

(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.

CO1B 31/02 (2006.01)  
 CO8G 59/00 (2006.01)  
 CO8F 292/00 (2006.01)

F 1

CO1B 31/02  
 CO8G 59/00  
 CO8F 292/00

101F

テーマコード(参考)

4G146

4J026

4J036

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)  
 (86) (22) 出願日 平成20年2月28日 (2008.2.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年8月31日 (2009.8.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2008/000388  
 (87) 国際公開番号 WO2008/104079  
 (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)

(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 C  
 OUNCIL OF CANADA  
 カナダ、ケイ1エイ・Oアール6、オンタ  
 リオ、オタワ、モントリオール・ロード1  
 200番  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (74) 代理人 100142907  
 弁理士 本田 淳

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処理は還元であつてよい。CNTに結合される化合物はエポキシ樹脂であつてもよく、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。

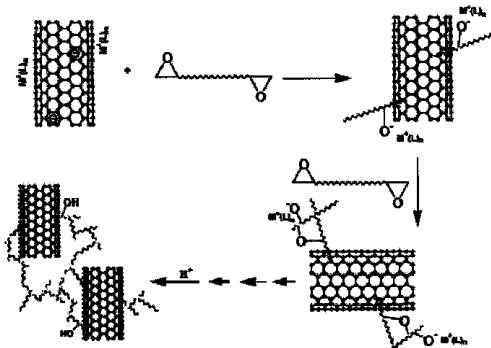


FIG.4

## 【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。 10

## 【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。 15

## 【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、エピハロ無水物、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。 20

## 【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ー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。 30

## 【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 の還元に続いて、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 。 40

## 【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を充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。

## 【0003】

拡張した  $s p^2$  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充分に混和しない。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。

## 【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  $-NH_2$  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。

## 【0006】

## 【表1】

## 例1:

工程1:  $SWCNT + Li/NH_3 \rightarrow Li$  が層間に挿入された SWCNT

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

工程3: 加水分解  $SWCNT-R-NH-Fmoc + ピペリジン \rightarrow SWCNT-R-NH_2$

工程4:  $SWCNT-R-NH_2 + エポキシ樹脂 \rightarrow SWCNT$  官能化樹脂

## 【0007】

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

## 【0008】

10

20

30

40

## 【表2】

## 例2:

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

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 (Bilups) らの研究 (非特許文献2) 10 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)。

## 【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。

## 【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)

【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 (Penicau) 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法を表す図。

【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。

【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

10

20

30

40

50

応させるプロセスの概略図。

【図11】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(Penicaud)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実際的でない、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<sub>R</sub>(または、より一般的には「F<sub>1</sub>-R-F<sub>2</sub>」)。ここで、「F<sub>1</sub>」および「F<sub>2</sub>」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<sub>1</sub>-C<sub>1000</sub>、C<sub>5</sub>-C<sub>500</sub>、C<sub>8</sub>-C<sub>100</sub>、C<sub>15</sub>-C<sub>50</sub>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<sub>1</sub>およびF<sub>2</sub>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、充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<sub>2</sub>のバー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。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 ~ 10 wt % またはそれ以上であつてよい。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、弹性を有する固体、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

## 【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。

20

## 【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、弹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。

30

## 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ー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ールオキシドは、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つてよい。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 (250 ml) およびアセトニトリル (120 ml) 懸濁液中の SWCNT (1.145 g, 95.4 mmol) を、2.3 当量の 4 - アミノベンジルアルコール (27 g, 219.2 mmol) および 3 当量の亜硝酸イソアミル (33.5 g, 38.2 ml) 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 (Tool) によって最初に報告され (Chem. Mat., 13, 3823 (2001))、特許文献 (US2005/0207963, WO02/060812, GB2412370) に記載されたものである。

40

## 【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

50

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、攪拌した。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、強く攪拌した。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、攪拌し、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、60 の真空オーブンに一晩おき、完全に除去した。

## 【0026】

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。

## 【0027】

また、ヒドロキシル官能化 S W C N T は、ビラップスらによる ( 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。

## 【0028】

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。

## 【0029】

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。

## 【0030】

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。

## 【0031】

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を材料に提供する。

## 【0032】

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。

【0033】

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 CNT をエポキシ樹脂に共有結合させる方法。
- 2 ) 還元された CNT 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 CNT 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 CNT を還元する方法。
- 5 ) CNT 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、CNT 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 CNT 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 CNT を調製する方法。
- 9 ) 一方の鎖は PMMA 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 CNT を調製する方法。

10

【図 1】

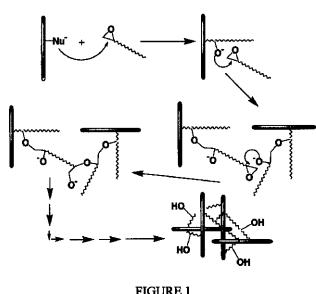


FIGURE 1

【図 4】

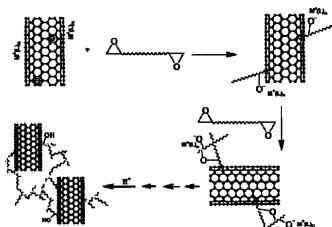


FIGURE 4

【図 5】

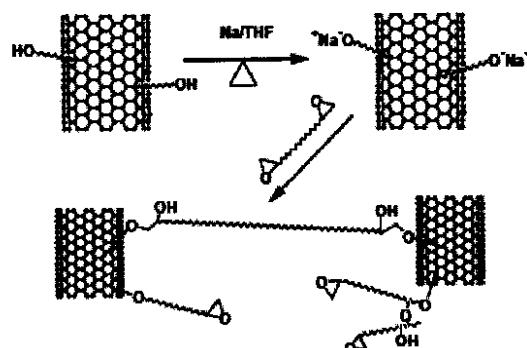


FIGURE 5

【図 7】

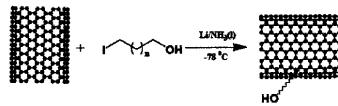
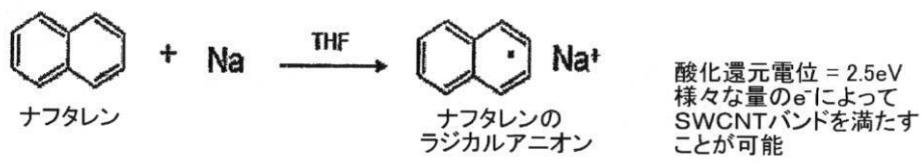


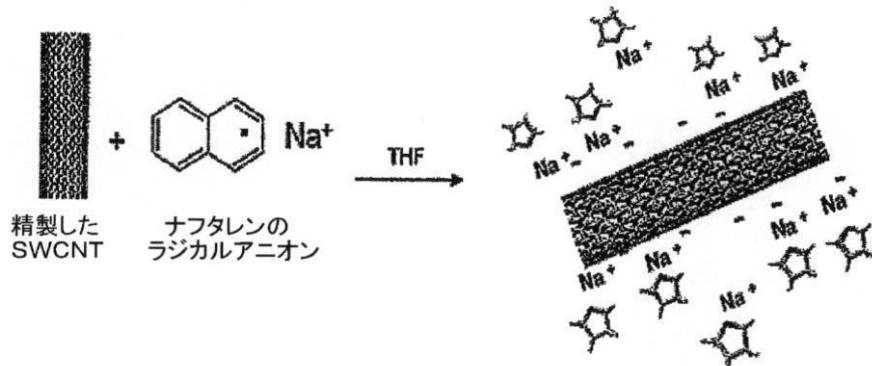
FIGURE 7

【図2】

n-ドーピングに用いる分子:

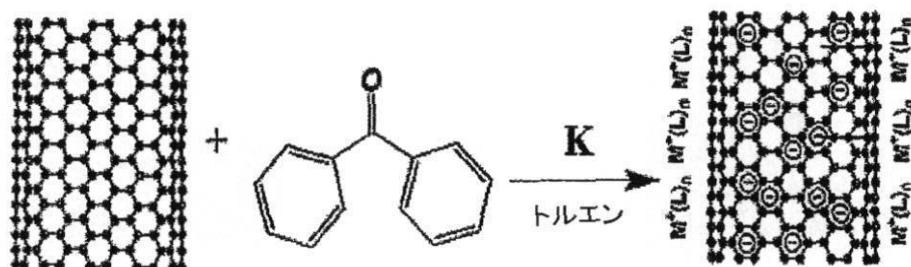


2相を接触させたときのSWCNTのn-ドーピング

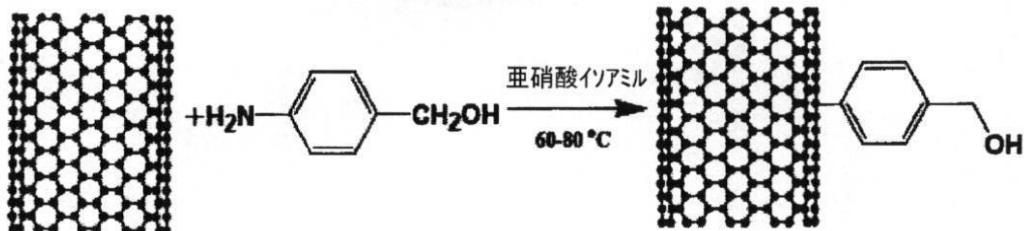


A. Penicaud, P. Poulin,† A. Derre, R. Anglaret, and P. Petit, J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 8-9

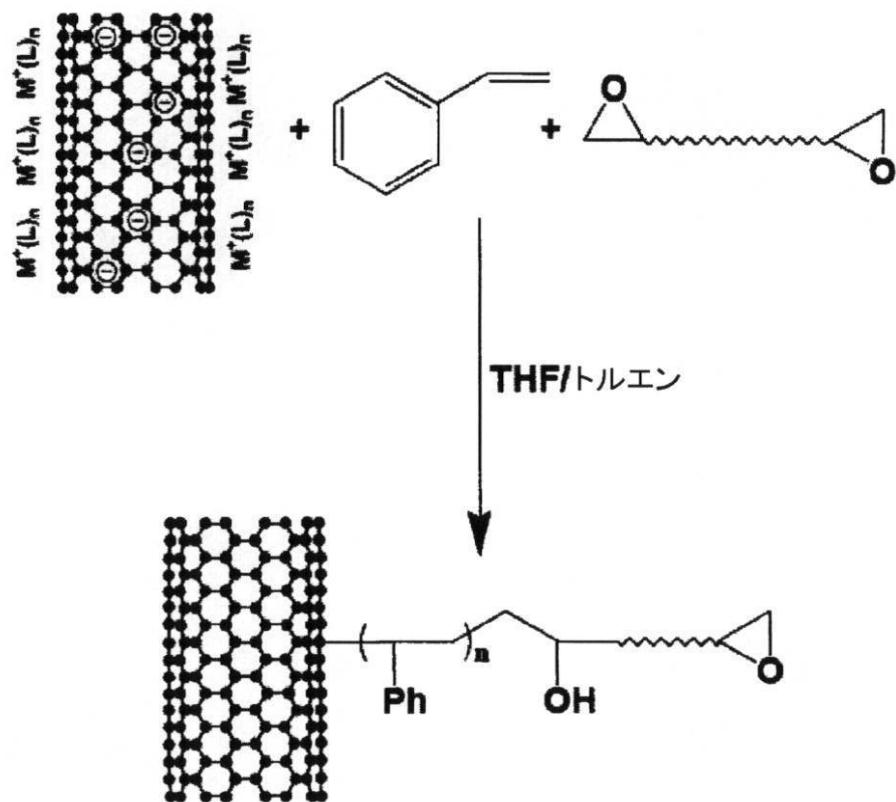
【図3】



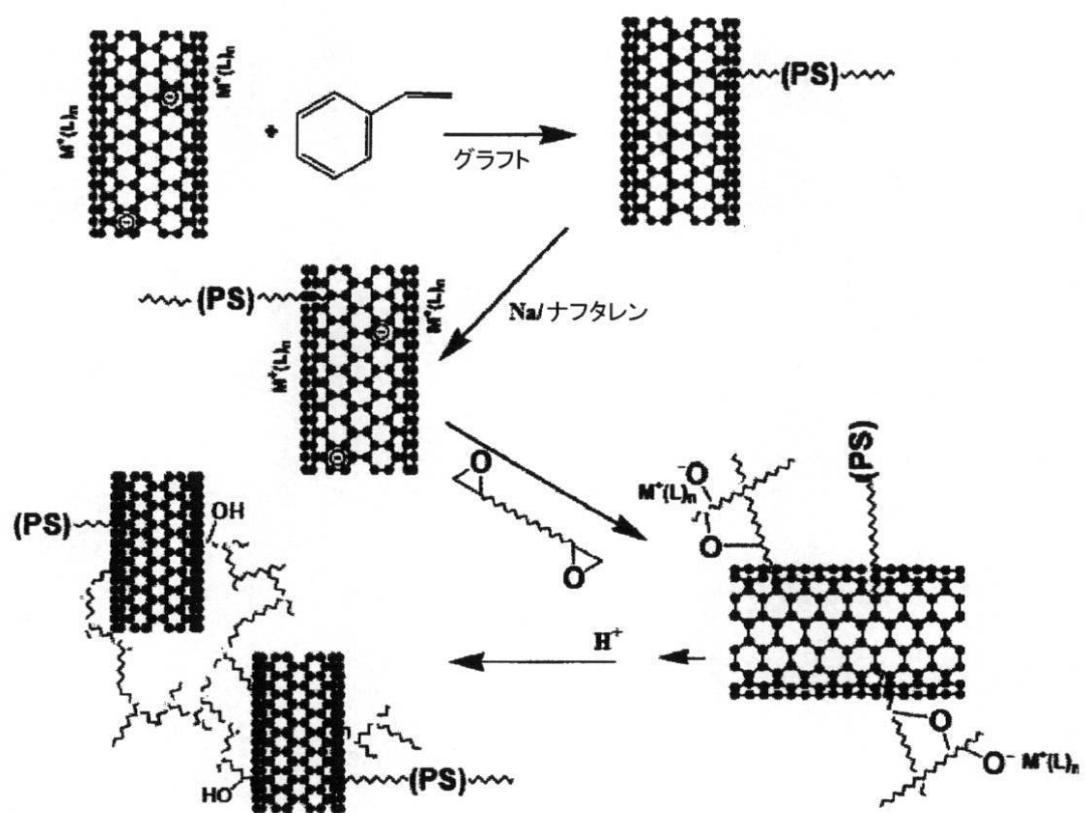
【図6】



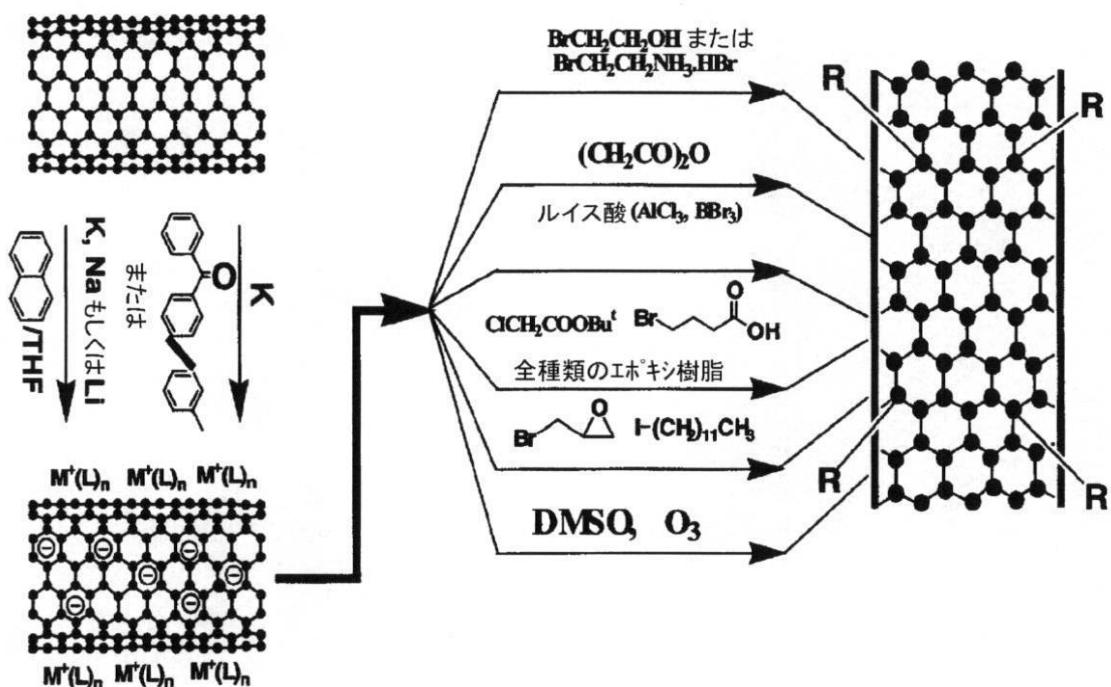
【図8】



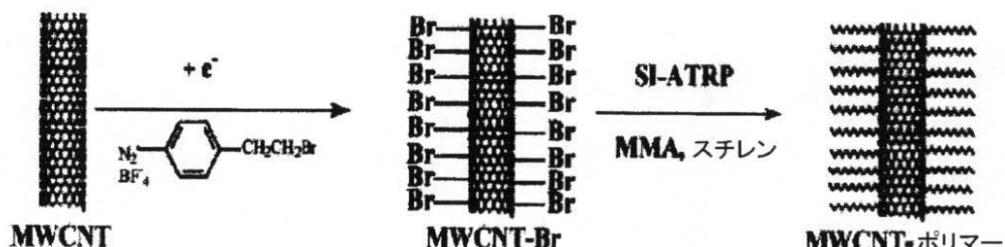
【図9】



〔 図 1 0 〕



【 1 1 】



## 【手續補正書】

【提出日】平成20年7月30日(2008.7.30)

### 【手續補正1】

### 【補正対象書類名】特許請求の範囲

### 【補正対象項目名】全文

### 【補正方法】変更

## 【補正方法】

## 【特許請求の範囲】

### 【特許請求の範囲】

## ■ 品水項

一方、ホンダフタリウム(ヒドロゲン)に化合物を化学的に結合させることと、負電荷に+12アニオン性を得るようにはCN-を官能化することと

負電荷によりアニオノ性を得るようにしてNTを官能化すること、官能化したCNITを、負の電荷を帯びたCNITと反応する官能基を

官能化した CNT を、貢の電荷を帯びた CNT と反応する官能基を有する化合物と水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とを含む方法。

## 【請求項2】

CNTの官能化は、CNTを還元し、負の電荷を帯びたCNTを生成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 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、またはエピハロ無水物 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】**

CNT の官能化は、リンク部分を中性の CNT 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 CNT を生成し、さらに、前記グラフト化 CNT を還元して還元されたグラフト化 CNT 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 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 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 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。

**【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 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 (Penicau) 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。

【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(「アリー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】

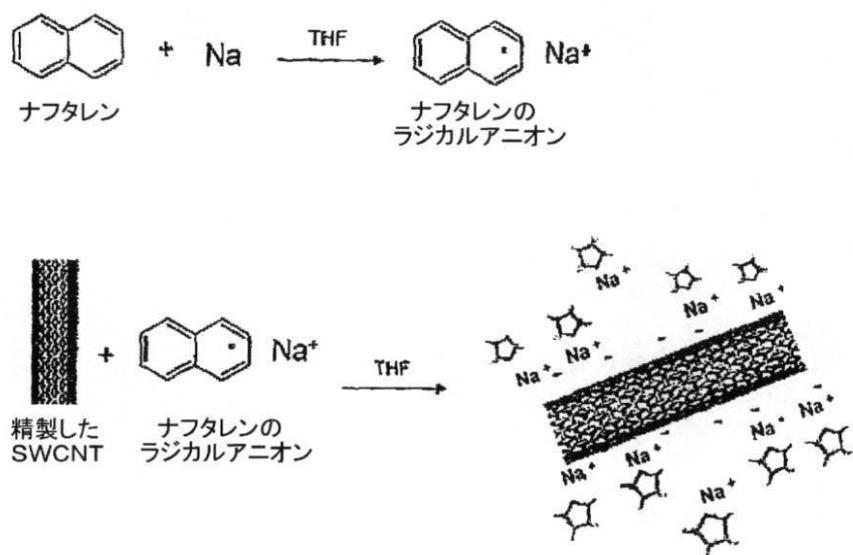
【補正対象書類名】図面

【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】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2008/000388																		
<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>            IPC: <b>C09C 1/44</b> (2006.01), <b>C01B 31/02</b> (2006.01), <b>C08K 3/04</b> (2006.01), <b>C08L 63/00</b> (2006.01),  <b>C09C 3/08</b> (2006.01), <b>C09C 3/10</b> (2006.01)            According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p><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)</p>																				
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)																				
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2005/073127 A2 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 11 August 2005 (11-08-2005)            Abstract, Example 1, Claims</td> <td>1-5 and 7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2006/0166003 A1 (KHABASHESKU ET AL.)            27 July 2006 (27-07-2006)            Abstract, [0016], [0019], [0054], [0055], [0075], Scheme 2, Claims</td> <td>1, 6, 8 and 10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2005/0207963 A1 (TOUR ET AL.)            22 September 2005 (22-09-2005)            Abstract, [0034], Examples, Claims</td> <td>1, 8, 9 and 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>“Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes”            Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T. and Wong S. S.  <i>Adv. Mater.</i>, 2005, 17, no. 1, pp. 17-29.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>“Chemistry of Carbon Nanotubes”            Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A. and Prato, M..  <i>Chem. Rev.</i>, 2006, 106, 1105-1136.</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			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> , 2005, 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> , 2006, 106, 1105-1136.	1-13
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> , 2005, 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> , 2006, 106, 1105-1136.	1-13																		
[ ] Further documents are listed in the continuation of Box C.		[X] See patent family annex.																		
<table> <tr> <td>* Special categories of cited documents :</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* 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							
* 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  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 EP 1699736A2 FR 2864454A1 FR 2864454B1 JP 2007516925T US 2007189954A1 WO 2005073127A3	11-08-2005 13-09-2006 01-07-2005 03-02-2006 28-06-2007 16-08-2007 01-12-2005
US 2006166003A1	27-07-2006	AU 2004261180A1 AU 2004264876A1 CA 2529626A1 CA 2532190A1 CA 2533826A1 CA 2534762A1 CN 1829468A CN 1984599A EP 1638746A2 EP 1641974A2 EP 1659923A2 EP 1659927A1 JP 2006527786T JP 2007500541T JP 2007500542T JP 2007523818T US 2005027168A1 US 2005027169A1 US 2006252996A1 US 2007189387A1 US 2008051637A1 WO 2005011484A1 WO 2005016117A2 WO 2005016117A3 WO 2005016117A9 WO 2005028174A2 WO 2005028174A3 WO 2005028740A2 WO 2005028740A3 WO 2007112438A2	10-02-2005 24-02-2005 31-03-2005 31-03-2005 24-02-2005 10-02-2005 06-09-2006 20-06-2007 29-03-2006 05-04-2006 31-05-2006 31-05-2006 07-12-2006 18-01-2007 18-01-2007 23-08-2007 03-02-2005 03-02-2005 09-11-2006 16-08-2007 28-02-2008 10-02-2005 24-02-2005 06-05-2005 02-06-2005 31-03-2005 06-10-2005 31-03-2005 07-07-2005 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,T  
R),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,K  
G,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