5、1471 (2003)

30

【非特許文献3】Nanolett、3、1107 (2003)

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】本発明の一態様において用いられるCNTの求核攻撃のプロセスの概略図。

【図2】本発明の出発原料を調製するのに有用な還元されたCNTを調製する一般手順 (ペニコー (Penicaud) 法) の図。

【図3】本発明の出発原料を調製するのに有用な還元されたCNTを調製する代替の一手順を表す図。

【図4】本発明の一実施形態によるエポキシド官能基に対する還元されたCNTの直接結合の図。

40

【図5】本発明の別の実施形態による、塩基に触媒される開環によるエポキシ樹脂に対する官能化CNTの結合の図。

【図6】本発明の一実施形態による、続く使用のために、水酸基を有する鎖を用いてCNTを官能化するプロセスの図。

【図7】水酸基を有する鎖を用いてCNTを官能化する代替の一プロセスの図。

【図8】本発明による材料を製造するために、負の電荷を帯びたCNTを重合の開始剤として用いるプロセスの図。

【図9】CNT上のグラフト重合と、それに続くエポキシド部位との反応とのプロセスの図。

【図10】本発明において、負の電荷を帯びた (還元された) CNTを様々な官能基と反

50

応させるプロセスの概略図。

【図 1 1】マトラブ (Matrab) らによる先の文献に記載の従来技術のプロセスのスキーム図。

【発明を実施するための形態】

【0015】

CNTの求核攻撃は、例えば、添付の図面の図1に示すように用いられる。CNT上には、Nu-によって示すように、負電荷が誘導されている。CNTは、2つの手法のうちの1つにより準備される。第1の手法では、中性のCNTを適切な試薬と反応させ、負電荷が存在する官能化CNTを得ることが可能である。第2の、現在好適な手法では、還元されたCNTを用いる。還元されたCNTは、ペニコー (Penicau) らによって開発された方法 (PCT出願: WO2005/073127、JACS 127、8 (2005)) により準備される。この方法では、ラジカルアニオンを用いることによってCNTまたはその周囲を効率的に負の電荷を帯びさせる。このため、還元されたチューブは求核性を得る。ペニコー法を用いて還元されたCNTを調製する一般手順を、添付の図2に示す。

10

【0016】

ペニコーの手順はTHF中で行われるので、隣接するCNT間の静電気斥力のために、単一チューブレベルまたは少なくとも非常に小さな束にCNTを分散させるという利点を有する。一部の実施例では、ペニコー法における使用に实际的でない、望ましくない、またはその両方である、異なる溶媒を用いることが望ましい。例えば、ナフタレン-アルカリ錯体の形成を回避するアプローチが必要なとき、トルエン、エーテル、ヘキサン、THF (テトラヒドロフラン) またはそれらのうちの1つ以上を用いることが可能である。一部の実施例では、アルカリ-ベンゾフェノン錯体を形成することが望ましい。そのような錯体はトルエン中で安定化される。この実施例では、電子供与体はベンゾフェノンラジカルアニオンである。そのような方法の一例を、添付の図3により示す。

20

【0017】

負の電荷を帯びた (還元された) CNTは、図10に示すように、様々な官能基と反応することが可能である。

樹脂を含有しているエポキシド官能基にCNTを結合させる方法の一定の実施形態を示す実施例を、以下に提供する。

30

【0018】

方法1: エポキシド官能基に対する還元されたCNTの直接結合

この実施例では、用語「直接」は、CNTの側壁を形成する部分的に負の炭素原子とエポキシド基を直接反応させることを示して用いられる。CNTを形成する各炭素原子上の部分的な負電荷は、ラジカルアニオンからの電子移動によるものである。したがって、CNT壁とエポキシ樹脂骨格との間に「スペーサ」は不要である。この手法の一実施形態を図4に示す。

【0019】

エポキシド官能基は、その意図される用途に適切な特性を有する任意の分子上にあってよいことが理解される。例えば、構造  $R$  (または、より一般的には「 $F_1 - R - F_2$ 」)。ここで、「 $F_1$ 」および「 $F_2$ 」は記載の反応において活性な官能基である) において、「 $R$ 」は、 $C_1 - C_{1000}$ 、 $C_5 - C_{500}$ 、 $C_8 - C_{100}$ 、 $C_{15} - C_{50}$  などのアルキルであってよい。 $R$ は、アルカン、アルケン、またはアルキンであってもよく、線形であっても分岐していてもよく、芳香族であってもよい。また、 $F_1$  および  $F_2$  による所望の反応にほぼ干渉しない、他の官能基およびヘテロ原子を含んでもよい。

40

【0020】

代表的な実験では、50mgのSWCNT (4.16mmolの炭素) を、数滴のTHFを用いて乳鉢で粉碎し、次いで、十分に分散した懸濁液が生成するまで、60mlの乾燥THF中で超音波処理した (ブランソン社 (Branson) のモデル5510-超音波処理浴)。この懸濁液に $N_2$ のバブリングを行いながら、金属ナトリウムの小片とナフ

50

タレン固体とを加えた。この混合物を室温で一晩攪拌したところ、緑色の視覚的特徴を得た。以下、この混合物を緑色溶液と呼ぶ。不活性雰囲気下の遠心分離によって、還元されたSWCNTを緑色溶液から分離した。還元されたSWCNTを不活性雰囲気下で乾燥THFを用いて2度洗浄し、過剰なナトリウムナフタレン塩および遊離ナフタレンを除去した。還元されたSWCNTのペースト（または沈澱物）を乾燥THF中で再懸濁させ、脱酸素処理（ArまたはN<sub>2</sub>の吹付けによる）したエポキシ樹脂MY0510（トリグリシジル-p-アミノフェノール樹脂。ハンツマン・ケミカル社（Huntsman Chemical）から入手可能）と、強い機械的または磁気的な攪拌の下、かつ、窒素またはアルゴン気流の下で混合した。SWCNTの充填は、0～10wt%またはそれ以上であってよい。混合後、強いArまたはN<sub>2</sub>気流を吹き付けることによって、THF溶媒を蒸発させた。この方法の非常に重要な点は、試料への酸化剤および水和剤の量を制御する（不活性雰囲気ではなく、湿った空気を吹き付けることによって行われる）ことによって、架橋の程度、したがって、最終の粘度が制御されることである。したがって、最終生成物は、用いられる吹付け条件に応じて、粘稠な液体、弾性を有する固体、または固体となる。この方法には、硬化剤を除去する可能性も残されている。最終生成物の混合を通じて、良好な制御が行われる。

10

20

30

40

50

#### 【0021】

これらの方法がエポキシドに代えて（または加えて）他の官能基を有する分子にCNTを結合させるためにも用いられることが、当業者には認められる。例えば、1-プロモ（またはヨード）ドデカンなどのハロゲン化アルキル、1-プロモアルコール、1-プロモエチレンアミン、プロモ-カルボン酸、プロモ-カルボン酸エステル、無水コハク酸、エピプロモ無水物、DMSO、および現在市販されている全ての種類のエポキシ樹脂である。

#### 【0022】

ここで試料は、試料へ空気を吹き付けることによって調製した。空気からの湿気および酸素は還元されたSWCNTを効果的に中和（酸化）し、求核中心を水和するので、さらなる架橋が停止する。

#### 【0023】

代替の一終了手順では、窒素および空気を続けて用い、弾性のある材料を得た。別の代替では、完全な不活性雰囲気下で試料を調製したところ、最終生成物は固体であった。

方法2：塩基によって触媒される開環による官能化CNTのエポキシ樹脂への結合  
一般的な思想は、最初にヒドロキシル官能基を有する鎖で中性のCNTを官能化し、次いで、これをアルカリ金属で脱プロトン化してアルコキシドまたはアリアルオキシドを形成することである。アルコキシドおよびアリアルオキシドは、エポキシド部位と容易に反応することが知られている。方法1との違いは、方法2では、CNTが固定の長さのスペーサによってエポキシ樹脂骨格から分離されていることである。

#### 【0024】

方法1に関連して記載したように、「R」は、構造CNT-R-OHにおける任意数のものであってよい。次に示す実施例によって、上記の方法が確認されている。

1, 2-ODCB（250ml）およびアセトニトリル（120ml）懸濁液中のSWCNT（1.145g、95.4mmol）を、2.3当量の4-アミノベンジルアルコール（27g、219.2mmol）および3当量の亜硝酸イソアミル（33.5g、38.2ml）と混合した。この混合物を70℃まで週末の間、加熱した。約50℃まで冷却した後、混合物をDMFで希釈し、濾過した。沈澱物を熱DMFおよびメタノールで数回洗浄し、乾燥した。この手順のスキームを添付の図6に示す。これは、ツール（Tour）らによって最初に報告され（Chem. Mat., 13, 3823（2001））、特許文献（US 2005/0207963、WO 02/060812、GB 2412370）に記載されたものである。

#### 【0025】

得られた乾燥した物質、SWNT-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OHを、粉碎および超音波処理に

よって乾燥 T H F 中に再び分散させ、小過剰の N a を加えた。この混合物を丸 1 日、撹拌した。混合物を予め脱酸素処理した M Y 0 5 1 0 の試料に加え、強く撹拌した。樹脂量は、重量での S W C N T の充填率 ( 0 . 2 、 0 . 4 % など ) の要件に基づき調製した。混合物を丸 1 日、撹拌し、次いで、湿った空気または湿った窒素を吹き付けて、架橋プロセスを停止させるとともに溶媒の大部分を蒸発させた ( 混合物が窒素下に保持され、乾燥した窒素でバージされている場合、樹脂は最終的に固化する ) 。やはり、この手順でも、必要な架橋の程度に対し何らかの制御が与えられる。残留する微量の溶媒は、6 0 の真空オープンに一晩おき、完全に除去した。

#### 【 0 0 2 6 】

この反応が O H 基を有する C N T に限定されないことが、当業者には理解される。例えば、チオール官能化 C N T が用いられてもよい。

9 ヶ月のエージングの後、この手順によって調製した樹脂配合物は、非常に良好な分散を保持しており、数ヶ月を経ても外観に変化はなかった。

#### 【 0 0 2 7 】

また、ヒドロキシル官能化 S W C N T は、ピラップスらによる ( N a n o L e t t 、 4 、 1 2 5 7 ( 2 0 0 4 ) ) 特許文献 ( W O 2 0 0 5 / 0 9 0 2 3 3 ) に記載のものと幾分類似した図 7 に示すスキームによっても調製可能である。

#### 【 0 0 2 8 】

方法 3 : 長さを制御可能なモノマー、オリゴマーまたはポリマーをスペーサとして用いる還元された C N T のブロック官能化

この方法は、還元された C N T における負電荷が、グラフトとして知られるプロセスにより、スチレンまたはメタクリル酸メチル ( M M A ) などのモノマーの C N T に対する重合におけるアニオン性開始剤として働くという認識に基づく。重合は、続くエポキシ樹脂の提供するエポキシド部位の開環によって停止する。スチレンの場合の一般的なスキームを添付の図 8 に示す。

#### 【 0 0 2 9 】

次の手順によって上記の概念が確認されている。

スチレン ( 8 m l ) および M Y 0 5 1 0 樹脂 ( 8 . 5 g ) を、緑色溶液の遠心分離および洗浄処理 ( 方法 1 を参照 ) から得られた負の電荷を帯びた S W C N T の懸濁液に加えた。この混合物を強く振とうし、超音波処理を行い、次いで、数時間、ボルテックス ( V o r t e x ) ミキサ上でさらに混合した。混合物をさらに 2 日間、振とうし、次いで、T H F で希釈した。遠心分離の後、沈澱物を、超音波処理 - 遠心分離のサイクルを通じて、T H F 、 C H C l <sub>3</sub> および T H F で数回洗浄した。

#### 【 0 0 3 0 】

方法 4 : 還元された C N T の二官能化

この方法は、2 工程のプロセスであると考えられる。第 1 の工程では、先に調製された還元された C N T にポリスチレンまたは P M M A のグラフトを行う。これによって、ポリマーのグラフトした C N T を形成する。第 2 の工程では、ポリマーのグラフトした C N T を再び還元し、エポキシ樹脂のエポキシド部位と反応させる。用いる C N T にポリマーがグラフトされているという点を除き、第 2 の工程は上述の方法 1 に類似している。全プロセスによって、2 つの独立な官能性を有する、すなわち、「二官能性」の C N T が生成する。スチレンを用いる全プロセスの一例を、添付の図 9 に示す。

#### 【 0 0 3 1 】

上述の方法は、1 ) 一般的な溶媒に対する、より良好な溶解性、2 ) 様々なエポキシの配合物に対する、より良好な分散性、および、3 ) 複合材料配合物の物性調節のための、より多くのハンドルの材料を提供する。

#### 【 0 0 3 2 】

広範囲のモノマーを使用可能であることが当業者には理解される。好適には、選択されるモノマーによって、様々な開始プロセス ( 光分解、熱分解 ) を通じたラジカルの容易な形成が可能となる。一部の例では、選択されたグラフトポリマーとして、スチレン、オレ

10

20

30

40

50

フィン、ラクトン、およびラクチドのうちの 1 つ以上を用いることが望ましい。

【 0 0 3 3 】

本明細書では、以下について開示している。

- 1) エポキシド部位との求核反応を通じて C N T をエポキシ樹脂に共有結合させる方法。
- 2) 還元された C N T をエポキシ樹脂に共有結合させる方法。
- 3) アルコキシド官能化 C N T をエポキシ樹脂に共有結合させる方法。
- 4) トルエン中でベンゾフェノンアルカリ塩からの電子移動を通じて C N T を還元する方法。
- 5) C N T をエポキシ樹脂にスペーサなしで直接、共有結合させる方法。
- 6) 長さが固定のスペーサおよび長さが可変のスペーサを用いて、C N T をエポキシ樹脂に間接的に共有結合させる方法。
- 7) 2 つの独立な官能鎖によって官能化された C N T を調製する方法。
- 8) 一方の鎖はポリスチレンまたは用途に応じた他のポリマーであり、他方の鎖はエポキシ樹脂 (モノマーまたはポリマー) である、2 つの独立な官能鎖によって官能化された C N T を調製する方法。
- 9) 一方の鎖は P M M A または用途に応じた他のポリマーであり、他方の鎖はエポキシ樹脂 (モノマーまたはポリマー) である、2 つの独立な官能鎖によって官能化された C N T を調製する方法。

10

【 図 1 】

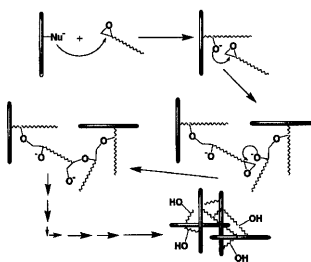


FIGURE 1

【 図 4 】

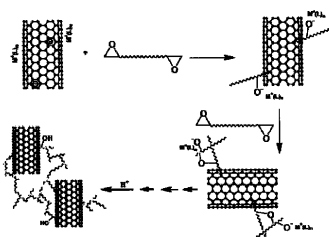


FIGURE 4

【 図 5 】

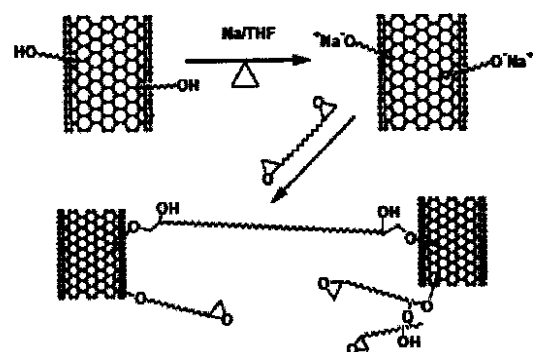


FIGURE 5

【 図 7 】

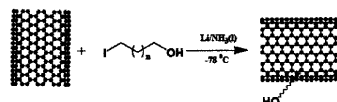
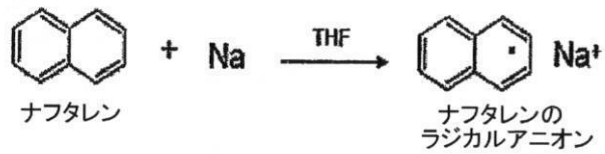


FIGURE 7



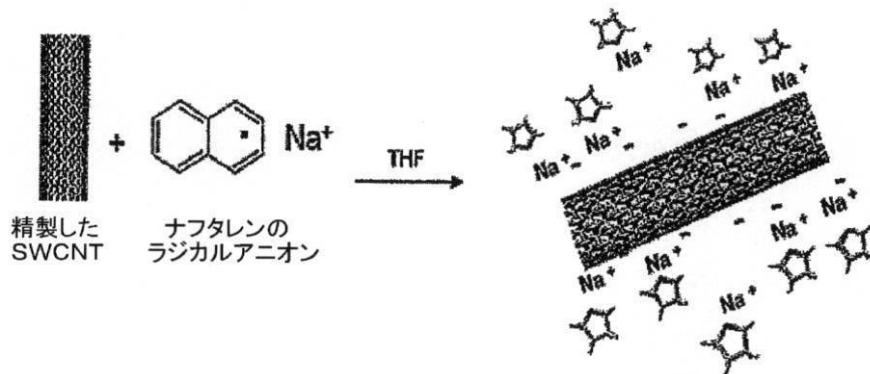
【 図 2 】

n-ドーピングに用いる分子:



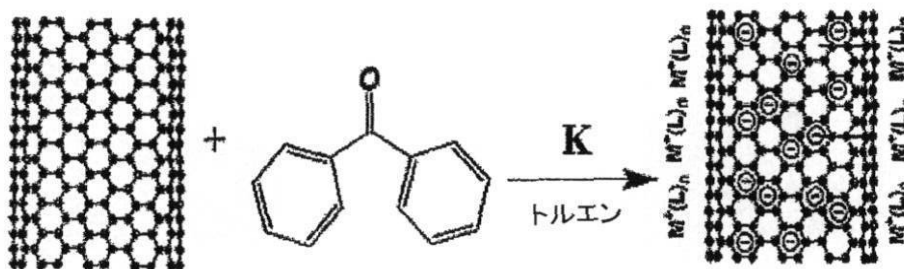
酸化還元電位 = 2.5eV  
様々な量の $e^-$ によって  
SWCNTバンドを満たす  
ことが可能

2相を接触させたときのSWCNTのn-ドーピング

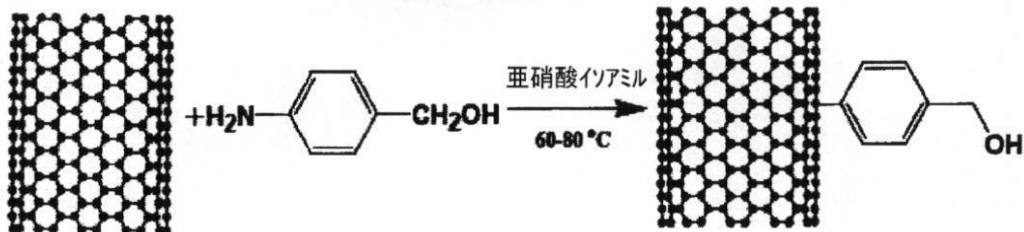


A. Penicand, P. Poulin,† A. Derre, E. Anglaret, and P. Petit, J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 8-9

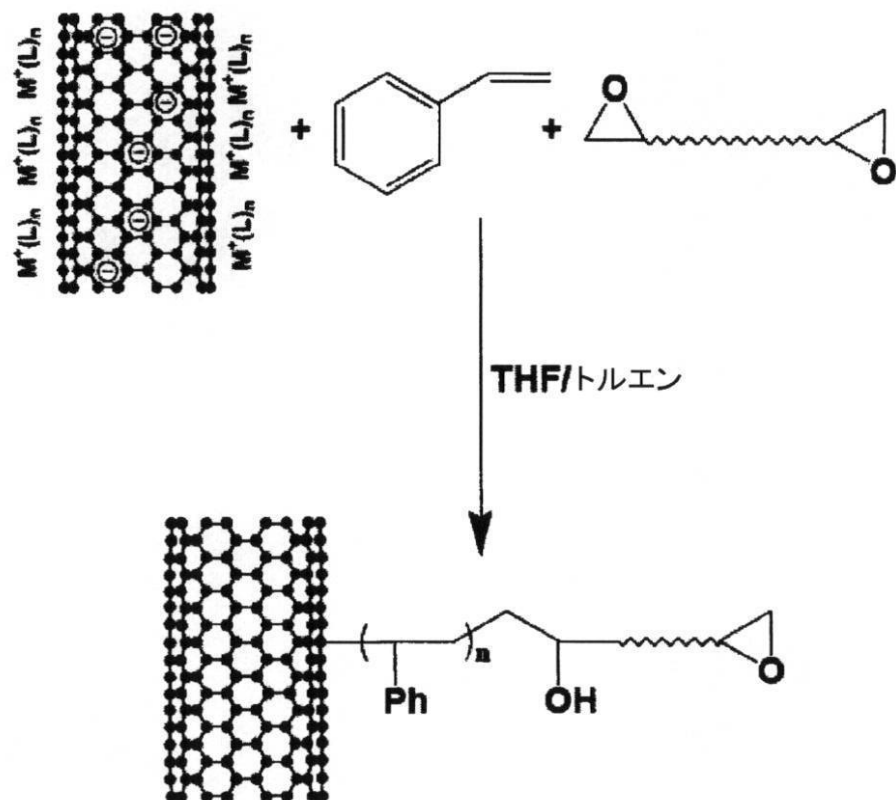
【 図 3 】



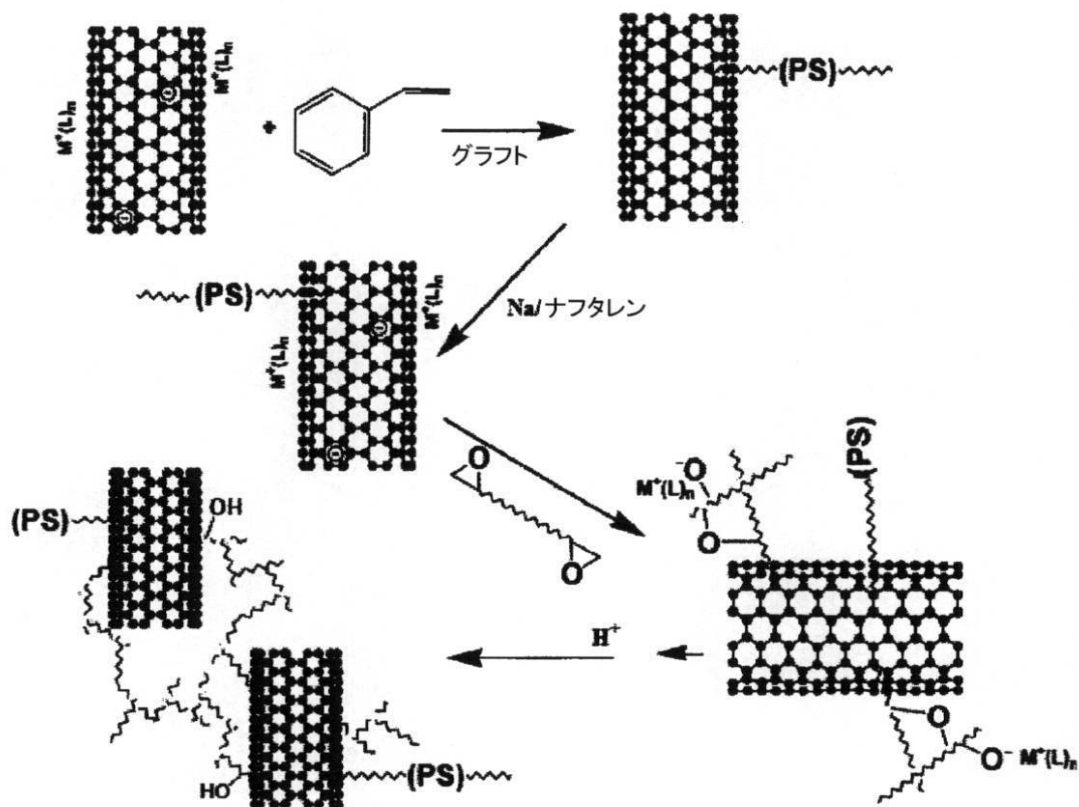
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  または  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\cdot\text{HBr}$   
 $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$   
 ルイス酸 ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ )  
 $\text{ClCH}_2\text{COOBu}^t$   $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$   
 全種類のエポキシ樹脂  
 $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{epoxide}$   $\text{I}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$   
 $\text{DMSO}$ ,  $\text{O}_3$

**MWCNT**  $\xrightarrow[\text{BF}_4^-]{\text{N}_2}$  **MWCNT-Br**  $\xrightarrow[\text{MMA, スチレン}]{\text{SI-ATRP}}$  **MWCNT-ポリマー**

CNTの還元はラジカルアニオンを使用してCNTに負の電荷を帯びさせることによって行われる請求項2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記還元はナフタレン - アルカリ金属錯体を用いて行われる請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記還元はベンゾフェノン - アルカリ金属錯体を用いて行われる請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

官能基を有する前記化合物はエポキシ化合物であり、エポキシ基は開環して C N T の側壁への炭素 - 炭素共有結合を形成する請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

官能基を有する前記化合物は、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキルアルコール、ハロゲン化カルボン酸、ハロゲン化カルボン酸エステル、無水コハク酸、またはエピハ口無水物である請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

C N T の官能化は、リンク部分を中性の C N T の側壁へ結合させ、リンク部分をアニオンに変換することによって行われる請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記リンク部分はアルコール基、フェノール基、チオール基、または第 2 級のアミノ基である請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

アニオン性の前記リンク部分をエポキシ化合物と反応させることを含む請求項 8 または 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

1 つの工程において、アニオン性の前記リンク部分を、エポキシド、スチレン、およびメタクリル酸メチルのうちの 1 つと反応させ、それぞれエポキシド、ポリスチレン、またはポリメチルメタクリレートのグラフトされたグラフト化 C N T を生成し、さらに、前記グラフト化 C N T を還元して還元されたグラフト化 C N T を生成することに続いて、別の工程において、還元されたグラフト化 C N T を、エポキシド、ポリスチレン、およびメタクリル酸メチルのうちの別の 1 つと反応させ、二官能性 C N T を生成する請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 12】

エポキシ樹脂からなるポリマー部分と、オレフィン、ラクトン、ラクチドまたはそれらの誘導体から得られるポリマー部分とのグラフトされた二官能性 C N T。

## 【請求項 13】

エポキシ樹脂からなるポリマー部分と、スチレンとメタクリル酸メチルまたはその誘導体とのうちの 1 つ以上からなるポリマー部分と、がグラフトされた二官能性 C N T。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

【図 1】本発明の一態様において用いられる C N T の求核攻撃のプロセスの概略図。

【図 2】本発明の出発原料を調製するのに有用な還元された C N T を調製する一般手順（ペニコー（Penicoud）法）の図。

【図 3】本発明の出発原料を調製するのに有用な還元された C N T を調製する代替の一手順を表す図。

【図 4】本発明の一実施形態によるエポキシド官能基に対する還元された C N T の直接結合の図。

【図 5】本発明の別の実施形態による、塩基に触媒される開環によるエポキシ樹脂に対する官能化 C N T の結合の図。

【図 6】本発明の一実施形態による、続く使用のために、水酸基を有する鎖を用いて CNT を官能化するプロセスの図。

【図 7】水酸基を有する鎖を用いて CNT を官能化する代替の一プロセスの図。

【図 8】本発明による材料を製造するために、負の電荷を帯びた CNT を重合の開始剤として用いるプロセスの図。

【図 9】CNT 上のグラフト重合と、それに続くエポキシド部位との反応とのプロセスの図。

【図 10】本発明において、負の電荷を帯びた（還元された）CNT を様々な官能基と反応させるプロセスの概略図。

【図 11】マトラブ (Matrab) らによる文献 (「アリアルジアゾニウム塩によって開始される原子移動ラジカル重合 (ATRP) : テザーポリマー鎖による多層カーボンナノチューブの表面修飾の新たな経路 (Atom transfer radical polymerization (ATRP) initiated by aryl diazonium salts: a new route for surface modification of multiwalled carbon nanotubes by tethered polymer chains)」、タリク マトラブ (Tarik Matrab) ら、Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 287 (2006) 217 - 221) ) に記載の従来技術のプロセスのスキーム図。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

CNT の求核攻撃は、例えば、添付の図面の図 1 に示すように用いられる。CNT 上には、Nu - によって示すように、負電荷が誘導されている。CNT は、2 つの手法のうちの 1 つにより準備される。第 1 の手法では、中性の CNT を適切な試薬と反応させ、負電荷が存在する官能化 CNT を得ることが可能である。第 2 の、現在好適な手法では、還元された CNT を用いる。還元された CNT は、ペニコー (Penicaud) らによって開発された方法 (PCT 出願 : WO 2005 / 073127、JACS 127、8 - 9 (2005)) により準備される。この方法では、ラジカルアニオンを用いることによって CNT またはその周囲を効率的に負の電荷を帯びさせる。このため、還元されたチューブは求核性を得る。ペニコー法を用いて還元された CNT を調製する一般手順を、添付の図 2 に示す。

【手続補正 4】

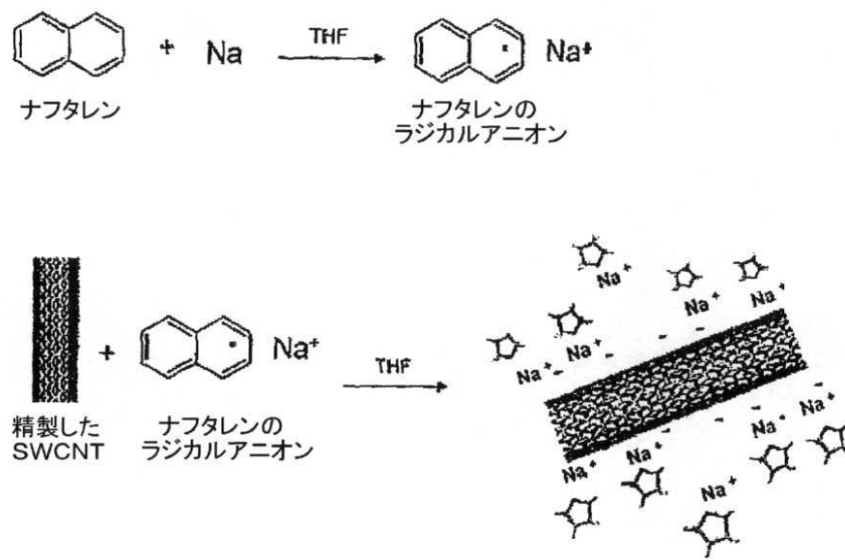
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/CA2008/000388
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC: <i>C09C 1/44</i> (2006.01) , <i>C01B 31/02</i> (2006.01) , <i>C08K 3/04</i> (2006.01) , <i>C08L 63/00</i> (2006.01) , <i>C09C 3/08</i> (2006.01) , <i>C09C 3/10</i> (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C 1/44, C01B 31/02, C08K 3/04, C08L 63/00, C09C 3/08, C09C 3/10 (all 2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Delphion, Canadian Patent Database, Google Scholar, Scopus (nanotube, bifunctional, epoxy, functionalize, substituted, reduce, ring opening)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/073127 A2 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 11 August 2005 (11-08-2005) Abstract, Example 1, Claims	1-5 and 7
X	US 2006/0166003 A1 (KHABASHESKU ET AL.) 27 July 2006 (27-07-2006) Abstract, [0016], [0019], [0054], [0055], [0075], Scheme 2, Claims	1, 6, 8 and 10
X	US 2005/0207963 A1 (TOUR ET AL.) 22 September 2005 (22-09-2005) Abstract, [0034], Examples, Claims	1, 8, 9 and 10
A	"Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes" Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T. and Wong S. S. <i>Adv. Mater.</i> , <b>2005</b> , 17, no. 1, pp. 17-29.	1-13
A	"Chemistry of Carbon Nanotubes" Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A. and Prato, M.. <i>Chem. Rev.</i> , <b>2006</b> , 106, 1105-1136.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 7 April 2008 (07-04-2008)		Date of mailing of the international search report 27 May 2008 (27-05-2008)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer  Stewart Parsons 819- 997-4378

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CA2008/000388**

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
WO 2005073127A2	11-08-2005	CA 2551443A1	11-08-2005
		EP 1699736A2	13-09-2006
		FR 2864454A1	01-07-2005
		FR 2864454B1	03-02-2006
		JP 2007516925T	28-06-2007
		US 2007189954A1	16-08-2007
		WO 2005073127A3	01-12-2005
US 2006166003A1	27-07-2006	AU 2004261180A1	10-02-2005
		AU 2004264876A1	24-02-2005
		CA 2529626A1	31-03-2005
		CA 2532190A1	31-03-2005
		CA 2533826A1	24-02-2005
		CA 2534762A1	10-02-2005
		CN 1829468A	06-09-2006
		CN 1984599A	20-06-2007
		EP 1638746A2	29-03-2006
		EP 1641974A2	05-04-2006
		EP 1659923A2	31-05-2006
		EP 1659927A1	31-05-2006
		JP 2006527786T	07-12-2006
		JP 2007500541T	18-01-2007
		JP 2007500542T	18-01-2007
		JP 2007523818T	23-08-2007
		US 2005027168A1	03-02-2005
		US 2005027169A1	03-02-2005
		US 2006252996A1	09-11-2006
		US 2007189387A1	16-08-2007
		US 2008051637A1	28-02-2008
		WO 2005011484A1	10-02-2005
		WO 2005016117A2	24-02-2005
		WO 2005016117A3	06-05-2005
		WO 2005016117A9	02-06-2005
		WO 2005028174A2	31-03-2005
		WO 2005028174A3	06-10-2005
		WO 2005028740A2	31-03-2005
		WO 2005028740A3	07-07-2005
		WO 2007112438A2	04-10-2007



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/CA2008/000388
--

US 2005207963A1	22-09-2005	AU 2002240159A1	12-08-2002
		CN 1309887C	11-04-2007
		CN 1620528A	25-05-2005
		DE 10295944T5	15-04-2004
		GB 0319871D0	24-09-2003
		GB 0508698D0	08-06-2005
		GB 0513244D0	03-08-2005
		GB 0513638D0	10-08-2005
		GB 2389847A	24-12-2003
		GB 2389847B	10-08-2005
		GB 2411169A	24-08-2005
		GB 2411169B	26-10-2005
		GB 2412370A	28-09-2005
		GB 2412370B	09-11-2005
		GB 2413123A	19-10-2005
		GB 2413123B	07-12-2005
		JP 2004530646T	07-10-2004
		US 7250147B2	31-07-2007
		US 7304103B2	04-12-2007
		US 2004071624A1	15-04-2004
		US 2005074390A1	07-04-2005
		US 2005074613A1	07-04-2005
		WO 02060812A2	08-08-2002
		WO 02060812A3	14-11-2002

---

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, 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

(74)代理人 100149641

弁理士 池上 美穂

(72)発明者 シマー、ブノワ

カナダ国 K 4 A 3 H 9 オンタリオ州 オーリンズ アーク - アン - シエル ストリート 6  
1 3

(72)発明者 グアン、ジンウェン

カナダ国 K 2 P 0 T 5 オンタリオ州 オタワ ジェームズ ストリート 2 1 アパートメ  
ント 3 0 6

F ターム(参考) 4G146 AA11 AA12 AB06 AD17 CB10 CB12 CB13 CB16 CB19 CB22

CB35

4J026 BA05 BA27 DB30 GA02

4J036 AA01 DA01 FA02 JA15