

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6155176号
(P6155176)

(45) 発行日 平成29年6月28日(2017.6.28)

(24) 登録日 平成29年6月9日(2017.6.9)

(51) Int. Cl.	F I
CO1B 32/16 (2017.01)	CO1B 32/16
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
CO8L 29/04 (2006.01)	CO8L 29/04 A
CO8L 23/06 (2006.01)	CO8L 23/06

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-241743 (P2013-241743)	(73) 特許権者	504147243 国立大学法人 岡山大学 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(22) 出願日	平成25年11月22日(2013.11.22)	(74) 代理人	100107917 弁理士 笠原 英俊
(65) 公開番号	特開2014-122155 (P2014-122155A)	(72) 発明者	内田 哲也 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内
(43) 公開日	平成26年7月3日(2014.7.3)	(72) 発明者	大本 崇弘 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内
審査請求日	平成28年8月16日(2016.8.16)	審査官	廣野 知子
(31) 優先権主張番号	特願2012-257193 (P2012-257193)		
(32) 優先日	平成24年11月26日(2012.11.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ集合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のカ - ボンナノチューブを含むカ - ボンナノチューブ集合体の製造方法であって、

複数のカ - ボンナノチューブを含むカ - ボンナノチューブ集合体を酸と接触させた状態で超音波を照射し、カ - ボンナノチューブにカルボキシル基を形成する酸処理工程と、

酸処理工程によりカルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブを第1液体に溶解又は安定的に分散させたカ - ボンナノチューブ含有液を調製する含有液調製工程と、

アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンをカ - ボンナノチューブ含有液に添加し該カルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とする塩生成工程と、

第1液体に溶解させることでカルボキシル基のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩に対して第1液体よりも貧溶媒となる添加物を塩生成工程の前及び/又は後のカ - ボンナノチューブ含有液に添加する添加工程と、

塩生成工程及び添加工程の後、カ - ボンナノチューブ含有液中にカ - ボンナノチューブ集合体を析出させる析出工程と、

を含んでなる、製造方法。

【請求項2】

含有液調製工程において、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブと第1液体との混合物に超音波を照射するものである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

酸処理工程と含有液調製工程との間に、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブから不純物を除去する不純物除去工程を含むものである、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

不純物除去工程が、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブを濾残として回収する濾過工程を含んでなる、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

含有液調製工程において調製されるカ - ボンナノチューブ含有液が、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブを第 1 液体に溶解させたカ - ボンナノチューブ溶液である、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 6】

添加工程が塩生成工程の後に行われるものである、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】

長手方向に沿った寸法 L に対して長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法 S がなす比率 R が 5 ~ 300 であり且つ L が 50 ~ 2000 nm であり S が 3 ~ 60 nm であるカ - ボンナノチューブ集合体を製造するものである、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

カ - ボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 に記載の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カ - ボンナノチューブ集合体及びその製造方法に関し、より詳細には、樹脂に混合することで樹脂組成物（樹脂コンポジット）を形成し該樹脂中に良好に分散するカ - ボンナノチューブ集合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

以前から、カーボンナノチューブは、樹脂に混合され樹脂中に分散した状態で存在することで樹脂組成物（樹脂コンポジット）を形成するためのフィラーとして期待されてきた（例えば、特許文献 1 参照）。

30

特許文献 1 には、「カーボンナノチューブは、機械的特性や電気的特性など、様々な特性を発現し得るフィラーとして知られている。このカーボンナノチューブをマトリックス樹脂に分散してナノコンポジットとすることができれば、様々な特性を発現することが期待される。ところが、カーボンナノチューブをマトリックス樹脂に分散しようとする、カーボンナノチューブが大きな凝集ドメインを形成してしまい、良好な分散状態を作ることが極めて困難であった。この困難性は、各種分野の材料として汎用されているポリオレフィンマトリックス樹脂とする場合に、特に大きなものであった。」（特許文献 1 の発明の詳細な説明の段落番号 0003 ~ 0004）ことに鑑み「マトリックス樹脂としてのポリオレフィンにカーボンナノチューブが良好に分散した、該カーボンナノチューブの存在に起因する様々な特性を発現できるナノコンポジットを提供する」（特許文献 1 の発明の詳細な説明の段落番号 0008）ためになされたものであり、具体的には「マトリックス樹脂としてのポリオレフィンにフィラーが分散したナノコンポジットであって、該フィラーが、非塩素系変性ポリオレフィンでコーティングされたカーボンナノチューブである、ナノコンポジット。」（特許文献 1 の特許請求の範囲の請求項 1）が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011 - 6511 号公報（例えば、要約、発明の詳細な説明中の段

50

落番号 0001 ~ 0015 等)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1の樹脂に分散させるフィラーは、非塩素系変性ポリオレフィンでコーティングされたカーボンナノチューブであり、これを用いることで「マトリックス樹脂としてのポリオレフィンにカーボンナノチューブが良好に分散した、該カーボンナノチューブの存在に起因する様々な特性を発現できるナノコンポジットを提供する」(特許文献1の発明の詳細な説明の段落番号0014)ことができるが、非塩素系変性ポリオレフィンでカーボンナノチューブをコーティングすることによるものであるため、マトリックス樹脂及びカーボンナノチューブ以外の非塩素系変性ポリオレフィンを使用する必要があった(例えば、これにより非塩素系変性ポリオレフィンが樹脂組成物(樹脂コンポジット。特許文献1中ではナノコンポジット。)に混入するという問題が発生し得る。)

10

そこで、本発明では、カーボンナノチューブ自体を工夫することで樹脂中で良好に分散するカーボンナノチューブを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、複数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ集合体を提供する。本発明のカーボンナノチューブ集合体(以下、「第1本集合体」という)は、複数のカーボンナノチューブを含み、長手方向に沿った寸法Lに対して長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sがなす比率Rが5~300であり且つLが50~2000nmでありSが3~60nmであるカーボンナノチューブ集合体である。

20

第1本集合体は、カルボキシル基又はカルボキシル基金属塩が形成されているものであってもよい。

【0006】

また、本発明はカーボンナノチューブ集合体の製造方法を提供する。本発明のカーボンナノチューブ集合体の製造方法(以下、「本製造方法」という)は、複数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ集合体の製造方法であって、複数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ集合体(原料)を酸と接触させた状態で超音波を照射し、カーボンナノチューブにカルボキシル基を形成する酸処理工程と、酸処理工程によりカルボキシル基が形成されたカーボンナノチューブを第1液体に溶解又は安定的に分散させたカーボンナノチューブ含有液を調製する含有液調製工程と、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンをカーボンナノチューブ含有液に添加し該カルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とする塩生成工程と、第1液体に溶解させることでカルボキシル基のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩に対して第1液体よりも貧溶媒となる添加物を塩生成工程の前及び/又は後のカーボンナノチューブ含有液に添加する添加工程と、塩生成工程及び添加工程の後、カーボンナノチューブ含有液中にカーボンナノチューブ集合体(目的物)を析出させる析出工程と、を含んでなる、製造方法である。

30

【0007】

本製造方法には、次の(1)~(7)のような態様が含まれる。

40

(1)含有液調製工程において、カルボキシル基が形成されたカーボンナノチューブと第1液体との混合物に超音波を照射するものである、本製造方法。

(2)酸処理工程と含有液調製工程との間に、カルボキシル基が形成されたカーボンナノチューブから不純物を除去する不純物除去工程を含むものである、本製造方法。

(3)不純物除去工程が、カルボキシル基が形成されたカーボンナノチューブを濾残として回収する濾過工程を含んでなる、上記(2)に記載の製造方法。

(4)含有液調製工程において調製されるカーボンナノチューブ含有液が、カルボキシル基が形成されたカーボンナノチューブを第1液体に溶解させたカーボンナノチューブ溶液である、本製造方法。

(5)添加工程が塩生成工程の後に行われるものである、本製造方法。

50

(6) 長手方向に沿った寸法Lに対して長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sがなす比率Rが5～300であり且つLが50～2000nmでありSが3～60nmであるカ-ボンナノチューブ集合体(目的物)を製造するものである、本製造方法。

(7) カ-ボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである、本製造方法。

【0008】

また、本発明は、本製造方法により得られうるカ-ボンナノチューブ集合体を提供する。該カ-ボンナノチューブ集合体(以下、「第2本集合体」という)は、本製造方法により得られうるカ-ボンナノチューブ集合体である。

第2本集合体は、カルボキシル基又はカルボキシル基金属塩が形成されているものであってもよい。

10

【0009】

そして、本発明は、本集合体(第1本集合体及び/又は第2本集合体)と樹脂とを含む樹脂組成物(以下、「本樹脂組成物」という)も提供する。

即ち、本樹脂組成物は、樹脂と、本集合体(第1本集合体及び/又は第2本集合体)と、を含む樹脂組成物である。

本樹脂組成物においては、前記樹脂がポリビニルアルコール又はポリエチレンを含むものであってもよい。

【0010】

さらに、本発明は、本樹脂組成物を用いた成形物の製造方法(以下、「本成形物製造方法」という)も提供する。

20

即ち、本成形物製造方法は、本樹脂組成物を用いた成形物の製造方法であって、本樹脂組成物を用いて予備成形物を成形する予備成形工程と、予備成形物を延伸する延伸工程と、を含んでなる、成形物の製造方法である。

【0011】

また、本発明は、本集合体(第1本集合体及び/又は第2本集合体)を含む樹脂用フィルター(以下、「本フィルター」という)も提供する。

即ち、本フィルターは、本集合体(第1本集合体及び/又は第2本集合体)を含んでなる樹脂用フィルターである。

【図面の簡単な説明】

【0012】

30

【図1】本発明のカ-ボンナノチューブ集合体(本集合体)を製造するための工程を示すフローチャートである。

【図2】1.4SWNT集合体を使用して、図1を用いて説明した本製造方法に従って得られた本集合体の結果を示す表である。

【図3】1.4SWNT集合体の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図4】1.4SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が5時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図5】1.4SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が10時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図6】1.4SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が17時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

40

【図7】1.4SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が24時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図8】2.0SWNT集合体を使用して、図1を用いて説明した本製造方法に従って得られた本集合体の結果を示す表である。

【図9】2.0SWNT集合体の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図10】2.0SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が10時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図11】2.0SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が17時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

50

【図12】1.0 SWNT集合体を使用して、図1を用いて説明した本製造方法に従って得られた本集合体の結果を示す表である。

【図13】1.0 SWNT集合体の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図14】1.0 SWNT集合体を使用し、「超音波照射時間(h)」(T1)が5時間の場合に得られた生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図15】SWNT 0.1 wt%フィルム、SWNT 0.3 wt%フィルム、SWNT 0.5 wt%フィルムの光透過率の測定結果を示すグラフである。

【図16】対照フィルム、SWNT 0.1 wt%フィルム、SWNT 0.3 wt%フィルム、SWNT 0.5 wt%フィルムの透明性を示す写真である。

【図17】SWNT 0.1 wt%フィルム、SWNT 0.3 wt%フィルム、SWNT 0.5 wt%フィルム及び対照フィルムの弾性率の測定結果を示す表である。

【図18】含水率15重量%における3倍延伸されたSWNT 0.1 wt%フィルム、SWNT 0.3 wt%フィルム、SWNT 0.5 wt%フィルム及び対照フィルムそれぞれについての弾性率の測定結果を示す表である。

【図19】含水率6重量%における3倍延伸されたSWNT 0.1 wt%フィルム、SWNT 0.3 wt%フィルム、SWNT 0.5 wt%フィルム及び対照フィルムそれぞれについての弾性率の測定結果を示す表である。

【図20】対照HDPE及びSWNT 0.3 wt%HDPE組成物それぞれによってフィルムを作製する手順を示す図である。

【図21】本集合体含有HDPEフィルム及び対照HDPEフィルムそれぞれの物性測定値を示す表である。

【図22】含水率1重量%未満(含水率0.7重量%)における3倍延伸されたSWNT 0.1 wt%フィルム、SWNT 0.3 wt%フィルム、SWNT 0.5 wt%フィルム及び対照フィルムそれぞれについての弾性率の測定結果を示す表である。

【図23】未延伸フィルム及び延伸フィルムを示す図である。

【図24】熱拡散率の測定方向を示す図である。

【図25】ポリビニルアルコール(PVA)を用いたフィルムの熱拡散率の測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

第1本集合体は、上述の如く、複数のカ-ボンナノチューブを含み、長手方向に沿った寸法Lに対して長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sがなす比率Rが5~300であり且つLが50~2000nmでありSが3~60nmであるカ-ボンナノチューブ集合体である。

カ-ボンナノチューブは、炭素原子が二次元網目状に結合したシート(即ち、単層のグラファイトと考えることもできる)が筒状に巻かれた中空繊維状の物質をいい、該シートが何重に重なって該筒状を形成しているか(何重の筒か)によって単層カーボンナノチューブ(一重の筒、SWNT)及び2重以上の層が巻かれた多層ナノチューブ(MWNT)等に分類される。通常、単層カーボンナノチューブ単体が形成する円筒形状の直径は0.4nm~2nm程度であり、円筒形状の長さは300nm~数μm程度である。かかるカ-ボンナノチューブは互いが凝集しやすく、一般的に市販されているカーボンナノチューブは、通常、複数のカーボンナノチューブが互いの長手方向を同方向に向けた状態で凝集したカ-ボンナノチューブ集合体となっており、かかるカ-ボンナノチューブ集合体はそれを構成するカーボンナノチューブ単体に比して長く太い形態を有している。

本発明者らは、この一般的に市販されているカーボンナノチューブ集合体を樹脂に混合した状態を電子顕微鏡等によって詳しく観察したところ、樹脂中のカ-ボンナノチューブ集合体は大半が長く太い形態のまま悪い分散状態であった。そして、本発明者らは、カ-ボンナノチューブ集合体の形態を樹脂中で悪い分散状態を生じるものから、良い分散状態を与えるものに変えることを考え、本発明を完成するに至った。

即ち、複数のカ-ボンナノチューブを含むカ-ボンナノチューブ集合体の長手方向に沿

10

20

30

40

50

った寸法 L と、該カ-ボンナノチューブ集合体の長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法 S と、寸法 S に対して寸法 L がなす比率 R と、をそれぞれ所定範囲内とすることで、該カ-ボンナノチューブ集合体を樹脂中に混合した際に樹脂中で極めて良く分散することが明らかになった。このように該カ-ボンナノチューブ集合体が樹脂中でうまく分散することにより、カーボンナノチューブによって奏される機能（例えば、良好な物性、熱伝導率向上等）が効果的に発揮される。

カ-ボンナノチューブ集合体は多数のものが集合したカ-ボンナノチューブ集合体の集合物として製造や使用がなされるので、寸法 L 、寸法 S 及び比率 R は、カ-ボンナノチューブ集合体集合物を構成するカ-ボンナノチューブ集合体 i （但し i は $1 \sim U$ ）の長手方向に沿った寸法 L_i 、長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法 S_i 及び比率 R_i （ $= L_i / S_i$ ）の平均値（数平均）をカ-ボンナノチューブ集合体（集合物）の寸法 L 、寸法 S 及び比率 R とする。具体的には、カ-ボンナノチューブ集合体の集合物を構成するカ-ボンナノチューブ集合体を顕微鏡（例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）等のような電子顕微鏡）観察することに基づき決定できる。カ-ボンナノチューブ集合体の集合物から所定の個数（ U 個）のカ-ボンナノチューブ集合体を無作為に選択し、選択した個々のカ-ボンナノチューブ集合体について寸法 L_i 、寸法 S_i 及び比率 R_i （ $= L_i / S_i$ ）を求め、その平均値（数平均）をカ-ボンナノチューブ集合体（集合物）の寸法 L 、寸法 S 及び比率 R とする（ U 個の L_i の合計値を U にて除したものを L とし、 U 個の S_i の合計値を U にて除したものを S とし、そして U 個の R_i の合計値を U にて除したものを R とする。）。カ-ボンナノチューブ集合体の測定個数である U （サンプル数）は、あまり少ないとサンプル選択によるばらつきが大きくなるので、好ましくは 30 以上、より好ましくは 40 以上、最も好ましくは 50 以上である（サンプル数 U が多いのはばらつきが少なくなって好ましいので上限は特にないが、あまり多いと測定等が煩雑になるので、例えば 500 以下としてもよい。）。

長手方向に沿った寸法 L は、下限として 50 nm 以上であり、好ましくは 80 nm 以上であり、より好ましくは 150 nm 以上であり、最も好ましくは 220 nm 以上であり、上限として 2000 nm 以下であり、好ましくは 1800 nm 以下であり、より好ましくは 1500 nm 以下であり、最も好ましくは 1000 nm 以下である（従って、 L は $50 \sim 2000 \text{ nm}$ 、好ましくは $80 \sim 1800 \text{ nm}$ 、より好ましくは $150 \sim 1500 \text{ nm}$ 、最も好ましくは $220 \sim 1000 \text{ nm}$ である。）。

長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法 S は、下限として 3 nm 以上であり、好ましくは 4 nm 以上であり、より好ましくは 5 nm 以上であり、最も好ましくは 6 nm 以上であり、上限として 60 nm 以下であり、好ましくは 50 nm 以下であり、より好ましくは 40 nm 以下であり、最も好ましくは 24 nm 以下である（従って、 S は $3 \sim 60 \text{ nm}$ 、好ましくは $4 \sim 50 \text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 40 \text{ nm}$ 、最も好ましくは $6 \sim 24 \text{ nm}$ である。）。

寸法 S に対して寸法 L がなす比率 R は、下限として 5 以上であり、好ましくは 10 以上であり、より好ましくは 15 以上であり、最も好ましくは 20 以上であり、上限として 300 以下であり、好ましくは 200 以下であり、より好ましくは 90 以下であり、最も好ましくは 50 以下である（従って、 R は $5 \sim 300$ 、好ましくは $10 \sim 200$ 、より好ましくは $15 \sim 90$ 、最も好ましくは $20 \sim 50$ である。）。

【0014】

本集合体（第1本集合体、第2本集合体）には、カルボキシル基又はカルボキシル基金属塩が形成されているものであってもよい。

カ-ボンナノチューブは、炭素原子が二次元網目状に結合したシートにより形成されているので、酸素原子や窒素原子を含む樹脂に混合する際に親和しにくい問題があるが、本集合体にカルボキシル基やカルボキシル基金属塩を形成することで該樹脂との親和性を増加させ、本集合体を該樹脂中に混合した際に該樹脂中の分散を改善することができる。

【0015】

本製造方法は、上述のように、複数のカ-ボンナノチューブを含むカ-ボンナノチューブ

10

20

30

40

50

ブ集合体の製造方法であって、酸処理工程と、含有液調製工程と、塩生成工程と、添加工程と、析出工程と、を含んでなる。本製造方法は、後述のように本製造方法により製造されるカ - ボンナノチュ - ブ集合体（目的物）における寸法 L、寸法 S 及び比率 R を制御できるので、これら寸法 L、寸法 S 及び比率 R を特徴とする第 1 本集合体の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 1 6 】

本製造方法の酸処理工程は、複数のカ - ボンナノチュ - ブを含むカ - ボンナノチュ - ブ集合体を酸と接触させた状態で超音波を照射し、カ - ボンナノチュ - ブにカルボキシル基を形成する。

酸処理工程においてカ - ボンナノチュ - ブ集合体（原料集合体）と接触させる酸は、接触によりカ - ボンナノチュ - ブにカルボキシル基を形成することができるものを広く用いることができ、例えば、混酸（濃硫酸と濃硝酸との混合物。なお、濃硫酸と濃硝酸との混合比率（濃硫酸質量 / 濃硝酸質量） = 1 / 3 ~ 3 / 1 程度のものを用いてもよい。）、硫酸と過酸化水素水との混合物を例示できる。

酸処理工程においてカ - ボンナノチュ - ブ集合体（原料集合体）と接触させる酸の量は、あまり少ないとカ - ボンナノチュ - ブにカルボキシル基をうまく導入できなかつたり反応時間を長く要するという問題があり、あまり多いとカ - ボンナノチュ - ブの構造が分解したり壊れやすいという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、カ - ボンナノチュ - ブ集合体（原料集合体）の重量 w_c に対する酸の重量 w_a の比率（ w_a / w_c ）として、下限として、好ましくは 3 0 0 0 以上であり、より好ましくは 5 0 0 0 以上であり、最も好ましくは 8 0 0 0 以上であり、そして上限として、好ましくは 1 0 0 0 0 0 0 以下であり、より好ましくは 5 0 0 0 0 0 以下であり、最も好ましくは 1 4 0 0 0 以下である（従って、好ましくは 3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0、より好ましくは 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0、最も好ましくは 8 0 0 0 ~ 1 4 0 0 0 である。）。

酸処理工程においてカ - ボンナノチュ - ブ集合体（原料集合体）と接触させる酸の濃度は、あまり低いとカ - ボンナノチュ - ブの表面にカルボキシル基をうまく導入できなかつたり反応時間を長く要するという問題があるし、あまり高いとカ - ボンナノチュ - ブの構造が分解したり壊れやすいという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

酸処理工程においてカ - ボンナノチュ - ブ集合体（原料集合体）に超音波を照射することで、カ - ボンナノチュ - ブ集合体（原料集合体）と酸とを効果的に接触させると共に、カーボンナノチューブの切断（カーボンナノチューブの長さが短くなるように分断）やカ - ボンナノチュ - ブ集合体の分離（カ - ボンナノチュ - ブ集合体を構成していたカーボンナノチューブ単体及び / 又はカーボンナノチューブ集合物が脱離）といった効果が生じるものと考えられる。

かかる効果を効果的にもたらすためには、照射する超音波は 4 0 k H z 程度の周波数のものを用いることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

酸処理工程の温度は、あまり低いとカ - ボンナノチュ - ブにカルボキシル基をうまく導入できなかつたり反応時間を長く要するという問題があり、あまり高いとカ - ボンナノチュ - ブの構造が分解したり壊れやすいという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、下限として、好ましくは 0 以上であり、より好ましくは 5 以上であり、最も好ましくは 1 0 以上であり、そして上限として、好ましくは 6 0 以下であり、より好ましくは 5 5 以下であり、最も好ましくは 5 0 以下である（従って、好ましくは 0 ~ 6 0、より好ましくは 5 ~ 5 5、最も好ましくは 1 0 ~ 5 0 である。）。

そして、酸処理工程の時間は、あまり短いとカ - ボンナノチュ - ブにカルボキシル基をうまく導入できない問題があり、あまり長いとカ - ボンナノチュ - ブの構造が分解したり壊れやすいという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、下限

10

20

30

40

50

として、好ましくは1時間以上であり、より好ましくは1.5時間以上であり、最も好ましくは2時間以上であり、そして上限として、好ましくは40時間以下であり、より好ましくは30時間以下であり、最も好ましくは24時間以下である(従って、好ましくは1~40時間、より好ましくは1.5~30時間、最も好ましくは2~24時間である。)

【0019】

本製造方法の含有液調製工程は、酸処理工程によりカルボキシル基が形成されたカ-ボンナノチューブを第1液体に溶解又は安定的に分散させたカ-ボンナノチューブ含有液を調製する。

第1液体は、酸処理工程によりカルボキシル基が形成されたカ-ボンナノチューブを溶解及び/又は安定的に分散させることができるものを広く用いることができるが、例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドを挙げることができる。

カ-ボンナノチューブ含有液は、カルボキシル基が形成されたカ-ボンナノチューブを溶解した溶液でもよいし、カルボキシル基が形成されたカ-ボンナノチューブを安定的に分散させたものでもよい。ここに「安定的に分散」とは、1週間以上、カ-ボンナノチューブ含有液の色の分布、析出物の量が変化しないことをいう。カ-ボンナノチューブ含有液における該カ-ボンナノチューブの濃度は、あまり低いとカ-ボンナノチューブの含有量が少ないので効率が悪いという問題があり、あまり高いとカ-ボンナノチューブがうまく分散しにくいという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、下限として、好ましくは 1.0×10^{-4} 重量%以上であり、より好ましくは 1.0×10^{-3} 重量%以上であり、最も好ましくは 1.0×10^{-2} 重量%以上であり、そして上限として、好ましくは 1.0×10^{-1} 重量%以下であり、より好ましくは 3.0×10^{-2} 重量%以下であり、最も好ましくは 1.5×10^{-2} 重量%以下である(従って、好ましくは 1.0×10^{-4} 重量%~ 1.0×10^{-1} 重量%、より好ましくは 1.0×10^{-3} 重量%~ 3.0×10^{-2} 重量%、最も好ましくは 1.0×10^{-2} 重量%~ 1.5×10^{-2} 重量%である。)

【0020】

本製造方法の塩生成工程は、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンをカ-ボンナノチューブ含有液に添加し該カルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とする。

即ち、塩生成工程では、含有液調製工程において調製されたカ-ボンナノチューブ含有液に、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを添加することで、カ-ボンナノチューブ含有液に含まれるカ-ボンナノチューブのカルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とする。

カ-ボンナノチューブ含有液に添加するアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンは、例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ベリリウムイオン等を例示でき、とりわけナトリウムイオンが好ましい。アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンをカ-ボンナノチューブ含有液に添加する形態は様々なものとしてすることができるが、例えば、これらのイオンを含む溶液、スラリー、固体等をカ-ボンナノチューブ含有液に添加することができるが、均一な混合を達成しやすいこと等からはイオン溶液(例えば、水酸化物イオン溶液)として添加することができる。

かかるアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンのカ-ボンナノチューブ含有液への添加量は、あまり少ないとカルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩にうまくすることができないという問題があり、あまり多いと生成物の精製に手間がかかる(アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを生成物から除去するための洗浄を十分行う必要があるため)という問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、カ-ボンナノチューブ含有液に含まれるカ-ボンナノチューブ1g当たりアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを加えるモル数(mol/g)として、下限と

して、好ましくは 0.5 mol/g 以上であり、より好ましくは 1.0 mol/g 以上であり、最も好ましくは 2.5 mol/g 以上であり、そして上限として、好ましくは $1 \times 10^3 \text{ mol/g}$ 以下であり、より好ましくは $1 \times 10^2 \text{ mol/g}$ 以下であり、最も好ましくは 10 mol/g 以下である（従って、好ましくは $0.5 \text{ mol/g} \sim 1 \times 10^3 \text{ mol/g}$ 、より好ましくは $1.0 \text{ mol/g} \sim 1 \times 10^2 \text{ mol/g}$ 、最も好ましくは $2.5 \text{ mol/g} \sim 10 \text{ mol/g}$ である。）。

イオン溶液として添加する場合のイオン溶液の濃度は、あまり低いとカルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩にうまくすることができないという問題があり、あまり高いと生成物の精製に手間がかかる（アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを生成物から除去するための洗浄を十分行う必要があるため）という問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましい。

10

アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンをカ-ボンナノチューブ含有液へ添加する際の温度は、最も一般的な添加方法である溶液としての添加において、あまり低いと溶液が凝固するという問題があり、あまり高いと溶液が蒸発するという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、下限として、好ましくは 0 以上であり、より好ましくは 5 以上であり、最も好ましくは 10 以上であり、そして上限として、好ましくは 80 以下であり、より好ましくは 60 以下であり、最も好ましくは 50 以下である（従って、好ましくは $0 \sim 80$ 、より好ましくは $5 \sim 60$ 、最も好ましくは $10 \sim 50$ である。）。

【0021】

20

本製造方法の添加工程は、第1液体に溶解させることでカルボキシル基のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩に対して第1液体よりも貧溶媒となる添加物を塩生成工程の前及び/又は後のカ-ボンナノチューブ含有液に添加する。

添加物は、第1液体に溶解可能であり、添加物を第1液体に溶解することで、カルボキシル基がアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩となったカーボンナノチューブに対して第1液体よりも貧溶媒にすることができるもの（即ち、カルボキシル基がアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩となったカーボンナノチューブの溶解量が、第1液体と添加物との混合物の方が第1液体よりも少ない。）を広く用いることができ、例えば、第1液体として水を用いる場合であれば、添加物としてメチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

30

添加物のカ-ボンナノチューブ含有液への添加量は、あまり少ないと析出工程においてカ-ボンナノチューブ集合体が十分析出しないし、あまり多いと生成物を回収するのに手間がかかる（例えば、液中から生成物を回収するための溶媒置換や濾過等の手間が増える）という問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、カ-ボンナノチューブ含有液に含まれるカ-ボンナノチューブ 1 g 当たりカ-ボンナノチューブ含有液へ添加する添加物の量（ kg ）として、下限として、好ましくは 1 kg/g 以上であり、より好ましくは 3 kg/g 以上であり、最も好ましくは 5 kg/g 以上であり、そして上限として、好ましくは 150 kg/g 以下であり、より好ましくは 100 kg/g 以下であり、最も好ましくは 50 kg/g 以下である（従って、好ましくは $1 \sim 150 \text{ kg/g}$ 、より好ましくは $3 \sim 100 \text{ kg/g}$ 、最も好ましくは $5 \sim 50 \text{ kg/g}$ である。）。また、添加物のカ-ボンナノチューブ含有液への添加は、塩生成工程の後に添加工程を行う場合には、カ-ボンナノチューブ集合体の析出がゆっくり生じるように少しずつゆっくりと行うことが好ましい。

40

添加工程において添加物をカ-ボンナノチューブ含有液に添加する時期は、塩生成工程の前であっても、塩生成工程の後であっても、そして塩生成工程の前及び後の両方であってもよいが、塩生成に悪影響を与えない（例えば、塩生成を阻害しないことや、不要な反応を生じない等）の点からは、塩生成工程の後が好ましい。

添加工程において添加物をカ-ボンナノチューブ含有液に添加する際の温度は、あまり低いとカ-ボンナノチューブ含有液が凝固するという問題があり、あまり高いとカ-ボン

50

ナノチューブ含有液が蒸発するという問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、下限として、好ましくは0 以上であり、より好ましくは5 以上であり、最も好ましくは10 以上であり、そして上限として、好ましくは80 以下であり、より好ましくは60 以下であり、最も好ましくは40 以下である（従って、好ましくは0～80、より好ましくは5～60、最も好ましくは10～40 である。）。

【0022】

本製造方法の析出工程は、塩生成工程及び添加工程の後、カボンナノチューブ含有液中にカボンナノチューブ集合体を析出させる。このカボンナノチューブ集合体の析出は、上述の如く、添加工程における添加物のカボンナノチューブ含有液への添加（カボンナノチューブに対して貧溶媒に変化）により促されるものである（貧溶媒添加晶析）

10

そして、析出工程によりカボンナノチューブ含有液中に析出したカボンナノチューブ集合体は、析出したカボンナノチューブ集合体以外の不純物を除去等して精製（例えば、濾過や洗浄等）し回収する精製回収工程によって回収され、樹脂のフィルター等として使用することができる。

【0023】

本製造方法においては、含有液調製工程において、カルボキシル基が形成されたカボンナノチューブと第1液体との混合物に超音波を照射するものであってもよい。

含有液調製工程では、カルボキシル基が形成されたカボンナノチューブを第1液体に溶解又は安定的に分散させたカボンナノチューブ含有液を調製するが、このときカルボキシル基が形成されたカボンナノチューブと第1液体との混合物に超音波を照射することで、該カボンナノチューブを第1液体に溶解又は安定的に分散させたカボンナノチューブ含有液を円滑かつ容易に調製できる。ここで用いる超音波は、酸処理工程においてカボンナノチューブ集合体（原料集合体）に照射する超音波と同様のものを用いるようにしてもよい。

20

【0024】

本製造方法においては、酸処理工程と含有液調製工程との間に、カルボキシル基が形成されたカボンナノチューブから不純物を除去する不純物除去工程を含むもの（以下、「不純物除去本製造方法」という。）であってよい。

酸処理工程においては、原料としてのカボンナノチューブ集合体を酸と接触させた状態で超音波を照射し、カボンナノチューブにカルボキシル基を形成させるので、酸処理工程によって得られた組成物にはカボンナノチューブ含有液に含まれない方が好ましい不要物が存在する（例えば、酸処理工程において原料カボンナノチューブ集合体と接触した酸成分、酸処理工程により原料カボンナノチューブ集合体から脱離したアモルファスカーボンやカボンナノチューブの短い断片等）。従って、これらの不要物を酸処理工程と含有液調製工程との間に除去する方が好ましく、このためカルボキシル基が形成されたカボンナノチューブから不純物を除去する不純物除去工程を酸処理工程と含有液調製工程との間に設けるようにしてもよい。酸処理工程と含有液調製工程との間に、カルボキシル基が形成されたカボンナノチューブから不純物を除去することで、析出工程においてカボンナノチューブ含有液中にカボンナノチューブ集合体を円滑かつ清浄な状態で析出させることができる。

30

40

【0025】

不純物除去本製造方法においては、不純物除去工程が、カルボキシル基が形成されたカボンナノチューブを濾残として回収する濾過工程を含んでなるものであってもよい。

前述のように、酸処理工程によって得られた組成物中の不要物（例えば、酸処理工程において原料カボンナノチューブ集合体と接触した酸成分、酸処理工程により原料カボンナノチューブ集合体から脱離したアモルファスカーボンやカボンナノチューブの短い断片等）は、酸処理工程で処理されカルボキシル基が形成されたカボンナノチューブ集合体に比して小さなものが多いことから、不純物除去工程が含む濾過工程によって、カルボキシル基が形成されたカボンナノチューブを濾残として回収すると共にこれら不要

50

物（不純物）を濾液側に分離し除去することができる。

【0026】

本製造方法においては、含有液調製工程において調製されるカ - ボンナノチューブ含有液が、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブを第1液体に溶解させたカ - ボンナノチューブ溶液であってもよい。

含有液調製工程において調製されるカ - ボンナノチューブ含有液は、塩生成工程及び添加工程の後、析出工程において目的のカ - ボンナノチューブ集合体を析出させる。このため得られる（目的物の）カ - ボンナノチューブ集合体の不純物含有量を減少させると共に組織が整った該カ - ボンナノチューブ集合体を得るためには、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチューブを第1液体に溶解させたカ - ボンナノチューブ溶液（例えば、有色であっても透明）をカ - ボンナノチューブ含有液とし、カ - ボンナノチューブ溶液から析出工程において目的のカ - ボンナノチューブ集合体を析出させること（結晶化）が好ましい。

10

【0027】

本製造方法においては、長手方向に沿った寸法Lに対して長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sがなす比率Rが5～300であり且つLが50～2000nmでありSが3～60nmであるカ - ボンナノチューブ集合体を製造するものであってもよい。

上述のように、カ - ボンナノチューブ集合体の長手方向に沿った寸法Lと、該カ - ボンナノチューブ集合体の長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sと、寸法Sに対して寸法Lがなす比率Rと、をそれぞれこれらの範囲内とすることで、多数のカ - ボンナノチューブ集合体が集合したカ - ボンナノチューブ集合体集合物を樹脂中に混合した際に樹脂中で極めて良く分散するものとすることができ、樹脂用のフィラーとして極めて利用価値が高い。このカ - ボンナノチューブ集合体は、寸法L、寸法S及び比率Rをこれらの範囲に制御する必要があるが、本製造方法によれば製造されるカ - ボンナノチューブ集合体の寸法L、寸法S及び比率Rを制御できるので、本製造方法によって製造されることができる。なお、この寸法L、寸法S及び比率Rそれぞれの範囲は、第1本集合体に関する寸法L、寸法S及び比率Rと同様の範囲として決定できる。

20

【0028】

本製造方法においては、カ - ボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであってもよい。

30

前述の通り、カ - ボンナノチューブは、炭素原子が二次元網目状に結合したシート（単層のグラファイト）が筒状に巻かれた中空繊維状の物質であり、該シートが何重に重なって該筒状を形成しているかによって単層カーボンナノチューブ（一重の筒、SWNT）及び2重以上の層が巻かれた多層ナノチューブ（MWNT）等に分類される。本製造方法においては、とりわけ単層カーボンナノチューブ（SWNT）を用いることにより円滑に目的のカ - ボンナノチューブ集合体を製造できる（単層カーボンナノチューブは中空の円筒形状をほぼ形成するが、この円筒の一端が閉じていても開いていてもいずれであってもよい。）。

【0029】

本製造方法によれば、寸法L、寸法S及び比率Rが制御されると共にカーボンナノチューブ同士の絡まりが減少した直線的なカ - ボンナノチューブ集合体を製造できる。

40

即ち、本製造方法により得られうるカ - ボンナノチューブ集合体（第2本集合体）は新規な利用価値の高いカ - ボンナノチューブ集合体である。この第2本集合体が有するカーボンナノチューブ同士の絡まりが減少した直線的な形態は樹脂に混合した際に樹脂中での分散を一層向上させる。

【0030】

本樹脂組成物は、樹脂と、本集合体（第1本集合体及び/又は第2本集合体）と、を含む樹脂組成物である。

上述の通り、第1本集合体及び第2本集合体のいずれも、樹脂中に混合した際に樹脂中で極めて良く分散することにより、本集合体に含まれるカーボンナノチューブによる機能

50

(例えば、良好な物性、熱伝導率向上等)が効果的に発揮される。従って、第1本集合体及び第2本集合体は、これらに含まれるカーボンナノチューブにより与えられる機能を樹脂組成物に付与したい場合に好適に用いることができる。

樹脂組成物中における樹脂 w_1 (g) に対する本集合体 w_2 (g) の割合 (w_2/w_1) は、奏される機能とその程度等に応じて適宜定められればよいが、あまり小さいと十分な機能が得られず、逆にあまり大きいと本集合体が本樹脂組成物中で凝集した状態で存在し欠陥となってしまう問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、下限として、好ましくは 5×10^{-5} 以上であり、より好ましくは 1×10^{-4} 以上であり、最も好ましくは 5×10^{-4} 以上であり、そして上限として、好ましくは 0.1 以下であり、より好ましくは 5×10^{-2} 以下であり、最も好ましくは 3×10^{-2} 以下である(従って、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 0.1$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ 、最も好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ である。)

10

また、樹脂と本集合体との混合方法は様々な方法を用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、熔融混練法、溶液法等の方法を例示できる。

そして、本樹脂組成物を構成する樹脂は、様々な物を用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アラミド等を例示でき、とりわけポリビニルアルコール、ポリエチレンによって本樹脂組成物を構成すれば、汎用高分子材料に効果的に機能を付与できるので利用価値が高い。

【0031】

20

本成形物製造方法は、本樹脂組成物を用いた成形物の製造方法であって、本樹脂組成物を用いて予備成形物を成形する予備成形工程と、予備成形物を延伸する延伸工程と、を含んでなる、成形物の製造方法である。

このように予備成形工程において本樹脂組成物を用いて成形された予備成形物を、延伸工程において延伸することにより、得られる成形物の物性(例えば、弾性率、引っ張り強度)が大幅に向上する。なお、延伸工程において予備成形物が延伸された物が目的の成形物となっても、また該延伸された物にさらに加工を施して目的の成形物となっても、いずれでもよい。

延伸工程は、目的の成形物に適合するように予備成形物を延伸すればよく様々な方法を用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、本樹脂組成物を構成する樹脂のガラス転移温度以上の温度においてゆっくりした速度(例えば、1mm/分)で延伸するようにしてもよい。

30

【0032】

本フィラーは、本集合体(第1本集合体及び/又は第2本集合体)を含んでなる樹脂用フィラーである。

上述の通り、第1本集合体及び第2本集合体のいずれも、樹脂中に混合した際に樹脂中で極めて良く分散することにより、本集合体に含まれるカーボンナノチューブによる機能(例えば、良好な物性、熱伝導率向上等)が効果的に発揮される。従って、第1本集合体及び第2本集合体は、これらに含まれるカーボンナノチューブにより与えられる機能を樹脂組成物に付与したい場合に用いる樹脂用フィラー(例えば、補強目的、熱伝導率向上)に好適に用いることができる。

40

本フィラーを樹脂に配合する量は、奏される機能とその程度等に応じて適宜定められればよいが、あまり小さいと十分な機能が得られず、逆にあまり大きいと本集合体が樹脂中で凝集した状態で存在し欠陥となってしまう問題があるので、これらを両立する範囲とされることが好ましく、樹脂 w_1 (g) に対する本フィラー中の本集合体 w_2 (g) の割合 (w_2/w_1) として、下限として、好ましくは 5×10^{-5} 以上であり、より好ましくは 1×10^{-4} 以上であり、最も好ましくは 5×10^{-4} 以上であり、そして上限として、好ましくは 0.1 以下であり、より好ましくは 5×10^{-2} 以下であり、最も好ましくは 3×10^{-2} 以下である(従って、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 0.1$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ 、最も好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ である。)

50

本フィラーの形態は、本集合体のみにより実質的に構成されるもの（例えば、粉体）、予め樹脂と本集合体とを混練し固めたもの（例えば、マスターバッチ）等を例示できる。

また、樹脂と本フィラーとの混合方法は様々な方法を用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、熔融混練法、溶液法等の方法を例示できる。

そして、本フィラーが添加される樹脂は、様々な物を用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アラミド等を例示でき、とりわけポリビニルアルコール、ポリエチレンに本フィラーが添加されれば、汎用高分子材料に効果的に機能を付与できるので利用価値が高い。

【実施例】

10

【0033】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げる。しかしながら、これら実施例によって、本発明は何ら制限されるものではない。

【0034】

（カ - ボンナノチューブ集合体（本集合体）の製造）

図1は、本発明のカ - ボンナノチューブ集合体（本集合体）を製造するための工程を示すフローチャートである。図1を参照して、本集合体の製造方法について説明する。

まず、原料とする複数のカ - ボンナノチューブを含むカ - ボンナノチューブ集合体（イ）を準備した。具体的には、Continental Carbon nanotechnologies, INC社製の単層カ - ボンナノチューブの型番HiPCO SP-SWNT（カ - ボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブのチューブ径：1.0 nm。以下「1.0 SWNT集合体」という。）、株式会社名城ナノカーボン社製の単層カ - ボンナノチューブの型番SWNT S0（カ - ボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブのチューブ径：1.4 nm。以下「1.4 SWNT集合体」という。）、そしてCVD（化学気相成長法）により作製した単層カ - ボンナノチューブ（カ - ボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブのチューブ径：2.0 nm。以下「2.0 SWNT集合体」という。）の3種類を購入した。これら1.0 SWNT集合体、1.4 SWNT集合体及び2.0 SWNT集合体のいずれも（これら1.0 SWNT集合体、1.4 SWNT集合体及び2.0 SWNT集合体をまとめて単に「SWNT集合体」ということもある。）、不純物（例えば、アモルファスカarbon等のような炭素不純物）を除去するため熱処理を行った。かかる熱処理は、いずれのSWNT集合体も同様に行い、詳しくはSWNT集合体50 mgをムライト製のルツボに装入し、該ルツボを電気炉（FULL-TECH社製の型番FT-101VAC）内にて空気流通（湿り（予め室温下の水中にてバブリングさせて加湿）空気流量100 ml（標準状態）/分）下で加熱処理した。該電気炉内に存する該ルツボの温度は、室温から225 °Cまで約1時間にて昇温し、225 °Cにて約18時間保持した後、225 °Cから315 °Cまで約0.5時間にて昇温し、315 °Cにて約1.5時間保持した。その後、加熱を中止し室温近くまで降温し、該電気炉から該ルツボを取り出して該ルツボ内のSWNT集合体を図1におけるSWNT集合体（イ）とした。

20

30

【0035】

20 mgのSWNT集合体（イ）と、濃度98重量%の硫酸180 g（ロ）と、濃度69重量%の硝酸60 g（ハ）と、を第1のナス型フラスコに装入し攪拌混合（A）した。

40

攪拌混合（A）後、その第1のナス型フラスコに超音波を照射（B）した。超音波照射（B）は、超音波照射装置（日本エマソン株式会社販売、「BRANSON」社製、卓上型超音波洗浄器、型番2510J-MT）を用い、第1のナス型フラスコ中の温度約40 °Cにおいて時間T1（単位：時間）行われた。

予め800 mlの蒸留水（ニ）を第2のナス型フラスコに注入しておき、第1のナス型フラスコ中の内容物を第2のナス型フラスコに少しずつ加えて混合（C）し内容物を希釈した。蒸留水（ニ）を混合（C）後、その第2のナス型フラスコを約1日間静置（D）した。約1日の間、静置（D）された第2のナス型フラスコの内容物は下部に沈殿（SWNT集合体）が生じると共に上部が透明な上澄み液になっていた。

50

【0036】

静置(D)により下部に沈殿(SWNT集合体)を生じると共に上部が透明な上澄み液になった第2のナス型フラスコの内容物は、濾過(E)に供された。具体的には、濾過(E)は、メルク株式会社メルクミリポア事業本部販売の型番「VCTP04700」フィルター(メンブレンフィルター、ポリカーボネート製、孔径 $0.1\mu\text{m}$)を用いた減圧濾過によって行った。濾残(ホ)は、濾材(フィルター)上にて蒸留水をかけて数回洗浄した(濾液がpH約7程度になるまで洗浄した)。濾液(ヘ)は、硫酸(ロ)、硝酸(ハ)、蒸留水(ニ)の他、混酸(硫酸(ロ)、硝酸(ハ))との接触及び超音波照射(B)により生じたもの(これらの混酸及び超音波照射(B)によりSWNT集合体(イ)が分断等されることで生じるアモルファスカーボンやカ-ボンナノチューブの短い断片等)も含む。

10

【0037】

蒸留水(ト)150mlと濾残(ホ)とをナスフラスコ中で混合(F)し、そのナスフラスコに超音波を照射(G)した。超音波照射(G)は、超音波照射(B)で用いた超音波照射装置を用い、ナスフラスコ中の温度約40において約3時間行った。なお、超音波照射(G)後のナスフラスコ中のカ-ボンナノチューブ含有液(チ)は、黒色透明の安定(数日静置しても沈殿等を生じることにはなかった。)した溶液であった。

超音波照射(G)後の含有液(チ)に、20mlの10重量%水酸化ナトリウム水溶液(リ)と、100mlのメチルアルコール(ヌ)と、を混合(H)した。

混合(H)後、静置(I)したところ約2時間の経過の後、沈殿の析出が観察された。

【0038】

20

静置(I)後、沈殿を流出させないように上澄み液を除去(J)し、それにメチルアルコール(ル)を混合(K)し、静置(I)することを、上澄み液が透明になるまで4~5回程度繰り返した(M)。

静置(I)しても上澄み液が透明になった後、濾過(N)に供された。具体的には、濾過(N)は、濾過(E)にて用いた濾材を用いた減圧濾過によって行った。濾残(ワ)は、濾材(フィルター)上にて蒸留水(カ)を掛けて十分に洗浄(P)した(濾液がpH約7程度になるまで洗浄した)。詳しくは濾過(N)はフィルターホルダーのファンネル部とベース部の間にメンブレンフィルターを挟み、吸引瓶にセットし、ダイアフラムポンプで減圧し行った。洗浄(P)は、濾材(フィルター)上の蒸留水(カ)を最後まで引き切らないように蒸留水(カ)を引いては足すという操作を繰り返し、減圧濾過をしながら洗浄した。濾過の最後は蒸留水(カ)を引ききり、得られた残渣を蒸留水で洗い取った。

30

洗浄(P)した濾残(ワ)を、70の乾燥機に入れ乾燥(Q)させた。

乾燥(Q)の後、真空乾燥(Y)して生成物(Z)(多数のカ-ボンナノチューブ集合体が集合したカ-ボンナノチューブ集合体集合物)を得た。なお、真空乾燥(Y)は、140、1Torrにて約8時間行った。

【0039】

(電子顕微鏡観察)

上述の生成物(Z)の形態を観察するため、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を実施した。ここではTEMとして、日本電子株式会社製の型番「JEM2100EX II」を用いた。

40

まず、上述の生成物(Z)約0.1mgに蒸留水約2gを加え、超音波照射(G)と同様に6時間超音波を照射(ここでは室温下)し、生成物(Z)を蒸留水中に分散させ懸濁液を調製した。懸濁液を白金線ループを用いて観察用グリッドに載せた後、デシケータ内にて乾燥させた。そして、上述のTEMを用い、加速電圧200kVにて観察した。

【0040】

(本集合体の寸法測定)

透過型電子顕微鏡(TEM)写真をもとに、それぞれのカ-ボンナノチューブ集合体(以下、ナノファイラーということもある)の長さ(Liに該当)、幅(Siに該当)を測定した。その結果からアスペクト比(Riに該当)も算出した。得られた結果をもとに平均値を算出し、多数のカ-ボンナノチューブ集合体が構成するカ-ボンナノチューブ集合体

50

集合体のL、S及びRとした。なお、ここでは透過型電子顕微鏡(TEM)写真からナノファイバー(微細繊維状物)を無作為に選択し、その選択された物について長さ L_i 及び幅 S_i を測定した。無作為に選択して測定する個数は多数(具体的には、ここでは50個)行った。

【0041】

(本集合体の製造結果)

1.4SWNT集合体を使用して、図1を用いて説明した本製造方法に従って得られた本集合体の結果を図2の表に示す。

図2において、「超音波照射時間(h)」は、超音波照射(B)を行った時間 T_1 (単位:時間)を示し、超音波照射時間(h)が0と記載されているものは、1.4SWNT集合体(図1におけるSWNT集合体(I))を示している。そして、図2において、「長さL(nm)」は集合体の長手方向に沿った寸法Lを示し、「直径S(nm)」は集合体の長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sを示している。また、アスペクト比RはRを示している。

図3は1.4SWNT集合体(図1におけるSWNT集合体(I))の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示し、図4は「超音波照射時間(h)」(T_1)が5時間の場合に得られた図1中の生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示し、図5は「超音波照射時間(h)」(T_1)が10時間の場合に得られた図1中の生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示し、図6は「超音波照射時間(h)」(T_1)が17時間の場合に得られた図1中の生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示し、そして図7は「超音波照射時間(h)」(T_1)が24時間の場合に得られた図1中の生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示している(即ち、図2中の「超音波照射時間(h)」が5、10、17、24時間それぞれに生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である図4、図5、図6、図7がそれぞれ対応する。)

【0042】

同様に、2.0SWNT集合体を使用して、図1を用いて説明した本製造方法に従って得られた本集合体の結果を図8の表に示す。

図8において、「超音波照射時間(h)」は、超音波照射(B)を行った時間 T_1 (単位:時間)を示し、超音波照射時間(h)が0と記載されているものは、2.0SWNT集合体(図1におけるSWNT集合体(I))を示している。そして、図8において、「長さL(nm)」は集合体の長手方向に沿った寸法Lを示し、「直径S(nm)」は集合体の長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sを示している。また、アスペクト比RはRを示している。

図9は2.0SWNT集合体(図1におけるSWNT集合体(I))の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示し、図10は「超音波照射時間(h)」(T_1)が10時間の場合に得られた図1中の生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示し、図11は「超音波照射時間(h)」(T_1)が17時間の場合に得られた図1中の生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示している(即ち、図8中の「超音波照射時間(h)」が10、17時間それぞれに生成物(Z)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である図10、図11がそれぞれ対応する。)

【0043】

さらに、1.0SWNT集合体を使用して、図1を用いて説明した本製造方法に従って得られた本集合体の結果を図12の表に示す。

図12において、「超音波照射時間(h)」は、超音波照射(B)を行った時間 T_1 (単位:時間)を示し、超音波照射時間(h)が0と記載されているものは、1.0SWNT集合体(図1におけるSWNT集合体(I))を示している。そして、図12において、「長さL(nm)」は集合体の長手方向に沿った寸法Lを示し、「直径S(nm)」は集合体の長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法Sを示している。また、アスペクト比RはRを示している。

図13は1.0SWNT集合体(図1におけるSWNT集合体(I))の透過型電子顕

10

20

30

40

50

微鏡 (TEM) 写真を示し、図 14 は「超音波照射時間 (h)」(T1) が 5 時間の場合に得られた図 1 中の生成物 (Z) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示している (即ち、図 12 中の「超音波照射時間 (h)」が 5 時間の場合に生成物 (Z) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である図 14 が対応する。)。

【 0 0 4 4 】

以上の通り、「超音波照射時間 (h)」(T1) を増加させることで、本集合体の長手方向に沿った寸法 L を減少させることができ、寸法 L の小さな本集合体を得るには T1 を大きくすればよく、逆に、寸法 L の大きな本集合体を得るには T1 を小さくすることで本集合体の寸法 L を制御できる。

アスペクト比 R は、超音波照射 (G) (上述のようにここでは約 3 時間) を増減させることで変化させることができ、具体的には、超音波照射 (G) を長くすると R を減少させることができ、逆に、超音波照射 (G) を短くすると R を増加させることができる。

このように、図 1 における SWNT 集合体 (イ) に図 1 に示すような処理を施すことで、集合体を短くかつ細くすることができると共に、集合体の絡まりが減少又は無くなり、生成物 (Z) は個々が独立した直線状の形態を有することが明らかになった。

このような生成物 (Z) は水や有機溶媒 (例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン) にうまく分散させることができ、これら水や有機溶媒中に懸濁させた状態 (懸濁液) としても輸送、貯蔵、使用することもできる。

【 0 0 4 5 】

(本集合体とポリビニルアルコールとを含む樹脂複合体 (フィルム) の作製)

図 2 (1 . 4 SWNT 集合体を用いた場合) における「超音波照射時間 (h)」(T1) が 10 時間の場合に得られた生成物 (Z) に蒸留水を加え、超音波照射 (G) と同様に 6 時間超音波を照射 (ここでは室温下) し、生成物 (Z) を蒸留水中に分散させ、生成物 (Z) の濃度が 0 . 2 mg / 1 g の懸濁液 (懸濁液 1 g 中に生成物 (Z) が 0 . 2 mg 含まれる) を調製した。

一方、ポリビニルアルコール (PVA) は、Aldrich 社製の純度 99% 以上、平均分子量 146000 ~ 186000 のものを購入し用いた。かかる PVA 0 . 25 g を蒸留水約 20 g に溶解させて PVA 水溶液を調製し、該 PVA 水溶液約 20 g に該懸濁液約 1 . 25 g を加えて本集合体含有 PVA 水溶液 (本集合体含有 PVA 水溶液全体における生成物 (Z) の重量割合が 0 . 1 重量%である。以下、「SWNT 0 . 1 wt% PVA 水溶液」ということもある。) とした。また、該 PVA 水溶液約 20 g に該懸濁液約 3 . 75 g を加えた本集合体含有 PVA 水溶液 (本集合体含有 PVA 水溶液全体における生成物 (Z) の重量割合が 0 . 3 重量%である。以下、「SWNT 0 . 3 wt% PVA 水溶液」ということもある。)、該 PVA 水溶液約 20 g に該懸濁液約 6 . 25 g を加えた本集合体含有 PVA 水溶液 (本集合体含有 PVA 水溶液全体における生成物 (Z) の重量割合が 0 . 5 重量%である。以下、「SWNT 0 . 5 wt% PVA 水溶液」ということもある。)、そして該 PVA 水溶液約 20 g に該懸濁液を加えない対照 PVA 水溶液も調製した。

これら SWNT 0 . 1 wt% PVA 水溶液、SWNT 0 . 3 wt% PVA 水溶液、SWNT 0 . 5 wt% PVA 水溶液及び対照 PVA 水溶液それぞれに超音波照射 (G) と同様に 2 時間超音波を照射 (ここでは室温下) した後、脱泡のため 700 ~ 800 G による遠心分離を 30 分行った。遠心分離後、SWNT 0 . 1 wt% PVA 水溶液、SWNT 0 . 3 wt% PVA 水溶液、SWNT 0 . 5 wt% PVA 水溶液及び対照 PVA 水溶液それぞれを内径 75 mm の PFA シャーレにゆっくり注ぎ、該シャーレを 70 の乾燥機にて乾燥させフィルムを作製した。以下、このようにして SWNT 0 . 1 wt% PVA 水溶液から形成されたフィルムを「SWNT 0 . 1 wt% フィルム」と、SWNT 0 . 3 wt% PVA 水溶液から形成されたフィルムを「SWNT 0 . 3 wt% フィルム」と、SWNT 0 . 5 wt% PVA 水溶液から形成されたフィルムを「SWNT 0 . 5 wt% フィルム」と、そして対照 PVA 水溶液から形成されたフィルムを「対照フィルム」と、それぞれ言うこともある。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

(フィルムの光透過率測定)

SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム及び対照フィルムの光透過率を測定した。いずれのフィルムも厚さ 20 μ m 程度であった。光透過率測定は、具体的には、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製の紫外・可視分光光度計(U-1900)を用い、波長200~800nmの光の透過率を測定した。図15に光透過率測定の結果を示す。図15のグラフは横軸に光の波長(単位: nm)をとり、縦軸に光の透過率(%)をとっているが、光の透過率(%)は、SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム及びSWNT 0.5 wt % フィルムに関するそれぞれの測定値から対照フィルムの測定値を減じた値としている(即ち、グラフ中の透過率100%は対照フィルムの測定値を示している。)。図15のグラフ中には3本の曲線が観察されるが、上(透過率が大きい)から下(透過率が小さい)に向かってSWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルムの順番になっている。

10

また、対照フィルム、SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルムの透明性を観察するため、図16のように模様が印刷された白紙の上に対照フィルム、SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルムをこの順番で図16において左側から載置した。

図15及び図16から、生成物(Z)の添加量が増加するにつれて、透過率は減少し(図15)、黒みが増加する(図16)ものの、いずれのフィルムの下に存する白紙上の模様も十分観察できることから(図16)は、SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルムのいずれも十分な透明性を有している。

20

【 0 0 4 7 】

(弾性率測定)

SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム及び対照フィルムの弾性率を測定した。具体的には、各フィルムによって形成された長さ20 mm(有効長さ10 mm)、幅5 mmの短冊状の試験片(いずれの試験片も含水率約4重量%に調節して測定した。)を、株式会社今田製作所製の引張圧縮試験機(型番SV-201NA)を用い、室温下にて4 mm/分の引っ張り速度によって試験しその結果から弾性率を算出した。結果を図17に示す。図17の「サンプル」の欄に「PVA」が記載されたものが対照フィルムを示し、「PVA/SWNT(0.1 wt %)」が記載されたものがSWNT 0.1 wt % フィルムを示し、「PVA/SWNT(0.3 wt %)」が記載されたものがSWNT 0.3 wt % フィルムを示し、そして「PVA/SWNT(0.5 wt %)」が記載されたものがSWNT 0.5 wt % フィルムを示している。

30

図17に示されたように、対照フィルムに比してSWNT 0.1 wt % フィルムは弾性率が増加したが、SWNT 0.3 wt % フィルム及びSWNT 0.5 wt % フィルムについては弾性率の増加が認められなかった。この理由を解明するため、SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルムについて光学顕微鏡及び電子顕微鏡による観察を行ったところ、SWNT 0.1 wt % フィルム中では本集合体が極めてうまく分散して存在していたが、SWNT 0.3 wt % フィルム及びSWNT 0.5 wt % フィルムのように本集合体の割合が増加すると本集合体同士が凝集して存在することで本集合体が弾性率向上に寄与しにくいことが明らかになった。さらに実験を行ったところ弾性率を顕著に向上させることから、本集合体を0.1 wt % ~ 0.3 wt % の範囲で含有することが好ましいことが明らかになった。

40

【 0 0 4 8 】

(延伸実験)

上述のように形成されたSWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム及び対照フィルムを延伸した。

50

延伸は、SWNT 0.1 wt% フィルム、SWNT 0.3 wt% フィルム、SWNT 0.5 wt% フィルム及び対照フィルムそれぞれを吸湿させ（具体的には、室温下にて水蒸気がほぼ飽和したシャーレ内に各フィルムを収容することで吸湿させた。この収容時間を調整することで、含水率 15 重量%、含水率 6 重量%及び含水率 1 重量%未満（具体的には含水率 0.7 重量%）の各フィルムを作製した。）、引張り測定台（日進機械製の型番「NI-FIRM」）を用いて室温下にて延伸前の初期長さ 10 mm の部分を所定の速度で延伸した（具体的には、含水率 15 重量%及び含水率 6 重量%のものは 1 mm / 分の速度で延伸し、含水率 1 重量%未満（含水率 0.7 重量%）のものは 2.5 mm / 分の速度で延伸した。）。延伸は、各フィルムごとに初期長さ 10 mm の部分が 3 倍の長さになる 3 倍延伸（フィルムの白化が起こらない倍率）を行い、初期長さ 10 mm の部分が 3 倍の長さになるときの弾性率を求めた。

10

これら 3 倍延伸された SWNT 0.1 wt% フィルム、SWNT 0.3 wt% フィルム、SWNT 0.5 wt% フィルム及び対照フィルムそれぞれについて、含水率 15 重量%、含水率 6 重量%及び含水率 1 重量%未満（含水率 0.7 重量%）で上述の未延伸フィルムの弾性率測定と同様に弾性率を測定した。含水率 15 重量%における SWNT 0.1 wt% フィルム、SWNT 0.3 wt% フィルム、SWNT 0.5 wt% フィルム及び対照フィルムそれぞれについての結果を図 18 に示す。そして、含水率 6 重量%における SWNT 0.1 wt% フィルム、SWNT 0.3 wt% フィルム、SWNT 0.5 wt% フィルム及び対照フィルムそれぞれについての結果を図 19 に示す。さらに含水率 1 重量%未満（含水率 0.7 重量%）における SWNT 0.1 wt% フィルム、SWNT 0.3 wt% フィルム、SWNT 0.5 wt% フィルム及び対照フィルムそれぞれについての結果を図 22 に示す。図 18 及び図 19 のいずれも、「サンプル」の欄に「3 倍延伸 PVA」が記載されたものが対照フィルムを示し、「3 倍延伸 PVA / SWNT (0.1 wt%)」が記載されたものが SWNT 0.1 wt% フィルムを示し、「3 倍延伸 PVA / SWNT (0.3 wt%)」が記載されたものが SWNT 0.3 wt% フィルムを示し、そして「3 倍延伸 PVA / SWNT (0.5 wt%)」が記載されたものが SWNT 0.5 wt% フィルムを示している。そして、図 22 において、「フィルム」欄に「3 倍延伸 PVA」が記載されたものが対照フィルムを示し、「3 倍延伸 PVA / SWNT ナノファイバー」のうち「SWNT 濃度 (wt%)」の欄に「0.1」が記載されたものが SWNT 0.1 wt% フィルムを示し、「3 倍延伸 PVA / SWNT ナノファイバー」のうち「SWNT 濃度 (wt%)」の欄に「0.3」が記載されたものが SWNT 0.3 wt% フィルムを示し、そして「3 倍延伸 PVA / SWNT ナノファイバー」のうち「SWNT 濃度 (wt%)」の欄に「0.5」が記載されたものが SWNT 0.5 wt% フィルムを示している。

20

30

図 18 に示される通り、3 倍延伸された対照フィルムに比して、3 倍延伸された SWNT 0.1 wt% フィルム、SWNT 0.3 wt% フィルム及び SWNT 0.5 wt% フィルムのいずれも弾性率が大幅に増加した。とりわけ 3 倍延伸された SWNT 0.1 wt% フィルムは、本集合体が 0.1 重量%とごく僅かな添加量にも係わらず 3 倍延伸対照フィルムに比して 2 倍近い弾性率を示した。図 19 に示される通り、含水率が 6 重量%と低くなると、本集合体の添加量が 0.1 重量%では大きな向上が見られないが、SWNT 0.3 wt% フィルム及び SWNT 0.5 wt% フィルムのように添加量が大きくなると弾性率が大幅に増加した。そして、図 22 に示される通り、含水率 1 重量%未満のように含水率が低いものは SWNT 添加により弾性率が大幅に向上することが明らかになった。特に、図 22 においては、SWNT の添加量が増加するほど弾性率も増加しており、フィルム中で SWNT が有効に補強効果を奏している。

40

このように 3 倍延伸フィルムにおける飛躍的な弾性率向上は本集合体を 0.1 ~ 0.5 wt% の範囲で含有させることが好ましいことが明らかになった。

【0049】

（本集合体とポリエチレンとを含む樹脂複合体（フィルム）の作製）

上述の図 2 における「超音波照射時間 (h)」(T1) が 10 時間の場合に得られた生成物 (Z) を用いた。ポリエチレンは、高密度ポリエチレンを用い、詳しくは、Aldr

50

i c h社製の高密度ポリエチレン（型番4 2 7 9 8 5、m e l t i n d e x 1 2 g / 1 0 分）を購入して用いた。

【 0 0 5 0 】

まず、高密度ポリエチレン（以下、HDPEと言うこともある）を使用に供する前に混練した。混練には、株式会社井元製作所製の混練機（型番IMC-1A65）を用いた。混練操作は以下に示すイ）からへ）までの手順にて行った。

イ）混練部温度145、回転数10rpm（回転/分）に設定した混練機に、HDPE4gを投入した。

ロ）混練部に蒸留水4gを少量ずつ加えた（後述する生成物（Z）を加える場合と同量の蒸留水を添加し、作製条件を揃えるため。）。

ハ）回転数70rpmで、10分間混練を行った。

ニ）混練後、溶融したHDPEを取り出した。

ホ）混練部温度145、回転数10rpmに設定した混練機に、ニ）にて取り出したHDPEを投入した。

へ）上述したハ）ニ）ホ）ハ）ニ）を行い、混練済みHDPE（以下、対照HDPEということもある）を得た。

【 0 0 5 1 】

図2における「超音波照射時間（h）」（T1）が10時間の場合に得られた生成物（Z）12mgと蒸留水4gとをスクリュウ管に装入し、超音波照射（G）と同様に4時間超音波を照射（ここでは室温下）し、生成物（Z）を蒸留水中に分散させた。混練部温度145、回転数10rpm（回転/分）に設定した混練機（上記のHDPEを混練する際に用いた混練機と同じ）に、HDPE4gを投入し、さらにこの蒸留水中に分散させた生成物（Z）の分散液を少量ずつ添加した。その後、以下に示すト）からヌ）までの操作を行った。

ト）回転数70rpmで、10分間混練を行った。

チ）混練後、溶融したHDPEを取り出した。

リ）混練部温度145、回転数10rpmに設定した混練機に、チ）にて取り出したHDPEを投入した。

ヌ）上述したト）チ）リ）ト）チ）を行い、生成物（Z）を0.3重量%含むHDPEの組成物（以下、SWNT0.3wt%HDPE組成物ということもある）を得た。

【 0 0 5 2 】

次いで、対照HDPE及びSWNT0.3wt%HDPE組成物それぞれによってフィルムを作製した。図20にフィルムの作製手順を示す。

まず、図20（a）に示す通り、テフロン（登録商標）製のシート31a（主表面が100mm×100mmの正方形をなし、厚み1mmである）の中央に、SWNT0.3wt%HDPE組成物のペレット21を約100mg載置し、さらにシート31aと同様のシート31bとシート31aとでペレット21を図20（b）のように挟み込んだ。

その後、シート31aとシート31bとで挟まれたペレット21を、一对のステンレス鋼製の平板41a、41b（平板41a、41bいずれの主表面も100mm×100mmの正方形をなし、厚み2mmである）にて挟み込んだ。

この平板41a、41b及びシート31a、31bにより挟まれたペレット21（以下、プレス物ということもある）を、株式会社井元製作所製の手動油圧真空加熱プレス機（型番IMC-11FD）を用いてプレスした。詳細には、かかるプレス機の145に昇温したプレス部分の中央にプレス物を置き、内部を真空にした。その後、上下のプレス板でステンレス板を軽く挟み、15分保持することにより試料を溶融させ、圧力6MPaで3分間プレスした。プレス後、プレス物を氷浴につけて急冷し、フィルムを作製した（このフィルムを「本集合体含有HDPEフィルム」と呼ぶ）。本集合体含有HDPEフィルムは、平均厚さ約80μmの黒色半透明なフィルムであり、フィルム全体中の生成物（Z）の重量%は0.3重量%であった。

また、対照HDPEを使用し、上のSWNT0.3wt%HDPE組成物のペレット2

10

20

30

40

50

1と同様にフィルムを作製した(このフィルムを対照HDP Eフィルムと呼ぶ)。

本集合体含有HDP Eフィルム及び対照HDP Eフィルムいずれも直径6cm程度の円形を略なす薄膜状であった。

【0053】

作製した本集合体含有HDP Eフィルム及び対照HDP Eフィルムそれぞれを30mm×5mmに切り出し(試料サイズ30mm×5mm、厚み約80μm)、ULVAC社製の熱拡散率測定装置(Laser PIT)を用いて、光交流法により熱拡散率を測定した。また、本集合体含有HDP Eフィルム及び対照HDP Eフィルムそれぞれを20mm×5mmに切り出し、示差走査熱量分析装置(DSC)により、それぞれの試料の比熱容量を測定した。そして、熱伝導率は得られた熱拡散率、比熱容量、密度を掛け合わせ算出した。

10

測定結果を図21に示す。図21において「試料」の欄の「HDP E」(上欄)は対照HDP Eフィルムの結果を示し、「HDP E/SWNTナノファイラー複合体(0.3wt%)」(下欄)は本集合体含有HDP Eフィルムの結果を示す。

図21に示した通り、対照HDP Eフィルムに比較して本集合体含有HDP Eフィルムは熱伝導率が0.49から0.54と約10%増加していた。本集合体含有HDP Eフィルム内における本集合体の分散状況を顕微鏡観察したところ、極めてうまく均一に分散されていた。この良分散によって0.3重量%という僅かな添加量にも係わらず、上述のような大きな熱伝導率の向上をもたらしたものと思料される。

【0054】

次いで、ポリビニルアルコール(PVA)を用いたフィルムの熱拡散率を測定した。図23(a)は未延伸フィルム501の平面図(未延伸フィルム501が有する略長方形の両主表面503a、503bのうち一主表面503aに対して垂直方向から見たところを示している。)であり、図23(b)は図23(a)のA-A断面図である。未延伸フィルム501として、上述のSWNT0.5wt%フィルムと対照フィルムを用いた。そして、この長さL1(ここではL1=10mm)の未延伸フィルム501を吸湿させ(具体的には、室温下にて水蒸気がほぼ飽和したシャーレ内に各フィルムを収容することで吸湿させた。)、引張り測定台(日進機械製の型番「NI-FIRM」)を用いて室温下にて延伸前の初期長さL1の部分を3倍の長さ(3×L1)になるよう25mm/分の速度で延伸した。このようにして、図23(c)に示すような延伸フィルム505を作製した。なお図23(c)は延伸フィルム505の平面図(図23(a)と同様の方向から見てい

20

30

る。)であり、図23(d)は図23(c)のA-A断面図である。
対照フィルムの未延伸フィルム501(以下、「対照未延伸フィルム」という)、SWNT0.5wt%フィルムの未延伸フィルム501(以下、「SWNT未延伸フィルム」という)、対照フィルムの延伸フィルム505(以下、「対照延伸フィルム」という)、そしてSWNT0.5wt%フィルムの延伸フィルム505(以下、「SWNT延伸フィルム」という)の4種類のフィルムにつき、熱拡散率を測定した。熱拡散率の測定は、株式会社ペテル社製の熱物性測定装置(商品名:サーモウェーブアナライザ、型番:TA3)を用い、各フィルムにつき、図24に示すように延伸方向Xに沿った熱拡散率(面内)と厚み方向Z(延伸方向Xに対して垂直方向)に沿った熱拡散率との2種類の熱拡散率を測定した(対照未延伸フィルム及びSWNT未延伸フィルムについては方向Xに延伸されてい

40

ないが、延伸フィルム505において延伸する方向と一致させている。)
測定結果を図25に示す。図25中、フィルム欄の「PVA」は対照未延伸フィルムを示し、「PVA/SWNTナノファイラー(SWNT濃度0.5wt%)」はSWNT未延伸フィルムを示し、「延伸PVA」は対照延伸フィルムを示し、そして「延伸PVA/SWNTナノファイラー(SWNT濃度0.5wt%)」はSWNT延伸フィルムを示している。加えて、図25の測定方向における「厚み」は図24における厚み方向Zに沿った熱拡散率を示し、「面内」は延伸方向X(対照未延伸フィルム及びSWNT未延伸フィルムについては未延伸)に沿った熱拡散率を示している。なお、図25中の「PVA」(対照未延伸フィルム)及び「延伸PVA」(対照延伸フィルム)において、面内の測定値がい

50

的数値の測定が困難であることを示している。

図25において「PVA/SWNTナノファイラー（SWNT濃度0.5wt%）」（SWNT未延伸フィルム）の面内の測定結果と「PVA」（対照未延伸フィルム）の面内の測定結果とを比較すると、フィルムにSWNTナノファイラーを添加することで面内の熱拡散率を大幅に増加させること（熱伝導率の増加）ができることが明らかになった。

そして、図25の「PVA/SWNTナノファイラー（SWNT濃度0.5wt%）」（SWNT未延伸フィルム）の測定結果と「延伸PVA/SWNTナノファイラー（SWNT濃度0.5wt%）」（SWNT延伸フィルム）の測定結果とを比較すると、前者の面内の測定値が 0.82×10^{-6} (m^2/s)であったのに対し、後者の面内（延伸）の測定値が 1.6×10^{-6} (m^2/s)と約2倍に増加している。そして、「PVA」（対照未延伸フィルム）の測定結果と「延伸PVA」（対照延伸フィルム）の測定結果において面内の測定値はいずれも 0.5×10^{-6} (m^2/s)以下であったことから、SWNTナノファイラーを添加したフィルムを延伸することで延伸方向に沿った熱拡散率を大幅に増加（熱伝導率増加）させることができることが明らかになった。「延伸PVA/SWNTナノファイラー（SWNT濃度0.5wt%）」の面内（延伸）の熱拡散率は「延伸PVA」の熱拡散率の少なくとも3倍以上に増加した。また、SWNTナノファイラーを添加したフィルムを延伸することで延伸方向に沿った熱拡散率と延伸方向に沿っていない方向の熱拡散率を異ならせることができることも明らかになった。

【0055】

以上説明の通り、図1を用いて説明した本製造方法は、複数のカ-ボンナノチューブを含むカ-ボンナノチューブ集合体（生成物（Z））の製造方法であって、複数のカ-ボンナノチューブを含むカ-ボンナノチューブ集合体（（原料）SWNT集合体（イ））を酸（ここでは濃度98重量%の硫酸180g（ロ）と、濃度69重量%の硝酸60g（ハ）と、の混合物である混酸）と接触させた状態で超音波を照射し、カ-ボンナノチューブにカルボキシル基を形成する酸処理工程（ここでは超音波照射（B））と、酸処理工程（超音波照射（B））によりカルボキシル基が形成されたカ-ボンナノチューブを第1液体（ここでは蒸留水（ト））に溶解又は安定的に分散させたカ-ボンナノチューブ含有液（ここでは溶液であるカ-ボンナノチューブ含有液（チ））を調製する含有液調製工程（ここでは混合（F）と超音波照射（G））と、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオン（ここではナトリウムイオン）をカ-ボンナノチューブ含有液（カ-ボンナノチューブ含有液（チ））に添加し該カルボキシル基をアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩（ここではナトリウム塩）とする塩生成工程（ここでは混合（H）のうち水酸化ナトリウム水溶液（リ）を混合する工程）と、第1液体（蒸留水（ト））に溶解させることでカルボキシル基のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩（ナトリウム塩）に対して第1液体（蒸留水（ト））よりも貧溶媒となる添加物（ここではメチルアルコール（ヌ））を塩生成工程（水酸化ナトリウム水溶液（リ）を混合する工程）の前及び/又は後（ここでは塩生成工程の後）のカ-ボンナノチューブ含有液（カ-ボンナノチューブ含有液（チ））に添加する添加工程（ここでは混合（H）のうちメチルアルコール（ヌ）を混合する工程）と、塩生成工程（水酸化ナトリウム水溶液（リ）を混合する工程）及び添加工程（メチルアルコール（ヌ）を混合する工程）の後、カ-ボンナノチューブ含有液（カ-ボンナノチューブ含有液（チ））中にカ-ボンナノチューブ集合体（沈殿）を析出させる析出工程（初回の静置（I））と、を含んでなる、製造方法である。なお、ここでは析出工程（初回の静置（I））の後、カ-ボンナノチューブ含有液（カ-ボンナノチューブ含有液（チ））中に析出したカ-ボンナノチューブ集合体は、析出したカ-ボンナノチューブ集合体以外の不純物を除去等して精製し回収する精製回収工程（ここでは上澄み液除去（J）とメチルアルコール（ル）混合（K）と2回目以降の静置（I）によって構成される溶媒置換、濾過（N）、洗浄（P）、乾燥（Q）及び真空乾燥（Y）を含んでなる）によって回収され、樹脂のフィラー等として使用された。

【0056】

本製造方法においては、含有液調製工程（混合（F）と超音波照射（G））において、

カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチュー - ブ (濾残 (ホ) に含まれる) と第 1 液体 (蒸留水 (ト)) との混合物に超音波を照射 (超音波照射 (G)) するものである。

本製造方法においては、酸処理工程 (超音波照射 (B)) と含有液調製工程 (混合 (F)) と超音波照射 (G)) との間に、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチュー - ブから不純物を除去する不純物除去工程 (ここでは濾過 (E)) を含むものである。そして、本製造方法においては、不純物除去工程 (濾過 (E)) が、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチュー - ブを濾残 (ホ) として回収する濾過工程 (濾過 (E)) を含んでなる。

【0057】

本製造方法においては、含有液調製工程 (混合 (F)) と超音波照射 (G)) において調製されるカ - ボンナノチュー - ブ含有液 (カ - ボンナノチュー - ブ含有液 (チ)) が、カルボキシル基が形成されたカ - ボンナノチュー - ブを第 1 液体 (蒸留水 (ト)) に溶解させたカ - ボンナノチュー - ブ溶液 (黒色透明) である。

本製造方法においては、添加工程 (混合 (H)) のうちメチルアルコール (ヌ) を混合する工程) が塩生成工程 (混合 (H)) のうち水酸化ナトリウム水溶液 (リ) を混合する工程) の後に行われるものである。

本製造方法においては、長手方向に沿った寸法 L に対して長手方向に対して垂直な方向に沿った寸法 S がなす比率 R が 5 ~ 300 nm であり且つ L が 50 ~ 2000 nm であり S が 3 ~ 60 nm であるカ - ボンナノチュー - ブ集合体 (多数のカ - ボンナノチュー - ブ集合体が構成するカ - ボンナノチュー - ブ集合体集合物) を製造することができる。

本製造方法においては、(原料) SWNT 集合体 (イ) 及び生成物 (Z) のいずれの集合体を構成するカ - ボンナノチュー - ブも単層カーボンナノチューブである。

本製造方法において製造されるカ - ボンナノチュー - ブ集合体 (生成物 (Z)) は、カルボキシル基が表面に形成されているものである。

【0058】

SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム及び本集合体含有 HDPE フィルムは、樹脂と、本集合体 (図 2 における「超音波照射時間 (h)」(T1)) が 10 時間の場合に得られた生成物 (Z)) と、を含む樹脂組成物である。この樹脂は、SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム及び SWNT 0.5 wt % フィルムの場合にはポリビニルアルコールであり、本集合体含有 HDPE フィルムの場合にはポリエチレンである。

3 倍延伸された SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルムの製造方法は、樹脂 (ポリビニルアルコール) と本集合体 (図 2 における「超音波照射時間 (h)」(T1)) が 10 時間の場合に得られた生成物 (Z)) とを含む樹脂組成物を用いた成形物 (3 倍延伸された SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム) の製造方法であって、該樹脂組成物を用いて予備成形物 (SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム) を成形する予備成形工程と、予備成形物 (SWNT 0.1 wt % フィルム、SWNT 0.3 wt % フィルム、SWNT 0.5 wt % フィルム) を延伸する延伸工程と、を含んでなる、成形物の製造方法である。

本製造方法において製造されるカ - ボンナノチュー - ブ集合体 (生成物 (Z)) は、それを含む樹脂用フィルターとして用いることができる。

【符号の説明】

【0059】

2 1	ペレット
3 1 a、3 1 b	シート
4 1 a、4 1 b	平板
5 0 1	未延伸フィルム
5 0 3 a、5 0 3 b	主表面
5 0 5	延伸フィルム

10

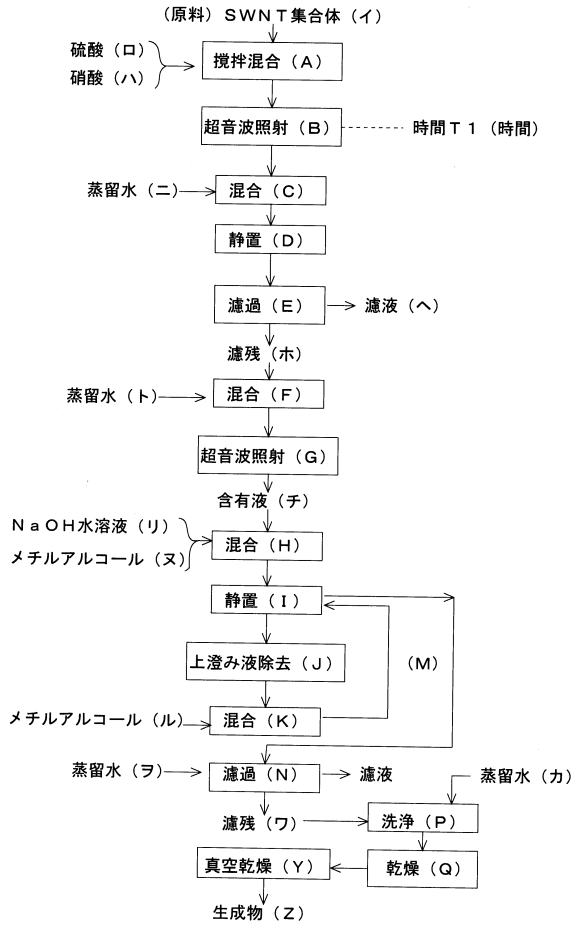
20

30

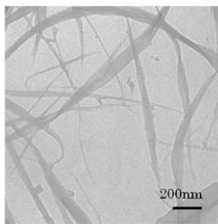
40

50

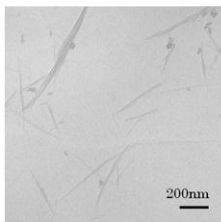
【図1】



【図4】



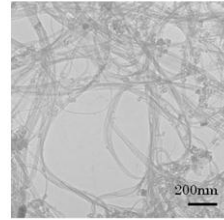
【図5】



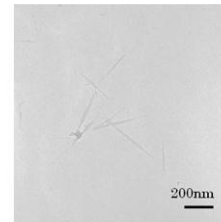
【図2】

超音波照射時間 (h)	長さ L(nm)	直径 S(nm)	アスペクト比 R (L/S)
0	数~数十 μm	40±17	
5	951±486	24±16	49±26
10	432±211	10±5	50±32
17	346±141	12±4	33±17
24	274±78	12±3	23-8

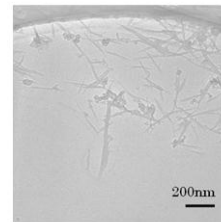
【図3】



【図6】



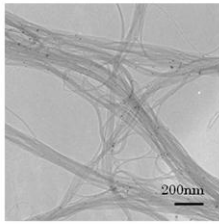
【図7】



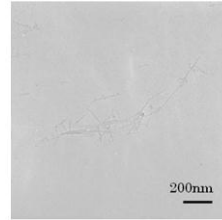
【図8】

超音波照射時間(h)	長さ L(nm)	直径 S(nm)	アスペクト比 R (L/S)
0	数~数十 μm	38±17	
10	483±267	21±11	29±27
17	263±127	13±5	22±12

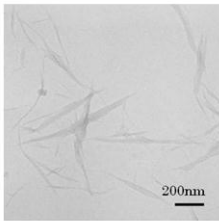
【図 9】



【図 11】



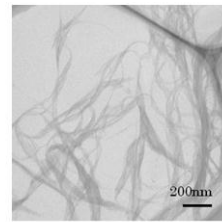
【図 10】



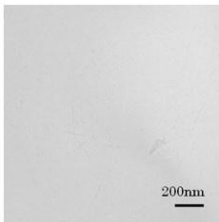
【図 12】

超音波照射時間 (h)	長さ L(nm)	直径 S(nm)	アスペクト比 R (L/S)
0	数~数十 μm	26± 8	
5	223±50	6± 2	39±13

【図 13】



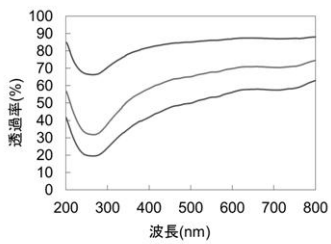
【図 14】



【図 16】



【図 15】



【図 17】

サンプル	弾性率(GPa)
PVA	1.48±0.07
PVA/SWNT(0.1wt%)	1.62±0.23
PVA/SWNT(0.3wt%)	1.49±0.05
PVA/SWNT(0.5wt%)	1.11±0.03

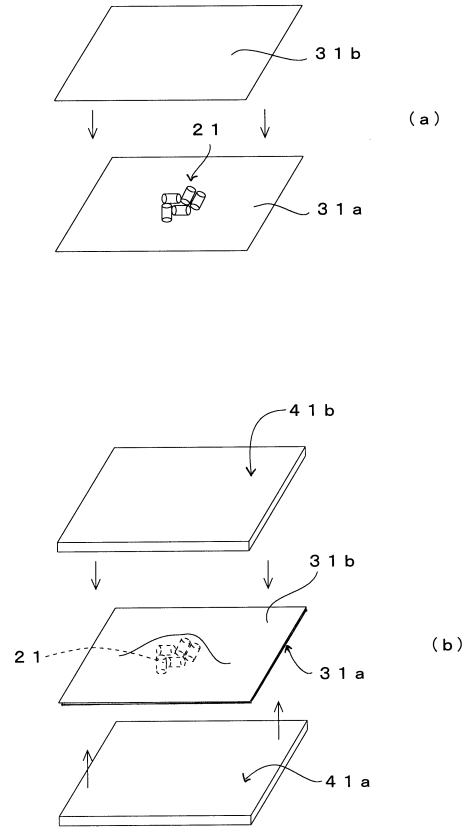
【図 18】

サンプル	弾性率(MPa)
3 倍延伸 PVA	44.4
3 倍延伸 PVA/SWNT(0.1wt%)	85.3
3 倍延伸 PVA/SWNT(0.3wt%)	68.7
3 倍延伸 PVA/SWNT(0.5wt%)	63.5

【図 19】

サンプル	弾性率(GPa)
3倍延伸PVA	1.38
3倍延伸PVA/SWNT(0.1wt%)	1.36
3倍延伸PVA/SWNT(0.3wt%)	2.20
3倍延伸PVA/SWNT(0.5wt%)	1.87

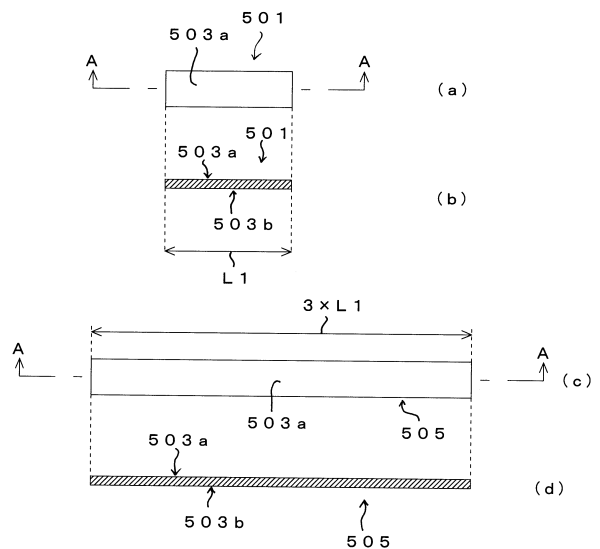
【図 20】



【図 21】

試料	密度 ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	比熱容量 ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)	熱拡散率 ($\times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	熱伝導率($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)
HDPE	0.84	2.2	2.7	0.49
HDPE/SWNT ナノフィラー複合体(0.3wt%)	0.94	2.2	2.7	0.54

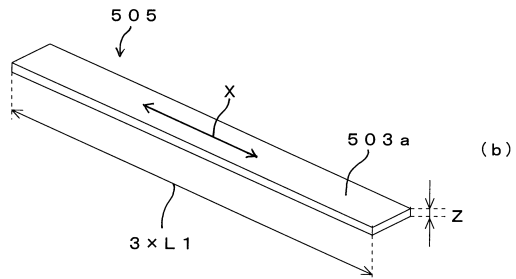
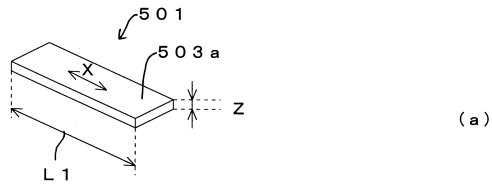
【図 23】



【図 22】

フィルム	SWNT 濃度 (wt%)	弾性率 (GPa)
3倍延伸PVA	-	2.57 ± 0.50
3倍延伸PVA/ SWNTナノフィラー	0.1	3.28 ± 0.77
	0.3	3.36 ± 0.52
	0.5	4.12 ± 0.16

【図24】



【図25】

フィルムの熱拡散率		
フィルム	測定方向	熱拡散率 ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)
PVA	厚み	0.24
	面内	0.5以下
PVA/SWNTナノフィラー (SWNT濃度 0.5wt%)	厚み	0.20
	面内	0.82
延伸PVA	厚み	0.31
	面内 (延伸)	0.5以下
延伸PVA/SWNTナノフィラー (SWNT濃度 0.5wt%)	厚み	0.20
	面内 (延伸)	1.6

* 延伸PVAフィルムの面内方向は熱拡散率が低いため測定困難

フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 1) 繊維学会予稿集、第67巻、第1号、p. 403、平成24年6月6日、2) 高分子学会予稿集、第61巻、第2号、p. 4141、平成24年9月5日、3) 繊維学会予稿集、第67巻、第2号、P. 75、平成24年9月25日、4) 第27回中国四国地区高分子若手研究会講演要旨集、P. 39、平成24年11月8日、5) 平成24年度繊維学会年次大会、平成24年6月7日、6) 第61回高分子討論会、平成24年9月20日、7) 平成24年度繊維学会秋季研究発表会、平成24年9月26日、8) 第27回中国四国地区高分子若手研究会、平成24年11月8日

(出願人による申告) 平成23年度、独立行政法人科学技術振興機構、研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラムフィージビリティスタディステージ探索タイプに係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(56)参考文献 国際公開第2011/163129(WO, A2)

特開2007-246780(JP, A)

特開2004-216516(JP, A)

特開2003-082202(JP, A)

特開2004-339407(JP, A)

特開2008-050437(JP, A)

特開2002-030051(JP, A)

特開昭60-204740(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 32/00 - 32/991