

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年7月2日 (02.07.2009)

PCT

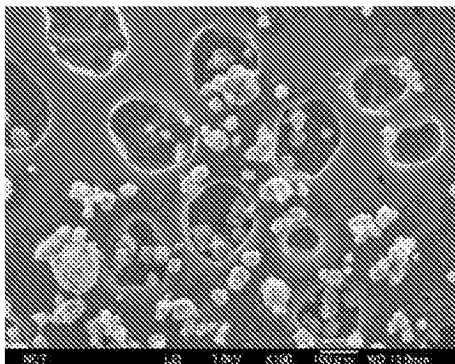
(10) 国際公開番号
WO 2009/081986 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 3/20 (2006.01) H05B 3/14 (2006.01)
H05B 3/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/073628
- (22) 国際出願日: 2008年12月25日 (25.12.2008)
- (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 2007-333547
2007年12月26日 (26.12.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ナノカーボンテクノロジー株式会社 (NANO CARBON TECHNOLOGIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古月 文志 (FUGETSU, Bunshi) [JP/JP]; 〒0600810 北海道札幌市北区10条西5丁目国立大学法人北海道大学大学院地球環境科学研究院内 Hokkaido (JP). 樽本 直浩 (TARUMOTO, Naohiro) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 矢野 靖仁 (YANO, Yasuhito) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 鈴木 淳 (SUZUKI, Jun) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 塚田 高行 (TSUKADA, Takayuki) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 宗兼 史典 (MUNEKANE, Fuminori) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 温 (ITO, Atsushi); 〒1040033 東京都中央区新川2-1-1 進藤ビル2階 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, 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, ST, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: PLANAR HEATING ELEMENT OBTAINED USING DISPERSION OF FINE CARBON FIBERS IN WATER AND PROCESS FOR PRODUCING THE PLANAR HEATING ELEMENT

(54) 発明の名称: 微細炭素繊維水分散液を用いて得られた面状発熱体及びその製造方法

[図7]



(57) Abstract: Disclosed is a planar heating element with a high heat generating efficiency to provide low-energy electric carpets, floor heating, wall surface heating equipment, heaters for snow melting for roads and roofs, or heaters for antifogging of mirrors. The planar heating element is produced by coating an electroconductive fine carbon fiber film, prepared using a dispersion of fine carbon fibers dispersed homogeneously in an aqueous solution, on an insulating substrate or the like.

(57) 要約: 【課題】発熱効率の高い面状発熱体を製造し、小エネルギー型の電気カーペット、床暖房、壁面暖房機器、道路や屋根の融雪用もしくは鏡の防曇用ヒーターを提供する。【解決手段】微細炭素繊維を、水溶液中に均一に分散した微細炭素繊維水分散液を用いて作製した導電性微細炭素繊維膜を、絶縁基板等に塗布することにより製造された面状発熱体を提供する。

WO 2009/081986 A1

明 細 書

微細炭素繊維水分散液を用いて得られた面状発熱体及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜を面状発熱層とした面状発熱体及び面状発熱体の製造法に関するものであり、例えば、電気カーペット、床暖房、壁面暖房機器、道路や屋根の融雪用もしくは鏡の防曇用ヒーターまたはパイプラインの加熱や保温に用いられる加熱ヒーター等の加熱源として利用する事ができる。

背景技術

[0002] 従来、床暖房や道路の融雪等を目的とした面状発熱体は、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)等の熱可塑性樹脂にカーボンブラック等の導電性粒子を混和してなる発熱組成物を面状に成型して形成された面状発熱板に電極を設けたものであり、この電極に電流を流すと、そのジュール熱により面状発熱層が発熱する構造であった。

[0003] このような面状発熱体は、その中央部領域において表裏2方向に放熱されるが、その両端部においては表裏だけでなく側部を含む3方向に放熱される事から、中央部領域は両端部領域よりも高温となる傾向がある。このような傾向により、比抵抗値が温度上昇とともに増大するという正温度係数特性(以下、PTC特性と略称する)を有する面状発熱層では、中央部の温度が両端部より高くなり過ぎるという局所発熱が発生して、均一な温度制御が困難となる。

[0004] そのため、複数の面状発熱体を互いに所定間隔に配置して床暖房にした場合、面状発熱体同士の間の上部温度は面状発熱体の直上温度に比べて低くなる。この局所発熱及び温度むらを防止するため、従来では、面状発熱体にアルミ板からなる均熱板を装着しているもの(例えば、特許文献1)、また面状発熱体の厚みを変えて各領域の比抵抗値を均一化したもの(例えば、特許文献2)等がある。

[0005] しかし、面状発熱体の製造において、面状発熱体の表裏いずれか前面に所定厚さの均熱板を粘着しなければならず、製造工程の複雑さが生じ、また粘着作業が煩雑

であり、更に製造コストが高くなるという問題がある。また面状発熱層の全面に均熱板が貼付されず、面状発熱層が露出している部分があると、その露出部分と均熱板との間で温度差が生じる。またこれらの技術は、各領域の比抵抗値を均一化するに止まり、各領域の放熱量の相違に起因する局所発熱を十分に防止できないという問題がある。更に、面状発熱体の厚みを変えて各領域の比抵抗値を均一化したものに関しては、厚み分布の傾きが発生するため、不具合が生じる。また導電性粒子としてカーボンブラックを用いた場合においては、所望の導電性を得るためには大量のカーボンブラックを必要とするため、発熱層に用いられる樹脂本来の特性を低下させる事が多い(例えば、特許文献3、4)。

- [0006] 一方で、1976年に発見されたカーボンナノチューブは直径100nm以下の太さのチューブ状材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目の面がチューブの軸に平行な管を形成し、さらにこの管が二層、三層、四層又は多層になることもある。このカーボンナノチューブは炭素でできた六角網目の数や、チューブの太さによって異なる性質を有する。そのためそれらの化学的特性、電気的特性、機械的特性、熱伝導性、構造特性等の物性を利用して、電子デバイス、電気配線、電熱変換素子材料、熱電変換素子材料、建材用放熱材料、電磁波シールド材料、電波吸収材料、フラットパネルディスプレイ用電界放出陰極材料、電極接合材料、樹脂複合材料、透明導電膜、触媒担持材料、電極・水素貯蔵材、補強材料及び黒色顔料等への応用が期待されている。
- [0007] そのため面状発熱体の問題を解決するために、導電性粒子としてカーボンブラックを、カーボンナノチューブに置き換えてバインダー樹脂に練り込んだ面状発熱体(例えば、特許文献5、6、7、8)、導電性粒子としてカーボンナノチューブと導電性金属化合物またはフィラメント状金属微粒子を混在させ、バインダー樹脂に練り込んだ面状発熱体(例えば、特許文献9、10)等が報告されている。またカーボンナノチューブを用いた薄膜抵抗性発熱体を、トナーの加熱定着用部材に応用したもの(例えば、特許文献11)等も報告されている。
- [0008] しかしながら面状発熱体に用いる面状発熱層を作製する際、バインダー樹脂が熱可塑性樹脂である場合、薄膜化が困難であり、また混練機等を用いてカーボンナノチュ

ーブ樹脂複合体を作製後、射出成型機等を用いて圧縮、注型、射出、押出又は延伸方式により面状発熱板を作製しなければならず、製造までに多くの工程及び時間を要してしまう。更に所望される低い抵抗値を有したカーボンナノチューブ含有樹脂板を作製するためには、大量のカーボンナノチューブを必要とするため、材料費が高価になってしまう。また現行の技術においては、面状発熱体に要求される抵抗値を精密に制御したカーボンナノチューブ樹脂複合体の樹脂板を作製する事は非常に困難である。バインダー樹脂に熱硬化性樹脂を用いた場合においては、硬化前段階においてカーボンナノチューブを分散しようとする分散液が高粘度なペースト状になるため、カーボンナノチューブの凝集体またはカーボンナノチューブがバンドル構造を形成している態様にあるものが少ない分散液を作製する事が困難である。そのため硬化後の面状発熱板の内部又は表面において、カーボンナノチューブが均一に分散されていないため、面状発熱体として均一な温度制御ができない。また面状発熱体の導電性粒子としてカーボンナノチューブと導電性金属化合物もしくはフィラメント状金属微粒子を混在させた面状発熱体を作製しているものに関しては、比重差の大きく異なる導電性粒子を面状発熱層に均一に分散する事は非常に困難である。

- [0009] そのためカーボンナノチューブを用いて面状発熱体を安定して製造するためには、カーボンナノチューブを均一に分散できる事が重要であり、それを安定して製造できる技術が重要となる。
- [0010] しかしながらカーボンナノチューブは、特性として非常に強い繊維間相互の凝集力(ファンデルワールス力)を有しているため、水溶液、有機溶剤、樹脂溶液又は樹脂と混合した状態において、カーボンナノチューブ同士が凝集してしまい、カーボンナノチューブが十分に分散した溶液、樹脂溶液又は樹脂を製造しにくいのが現状である。これはカーボンナノチューブの原子レベルでの滑らかな表面が樹脂溶液に対する親和性を大きく低下させてしまうからである。
- [0011] したがって、カーボンナノチューブは特異で有用な性質があるにもかかわらず、これを均一に分散した水溶液、有機溶剤または樹脂溶液分散液、ポリマー系ナノコンポジットなどを製造することは極めて困難であり、各種用途への応用を事実上困難にしている。以下に報告されている、いくつかの改善のための試みについて記述する。

- [0012] カーボンナノチューブの分散溶媒としては、水溶性溶媒や有機溶媒あるいはそれらの混合溶媒が利用できることが開示されている。例えば、水、酸性溶液、アルカリ性溶液、アルコール、エーテル、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、クロロホルム、イソプロピルアルコール、エタノール、アセトン、トルエン等である(例えば、特許文献12参照)。
- [0013] またアミド系極性有機溶媒であるN-メチルピロリドンとポリマー溶媒であるポリビニルピロリドンの混合溶媒中でカーボンナノチューブを分散する方法(例えば、特許文献13参照)も開示されている。さらに炭化水素系溶媒中に塩基性高分子としてポリエステル酸アミドアミン塩を分散剤として用いたカーボンナノチューブの分散方法(例えば、特許文献14参照)等も開示されている。
- [0014] しかしながら、上記の方法で得られたカーボンナノチューブ分散溶液はカーボンナノチューブが凝集物の状態で良好に分散しているが、カーボンナノチューブが解繊している状態ではないものが多い。また有機溶剤中にカーボンナノチューブを分散したカーボンナノチューブ分散溶液を用いて製膜を行った場合においては、製造工程においてVOC成分である有機溶剤揮発物が発生してしまい、環境に配慮した新技術とは言い難い。
- [0015] そのためカーボンナノチューブを均一に分散する溶剤として水を用いた技術が注目を集めている。カーボンナノチューブ水分散液に関しては、非イオン性界面活性剤を用いたカーボンナノチューブの分散方法も開示されている。前記非イオン性界面活性剤としてはTergitol(商標)NP7を用いた提案であるが、カーボンナノチューブの配合量が増加すると、カーボンナノチューブが凝集してしまい、均一な分散液が得られない事が報告されている(例えば、非特許文献1参照)。また、単層のカーボンナノチューブを陰イオン性界面活性剤SDS水溶液中で超音波処理することにより、カーボンナノチューブの疎水性表面と界面活性剤の疎水部を吸着させ、外側に親水部を形成して水溶液中に分散することも報告されている(例えば、非特許文献2参照)。
- [0016] これら従来の超音波処理等の物理的分散処理方法においては、カーボンナノチューブを分散するために多くの時間を要するという問題がある。これは非イオン性及び陰イオン性界面活性剤等を用いた場合においても同様である。すなわち、非イオン性

及び陰イオン性界面活性剤など親溶媒性を高めるために用いられる物質は、カーボンナノチューブのバンドル構造を分散させるためには、単独では十分な力を備えていないためである。また、同じ極性を有する分子同士の斥力を利用した方法も超音波処理は必要であり、これらの分子は、バンドルを分散させるというよりは、分散しているカーボンナノチューブが再凝集しないように維持しているだけであるといえる。また得られた炭素水分散溶液には、孤立分散したカーボンナノチューブだけでなく、カーボンナノチューブ凝集体及びカーボンナノチューブがバンドル構造をとっている態様にあるものが混ざっており、分離精製が必要である。このようなカーボンナノチューブ水分散液から、以上のようなカーボンナノチューブ凝集体及びカーボンナノチューブがバンドル構造をとっている態様にあるものを分離精製するためには高性能な遠心分離機が必要であり、その分離工程には更に多くの時間と設備を要してしまう。

[0017] 上記カーボンナノチューブの水分散液の作製における問題を解決した技術としては、両性界面活性剤を用いた、両性分子間の電氣的斥力と引力を利用したカーボンナノチューブの水分散法がある。(例えば、特許文献15、16、17)つまり、非常に強い繊維間相互の凝集力(ファンデルワールス力)を有し、場合によっては複数のカーボンナノチューブのバンドルを形成している態様にあるものに対して、カーボンナノチューブの一部分に両性分子を付着させ、前記複数の凝集体及びバンドルのうち、一部分のカーボンナノチューブバンドルを構成するカーボンナノチューブに付着した両性分子が、隣接する他のカーボンナノチューブバンドルを構成するカーボンナノチューブに付着した両性分子の間の電氣的な斥力と引力により、前記複数のカーボンナノチューブバンドルを構成する各カーボンナノチューブを孤立分散させる事によって、カーボンナノチューブが安定して均一に分散したカーボンナノチューブ水分散液を作製している。

[0018] しかしながら、上記に記したカーボンナノチューブが均一に分散したカーボンナノチューブ水分散液を用いて、カーボンナノチューブ特有の化学的特性、電氣的特性、機械的特性、熱伝導性、構造特性等の物性を利用した応用技術についての詳細な報告はない。またカーボンナノチューブ水分散液を用いて得られた導電性カーボンナノチューブ膜を面状発熱層とした面状発熱体、カーボンナノチューブ水分散液を

用いる事での製造工程の簡潔化についての技術もまだ十分に確立されていない。

[0019] 特許文献1:特開2005-11651号公報

特許文献2:特開平1-151191号公報

特許文献3:特開平8-264268号公報

特許文献4:特開2006-202575号公報

特許文献5:特開2003-163104号公報

特許文献6:特開2007-109640号公報

特許文献7:特開2000-058228号公報

特許文献8:特開2002-075602号公報

特許文献9:特開2000-026760号公報

特許文献10:特開2004-103766号公報

特許文献11:特開2007-092234号公報

特許文献12:特開2000-72420号公報

特許文献13:特開2005-162877号公報

特許文献14:特開2006-63436号公報

特許文献15:特開2007-39623号公報

特許文献16:WO2004/060798号公報

特許文献17:特開2007-182363号公報

非特許文献1:S. Cui et al. Carbon 41, 2003, 797-809

非特許文献2:Michael J. O'Connell et al. SCIENCE VOL297 26 July 2002, 593-596

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0020] 本発明は、他に類を見ない程高い凝集力を有する微細炭素繊維を、水溶液中に均一に分散した微細炭素繊維水分散液を用いて導電性微細炭素繊維膜を作製し、その導電性微細炭素繊維膜を発熱層に応用した面状発熱体及び面状発熱体の製造方法を提供する事を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0021] 上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜を発熱層とした面状発熱体を見出した事で本発明の完成に至った。即ち、本発明は、以下の内容で構成されている。
- [0022] 微細炭素繊維水分散液を用いて得られた事を特徴とする面状発熱体。
- [0023] 微細炭素繊維水分散液を基材表面に塗布し、乾燥して得られた事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0024] 前記微細炭素繊維水分散液が、両性界面活性剤を含有することを特徴とする前記面状発熱体。
- [0025] 前記微細炭素繊維水分散液が、両性界面活性剤と分散安定剤を添加されてなることを特徴とする前記面状発熱体。
- [0026] 前記両性界面活性剤がスルホベタイン骨格である両性親水基を含有する事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0027] 前記両性界面活性剤が3-(N, N-ジメチルステアリルアンモニオ)プロパンスルホネート、3-(N, N-ジメチルミリスチルアンモニオ)プロパンスルホネート、3-[(3-コールアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、n-ヘキサデシル-N、およびN'-ジメチル-3-アンモニオ-1-プロパンスルホネートから選択される一種以上である事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0028] 前記分散安定剤がアミノ基または水酸基を有する低分子化合物、アミノ基または水酸基を有するオリゴマーおよびアミノ基または水酸基を有する水溶性高分子から選択される一種以上である事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0029] 前記分散安定剤が、糖アルコール、グリセロール、多級アルコール、またはポリビニルアルコールのいずれかである前記面状発熱体。
- [0030] 前記微細炭素繊維が外径0.5~800nmの微細炭素繊維から構成される事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0031] 前記微細炭素繊維が単層、二層、三層、四層または多層カーボンナノチューブであることを特徴とする前記面状発熱体。
- [0032] 微細炭素繊維が外径15~100nmのカーボンナノチューブから構成されるネットワーク状のカーボンナノチューブ構造体であって、前記カーボンナノチューブ構造体は、

前記カーボンナノチューブが複数延出する態様で、当該カーボンナノチューブを互いに結合する粒状部を有しており、かつ当該粒状部は前記カーボンナノチューブの成長過程において形成されてなるものであって前記カーボンナノチューブ外形の1.3倍以上の大きさを有するものであり、ラマン分光分析で514nmにて測定される I_D/I_G が0.1以下である事を特徴とする前記面状発熱体。

- [0033] 前記多層カーボンナノチューブが含有タール分0.5%以下の高純度な物を用いる事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0034] 前記微細炭素繊維水分散液がカーボンナノチューブを質量比で0.01~30%含有する事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0035] 微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜が面状発熱層となる事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0036] 前記面状発熱層の膜厚が0.4mm以下である事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0037] 前記面状発熱層の電極間抵抗値が300Ω以下である事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0038] 前記面状発熱層の両端のみに電極を設置する事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0039] 前記面状発熱層が、PTC特性を有さない事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0040] 絶縁性基材上に微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜、電極から構成された事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0041] 絶縁性基材上に微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜、電極、導電性微細炭素繊維膜及び電極を被覆する絶縁性基材から構成された事を特徴とする前記面状発熱体。
- [0042] 微細炭素繊維水分散液を用いて絶縁性基材の表面に塗布する塗布工程と、前記絶縁性基材上に塗布した微細炭素繊維水分散液を乾燥する事で面状発熱層を形成する面状発熱層形成工程と、前記面状発熱層に電極を形成する電極形成工程とを備えた事を特徴とする面状発熱体の製造方法。
- [0043] 微細炭素繊維水分散液を用いて絶縁性基材の表面に塗布する塗布工程と、前記絶縁性基基材上に塗布した微細炭素繊維水分散液を乾燥する事で面状発熱層を形成する面状発熱層形成工程と、前記面状発熱層に電極を形成する電極形成工程と

、前記発熱層及び電極を被覆する絶縁性基材を形成する絶縁層形成工程とを備えた事の特徴とする前記面状発熱体の製造方法。

発明の効果

- [0044] 本発明の面状発熱体は、微細炭素繊維が均一に分散した微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜を面状発熱層に応用しているため、面全体に微細炭素繊維が均一に存在するため、局所発熱が少ない面状発熱体を作製する事が容易である。またPTC特性を示さないため、PTC特性を利用した面状発熱体のように均熱板が必要ではないため、製造工程を簡略化する事ができる。さらに面状発熱体の面状発熱層を作製する際、カーボンナノチューブ水分散液を使用しているため、製造工程においてVOC成分が発生しない事から、環境に配慮した環境調和型な技術といえる。更に含有タール分が少ないカーボンナノチューブを用いれば、面状発熱体製品として使用される場面において、人体に対しても、より安全な製品とする事が出来る。

発明を実施するための最良の形態

- [0045] 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の微細炭素繊維においては、単層、二層、三層、四層及び多層のカーボンナノチューブを示し、それぞれ目的に応じて用いる事が出来る。本発明においては、より好ましくは、多層のカーボンナノチューブが用いられる。カーボンナノチューブの製造方法に関しては、特に制限されるものではなく、触媒を用いる気相成長法、アーク放電法、レーザー蒸発法及びHiPco法(High-pressure carbon monoxide process)等、従来公知のいずれの製造方法でもよい。
- [0046] 例えば、レーザー蒸着法により単層のカーボンナノチューブを作製する方法を以下に示す。原料としてグラファイトパウダーと、ニッケル及びコバルト微粉末混合ロットを用意した。この混合ロットを665hPa(500Torr)のアルゴン雰囲気下、電気炉により1250°Cに加熱し、そこに350mJ/PulseのNd:YAGレーザーの第二高調波パルス照射し、炭素と金属微粒子を蒸発させることにより、単層のカーボンナノチューブを作製することができる。
- [0047] 以上の作製方法は、あくまで典型例であり、金属の種類、ガスの種類、電気炉の温度

、レーザーの波長等を変更してもよい。また、レーザー蒸着法以外の作製法、例えば HiPco法、気相成長法、アーク放電法、一酸化炭素の熱分解法、微細な空孔中に有機分子を挿入して熱分解するテンプレート法、フラーレン・金属共蒸着法等、他の手法によって作製された単層のカーボンナノチューブを使用してもよい。

[0048] 例えば、定温アーク放電法により二層のカーボンナノチューブを作製する方法を以下に示す。基板は表面処理されたSi基板を用い、処理方法としては触媒金属及び触媒助剤金属を溶解した溶液中に、アルミナ粉末を30分間浸し、さらに3時間超音波処理により分散させて得られた溶液をSi基板に塗布し、空気中において120°Cで維持間乾燥させた。カーボンナノチューブ製造装置の反応室に基板を設置し、反応ガスとして水素とメタンの混合ガスを用い、ガスの供給量は水素を500sccm、メタンを10sccmとし、反応室の圧力を70Torrとした。陰極部はTaよりなる棒状の放電部を用いた。次に陽極部と陰極部及び陽極部と基板との間に直流電圧を印加し、放電電流が2.5Aで一定になるように放電電圧を制御した。放電により陰極部の温度が2300°Cになると正規グロー放電状態から異常グロー放電状態になり、放電電流が2.5A、放電電圧が700V、反応ガス温度が3000°Cの状態を10分間行うことで、基板全体に単層及び二層のカーボンナノチューブを作製することができる。

[0049] 以上の作製方法は、あくまで一例であり、金属の種類、ガスの種類等、諸条件を変更してもよい。また、アーク放電法以外の作製法によって作製された単層のカーボンナノチューブを使用してもよい。

[0050] 例えば、気相成長法により三次元構造を有した多層のカーボンナノチューブを作製する方法を以下に示す。基本的には、遷移金属超微粒子を触媒として炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解して繊維構造体(以下、中間体)を得、これをさらに高温熱処理することで多層のカーボンナノチューブを作製することができる。

[0051] 原料有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、一酸化炭素、エタノール等のアルコール類が使用されるが、炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることが好ましい。なお、少なくとも2つ以上の炭素化合物とは、必ずしも原料有機化合物として2種以上のものを使用するというものではなく、原料有機化合物としては1種のものを使用した場合であっても、繊維構造

体の合成過程においては、例えば、トルエンやキシレンの水素脱アルキル化などのような反応を生じて、その後の熱分解反応系においては分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物となっているような態様を含むものである。雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用い、触媒としては鉄、コバルト、モリブデンなどの遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩などの遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄などの硫黄化合物の混合物を使用する。

[0052] 中間体の合成は、通常行われている炭化水素などのCVD法を用い、原料となる炭化水素及び触媒の混合液を蒸発させ、水素ガス等をキャリアガスとして反応炉内に導入し、800～1300℃の温度で熱分解する。これにより、外径が15～100nmの繊維相互が、前記触媒の粒子を核として成長した粒状体によって結合した疎な三次元構造を有するカーボンナノチューブ構造体(中間体)が複数集まった数センチから数十センチの大きさの集合体を合成する。

[0053] 原料となる炭化水素の熱分解反応は、主として触媒粒子ないしこれを核として成長した粒状体表面において生じ、分解によって生じた炭素の再結晶化が当該触媒粒子ないし粒状体より一定方向に進むことで、繊維状に成長する。しかしこの熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させる、例えば上記したように炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることで、一次元的方向にのみ炭素物質を成長させることなく、粒状体を中心として三次元的に炭素物質を成長させる。もちろん、このような三次元的なカーボンナノチューブの成長は、熱分解速度と成長速度とのバランスにのみ依存するものではなく、触媒粒子の結晶面選択性、反応炉内における滞留時間、炉内温度分布等によっても影響を受けるが、概して、上記したような熱分解速度よりも成長速度の方が速いと、炭素物質は繊維状に成長し、一方、成長速度よりも熱分解速度の方が速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向に成長する。従って熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させることで、上記したような炭素物質の成長を一定方向とすることなく、制御下に他方向として、三次元構造を形成することが出来るものである。なお、生成する中間体においては、繊維相互が粒状体により結合された前記したような三次元構造を容易に形成させる上では、触媒等の組成、反応炉内における滞留時間、反応温度及びガス温度等を

最適化することが好ましい。

- [0054] 触媒及び炭化水素の混合ガスを800～1300°Cの範囲の一定温度で加熱生成して得られた中間体は、炭素原子からなるパッチ状のシート片を貼り合わせたような構造を有し、ラマン分光分析をすると、Dバンドが非常に大きく、欠陥が多い。また、生成した中間体は、未反応原料、非繊維状炭素物、タール分及び触媒金属を含んでいる。
- [0055] 従って、このような中間体からこれら残留物を除去し、欠陥が少ない所期のカーボンナノチューブ構造体を得るためには、適切な方法で1500～3000°Cの高温熱処理を行う。
- [0056] すなわち、例えば、この中間体を800～1300°Cで加熱して未反応原料やタール分などの揮発分を除去した後、1500～3000°Cの高温でアニール処理することによって所期の構造体を調製し、同時に繊維に含まれる触媒金属を蒸発させて除去する。なお、この際、物質構造を保護するために不活性ガス雰囲気中に還元ガス又は微量の一酸化炭素ガスを添加してもよい。
- [0057] 前記中間体を1500～3000°Cの範囲の温度でアニール処理すると、炭素原子からなるパッチ状のシート片は、それぞれ結合して複数のグラフェンシート状の層を形成する。
- [0058] 本発明の面状発熱体を製造する際に、タール分が0.5%以下のカーボンナノチューブを用いることが好ましい。面状発熱体を製造もしくは加熱した際に、タールなどの不純物が少ないカーボンナノチューブを用いれば、揮発性有機化合物(VOC)の放出を低減させることができ、健康や環境面で利便性がある。そのために、前記の温度条件でアニール処理をしたカーボンナノチューブを利用してもよい。
- [0059] 本発熱体を製造する際に、必要に応じて、PTC特性がないように設定することもできる。PTC機能は、各種導電性フィラーの熱膨張率が固定化の為の樹脂より大幅に小さいことに由来し、加熱により導電フィラー間の樹脂が膨張し導電フィラーを引き離すことで生じるものである。そのため、自己制御機能の発現に際しては、常に導電フィラーの接触、離脱を伴い、故に接点破壊の原因と成りやすく、その際の微小電流で樹脂の部分炭化を引き起こし、引火の危険性もあった。本技術はバインダー樹脂を添加しなくても発熱層を作製することができ、使用目的に合わせた面状発熱体の設計

が可能である。なお、分散安定剤は微細炭素繊維水分散液を短期間の保存の際は、添加しなくてもよい。

- [0060] また、このような高温熱処理前もしくは処理後において、カーボンナノチューブ構造体の円相当平均径を数センチに解砕処理する工程と、解砕処理されたカーボンナノチューブ構造体の円相当平均径を50～100 μ mに粉碎処理する工程とを経ることで、所望の円相当平均径を有するカーボンナノチューブを作製する。
- [0061] 以上の作製方法は、あくまで一例であり、金属の種類、ガスの種類等、諸条件を変更してもよい。また、気相成長法以外の作製法によって作製された多層のカーボンナノチューブを使用してもよい。
- [0062] 本発明の微細炭素繊維水分散液における微細炭素繊維の含有量は、0.01～30質量%の範囲であり、好ましくは0.05～20質量%であり、より好ましくは0.1～15質量%である。このように微細炭素繊維が0.01質量%より少ない場合は、所望の導電性が得られにくい。また炭素繊維が30質量%以上である場合は、微細炭素繊維が嵩高いため、低粘度な微細炭素繊維水分散液が作製できなくなる。
- [0063] 両性界面活性剤について以下に例を示すが、これらに限定されるものではない。両性界面活性剤としては、例えば、ジステアロイルホスファチジルコリン、ジミリストールホスファチジルコリン、ジパルミトリルホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルセリン、ホスファチジルグリセロール、ジホスファチジルグリセロール、リゾホスファチジルコリン、スフィンゴミエリン、n-オクタシルホスホコリン、n-ドデシルホスホコリン、n-テトラデシルホスホコリン、n-ヘキサデシルホスホコリン等のホスファチルコリン系両性界面活性剤、3-(N,N-ジメチルステアリルアンモニオ)プロパンスルホネート、3-(N,N-ジメチルミリスチルアンモニオ)プロパンスルホネート、3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアミノ]プロパンスルホン酸、3-[(3-コールアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、n-ヘキサデシル-N,N'-ジメチル-3-アンモニオ-1-プロパンスルホネート等のスルホベタイン系両性界面活性剤が挙げられる。またその他の両性界面活性剤としては3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、商品名としてアンヒトール20HD(花王株式会社製)等のヒド

ロキシスルホベタイン系界面活性剤、商品名としてアンヒトール20BS、24B、86B(花王株式会社製)、ニッサンアノンBDC-SF、BDF-R、BDF-SF、BDL-SF、BF、BL、BL-SF(日本油脂株式会社製)等のカルボキシベタイン系界面活性剤、商品名としてアンヒトール20AB、55AB(花王株式会社製)等のアミドベタイン系、商品名としてアンヒトール20N(花王株式会社製)等のアミノオキシド系、商品名としてアンヒトール20YB(花王株式会社製)、ニッサンアノンGLM-R、GLM-R-LV(日本油脂株式会社製)等のイミダゾリウム系界面活性剤等が挙げられる。

- [0064] 本発明の微細炭素繊維水分散液における両性界面活性剤の含有量は、0.001～50質量%の範囲であり、好ましくは0.005～40質量%であり、より好ましくは0.01～30質量%である。このように両性界面活性剤が0.001質量%より少ない場合は、所望の分散状態が得られない。また両性界面活性剤が50質量%以上である場合は、界面活性剤同士でミセル構造を作ってしまうだけで、増量による添加効果は期待できない。
- [0065] 分散安定剤としては以下に例を示すが、これに限定されるものではない。例えば、アルキルアミン、糖アルコール等の低分子化合物、グリセロール、多級アルコール、ポリビニルアルコール、 κ -カラギーナン等の水素結合を形成する重量平均分子量1万～5千万である水溶性高分子等が挙げられる。
- [0066] 上記の水溶性高分子としては、例えば、アルギン酸、プロピレングリコールアルギネート、アラビアンゴム、キサントガム、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、酢酸セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、キチン、ゼラチン、コラーゲン、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。
- [0067] 本発明の微細炭素繊維水分散液における分散安定剤の含有量は、0.001～50質量%の範囲であり、好ましくは0.005～40質量%であり、より好ましくは0.01～30質量%である。このように微細炭素繊維が0.001質量%より少ない場合は、所望の分散状態が得られにくい。また分散安定剤が50質量%以上である場合は、所望の導電性が得られない。
- [0068] 本発明の微細炭素繊維水分散液を製造する分散機においては、一般的な分散機が

用いられる。例えば、ビーズミル(ダイノミル、(株)シンマルエンタープライズ)TKラボディスパー、TKフィルミックス、TKパイプラインミクサー、TKホモミックラインミル、TKホモジェットター、TKユニミキサー、TKホモミックラインフロー、TKアジホモディスパー(以上、特殊機化工業(株))、ホモジナイザー・ポリロン((株)セントラル科学貿易)、ホモジナイザー・ヒストロン((株)日音医理科機器製作所)、バイオミキサー((株)日本精機製作所)、ターボ型攪拌機((株)小平製作所)、ウルトラディスパー(浅田鉄鋼(株))、エバラマイルザー(荏原製作所(株))、超音波装置又は超音波洗浄機(アズワン(株))等が挙げられる。

- [0069] 本発明の面状発熱体は塗布工程、発熱層形成工程、電極形成工程、及び絶縁層形成工程の順を経て製造される事が好ましい。またはあらかじめ電極を形成された絶縁性基材を用いた場合は、塗布工程、発熱層形成工程、及び絶縁層形成工程の順を経て製造する事ができる。さらに、発熱層中に電極を形成する場合は、塗布工程、発熱層形成工程、電極形成工程、塗布工程、発熱層形成工程、絶縁層形成工程等の工程を経て面状発熱体を製造してもよい。したがって、本面状発熱体を製造するにあたっては、絶縁板の上に電極を直接配置もでき、該電極の上側や周辺に導電層を形成することが可能である。よって、電極間の距離や発熱の制御を容易に行うことができる。
- [0070] 微細炭素繊維水分散液を絶縁性基材に塗布するための方法としては、一般的な塗装方法を採用することができる。以下に塗装方法の例を挙げるが、特にこれらに限定するものではない。例えば、滴下法、ディッピング法、スクリーン印刷法、エアースプレー塗装、エアレススプレー塗装、低圧霧化スプレー塗装、バーコーダー法による塗装、スピncerを用いた塗装等が挙げられる。
- [0071] 発熱体形成工程とは、微細炭素繊維水分散液を上記の方法で絶縁性基材に塗布した後の乾燥工程の事であり、常温で塗膜を乾燥させることができる。塗膜を十分に乾燥させるためには、乾燥温度を10～500℃に加熱することが好ましく、より好ましくは50～250℃であり、特に好ましくは70～100℃である。乾燥温度が10℃未満であると乾燥が十分に進まないおそれがあり、500℃を超えると、絶縁性基材の素材によっては変形をおそれがある。乾燥時間は面状発熱層の面積、乾燥温度により任意の時

間を要する事ができる。

- [0072] 電極形成工程においては、一般的な電極材料を用いて絶縁性基材、面状発熱層中及び面状発熱層上に形成する事ができる。絶縁層形成工程においても、一般的な形成工程を用いる事ができる。
- [0073] 本面状発熱体の基盤に関しては、絶縁性であれば好ましく、セラミック、ガラス、ゴム、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂、木材、紙、皮革、竹材などを用いる事ができる。
- [0074] 本面状発熱体は平面、曲面の構造でもよく、柔軟性のある材料に設置してもよい。
- [0075] 面状発熱体の膜厚は、特に限定されないが、例えば、0.4mm以下が好適であり、0.2mm以下がより好適であり、0.1mm以下が更に好適である。下限は特に限定されないが例えば、0.01mm以上である。
- [0076] 電極間抵抗値は、特に限定されないが、例えば、300Ω以下が好適であり、200Ω以下がより好適であり、100Ω以下が更に好適である。下限は特に限定されないが例えば、2Ω以上である。
- [0077] 発熱層を被膜することにより、面状発熱体の寿命を延ばすことができる。また微細炭素繊維の剥離等を予防することが可能である。電源に関しては、交流(AC)または電圧(DC)どちらでもよい。

実施例

- [0078] 以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明が限定されるものではない。
- [0079] [製造例1]
なお、本発明で用いた微細炭素繊維は、次のように合成を行なった。
- [0080] CVD法によって、トルエンを原料として炭素繊維を合成した。
- [0081] 触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、触媒と原料中の炭素との質量比は、150:1、反応炉への原料ガス導入速度は1300NL/min、圧力は1.03atmとした。合成反応は水素ガスの還元雰囲気で行なった。トルエン、触媒を水素ガスとともに380℃に加熱し、生成炉に供給し、1250℃で熱分解して、炭素繊維構造体(第一中間体)を得た。炭素繊維の外径分布は、最小で40nm、最大で90nm、平均外径は70nmであった。合成された中間体を窒素中で900℃で焼成して、タールな

どの炭化水素を分離し、第二中間体を得た。この第二中間体のラマン分光測定のリ値は0.98であった。また、この第一中間体をトルエン中に分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図3、4に示す。

[0082] さらにこの第二中間体をアルゴン中で2600°Cで高温熱処理し、得られた炭素繊維構造体の集合体を気流粉砕機にて粉砕し、本発明に係る炭素繊維構造体を得た。

[0083] 得られた炭素繊維構造体をトルエン中に超音波で分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図5、6に示す。

[0084] また、得られた炭素繊維構造体をそのまま電子顕微鏡用試料ホルダーに載置して観察したSEM写真を図7に、またその粒度分布を表1に示した。

[0085] [表1]

粒度分布(個数)	実施例
30 μ m未満	31
30 μ m～40 μ m未満	214
40 μ m～50 μ m未満	258
50 μ m～60 μ m未満	202
60 μ m～70 μ m未満	106
70 μ m～80 μ m未満	42
80 μ m～90 μ m未満	23
90 μ m～100 μ m未満	12
100 μ m以上	11
円相当平均径	45.8 μ m

[0086] さらに高温熱処理前後において、炭素繊維構造体のX線回折およびラマン分光分析を行い、その変化を調べた。結果を図8および図9に示す。

[0087] また、得られた炭素繊維構造体の円相当平均径は、45.8 μ m、嵩密度は0.0057g/cm³、ラマンI_D/I_G比値は0.094、TG燃焼温度は832°C、面間隔は3.384オングストローム、粉体抵抗値は0.0122 Ω ・cm、復元後の密度は0.18g/cm³であった。

[0088] 上記炭素繊維構造体に係る各種パラメータは下記の方法に従って測定した。

[0089] <面積基準の円相当平均径>

まず、炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~80個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。対象とされた各炭素繊維構造体の輪郭を、画像解析ソフトウェア Win Roof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化した。

[0090] <嵩密度の測定>

内径70mmで分散板付透明円筒に1g粉体を充填し、圧力0.1Mpa、容量1.3リットルの空気を分散板下部から送り粉体を吹出し、自然沈降させる。5回吹出した時点で沈降後の粉体層の高さを測定する。このとき測定箇所は6箇所とることとし、6箇所の平均を求めた後、嵩密度を算出した。

[0091] <ラマン分光分析>

堀場ジョバンイボン製LabRam800を用い、アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定した。

[0092] <TG燃焼温度>

マックサイエンス製TG-DTAを用い、空気を0.1リットル/分の流速で流通させながら、10°C/分の速度で昇温し、燃焼挙動を測定した。燃焼時にTGは減量を示し、DTAは発熱ピークを示すので、発熱ピークのトップ位置を燃焼開始温度と定義した。

[0093] <X線回折>

粉末X線回折装置(JDX3532、日本電子製)を用いて、アニール処理後の炭素繊維構造体を調べた。Cu管球で40kV、30mAで発生させたK α 線を用いることとし、面間隔の測定は学振法(最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)、炭素材料学会編)に従い、シリコン粉末を内部標準として用いた。

[0094] <粉体抵抗および復元性>

炭素繊維構造体の粉体1.0gを秤取り、樹脂製ダイス(内寸40リットル、10W、80H

mm)に充填圧縮し、変位および荷重を読み取る。4端子法で定電流を流して、そのときの電圧を測定し、 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ の密度まで測定したら、圧力を解除し復元後の密度を測定した。粉体抵抗については、 0.5 、 0.8 および $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ に圧縮したときの抵抗を測定することとする。

[0095] なお、実施例で測定した各種物性値を、表2にまとめた。

[0096] [表2]

物性値	実施例
円相当平均径 (μm)	45.8
高密度 (g/cm^3)	0.0057
ID/IG比 (-)	0.094
TG燃焼温度 ($^{\circ}\text{C}$)	832
(002)面間隔 (\AA)	3.384
粉体抵抗値(at $0.5\text{g}/\text{cm}^3$)	0.1390 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
粉体抵抗値(at $0.8\text{g}/\text{cm}^3$)	0.0122 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
粉体抵抗値(at $0.9\text{g}/\text{cm}^3$)	0.0104 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
復元後の密度(g/cm^3)	0.18

[0097] [実施例1]

(1)カーボンナノチューブ水分散液の調製

両性界面活性剤として3-(N,N-ジメチルミリスチルアンモニオ)プロパンスルホネート1g及び分散安定剤として κ -カラギーナン2gを溶解させた脱イオン水500gに、製造例1の炭素繊維構造体(ナノカーボンテクノロジーズ株式会社製;MWNT-7(多層カーボンナノチューブ:繊維外径40-90nm))5gを入れ、一時間攪拌した。この水溶液にビーズミル分散処理を施し、カーボンナノチューブ水分散液を得た。

(2)導電性カーボンナノチューブ膜の作製

幅190mm、長さ270mmに切断した厚さ3mmのポリカーボネート樹脂(帝人化成製パンライト L-1225)からなる絶縁性基板に、同一サイズの基板の中央部を幅160mm、長さ240mmで切り抜いた基板を張り合わせた基板を作製した。基板の凹部に

カーボンナノチューブ水分散液35mlを滴下し、80℃にて60分乾燥を行い、面状発熱層である導電性カーボンナノチューブ膜を作製した。面状発熱層は幅160mm、長さ240mm、厚みは42 μ mであった。

(3) 電極の作製

上記面状発熱層において、幅160mm側の両端に銀ペーストを幅5mm塗布後、その上にT字型に切断した幅4mm、長さ160mm、厚さ1mmの銅板を設置し、その上から再度銀ペーストを塗布する事で銅板電極を固定した。

(4) 被覆用絶縁層の作製

幅155mm、長さ239mmに切断した厚さ2mmのポリカーボネート樹脂からなる絶縁性基材を面状発熱層上に設置し固定後、更にその上に幅190mm、長さ270mmに切断した厚さ3mmの絶縁性基板を接着固定して面状発熱体を作製した。

(5) 面状発熱体の評価

電極間抵抗値の測定はDIGITAL MULTIMETER (CUSTOM、CDM-17D)を用いて測定を行い、面状発熱体の面上温度は放射温度計 (TASCO、THI-44 NH)を用いて測定を行った。面状発熱温度測定においては、面状温度が100℃以上を示した場合においては、それ以上の印加電圧下での測定は行わなかった。面状発熱層の電流値は、面状発熱層と直列に配線した電流測定装置DIGITAL MULTIMETER (CUSTOM、CDM-17D)を用いて測定を行った。面状発熱体の発熱特性評価は、可変電圧調整器 (YAMABISHI ELECTRIC CO., LTD. S-130-10)を用いて印加電圧をAC5、10、15、20、25、30Vと変圧し、変圧後15分後の面上温度を、放射温度計を用いて測定を行った。これらの測定は、恒温恒湿室(室温23℃、湿度27%)において行った。それらの結果を表3に示した。

[0098] [実施例2]

面状発熱層を幅40mm、長さ40mm、厚み57 μ mにし、面状発熱層の幅40mm側の両端に電極を設置した以外は、実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。それらの結果を表4に示した。

[0099] [実施例3]

面状発熱層を幅40mm、長さ80mm、厚みは60 μ mにし、面状発熱層の幅40mm

側の両端に電極を設置した以外は、実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。それらの結果を表5に示した。

[0100] [実施例4]

面状発熱層を幅40mm、長さ120mm、厚みは66 μ mにし、面状発熱層の幅40mm側の両端に電極を設置した以外は、実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。それらの結果を表6に示した。

[0101] [実施例5]

多層カーボンナノチューブの添加量を10gにした以外は、実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。面状発熱層は幅160mm、長さ240mm、厚みは47 μ mであった。それらの結果を表7に示した。

[0102] [実施例6]

多層カーボンナノチューブの添加量を25gにした以外は、実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。面状発熱層は幅160mm、長さ240mm、厚みは83 μ mであった。それらの発熱特性結果を表8に示した。

[0103] [実施例7]

(6) 面状発熱体の表面温度変化

実施例1で作製した面状発熱体を使用し、印加電圧DC24Vを印加した際の面状発熱体中央部の表面温度変化を、印加後5、10、15、30、45、60、75、90分毎に放射温度計で測定を行った。それらの結果を図1に示した。

[0104] [実施例8]

(7) 面状発熱体の面上温度均一性

実施例1で作製した面状発熱体を使用し、印加電圧DC24Vを印加して90分後における面状発熱体の図2に示した11部位の面上温度測定を行い、面上温度均一性の測定を行った。

それらの結果を表9に示した。

[0105] [比較例1]

多層カーボンナノチューブをケッチェンブラック[(株)ライオン(株)製;EC600JD]に変更した以外は実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。面状発熱層は幅1

60mm、長さ240mm、厚みは41 μ mであった。それらの結果を表10に示した。

[0106] [比較例2]

多層カーボンナノチューブをデンカブラック[電気化学工業(株)社製;HS-100]に変更した以外は実施例1と同様な方法で面状発熱体を作製した。面状発熱層は幅160mm、長さ240mm、厚みは43 μ mであった。それらの結果を表11に示した。

[0107] [比較例3]

比較例1で作製したケッチェンブラック膜を用いて、実施例7に示した方法で、面状発熱体中央部の表面温度変化測定を行った。それらの面上温度均一性の結果を図1に示した。

[0108] [表3]

実施例 1	印加電圧 (V)						電極間抵抗値(Ω)
	5V	10V	15V	20V	25V	30V	
面上温度 (°C)	25	29	36	51	67	78	31
電流値 (A)	0.14	0.38	0.57	0.78	0.95	1.17	

[0109] [表4]

実施例 2	印加電圧 (V)	電極間抵抗値(Ω)
	5V	
面上温度 (°C)	122	5.4
電流値 (A)	1.0	

[0110] [表5]

実施例 3	印加電圧 (V)		電極間抵抗値(Ω)
	5V	10V	
面上温度 (°C)	49	116	11
電流値 (A)	0.4	0.9	

[0111] [表6]

実施例 4	印加電圧 (V)			電極間 抵抗値(Ω)
	5V	10V	15V	
面上温度(°C)	40	84	146	15
電流値 (A)	0.3	0.7	1.0	

[0112] [表7]

実施例 5	印加電圧 (V)						電極間 抵抗値(Ω)
	5V	10V	15V	20V	25V	30V	
面上温度(°C)	24	27	31	38	47	62	38
電流値 (A)	0.11	0.24	0.36	0.51	0.64	0.79	

[0113] [表8]

実施例 6	印加電圧 (V)						電極間 抵抗値(Ω)
	5V	10V	15V	20V	25V	30V	
面上温度(°C)	25	30	37	50	67	82	21
電流値 (A)	0.21	0.43	0.65	0.92	1.15	1.4	

[0114] [表9]

実施例 8	面状発熱体の面上温度測定部位										
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
面上温度(°C)	54	53	52	55	56	55	56	56	56	55	55

[0115] [表10]

比較例 1	印加電圧 (V)						電極間 抵抗値(Ω)
	5V	10V	15V	20V	25V	30V	
面上温度(°C)	25	25	25	25	25	25	1330
電流値 (A)	0	0	0	0	0	0	

[0116] [表11]

比較例 2	印加電圧 (V)						電極間 抵抗値(Ω)
	5V	10V	15V	20V	25V	30V	
面上温度(°C)	23	23	23	23	23	23	5150
電流値 (A)	0	0	0	0	0	0	

[0117] 実施例1～8と比較例1、2により、本面状発熱体の発熱層に用いられる導電性材料としては、粉体抵抗率の高いカーボンブラックではなく、粉体抵抗率が低い微細炭素繊維を用いた事で、優れた面状発熱特性を有した面状発熱体になった事は明白で

ある。

- [0118] 実施例1～6により、本面状発熱体は、面上温度が上昇した状態においても、算出される電極間抵抗値に大きな差が生じる事はないため、本面状発熱体はPTC特性を示さないことがわかる。
- [0119] 実施例7により、本面状発熱体は発熱応答性が速い事が確認でき、また時間が経過しても、温度上昇がない優れた面状発熱体であることがわかる。一方、比較例1、比較例2の面状発熱体は印加電圧30Vにおいても電流が流れず、発熱しないことがわかる。
- [0120] 実施例8により、本面状発熱体は温度均一性が高い面状発熱体であることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0121] 本発明の微細炭素繊維水分散液を用いることで、面状発熱効果を発現する導電性微細炭素繊維膜を得ることができる。そのため、電気カーペット、床暖房、壁面暖房機器、道路や屋根の融雪用もしくは鏡の防曇用ヒーターまたはパイプラインの加熱や保温に用いられる加熱ヒーター等の加熱源として利用することができる。

図面の簡単な説明

- [0122] [図1]実施例7及び比較例3における面状発熱体の表面温度変化の経時変化グラフである。
- [図2]実施例8における面状発熱体の温度均一性測定を行った部位を示した図である。
- [図3]本発明に係る炭素繊維構造体の第一中間体のSEM写真である。
- [図4]本発明に係る炭素繊維構造体の第一中間体のTEM写真である。
- [図5]本発明に係る炭素繊維構造体のSEM写真である。
- [図6]本発明に係る炭素繊維構造体のTEM写真である。
- [図7]本発明に係る炭素繊維構造体のSEM写真である。
- [図8]本発明に係る炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の中間体のX線回折チャートである。
- [図9]本発明に係る炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の中間体のラマン分光分析チャートである。

請求の範囲

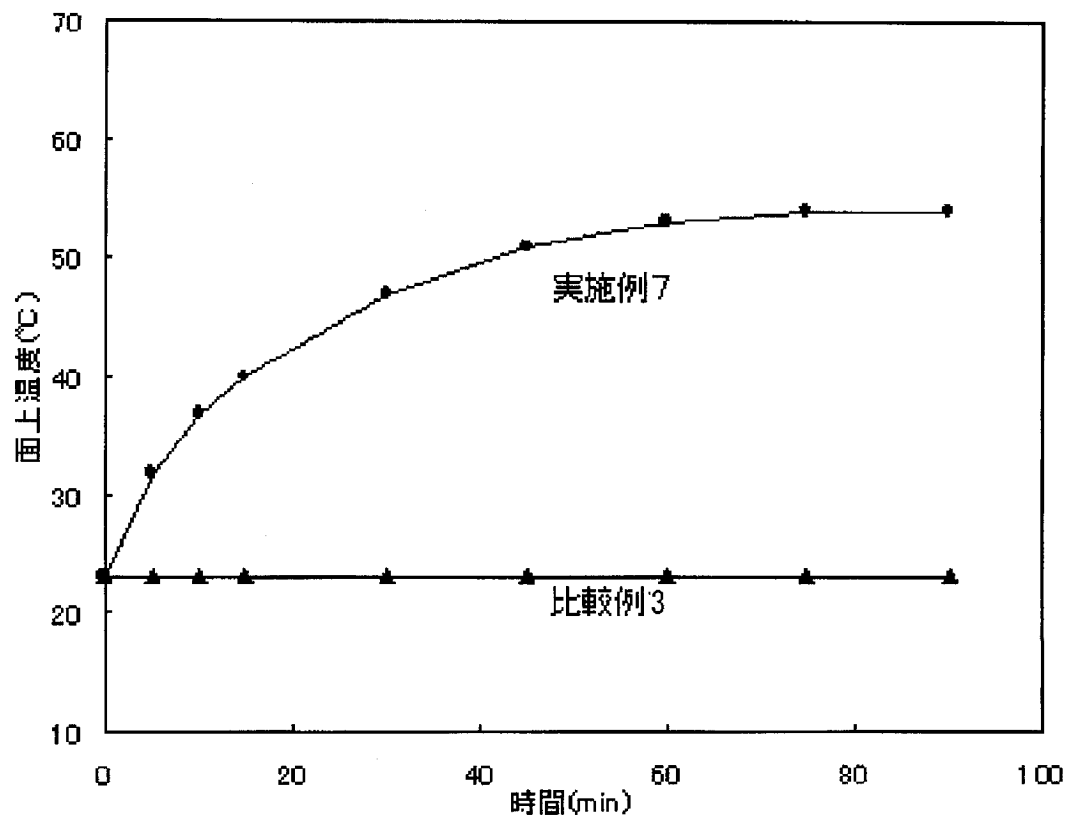
- [1] 微細炭素繊維水分散液を用いて得られた事の特徴とする面状発熱体。
- [2] 微細炭素繊維水分散液を基材表面に塗布し、乾燥して得られた事の特徴とする請求項1に記載の面状発熱体。
- [3] 前記微細炭素繊維水分散液が、両性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の面状発熱体。
- [4] 前記微細炭素繊維水分散液が、両性界面活性剤と分散安定剤を添加されてなることを特徴とする請求項1～3記載の面状発熱体。
- [5] 前記両性界面活性剤がスルホベタイン骨格である両性親水基を含有する事の特徴とする請求項1～4に記載の面状発熱体。
- [6] 前記両性界面活性剤が3-(N, N-ジメチルステアリルアンモニオ)プロパンスルホネート、3-(N, N-ジメチルミリスチルアンモニオ)プロパンスルホネート、3-[(3-コールアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、n-ヘキサデシル-N、およびN'-ジメチル-3-アンモニオ-1-プロパンスルホネートから選択される一種以上である事の特徴とする請求項1～5に記載の面状発熱体。
- [7] 前記分散安定剤がアミノ基または水酸基を有する低分子化合物、アミノ基または水酸基を有するオリゴマーおよびアミノ基または水酸基を有する水溶性高分子から選択される一種以上である事の特徴とする請求項4に記載の面状発熱体。
- [8] 前記分散安定剤が、糖アルコール、グリセロール、多級アルコール、またはポリビニルアルコールのいずれかである請求項7に記載の面状発熱体。
- [9] 前記微細炭素繊維が外径0.5～800nmの微細炭素繊維から構成される事の特徴とする請求項1～8に記載の面状発熱体。
- [10] 前記微細炭素繊維が単層、二層、三層、四層または多層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1～9に記載の面状発熱体。
- [11] 微細炭素繊維が外径15～100nmのカーボンナノチューブから構成されるネットワーク状のカーボンナノチューブ構造体であつて、前記カーボンナノチューブ構造体は、前記カーボンナノチューブが複数延出する態様で、当該カーボンナノチューブを互

いに結合する粒状部を有しており、かつ当該粒状部は前記カーボンナノチューブの成長過程において形成されてなるものであつて前記カーボンナノチューブ外形の1.3倍以上の大きさを有するものであり、ラマン分光分析で514nmにて測定される I_D/I_G が0.1以下である事を特徴とする請求項1～10に記載の面状発熱体。

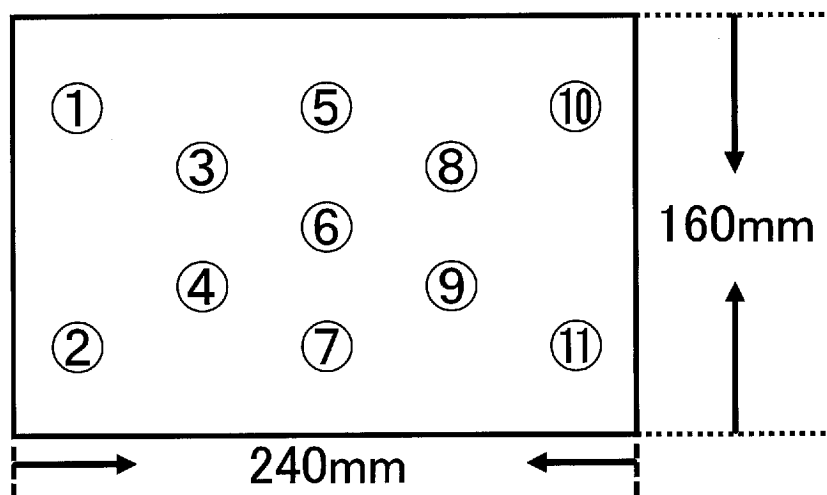
- [12] 前記多層カーボンナノチューブが含有タール分0.5%以下の高純度な物を用いる事を特徴とする請求項1～11に記載の面状発熱体。
- [13] 前記微細炭素繊維水分散液がカーボンナノチューブを質量比で0.01～30%含有する事を特徴とする請求項1～12に記載の面状発熱体。
- [14] 微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜が面状発熱層となる事を特徴とする請求項1～13に記載の面状発熱体。
- [15] 前記面状発熱層の膜厚が0.4mm以下である事を特徴とする請求項1～14に記載の面状発熱体。
- [16] 前記面状発熱層の電極間抵抗値が300Ω以下である事を特徴とする請求項1～15に記載の面状発熱体。
- [17] 前記面状発熱層の両端のみに電極を設置する事を特徴とする請求項1～16に記載の面状発熱体。
- [18] 前記面状発熱層が、PTC特性を有さない事を特徴とする請求項1～17に記載の面状発熱体。
- [19] 絶縁性基材上に微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜、電極から構成された事を特徴とする請求項1～18に記載の面状発熱体。
- [20] 絶縁性基材上に微細炭素繊維水分散液を用いて得られた導電性微細炭素繊維膜、電極、導電性微細炭素繊維膜及び電極を被覆する絶縁性基材から構成された事を特徴とする請求項1～19に記載の面状発熱体。
- [21] 微細炭素繊維水分散液を用いて絶縁性基材の表面に塗布する塗布工程と、前記絶縁性基材上に塗布した微細炭素繊維水分散液を乾燥する事で面状発熱層を形成する面状発熱層形成工程と、前記面状発熱層に電極を形成する電極形成工程とを備えた事を特徴とする面状発熱体の製造方法。
- [22] 微細炭素繊維水分散液を用いて絶縁性基材の表面に塗布する塗布工程と、前記絶

縁性基基材上に塗布した微細炭素繊維水分散液を乾燥する事で面状発熱層を形成する面状発熱層形成工程と、前記面状発熱層に電極を形成する電極形成工程と、前記発熱層及び電極を被覆する絶縁性基材を形成する絶縁層形成工程とを備えた事を特徴とする請求項21に記載の面状発熱体の製造方法。

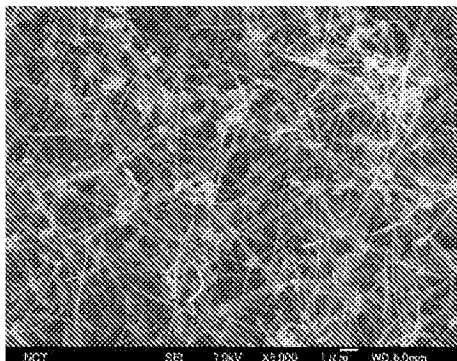
[図1]



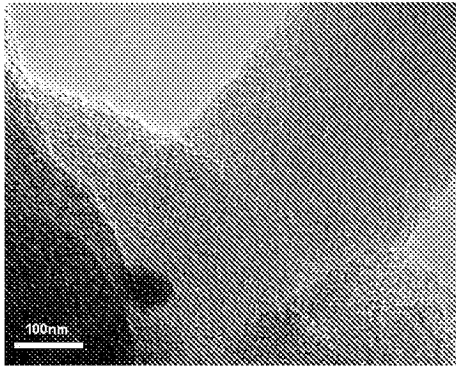
[図2]



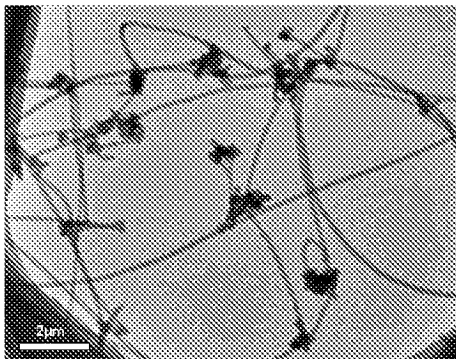
[図3]



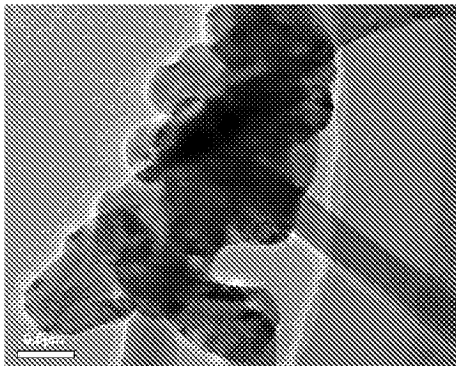
[[图4]



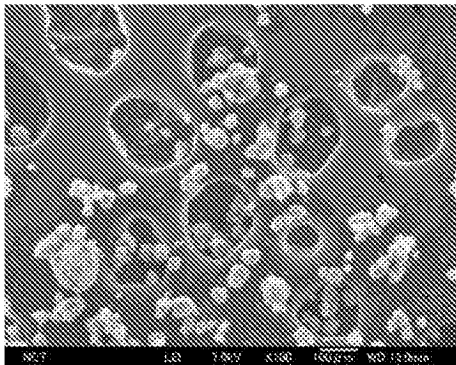
[[图5]



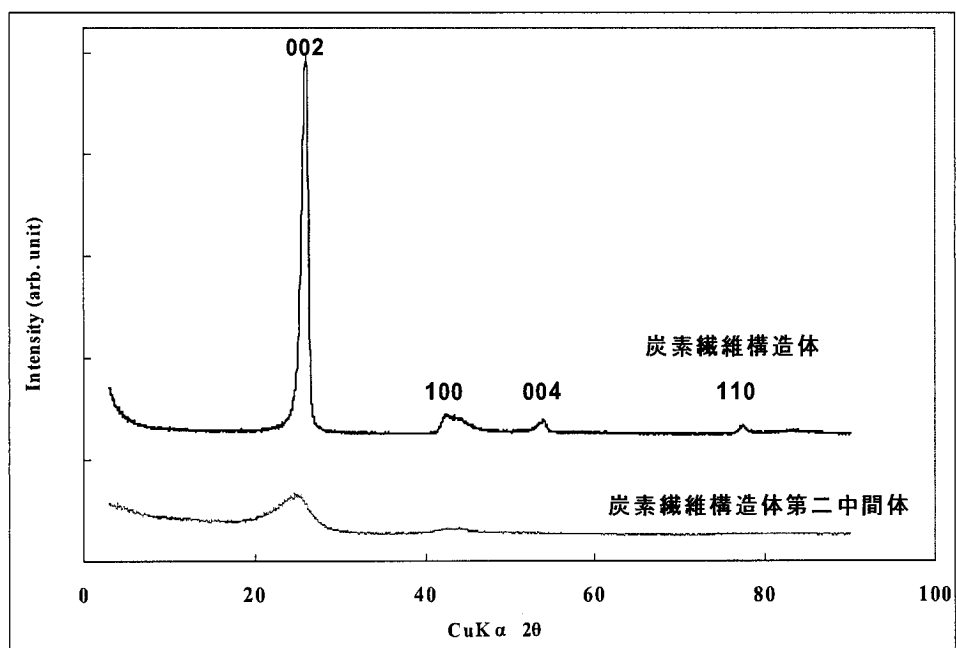
[[图6]



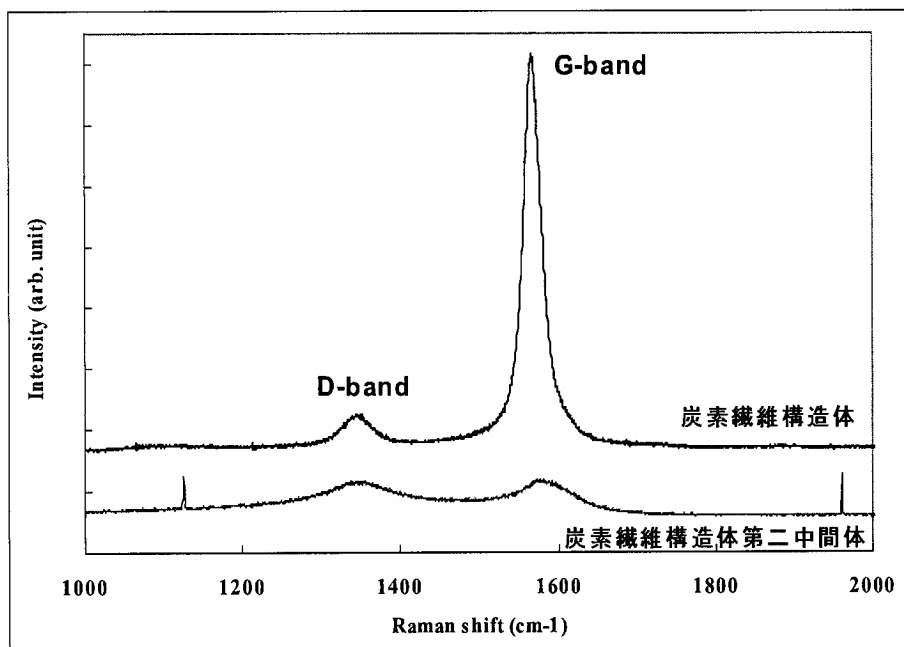
[[图7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/073628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B3/20(2006.01) i, H05B3/03(2006.01) i, H05B3/14(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)
H05B3/20, H05B3/03, H05B3/14

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	JP 2007-272223 A (I.S.T. Corp.), 18 October, 2007 (18.10.07), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 14, 17, 19-22
Y	JP 62-185737 A (Hitachi Cable, Ltd.), 14 August, 1987 (14.08.87), Full text; all drawings (Family: none)	3-13, 15, 16, 18
Y	JP 62-185737 A (Hitachi Cable, Ltd.), 14 August, 1987 (14.08.87), Full text; all drawings (Family: none)	3-13, 15, 16, 18
A	JP 2003-276129 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 30 September, 2003 (30.09.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-22

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 24 March, 2009 (24.03.09)	Date of mailing of the international search report 07 April, 2009 (07.04.09)
--	---

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 (IPC)) Int.Cl. H05B3/20(2006.01)i, H05B3/03(2006.01)i, H05B3/14(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. H05B3/20, H05B3/03, H05B3/14		
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 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009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	JP 2007-272223 A (株式会社アイ. エス. テイ) 2007.10.18, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 14, 17, 19-22
Y		3-13, 15, 16, 18
Y	JP 62-185737 A (日立電線株式会社) 1987.08.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	3-13, 15, 16, 18
A	JP 2003-276129 A (大阪瓦斯株式会社) 2003.09.30, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-22
☐ 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 24.03.2009	国際調査報告の発送日 07.04.2009	
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) 佐藤 正浩 電話番号 03-3581-1101 内線 3337	3 L 9333