

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5937009号
(P5937009)

(45) 発行日 平成28年6月22日(2016.6.22)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int. Cl.	F I
DO6M 11/74 (2006.01)	DO6M 11/74 ZNM
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 IOIF
DO6M 13/188 (2006.01)	DO6M 13/188
DO6M 11/65 (2006.01)	DO6M 11/65
DO6M 101/36 (2006.01)	DO6M 101:36

請求項の数 15 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2012-537201 (P2012-537201)	(73) 特許権者	511201392
(86) (22) 出願日	平成22年11月2日(2010.11.2)		アプライド ナノストラクチャード ソリ ューションズ リミテッド ライアビリテ ィー カンパニー
(65) 公表番号	特表2013-509507 (P2013-509507A)		APPLIED NANOSTRUCTU RED SOLUTIONS, LLC
(43) 公表日	平成25年3月14日(2013.3.14)		アメリカ合衆国、メリーランド州 212 20、ボルチモア、イースタン プール バード 2323
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/055180		
(87) 国際公開番号	W02011/054008	(74) 代理人	100129425
(87) 国際公開日	平成23年5月5日(2011.5.5)		弁理士 小川 護晃
審査請求日	平成25年10月31日(2013.10.31)	(74) 代理人	100078330
(31) 優先権主張番号	61/257, 413		弁理士 笹島 富二雄
(32) 優先日	平成21年11月2日(2009.11.2)	(74) 代理人	100099623
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 奥山 尚一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CNT導入アラミド繊維材料及びそのための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料を含んで構成されるカーボンナノチューブ(CNT)導入アラミド繊維材料と、

前記アラミド繊維材料の周囲に形状に合わせて配置されたバリアコーティングと、

前記アラミド繊維材料に導入されたカーボンナノチューブ(CNT)と、
を含んで構成され、

前記CNTは、長さが均一かつ分布が均一であり、

前記バリアコーティングは、アルコキシシラン、アルモキサン、スピンオンガラス、及びガラスナノ粒子から選択される、複合材料。

【請求項2】

前記CNTの成長に使用される遷移金属ナノ粒子をさらに含んで構成される請求項1に記載の複合材料。

【請求項3】

前記アラミド繊維材料へのCNTの導入は、前記アラミド繊維へのそれぞれのCNTの直接結合、CNTと前記アラミド繊維との間に配置された遷移金属ナノ粒子を介した間接結合、CNTと前記アラミド繊維との間に配置された遷移金属及びバリアコーティングを介した間接結合、CNTとアラミド繊維との間に配置されたバリアコーティングを介した間接結合、及びこれらの組み合わせから選択される結合モチーフを含んで構成される請求項1に記載の複合材料。

【請求項 4】

界面活性剤、帯電防止剤、潤滑剤、シロキサン、アルコキシシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、でんぷん、及びこれらの混合物から選択されるサイジング剤をさらに含んで構成された請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 5】

エポキシ、ポリエステル、ビニルエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フェノールホルムアルデヒド、及びビスマレイミドから選択されるマトリックス材をさらに含んで構成された請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 6】

(a) 巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料の表面に、バリアコーティング及びカーボンナノチューブ(CNT)形成触媒を配置することと、

(b) 前記アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブを合成し、これによりカーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料を形成することと、
を含んで構成され、

CNT 成長チャンパー中における 5 から 600 秒の材料滞留時間を有し、

前記バリアコーティングは、アルコキシシラン、アルモキサン、スピノンガラス、及びガラスナノ粒子から選択される、連続 CNT 導入方法。

【請求項 7】

前記アラミド繊維上に前記バリアコーティング又は触媒を配置する前に、前記アラミド繊維材料からサイジング剤を除去することをさらに含んで構成される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記アラミド繊維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置する工程は、前記アラミド繊維材料への溶液のスプレー、浸漬コーティング又は気相堆積を含んで構成される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記バリアコーティングを配置する工程は、前記アラミド繊維材料上への前記 CNT 形成触媒の配置と同時である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アラミド繊維材料上に前記 CNT 形成触媒が配置される直前に、前記バリアコーティングが前記アラミド繊維材料上へ形状に合わせて配置される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

前記アラミド繊維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置する前に、前記バリアコーティングを部分的に硬化させることをさらに含む請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記アラミド繊維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置した後、前記バリアコーティングを硬化させることをさらに含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記カーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料にサイジング剤を塗布することをさらに含んで構成される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 14】

前記カーボンナノチューブ導入アラミド繊維にマトリックス材を適用することをさらに含んで構成される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 15】

a) 前記アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブの第 1 のタイプの第 1 の量を合成することであって、前記カーボンナノチューブの第 1 のタイプは、前記アラミド繊維材料の少なくとも 1 つの第 1 の性質を変化させるために選択されることと、

b) 前記アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブの第 2 のタイプの第 2 の量を合成することであって、前記カーボンナノチューブの第 2 のタイプは、前記アラミド繊維材料

10

20

30

40

50

の少なくとも1つの第2の性質を変化させるために選択されることと、
をさらに含んで構成される請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2009年11月2日に出願された米国特許仮出願第61/257,413号の利益を主張する。

【0002】

本発明は、有機繊維材料に関し、より詳しくは、カーボンナノチューブにより修飾されたアラミド繊維材料に関する。

10

【背景技術】

【0003】

繊維材料は、商用の航空、娯楽、工業、運輸等の幅広い産業で多くの異なる用途に使用されている。これらの及び他の用途で一般に使用される繊維材料には、例えば、有機繊維、セルロース系繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、及びアラミド繊維が含まれる。

【0004】

有機繊維は、特に、構造を大きく変化させ、物理的性質及び用途を変化させる。例えば、スパンデックス (Spandex) 等の多くの弾性有機繊維材料は、繊維/被服工業に使用される。KEVLAR (登録商標) は、例えば防弾チョッキやタイヤ、一般にはエポキシ等の強化樹脂やセメントを含む多くの複合材料の中に存在する特に強いアラミド繊維材料である。アラミド繊維は、良好な引張強度特性を有するが、光崩壊に敏感であり、大量の湿気を吸収し得る。

20

【0005】

複合材料を形成するためにマトリックス材にアラミド繊維を組み込む場合、アラミド繊維材料とマトリックス材との間の界面を強化するためにサイジング剤を使用することができる。しかしながら、従来のサイジング剤は、それが塗布される多くのアラミド繊維材料よりも低い界面強度を示し得る。結果として、サイジング剤の強度及びサイジング剤が界面応力に耐える能力により、複合材料全体の強度が決定される。

【0006】

上記の問題のいくつかに対処するアラミド繊維材料用のサイジング剤を開発することは、アラミド繊維材料に望ましい性質を与えるのと同様に有益であろう。本発明は、この必要を満たすとともに、関連する利益を提供する。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

ある態様において、本明細書で開示された実施形態は、巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料を含むカーボンナノチューブ (CNT) 導入 (carbon nanotube (CNT)-infused) アラミド繊維材料と、アラミド繊維材料の周囲に形状に合わせて (conformally) 配置されたバリアコーティングと、アラミド繊維材料に導入される (infused) カーボンナノチューブ (CNT) と、を含む複合材料に関する。CNTは、長さが均一かつ分布が均一である。

40

【0008】

ある態様において、本明細書で開示された実施形態は、(a) 巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料の表面にバリアコーティング及びカーボンナノチューブ (CNT) 形成触媒を配置すること、及び (b) アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブを合成し、これによりカーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料を形成すること、を含む連続CNT導入方法 (continuous CNT infusion process) に関する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

50

【図1】熱及び電気伝導性を向上させるために高い成長温度でアラミド繊維（Kevlar）上に成長したCNTのSEM画像を示す。

【図2】機械的性質を向上させるために低い成長温度でアラミド繊維（Kevlar）上に成長したCNTのSEM画像を示す。

【図3】本発明の実施形態によるCNT導入アラミド繊維材料の製造方法を示す。

【図4】低温CNT合成のための炭素供給ガス予熱器を含むCNT成長用装置を示す。

【図5】CNT合成成長チャンバーの断面図を示す。

【図6】低温CNT合成のための炭素供給ガス予熱器及びディフューザを含むCNT合成成長チャンバーの断面図を示す。

【図7】CNT導入アラミド繊維材料の製造方法を実施するためのシステムを示す。

【図8】樹脂コーティング及び巻取りプロセスがその後続く、CNT導入アラミド繊維材料の製造方法を実施するための他のシステムを示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示は、1つには、カーボンナノチューブ導入（CNT導入）アラミド繊維材料を対象とする。アラミド繊維材料へのCNTの導入は、多くの機能を発揮することができ、これには例えば、湿気や光崩壊による損傷から保護するサイジング剤としての機能が含まれる。CNTベースサイジング剤はまた、複合材料中のアラミド繊維材料とマトリックス材料との間の界面としての役割を果たすことができる。CNTはまた、アラミド繊維材料をコーティングするいくつかのサイジング剤のうちの一つとしての役割も果たすことができる。

【0011】

その上、アラミド繊維材料上に導入されたCNTは、例えば、熱又は電気伝導性、又は引張強度等のアラミド繊維材料の様々な性質を変化させることができる。CNT導入アラミド繊維材料を作るために使用されるプロセスは、実質的に均一な長さかつ均一な分散のCNTを提供し、これは修飾されているアラミド繊維材料全体にその有益な性質を均一に与える。さらに、本明細書で開示されたプロセスは、巻取り可能な寸法のCNT導入アラミド繊維材料の生産に適している。

【0012】

本開示はまた、1つには、CNT導入アラミド繊維材料を作る方法を対象にする。本明細書で開示されたプロセスは、アラミド繊維材料に典型的なサイジング溶液を塗布する前に、もしくはそのかわりに、新たに作られた初期のアラミド繊維材料に適用することができる。あるいは、本明細書で開示されたプロセスは、例えば、表面にすでにサイジング剤を塗布されているアラミド繊維トウ等の商用のアラミド繊維材料を使用可能にすることができる。このような実施形態において、アラミド繊維材料のさらなる処理のためにサイジング剤は除去されてもよい。以下でさらに説明されるように、アラミド繊維材料へのCNTの間接導入を提供する中間層としての役割を果たし得るバリアコーティング又は遷移金属ナノ粒子もしくはその両方と、CNTは協働して合成される。CNT合成後、要望に応じてさらなるサイジング剤アラミド繊維材料に塗布することができる。

【0013】

本明細書で開示されたプロセスは、トウ、テープ及びファブリック等の巻取り可能な長さに沿って、均一な長さ及び分布のカーボンナノチューブの連続生産を可能にする。様々なマット、織物（woven）、不織ファブリック（non-woven fabric）等を本発明のプロセスにより機能化することができるが、元となるトウやヤーン等の母材がCNT機能化された後、これらにより高秩序構造を形成することも可能である。例えば、CNT導入織物は、CNT導入アラミド繊維トウから形成することができる。

【0014】

当業者は、アラミド繊維のより高い温度に対する敏感さに起因した、アラミド繊維上に新たにカーボンナノチューブを成長させるプロセスに特有の問題を認識するだろう。例えば、KEVLAR（登録商標）は、400 を越えると分解し、約450 で昇華する。したが

10

20

30

40

50

って、本明細書で開示されたプロセスは、このような温度感覚を克服するための1つ又は複数の技術を利用する。温度感覚を克服するための1つの技術は、CNT成長時間を短縮することである。これは、高いCNT成長率を提供するCNT成長反応器構成により手助けすることができる。他の技術は、合成中にアラミド繊維材料を保護する遮熱コーティングを提供することである。最後に、低温でのCNT合成技術を使用することができる。これらの技術の1つ又は複数を使用することにより、機能化されたアラミド繊維材料の巻取り可能な量を提供する連続プロセスで、CNT導入アラミド繊維材料を提供することができる。

【0015】

本明細書において、「アラミド繊維材料」という用語は、その主要な構造要素としてアラミド繊維を有する全ての材料をいう。この用語は、繊維、フィラメント(filament)、ヤーン(yarn)、トウ(tow)、テープ(tape)、織物(woven)及び不織ファブリック(non-woven fabric)、プライ(ply)、マット(mat)、3次元織物構造(3D woven structure)、及びパルプ(pulp)を包含する。

【0016】

本明細書において、「巻取り可能な寸法」という用語は、長さを制限されない少なくとも1つの寸法を有するアラミド繊維材料のことをいい、これは、前記材料をスプール又はマンドレル上に保存可能にする。「巻取り可能な寸法」のアラミド繊維材料は、ここで記載されたCNT導入用のパッチ又は連続プロセスのいずれかの使用を示す少なくとも1つの寸法を有する。市販の巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料の1つとして、テックス値が600(1tex = 1g/1,000m)又は550yard/lb(DuPont, Wilmington, DE)のKevlar(登録商標)が挙げられる。特に、市販のアラミド繊維トウとして、例えば、1, 2, 4, 8oz, 1, 2, 5, 10, 25lb及びより大きなスプールが得られる。本発明のプロセスは、1から10lbのスプールで容易に動作するが、より大きなスプールも使用可能である。さらに、例えば50lbかそれ以上の極めて長い巻取り可能な長さを、2つの25lbのスプールのような扱いやすい寸法に分割する前処理を組み込むことができる。

【0017】

本明細書において、「カーボンナノチューブ」(CNT)という用語は、単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube, SWNT)、2層カーボンナノチューブ(double-walled carbon nanotube, DWNT)及び多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube, MWNT)を含むフラーレン族の円筒形状のあらゆる炭素同素体のことをいう。CNTは、フラーレン様構造により閉塞されるか、又は端部が開いてもよい。CNTには、他の物質を封入されたものが含まれる。

【0018】

本明細書において、「長さが均一」とは、反応器内で成長したCNTの長さについていう。「均一な長さ」とは、CNTの長さが、CNTの全長に対して±約20%の許容誤差を有することを意味し、CNTの長さは約50nmから約200ミクロンまでの範囲で変化する。例えば50nm~4ミクロンのような極めて短い長さにおいて、この誤差は、CNT全長の±約20%からCNT全長の約20%よりやや大きい±CNT全長の約25%の範囲内であってもよい。

【0019】

本明細書において、「分布が均一」とは、アラミド繊維材料状のCNTの密度の一貫性をいう。「均一な分布」とは、アラミド繊維材料上のCNTの密度が、CNTにより覆われた繊維の表面領域のパーセンテージとして定義される被覆率で±約10%の許容誤差を有することを意味する。これは、直径8nmで5層のCNTにおいて±1500CNT/ μm^2 に等しい。この数値は、CNTの内部空間を充填可能(fillable)とみなしている。

【0020】

本明細書において、「導入される(infused)」という用語は結合されることを意味し

10

20

30

40

50

、「導入」という用語は、結合プロセスを意味する。このような結合には、直接共有結合、イオン結合、相互作用、又はファンデルワールス力媒介物理吸着が含まれてもよい。導入はまた、バリアコーティング又はCNTとアラミド繊維材料との間に配置された媒介遷移金属ナノ粒子への結合を介したアラミド繊維への間接的なCNTの導入のように、間接的であってもよい。CNTがアラミド繊維材料に「導入される」特定の方法は、「結合モチーフ (bonding motif)」と呼ばれる。

【0021】

本明細書において、「遷移金属」という用語は、周期表のdブロックの任意の元素又はその合金のことをいう。「遷移金属」という用語はまた、酸化物、炭化物及び窒化物等の遷移金属元素ベースの塩形態も含む。

10

【0022】

本明細書において、「ナノ粒子」もしくはNPという用語又はその文法的な同等物は、NPが球形である必要はないが、等価な球形における粒径が約0.1から約100ナノメートルまでの間の大きさの粒子のことをいう。特に、遷移金属NPは、アラミド繊維材料上でCNTを成長させる触媒としての機能を果たす。

【0023】

本明細書において、「サイジング剤」、「繊維サイジング剤」又は単に「サイジング」という用語は、アラミド繊維の健全性を保護するためのコーティングとしてアラミド繊維の製造に使用される材料の総称であり、複合材料中のアラミド繊維とマトリックス材料との間の界面相互作用の強化し、あるいはアラミド繊維の特定の物理的性質を変化又は強化する。ある実施形態において、アラミド繊維材料に導入されたCNTは、サイジング剤として振舞う。

20

【0024】

本明細書において、「マトリックス材」という用語は、サイジング剤を塗布したCNT導入繊維材料を、ランダム配向を含む特定の配向でまとめる機能を果たすバルク材のことをいう。CNT導入アラミド繊維材料の物理的又は化学的性質の一部がマトリックス材に付与されることにより、マトリックス材はCNT導入アラミド繊維材料の存在からの利益を享受することができる。

【0025】

本明細書において、「材料滞留時間」という用語は、巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料に沿った個々の点が、ここで記載されたCNT導入プロセスの間にCNT成長状態にさらされる時間のことをいう。この定義は、多層CNT成長チャンバーを用いる場合の滞留時間を含む。

30

【0026】

本明細書において、「ラインスピード」という用語は、ここで記載されたCNT導入プロセスにおいて、巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料を供給可能な速度のことをいい、ラインスピードは、CNTの(1つの又は複数の)チャンバーの長さを材料滞留時間で除して算出される速度である。

【0027】

ある実施形態において、本発明は、カーボンナノチューブ(CNT)導入アラミド繊維材料を含む複合材料を提供する。CNT導入アラミド繊維材料には、巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料と、アラミド繊維材料の周囲に形状に合わせて(conformally)配置されたバリアコーティングと、アラミド繊維材料に導入されたカーボンナノチューブ(CNT)と、が含まれる。アラミド繊維材料へのCNTの導入には、アラミド繊維へのそれぞれのCNTの直接結合、CNTとアラミド繊維との間に配置された遷移金属ナノ粒子を介した間接結合、CNTとアラミド繊維との間に配置された遷移金属及びバリアコーティングを介した間接結合、CNTとアラミド繊維との間に配置されたバリアコーティングを介した間接結合、及びこれらを混合した結合モチーフが含まれてもよい。

40

【0028】

理論に制限されることなく、CNT形成触媒として機能する遷移金属NPは、CNT成

50

長核構造を形成することによりCNT成長に触媒作用をもたらす。CNT形成触媒は、アラミド繊維材料の基部に留まることができ、バリアコーティングにより固定され、アラミド繊維材料の表面に導入される。このような場合において、遷移金属ナノ粒子触媒によって初期に形成された核構造は、当該分野でしばしば観察されるCNT成長の先端部に沿った触媒の移動をさせることなく、継続した非触媒核CNT成長に十分である。このような場合において、NPは、アラミド繊維材料に対するCNTの付着点としての機能を果たす。バリアコーティングの存在はまた、さらなる間接的結合モチーフをもたらし得る。例えば、CNT形成触媒は、繊維材料と表面接触せずに、上記の通りバリアコーティング内に固定することができる。このような場合において、CNT形成触媒とアラミド繊維材料との間に配置されたバリアコーティングの積層構造が生じる。いずれの場合も、形成されたCNTはアラミド繊維材料に導入される。カーボンナノチューブとアラミド繊維材料との間に形成された実際の結合モチーフの性質に関わらず、導入されたCNTは丈夫であり、CNT導入アラミド繊維材料がカーボンナノチューブの性質又は特性を示すことを可能にする。

10

【0029】

また、理論に制限されることなく、アラミド繊維材料上にCNTが成長する場合、反応チャンパー内に存在し得る高温又は残留酸素もしくは湿気は、このような暴露を最小化する手段が一般に実施されるが、アラミド繊維材料に損傷を与えるおそれがある。その上、アラミド繊維材料自体が、CNT形成触媒との反応により変化することがある。すなわち、アラミド繊維材料は、CNT合成に使用される反応温度において、触媒に対する炭素供給源として振る舞い得る。このような過剰な炭素は、炭素供給ガスの制御された導入を阻害し、触媒を害することさえあり得る。本発明で使用されるバリアコーティングは、アラミド繊維材料上でのCNT合成を促進するように設計される。理論に制限されることなく、コーティングは、熱分解に対する熱障壁を提供することができ、またアラミド繊維材料の高温環境への暴露を防ぐ物理障壁にもなり得る。さらに、バリアコーティングは、CNT形成触媒とアラミド繊維材料との間の表面領域接触を最小化することが可能であり、あるいは、CNT成長温度におけるCNT形成触媒へのアラミド繊維材料の暴露を軽減することができる。

20

【0030】

内部のCNTが略均一な長さであるCNT導入アラミド繊維材料を有する複合材料が提供される。ここで記載された連続プロセスにおいて、CNT成長チャンパー内でのアラミド繊維材料の滞留時間は、CNT成長を、最終的にはCNT長を制御するために調節することができる。これは、成長したCNTの特定の性質を制御する手段を提供する。CNT長はまた、炭素原料及びキャリアガス流量並びに成長温度の調節により制御することができる。CNTの性質の追加の制御は、例えば、CNTを作るために使用する触媒の大きさを制御することにより可能となる。具体的には、例えば1nm遷移金属ナノ粒子触媒を使用し、SWNTを提供することができる。より大きな触媒を使用し、主にMWNTを作ることができる。

30

【0031】

さらに、使用されるCNT成長プロセスは、予め作られたCNTを溶媒中に浮遊又は分散して、手でアラミド繊維材料に塗布するプロセス中に生じるCNTの束化又は凝集を避けつつ、アラミド繊維材料上にCNTが均一に分布したCNT導入アラミド繊維材料を提供するのに有用である。このように凝集したCNTは、アラミド繊維材料への付着力が弱く、CNTの特性は、現れたとしても弱い。ある実施形態において、被覆率、すなわちコーティングされた繊維の表面領域のパーセントで表される最大分布密度は、直径約8nmで5層のCNTの場合約55%である。この被覆率は、CNTの内部空間が「充填可能な」空間であるとして計算される。表面に分散した触媒を変化させ、ガス組成、及びプロセスのスピードを制御することにより、様々な分布/密度の値を達成することができる。一般的に与えられるパラメータにおいて、繊維表面全体に約10%以内の被覆率を達成することができる。より高密度でより短いCNTは、機械的性質を向上させるのに有用である

40

50

一方、より低密度のより長いCNTは、熱的及び電氣的性質の向上に有用であるが、やはり高密度が望ましい。より長いCNTが成長した場合、より低密度が生じることがある。これは、より低い触媒微粒子収率(catalyst particle yield)を引き起こすより高温及びより急成長の結果である可能性がある。

【0032】

CNT導入アラミド繊維材料を有する本発明の複合材料には、アラミドフィラメント、アラミド繊維ヤーン、アラミド繊維トウ、アラミドテープ、アラミド繊維ブレイド、織物アラミドファブリック、不織アラミド繊維マット、アラミド繊維プライ、3次元織物ファブリック、及びパルプが含まれ得る。アラミド繊維は、アミド基の水素結合を占めるための補助溶剤である塩化カルシウムと、芳香族ポリマーを溶解するためのNメチルピロリニド(10 N-methyl pyrrolinidone)と、の液状化学品ブレンドから固形繊維を紡糸することにより製造することができる。アラミドフィラメントには、約10ミクロンから約50ミクロンの直径を有する高アスペクト比繊維が含まれる。アラミド繊維トウは、一般にはフィラメントの密に結び付いた束であり、大抵は撚り合わされてローブを形成している。

【0033】

ヤーンには、捩れたフィラメントの密接な束が含まれる。ヤーン内のそれぞれのフィラメントの直径は比較的均一である。ヤーンは、1000リニアメートル(linear meter)あたりのグラム重量として表される「テックス(tex)」又は10,000yardあたりのポンド重量として表される「デニール(denier)」で示される様々な重量を有し、一般的なテックスの範囲は通常約20texから約1000texまでの間である。(20

【0034】

トウには、捩れないフィラメントの緩く結合した束が含まれる。ヤーンのように、トウ内のフィラメントの直径は概して均一である。トウはまた様々な重量を有し、テックスの範囲は通常約20texと1000texとの間である。これらは、例えば1Kトウ、5Kトウ、10Kトウ等のように、トウ内のフィラメントの数千本の本数によってしばしば特徴付けられる。

【0035】

アラミドテープは、模様として組み立てられるか、又は不織扁平トウを表す材料である。アラミドテープは、様々な幅を有し、通常はリボンのような2面構造である。本発明のプロセスは、テープの片面又は両面でのCNT導入と相性がよい。CNT導入テープは、平坦な基材表面上の「カーペット」又は「森」のようであり得る。さらに、本発明のプロセスは、テープのスプールを機能化するために、連続モードで実施することができる。(30

【0036】

アラミド繊維ブレイドは、ぎっしりつまったアラミド繊維のローブ様構造を表す。このような構造は、例えばヤーンにより組み立てることができる。編み上げ構造には空洞部分が含まれるか、あるいは、編み上げ構造は他の心材の周囲に組み立てることができる。

【0037】

ある実施形態において、多くの一次アラミド繊維材料構造は、ファブリック又はシート様構造を構成することができる。これらには、上記のテープに加えて、例えば織物アラミドファブリック、不織アラミド繊維マット、及びアラミド繊維プライが含まれる。このようなより高次の秩序構造は、元となるトウ、ヤーン、及びフィラメント等と、元となる繊維に予め導入されたCNTと、により組み立てることができる。あるいは、このような構造は、ここで記載されたCNT導入プロセス用の基材としての機能を果たすことができる。(40

【0038】

アラミド繊維材料は、ナイロン族に属する芳香族ポリアミド構造であり、周知のようにDuPont製のKEVLAR(登録商標)製品が例示される。アラミド繊維材料には、KEVLAR(登録商標)、TECHNORA(登録商標)、TWARON(登録商標)等の市販品を含むパラアミドが含まれ得る。本発明に有用な他のアラミド繊維には、市販のNOMEX(登録商標)、TEIJINCONEX(登録商標)、KERMEL(登録商標)、及びCONEX/NEW STAR(登録商標)等のメタアラミド(50

が含まれ得る。他の有用なアラミドはSULFRON（登録商標）である。また、本発明に有用なアラミドは混合物として説明されてもよく、例えば、NOMEX（登録商標）及びKEVLAR（登録商標）は耐火服を作るのに使用される。

【0039】

アラミド繊維材料への導入に有用なCNTには、単層CNT、2層CNT、多層CNT、及びこれらの混合物が含まれる。使用される正確なCNTは、CNT導入アラミド繊維の用途に応じて決まる。CNTは、熱もしくは電気伝導性用途に、又は絶縁体として使用することができる。ある実施形態において、導入されたカーボンナノチューブは、単層ナノチューブである。ある実施形態において、導入されたカーボンナノチューブは、多層ナノチューブである。ある実施形態において、導入されたカーボンナノチューブは、単層ナノチューブと多層ナノチューブとの組み合わせである。単層及び多層ナノチューブの特性には、いくつかの繊維の最終用途において、ナノチューブの種類的一方又は他方の合成を決定づけるいくつかの相違が存在する。例えば、単層ナノチューブは半導体的又は金属的であり得るが、多層ナノチューブは金属的である。

10

【0040】

CNTは、機械的強度、低～中程度の電気抵抗率及び高い熱伝導性等の特有の性質を、CNT導入アラミド繊維材料に付与する。例えば、ある実施形態において、カーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料の電気抵抗率は、元のアラミド繊維材料の電気抵抗率より低い。導入されたCNTはまた、アラミド繊維材料のかわりに、CNTによるUV放射の選択的な吸収により、光崩壊に対する保護を提供することができる。さらに一般に、結果として得られるCNT導入繊維が示すこれらの特性の程度は、カーボンナノチューブによるアラミド繊維の被覆率の程度及び密度の関数となる。直径8nmで5層のMWNTの場合、繊維の0～5%の範囲の任意の繊維表面領域をコーティングすることができる（CNTの内部空間を充填可能とみなして計算している）。この数値は、より小さな直径のCNTの場合はより小さく、より大きな直径のCNTの場合はより大きい。表面領域の55%の被覆率は、約15,000CNT/ミクロン²に相当する。さらに、CNTの性質は、上記の通り、CNT長に依存した方法で繊維材料に与えることができる。導入されたCNTの長さは、約50nmから約500ミクロンまでの範囲で変化させることができ、50nm, 100nm, 1ミクロン, 2ミクロン, 3ミクロン, 4ミクロン, 5ミクロン, 6ミクロン, 7ミクロン, 8ミクロン, 9ミクロン, 10ミクロン, 15ミクロン, 20ミクロン, 25ミクロン, 30ミクロン, 35ミクロン, 40ミクロン, 45ミクロン, 50ミクロン, 60ミクロン, 70ミクロン, 80ミクロン, 90ミクロン, 100ミクロン, 150ミクロン, 200ミクロン, 250ミクロン, 300ミクロン, 350ミクロン, 400ミクロン, 450ミクロン, 500ミクロン及びこれらの間の全ての値を含む。CNTはまた、例えば、約0.05ミクロンを含む約1ミクロンより短い長さとすることもできる。CNTはまた、例えば、510ミクロン, 520ミクロン, 550ミクロン, 600ミクロン, 700ミクロン及びこれらの間の全ての値を含む、500ミクロンより長い長さとすることもできる。

20

30

【0041】

本発明の複合材料には、約1ミクロンから約10ミクロンの長さを有するCNTを組み込むことができる。このようなCNT長は、せん断強度を向上させる用途に有用となり得る。CNTはまた、約0.05～15ミクロンの長さを有することができる。このようなCNTの長さは、CNTが繊維方向に配列された場合、引張強度を向上させるための用途に有用となり得る。CNTはまた、約10ミクロンから約100ミクロンの長さを有することができる。このようなCNT長は、機械的性質と同様に、電氣的/熱的性質を向上させるのに有用となり得る。本発明で使用されるプロセスはまた、電氣的及び熱的性質の向上にも有用となり得る約100ミクロンから約150ミクロンの長さを有するCNTを提供することもできる。このようなCNT長の制御は、以下に記載のように、ラインスピード及び成長温度の変更に加えて、炭素供給源及び不活性ガス流量を調整することにより容易に達成される。ある実施形態において、巻取り可能な長さのCNT導入アラミド繊維材

40

50

料を含む複合材料は、異なるCNT長で均一な様々な領域を有することができる。例えば、引張及びせん断強度特性を強化するために均一なより短いCNT長を備えたCNT導入アラミド繊維材料の第1の部分と、電氣的又は熱的性質を強化するために均一なより長いCNT長を備えた同様の巻取り可能な材料の第2の部分と、を有するのが望ましいことがある。

【0042】

アラミド繊維材料へCNTを導入するための本発明のプロセスは、均一なCNT長の制御を可能とし、連続プロセスにおいては、巻取り可能なアラミド繊維材料をCNTにより高率で機能化することができる。材料滞留時間が5から600秒で長さ3フィートのシステム用の連続プロセスにおけるラインスピードは、約0.25ft/分から約36ft/分までのいずれか、又はそれより大きい。前記スピードは、以下にさらに説明される様々なパラメータに応じて決定される。

10

【0043】

本発明のCNT導入アラミド繊維材料は、バリアコーティングを含む。バリアコーティングには、例えば、アルコキシシラン(alkoxysilane)、アルモキサン(alumoxane)、アルミナナノ粒子、スピノンガラス(spin on glass)及びガラスナノ粒子が含まれ得る。以下に記載のように、CNT形成触媒は、未硬化バリアコーティング材料に添加し、まとめてアラミド繊維材料に塗布することができる。他の実施形態において、CNT形成触媒を堆積させる前に、バリアコーティング材料をアラミド繊維材料に追加することができる。CNT形成触媒の炭素原料への暴露後もCVD成長が可能となるように、バリアコーティング材料は十分に薄くすることができる。ある実施形態において、前記厚さは、CNT形成触媒の有効径より薄いか略等しい。

20

【0044】

理論に制限されることなく、バリアコーティングは、アラミド繊維材料とCNTとの間の中間層の機能を果たし、CNT成長点としての機能を果たす固定されたCNT形成触媒ナノ粒子を介して、アラミド繊維材料へCNTを機械的に導入する役割を果たす。このような機械的導入は、アラミド繊維材料にCNTの特性を付与しながら、アラミド繊維材料がCNTを形成するための基盤(platform)として機能する強固な体制を提供する。さらに、バリアコーティングを含むことの利益には、蒸気への暴露による化学的損傷及びCNT成長を促進するために用いられる温度までアラミド繊維材料を加熱することによるあらゆる熱的損傷からのアラミド繊維材料の直接的な保護が含まれる。

30

【0045】

本明細書に開示の導入されたCNTは、従来のアラミド繊維「サイジング剤」の代替品として効果的に機能することができる。導入されたCNTは、従来のサイジング剤よりも強固であり、複合材料中の繊維-マトリックス間の相互作用を向上させることができ、より一般には、繊維-繊維間の相互作用を向上させることができる。実際には、本明細書で開示されたCNT導入アラミド繊維材料は、CNT導入アラミド繊維材料の性質がアラミド繊維材料の性質と導入されたCNTの性質との組み合わせであるという意味ではそれ自体が複合材料である。本発明の実施形態は、そのような性質がないか、あるいは不十分であるアラミド繊維材料に、所望の性質を付与する手段を提供する結果となる。アラミド繊維材料は、特定の用途の要求に適合するように調整又は設計することができる。サイジング剤としての作用するCNTは、疎水CNT構造による湿気の吸収からアラミド繊維材料を保護することができる。その上、以下にさらに例示される疎水性マトリックス材は疎水性のCNTと良好に相互作用し、繊維とマトリックス間の高い相互作用を提供する。

40

【0046】

上記の導入されたCNTを有するアラミド繊維材料に付与された有用なサイジング剤の性質にかかわらず、本発明の複合材料は、さらに「従来の」サイジング剤を含んでもよい。このようなサイジング剤は種類や機能が様々であり、例えば、界面活性剤、帯電防止剤、潤滑剤、シロキサン、アルコキシシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、でんぷん、及びこれらの混合物が含まれる。このような第2のサイジン

50

グ剤は、CNT自体を保護するか、あるいは導入されたCNTの存在により繊維に付与されなかったさらなる性質を提供するために使用することができる。

【0047】

本発明の複合材料はさらに、CNT導入アラミド繊維材料と複合材料を形成するマトリックス材を含むことができる。このようなマトリックス材には、例えば、エポキシ、ポリエステル、ビニルエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フェノールホルムアルデヒド及びビスマレイミドが含まれる。本発明において有用なマトリックス材には、周知の任意のマトリックス材が含まれる (Mel M. Schwartz, Composite Materials Handbook (2d ed. 1992) 参照)。さらに、マトリックス材には、熱硬化性及び熱可塑性の樹脂 (ポリマー) の両方、金属、セラミック及びセメントが含まれる。

10

【0048】

マトリックス材として有用な熱硬化性樹脂には、フタル酸/マレイン酸型のポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール樹脂、シアン酸塩、ビスマレイミド及びナディック末端封止ポリイミド (nadic end-capped polyimide, PMR-15等) が含まれる。熱可塑性樹脂には、ポリスルホン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレン酸化物、ポリ硫化物、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアリレート及び液晶ポリエステルが含まれる。

【0049】

マトリックス材として有用な金属には、アルミニウム6061, 2024及び713アルミニウムブレース (aluminum braze) 等のアルミニウム合金が含まれる。マトリックス材として有用なセラミックには、リチウムアルミノケイ酸塩等のカーボンセラミック、酸化アルミニウム及びムライト等の酸化物、窒化ケイ素等の窒化物及び炭化ケイ素等の炭化物が含まれる。マトリックス材として有用なセメントには、炭化物ベースのセメント (炭化タングステン、炭化クロム及び炭化チタン)、耐火セメント (タングステントリア (tungsten-thoria) 及び炭酸バリウム - ニッケル (barium-carbonate-nickel))、クロム - アルミナ、ニッケル - マグネシア及び鉄 - ジルコニウム炭化物が含まれる。上記のマトリックス材はいずれも単独で又は組み合わせて用いることができる。

20

【0050】

ある実施形態において、本発明は、(a) 巻取り可能な寸法のアラミド繊維材料の表面にバリアコーティング及びカーボンナノチューブ形成触媒を配置すること、及び(b) アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブを合成し、これによりカーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料を形成すること、を含むCNT導入用の連続プロセスを提供する。

30

【0051】

9フィートのシステムにおいて、プロセスのラインスピードは、約0.25ft/分から約108ft/分までの範囲となり得る。ここで記載されたプロセスにより実現されるラインスピードにより、CNT導入アラミド繊維材料を短い製造時間で商業化可能な量だけ形成することができる。例えば、36ft/分のラインスピードでは、5つのばらばらなトウ (20lb/トウ) を同時に処理するよう設計されたシステムで1日当たり製造される (繊維上にCNTが1重量%以上導入された) CNT導入アラミド繊維の量は、100ポンドを超えるかそれ以上となり得る。システムは、成長ゾーンを繰り返すことにより、より多くのトウを同時に又はより高速で製造するよう作ることができる。

40

【0052】

また、当該技術分野において周知のCNTの製造ステップの中には、運転の連続モードを妨げる極めて遅いステップが存在する。例えば、当該技術分野で周知の一般的なプロセスにおいて、CNT形成触媒還元ステップの実施には、1~12時間を要することがある。CNT成長それ自体もまた時間がかかり、例えばCNT成長に数十分を要し、本発明で実現される高速のラインスピードを妨げる。ここで記載されたプロセスは、このような低速ステップを克服する。

【0053】

50

本発明のCNT導入アラミド繊維材料形成プロセスは、予め用意されたカーボンナノチューブを繊維材料に塗布しようとする際に生じるCNTの絡み合いを避けることができる。すなわち、予め用意されたCNTはアラミド繊維材料に結合しないため、CNTは束化し、絡み合う傾向がある。結果として、CNTは、不均一に分布し、アラミド繊維材料に弱く付着する。しかしながら、本発明のプロセスは、もし望んだならば、成長密度を低下させることにより、アラミド繊維材料の表面上に極めて均一に絡み合ったCNTマットを提供することができる。低密度に成長したCNTは、最初にアラミド繊維材料に導入される。このような実施形態において、繊維は垂直方向に誘導するのに十分なほど濃くは成長せず、結果としてアラミド繊維材料表面上に絡み合ったマットが生じる。一方、予め形成されたCNTの手作業による塗布は、アラミド繊維材料状のCNTマットの均一な分布及び密度を保証しない。

10

【0054】

図1は、本発明の実施形態によるCNT導入アラミド繊維材料を製造する方法200のフローチャートを示す。

【0055】

プロセス200は、少なくとも以下の工程を含む。

【0056】

202：アラミド繊維材料へのバリアコーティング及びCNT形成触媒の塗布

【0057】

204：カーボンナノチューブ合成に十分な温度へのアラミド繊維材料の加熱

20

【0058】

206：触媒含浸アラミド繊維上でのCVD媒介成長によるCNTの合成

【0059】

カーボンナノチューブをアラミド繊維材料に導入するために、カーボンナノチューブは、バリアコーティングにより形状に合うようにコーティングされたアラミド繊維材料上に合成される。一実施形態において、これはまず、バリアコーティングによってアラミド繊維材料を形状に合わせてコーティングし、それから工程202によりバリアコーティング上にナノチューブ形成触媒を配置することにより実現される。ある実施形態において、バリアコーティングは、触媒堆積の前に部分的に硬化されてもよい。これにより、触媒の受容と、CNT形成触媒とアラミド繊維材料との間の表面接触を可能にすることを含むバリアコーティングへの埋め込みと、を受け入れ可能な表面が提供される。このような実施形態において、バリアコーティングは、触媒の埋め込み後、全体を硬化させることができる。ある実施形態において、バリアコーティングは、CNT形成触媒の堆積と同時に、アラミド繊維材料を形状に合わせてコーティングする。CNT形成触媒とバリアコーティングとが配置されると、バリアコーティングは完全に硬化される。

30

【0060】

ある実施形態において、バリアコーティングは触媒堆積の前に完全に硬化させることができる。このような実施形態において、完全に硬化したバリアコーティングをされたアラミド繊維材料は、触媒を受容する表面を形成するためにプラズマにより処理することができる。例えば、硬化したバリアコーティングを有するプラズマ処理されたアラミド繊維材料は、CNT形成触媒が堆積する粗面化された表面を提供することができる。このように、バリアコーティングの表面を「粗面化」するためのプラズマプロセスは、触媒堆積を容易にする。粗さは一般にナノメートルスケール規模である。プラズマ処理プロセスにおいて、ナノメートルの深さかつナノメートルの直径のクレータ又は窪みが形成される。このような表面改質は、これに限られるものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、及び水素を含む様々な異なるガスの1つ又は複数のプラズマを使用して実現可能である。連続的にアラミド繊維材料を処理するために、真空を必要としない「大気圧」プラズマが使用されなければならない。プラズマは、2つの電極間に電圧をかけることにより作られ、2つの電極間のガス種は次々にイオン化される。イオン化されたガスが基材に向かって吹き降ろす「ダウンストリーム」方法により、プラズマ環境はアラミド繊維基材に適用す

40

50

ることができる。また、アラミド繊維基材を2つの電極の間に送り、プラズマ環境で処理することも可能である。

【0061】

ある実施形態において、アラミド繊維は、バリアコーティングを塗布する前に、プラズマ環境で処理することができる。例えば、プラズマ処理されたアラミド繊維材料は、より高い表面エネルギーを有し、それ故、バリアコーティングのより高い湿潤及び被覆率が可能となる。プラズマプロセスはまた、アラミド繊維表面を粗くし、上記と同様の方法においてバリアコーティングの機械的結合を強化することができる。

【0062】

図3とともに以下にさらに記載されるように、触媒は遷移金属ナノ粒子を含むCNT形成触媒を備えた溶液として作ることができる。合成されるナノチューブの直径は、上記の金属粒子の大きさに関係する。ある実施形態において、市販のCNT形成遷移金属ナノ粒子触媒の分散液が入手可能であり、希釈せずに使用するが、他の実施形態において、市販の触媒の分散液は希釈することができる。このような溶液を希釈するかは、上記のように、成長するCNTの望ましい密度及び長さによって決めることができる。

【0063】

図3の実施形態に関して、カーボンナノチューブ合成は、化学蒸着(CVD)プロセスに基づいて示されており、高温で行われる。具体的な温度は触媒選択の関数であるが、一般的には約450から1000までの範囲である。したがって、工程204には、バリアコーティングされたアラミド繊維材料を上述の範囲の温度まで加熱し、カーボンナノチューブ合成を手助けすることが含まれる。

【0064】

それから、工程206において、触媒含浸アラミド繊維材料上でのCVD助長ナノチューブ成長が行われる。CVDプロセスは、例えば、アセチレン、エチレン、又はエタノールのような炭素含有原料ガスにより促進することができる。CNT合成プロセスは、一般に主なキャリアガスとして不活性ガス(窒素、アルゴン、ヘリウム)を使用する。炭素原料は、全混合物の約0%から約15%までの範囲で与えられる。CVD成長のための実質的な不活性環境は、成長チャンバーから湿気及び酸素を除去することにより用意される。

【0065】

CNT合成プロセスにおいて、CNTは、CNT形成遷移金属ナノ粒子触媒のある部分で成長する。プラズマが作る強い電場を、ナノチューブ成長に影響を与えるために追加的に使用することができる。すなわち、成長は、電場の方向に従う傾向がある。プラズマスプレー及び電場の配置を適切に調整することにより、垂直方向(すなわち、アラミド繊維材料に対して放射状)に整列したCNTを合成することができる。ある状況において、たとえプラズマが存在しなかったとしても、密集したナノチューブは、垂直方向の成長を維持し、結果として、カーベットや森のようなCNTの密な配列が生じるだろう。バリアコーティングの存在もまた、CNT成長の方向に影響を与え得る。

【0066】

アラミド繊維材料上に触媒を配置する工程は、溶液をスプレー又は浸漬コーティングすることにより、あるいは、例えばプラズマプロセスを介した気相堆積により、実現することができる。技術の選択は、バリアコーティングを塗布する方法と適合させることができる。このように、ある実施形態において、溶媒中の触媒の溶液を作った後、触媒は溶液とともにスプレーもしくは浸漬コーティング、又はスプレー及び浸漬コーティングの組み合わせにより、アラミド繊維材料に塗布することができる。単独で又は組み合わせで用いられるどちらか一方の技術は、1回、2回、3回、4回というように何回でも使用することができ、CNT形成触媒により十分均一にコーティングされたアラミド繊維材料を提供する。浸漬コーティングが用いられる場合、例えば、アラミド繊維材料は、第1の浸漬槽に第1の滞留時間第1の浸漬槽に浸すことができる。第2の浸漬槽を用いる場合、アラミド繊維材料は、第2の浸漬槽に第2の滞留時間浸すことができる。例えば、アラミド繊維材料は、浸漬構成及びラインスピードに応じて、約3秒から約90秒の間、CNT形成触媒

10

20

30

40

50

の溶液に漬けることができる。スプレー又は浸漬コーティングプロセスを使用すると、触媒の表面密度が約5%から高くとも約80%であるアラミド繊維材料は、CNT形成触媒ナノ粒子が略モノレイヤーである。ある実施形態において、アラミド繊維材料上にCNT形成触媒をコーティングするプロセスによる作られるのはモノレイヤーに過ぎないだろう。例えば、大量のCNT形成触媒上でのCNT成長は、アラミド繊維材料へのCNTの導入の度合いを損なうことがある。他の実施形態において、遷移金属触媒は、蒸発技術、電解析出技術、及びプラズマ原料ガスへ有機金属、金属塩、又は気相輸送を助長する他の複合材料として遷移金属触媒を加えることのような当業者に周知の他のプロセスを用いて、アラミド繊維材料上に堆積させることができる。

【0067】

本発明のプロセスは、連続的に設計されるため、巻取り可能なアラミド繊維材料は、浸漬コーティング槽が空間的に分離された一連の槽で浸漬コーティングすることができる。初期段階のアラミド繊維が新たに製造されている連続プロセスにおいて、浸漬槽又はCNT形成触媒のスプレーは、アラミド繊維材料へバリアコーティングを塗布及び硬化又は部分硬化の後の最初のステップとすることができる。バリアコーティング及びCNT形成触媒の塗布は、新たに形成されたアラミド繊維材料に、サイジング剤の塗布のかわりに行うことができる。他の実施形態において、CNT形成触媒は、バリアコーティング後に他のサイジング剤の存在下で新たに形成されたアラミド繊維に塗布することができる。このようなCNT形成触媒及び他のサイジング剤の同時塗布は、CNT形成触媒に、CNT導入を確実にするためのアラミド繊維材料のバリアコーティングとの表面接触をも提供することができる。

【0068】

使用される触媒溶液は、上記のdブロック遷移金属のいずれかの遷移金属ナノ粒子であってもよい。加えて、ナノ粒子には、合金と、元素形態又は塩形態のdブロック金属の非合金混合物と、これらの混合物と、が含まれ得る。このような塩形態には、これに制限されるものではないが、酸化物、炭化物、及び窒化物が含まれる。これに制限されない例示的な遷移金属NPには、Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag及びこれらの塩、並びにこれらの混合物が含まれる。ある実施形態において、このようなCNT形成触媒は、バリアコーティング堆積と同時に、CNT形成触媒をアラミド繊維材料に直接的に塗布又は導入することにより、アラミド繊維上に配置することができる。これらの遷移金属触媒の多くは、例えば、Ferrotec Corporation (Bedford, NH) を含む様々なサプライヤーから容易に購入可能である。

【0069】

CNT形成触媒をアラミド繊維材料へ塗布するのに使用する触媒溶液は、CNT形成触媒を均一に分散可能な任意の一般的溶媒とすることができる。このような溶媒には、これに制限されるものではないが、水、アセトン、ヘキサン、イソプロピルアルコール、トルエン、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン (THF)、シクロヘキサン、又は極性が制御されたことによりCNT形成触媒ナノ粒子が適切に分散される他の溶媒の全てが含まれる。CNT形成触媒の濃度は、触媒対溶媒が、約1:1から1:10000の範囲とすることができる。このような濃度は、バリアコーティング及びCNT形成触媒が同時に塗布される場合に使用することができる。

【0070】

ある実施形態において、バリアコーティングされたアラミド繊維材料の加熱は、約450から750までの範囲の温度とされ、CNT形成触媒の堆積の後にカーボンナノチューブが合成される。これらの温度への加熱は、CNT成長のための炭素原料の導入よりも前に、あるいは略同時に行うことができるが、炭素原料とアラミド繊維材料との具体的かつ独立した加熱状態は、以下でさらに説明するように制御することができる。

【0071】

ある実施形態において、本発明は、アラミド繊維材料からサイジング剤を除去すること、アラミド繊維材料に形状に合わせてバリアコーティングを塗布すること、アラミド繊維

10

20

30

40

50

材料にCNT形成触媒を塗布すること、アラミド繊維材料を少なくとも450℃まで加熱すること、及びアラミド繊維材料上にカーボンナノチューブを合成すること、を含むプロセスを提供する。ある実施形態において、CNT導入プロセスの工程には、アラミド繊維材料からサイジング剤を除去すること、アラミド繊維材料にバリアコーティングを塗布すること、アラミド繊維材料にCNT形成触媒を塗布すること、繊維をCNT合成温度まで加熱すること、及び触媒含浸アラミド繊維材料のCVD助長CNT成長が含まれる。このように、市販のアラミド繊維材料が使用される場合、CNT導入アラミド繊維を構成するプロセスには、アラミド繊維材料上にバリアコーティング及び触媒を配置する前に、アラミド繊維材料からサイジング剤を除去する個別のステップが含まれ得る。

【0072】

カーボンナノチューブを合成するステップには、カーボンナノチューブ形成のための様々な技術が含まれ、これには参照により本明細書に組み込まれた同時係属中の米国特許出願第2004/0245088号に記載された技術が含まれる。本発明の繊維上に成長するCNTは、これに制限されるものではないが、微小共振器、熱又はプラズマ助長CVD技術、レーザーアブレーション、アーク放電、及び高圧一酸化炭素(HiPCO)を含む当該技術分野で周知の技術により実現される。特に、CVDの間、そこに配置されたCNT形成触媒を備えバリアコーティングされたアラミド繊維材料を直接的に用いることができる。ある実施形態において、CNT合成の前に、従来のあらゆるサイジング剤を除去することができる。ある実施形態において、CNT合成用の低温炭素プラズマのジェットを作るために、アセチレンガスがイオン化される。プラズマは、触媒を担持するアラミド繊維材料に向けられる。このように、ある実施形態において、アラミド繊維材料上でのCNT合成には、(a)炭素プラズマを形成すること、及び(b)炭素プラズマをアラミド繊維材料上に配置された前記触媒上に向け、が含まれる。成長するCNTの直径は、一部には、上記のCNT形成触媒の大きさにより決定される。CNTの成長を開始するために、2つのガスが反応器内に供給される。アルゴン、ヘリウム又は窒素等の搬送又はプロセスガスと、アセチレン、エチレン、エタノール、又はメタン等の炭素含有原料ガスと、である。CNTは、CNT形成触媒の場所で成長する。

【0073】

ある実施形態において、CNT成長は、プラズマ助長される。プラズマは、成長プロセスの間、電場を与えることにより生み出すことができる。これらの状況下で成長したCNTは、電場の方向に追従させることができる。このように、垂直に配列された反応器の形状を調整することにより、カーボンナノチューブを円筒形繊維の周囲に容易に成長させることができる。ある実施形態において、繊維の周囲での放射状の成長にはプラズマが必要とされない。テープ、マット、ファブリック、プライ等の明らかな面を有するアラミド繊維材料において、触媒は片面又は両面に配置することができ、CNTは片面又は両面に成長させることができる。

【0074】

上記の通り、CNT合成は、巻取り可能なアラミド繊維材料の機能化のための連続プロセスを提供するのに十分な速度で行われる。様々な装置構成が、以下に例示されるように、このような連続合成を容易にする。

【0075】

ある実施形態において、CNT導入アラミド繊維材料は、「全プラズマ」プロセスにより構成することができる。このような実施形態において、バリアコーティングされたアラミド繊維材料は、最終CNT導入製品を形成するために、多くのプラズマ媒介ステップを経る。プラズマプロセスの始めに、繊維表面改質のステップを含むことができる。これは、上記の通り、触媒堆積を容易にするためのアラミド繊維材料上のバリアコーティング表面の「粗面化」のためのプラズマプロセスである。上記の通り、表面改質は、これに制限されるものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、水素、及び窒素を含む様々な異なるガスの1つ又は複数の任意のプラズマを使用して行うことができる。

【0076】

表面改質後、バリアコーティングされたアラミド繊維材料は、触媒塗布に向かう。これは、繊維上にCNT形成触媒を堆積させるためのプラズマプロセスである。CNT形成触媒は、一般的に、上記の通り遷移金属である。遷移金属触媒は、磁性流体、有機金属、金属塩、又は気相輸送を促進するための他の複合材料の形態で、前駆体としてプラズマ原料ガスに追加することができる。触媒は、必要とされる真空でも不活性雰囲気でもなく、周囲環境の室温で塗布することができる。ある実施形態において、アラミド繊維材料は、触媒塗布の前に冷却される。

【0077】

全プラズマプロセスが継続すると、CNT成長反応器内でカーボンナノチューブ合成が生じる。これは、炭素プラズマが触媒含浸繊維上にスプレーされるプラズマ助長化学蒸着の使用により実現することができる。カーボンナノチューブ成長は高温（一般的には、触媒に応じて、約450から750の範囲）で生じるため、触媒含浸繊維は炭素プラズマに暴露する前に加熱することができる。加熱後、アラミド繊維材料は、炭素プラズマを受ける準備ができる。炭素プラズマは、例えば、アセチレン、エチレン及びエタノール等の炭素含有ガスを、ガスをイオン化することができる電場に通すことで生じる。この低温炭素プラズマは、スプレーノズルを介して、アラミド繊維材料に向けられる。アラミド繊維材料は、プラズマを受けるために、スプレーノズルから約1センチメートル以内のようなスプレーノズルの近傍とすることができる。ある実施形態において、アラミド繊維の高い温度を維持するために、プラズマ噴霧器におけるアラミド繊維材料の上方に加熱器が配置される。

【0078】

連続カーボンナノチューブ合成のための他の構成には、アラミド繊維材料上に直接的にカーボンナノチューブを合成及び成長させるための特別な矩形反応器が含まれる。反応器は、カーボンナノチューブ担持アラミド繊維材料を製造するための連続インラインプロセスにて使用するために設計することができる。ある実施形態において、CNTは、マルチゾーン反応器内の大気圧及び約450から約750の高温で、化学蒸着(CVD)プロセスを介して成長する。合成が大気圧で生じるという事実は、繊維上CNT合成のための連続処理ラインへの反応器の組み込みを容易にする一因である。このようなゾーン反応器を使用するインライン連続処理と一致する他の優位点は、当該技術分野における典型的な他の手続及び装置構成では数分（あるいはそれ以上）かかるのとは対照的に、CNT成長が数秒で生じることである。

【0079】

様々な実施形態によるCNT合成反応器には、以下の特徴が含まれる。

【0080】

矩形合成反応器：当該技術分野で周知の一般的なCNT合成反応器の断面は円形である。これには、例えば、歴史的要因（円筒形反応器は、しばしば研究所で使用される）及び利便性（円筒形反応器内では流体力学のモデル化が容易であり、加熱システムは円筒形チューブ（石英等）を受け入れやすく、そして製造が容易である）を含む多くの理由がある。従来円筒形から離れて、本発明は矩形断面を有するCNT合成反応器を提供する。離れる理由は以下の通りである。

1. 反応器により処理することができる多くのアラミド繊維材料は、平らなテープやシート形状等のように比較的平坦であるため、円形断面では反応器容積を十分に使うことができない。この効率の悪さにより、円筒形CNT合成反応器には、例えばa)十分なシステムパーズの維持（より大きな反応器容積は、同レベルのガスパーズを維持するためにより多くのガス流量を必要とする）を含むいくつかの欠点が生じる。これにより、開放環境中でのCNTの大容積の製造には不向きなシステムが生じる。b)より大きな炭素原料ガス流量（不活性ガス流量の相対的な増加は、上記のa)と同様、より多くの炭素原料ガス流量を必要とする）。12Kアラミド繊維トウの容積は、矩形断面を有する合成反応器の全容積の2000分の1であるとみなす。均等な成長円筒形反応器（すなわち、矩形断面反応器と同じ平坦なアラミド繊維材料を収容する幅を有する円筒形反応器）において、

10

20

30

40

50

アラミド繊維材料の容積は、チャンバーの容積の17500分の1である。CVD等の気相堆積プロセスは、一般的に圧力及び温度だけで制御されるが、容積は堆積の効率に重大な影響を及ぼす。矩形反応器も過剰な容積が存在する。この過剰な容積は、余計な反応を促進するにもかかわらず、円筒形反応器は約8倍の容積を有する。このより大きな競合する反応の発生の機会により、円筒形反応チャンバー内において、望まれた反応は事実上よりゆっくりと生じる。CNT成長のこのような遅延は、連続プロセスの開発には問題である。矩形反応器構成の利点の1つは、矩形チャンバーの高さを低くすることにより反応器の容積を減少させ、これにより容積率を良くし、反応をより効率化できることである。本発明のある実施形態において、矩形合成反応器の全容積は、合成反応器を通過しているアラミド繊維材料の容積の約3000倍に過ぎない。さらなる実施形態において、矩形反応器の全容積は、合成反応器を通過しているアラミド繊維材料の全容積の約4000倍に過ぎない。またさらなる実施形態において、矩形合成反応器の容積は、合成反応器を通過しているアラミド繊維材料の全容積の10000倍未満である。加えて、円筒形反応器を使用する場合、矩形断面を有する反応器と比較して、同じ流率を提供するためにより多くの炭素原料ガスが必要となることは注目し得る。他の実施形態において、合成反応器が矩形ではないが比較的それに類似した多角形状により表される断面を有し、円形断面を有する反応器に対して合成反応器の容積を同様に削減することは理解されるだろう。c)問題となる温度分布(比較的小さな直径の反応器が使用される場合、チャンバーの中央からその壁面までの温度勾配は最小である)。しかし、商業生産に使用されるようなより大きなサイズでは、温度勾配が増大する。このような温度勾配は、アラミド繊維材料基材全体での製品品質のばらつきを生じさせる(すなわち、製品品質が半径方向の位置の作用として変化する)。この問題は、矩形断面を有する反応器を使用した場合、略回避される。特に、平坦な基材を使用する場合、反応器高さを基材スケール上方のサイズとして一定に保つことができる。反応器の頂部と底部との間の温度勾配は、基本的に無視してよく、その結果、熱問題及び製品品質のばらつきを避けられる。

2. ガス導入: 当該技術分野において、通常は管状炉が使用されるため、一般的なCNT合成反応器は、ガスを一端から導入し、反応器の他端まで引き込む。ここで開示されたある実施形態において、ガスは、反応器の側面を通過して、又は天板及び底板を通過して、反応器の中央部又は目標となる成長ゾーン内に対称的に導入することができる。CNT成長が最も盛んなシステムの活性部分に、流入する原料ガスが継続的に補給されるため、これはCNT成長率全体を向上させる。この一定のガス補給は、矩形CNT反応器が示す高い成長速度にとって重要な側面である。

【0081】

ゾーニング: 比較的低温のパージゾーンを提供するチャンバーは、矩形合成反応器の両端に従属している。出願人は、高温のガスが外部環境(すなわち、反応器の外側)と混ざると、アラミド繊維材料の劣化が増大することを見つけた。低温のパージゾーンは、内部システムと外部環境との間の緩衝材を提供する。当該技術分野で周知の典型的なCNT合成反応器構成は、一般的に基材が慎重に(そしてゆっくりと)冷却されることを必要とする。この矩形CNT成長反応器の出口の低温パージゾーンは、連続インライン処理で必要とされるような短時間での冷却を可能とする。

【0082】

非接触ホットウォール型金属製反応器: ある実施形態において、金属、特にステンレス鋼からなるホットウォール反応器が使用される。金属、そして特にステンレス鋼は、炭素の堆積(すなわち、煤及び副産物の形成)により影響されやすいため、これは直感に反するように見えるかもしれない。このように、ほとんどのCNT反応器構成は、石英反応器を使用しており、これは、炭素の堆積が少なく、石英が清掃しやすく、そして石英がサンプル観察を容易にするからである。しかしながら出願人は、ステンレス鋼上の増大した煤及び炭素堆積が、より一貫性があり、より早く、より効率的で、そしてより安定したCNT成長をもたらすことを発見した。理論に制限されることなく、大気運転と関連して、反応器内で生じるCVDプロセスは拡散律速であることを示している。すなわち、触媒は「

10

20

30

40

50

過供給」され、反応器システム内では、（反応器が部分真空下で作動されているよりも）相対的に高い分圧により、多すぎる炭素が入手可能である。結果として、開放システム、特にクリーンなシステムにおいては、過量の炭素が触媒粒子に付着して、そのCNT合成能力を損なう。ある実施形態において、反応器が「汚れている」、すなわち金属反応壁面に煤が堆積している場合、矩形反応器は故意に稼動される。反応器の壁面上に炭素のモノレイヤーが堆積すると、炭素はそれ自体の上に容易に堆積する。入手可能な炭素の中には、このメカニズムにより「引き込まれる」ものがあるため、ラジカルの形態で残っている炭素原料は、触媒を汚染しない速度で触媒と反応する。既存のシステムが「クリーン」に稼動しても、連続プロセスのために開放されていたなら、成長率が低下して、CNTの生産量は低下する。

10

【0083】

上記の通り、CNT合成を「汚れた」状態で行うことは一般に有益であるが、それにもかかわらず、ガスマニホールド及びインレットのような装置の特定の部分は、煤が閉塞物を形成した場合、CNT成長に悪影響をもたらすおそれがある。この問題を解決するために、CNT成長反応器チャンバーのこのような部分は、シリカ、アルミナ、又はMgO等の煤抑制コーティングにより保護することができる。実際に、装置のこれらの部分は、これらの煤抑制コーティングにより浸漬コーティングすることができる。INVAR（登録商標）等の金属は、これらのコーティングに使用することができるが、これはINVARがより高温でのコーティングの適切な付着を確実にすると同様な熱膨張係数（CTE）を有し、重要な部分に煤が大量に積みあがることを防ぐからである。

20

【0084】

触媒還元とCNT合成との組み合わせ：ここで開示されたCNT合成反応器において、触媒還元とCNT成長との両方は反応器内で生じる。もし、還元ステップは、別個の工程として実施されると、連続プロセスで使用するのに十分適時に実現することができないため、これは重要である。当該技術分野において周知の典型的なプロセスにおいて、還元ステップは、一般的には実施に1～12時間かかる。両方の工程が本発明による反応器内で生じるが、これは少なくとも一部には、炭素原料ガスが、円筒形反応器を使用する当該技術分野で典型的な端部ではなく、反応器の中央に導入されることに起因する。還元プロセスは、繊維が加熱ゾーンに入ると行われるが、ガスにはこの点までに、壁面と反応し、触媒と反応し（水素ラジカル相互作用を介した）酸化還元を引き起こす前に冷却するだけの時間がある。還元が行われるのはこの遷移領域である。システムの最も高温の等温線ゾーンにおいて、CNT成長は生じ、最大の成長速度は、反応器の中央のガスインレット付近で生じる。

30

【0085】

図4を参照すると、低温プロセスを使用したカーボンナノチューブの合成のためのシステム300の概略図が図示されている。システム300は、成長チャンバー310と、加熱器320と、アラミド繊維材料源330と、炭素原料ガス及びプロセスガス又は搬送ガス源340と、ガス予熱器360と、制御手段（図示省略）と、を備える。

【0086】

ある実施形態において、成長チャンバー310は、反応器を通過する開放型連続工程である。システムは、ある実施形態においてシステムは大気圧で稼動し、そして他の実施形態では低減された圧力で稼動する。成長チャンバー310は、アラミド繊維材料が連続的にその一端から入り他端から出ていく小容積空間（図示省略）を含み、これによりアラミド繊維材料上でのカーボンナノチューブの連続合成を容易にしている。例えばトウ等のアラミド繊維材料は、上流源330からアラミド繊維の連続供給を可能にする。

40

【0087】

炭素原料ガスとプロセス又はキャリアガスとのガス混合物は、チャンバー空間内に連続的に供給することができる。図5に示すように、成長チャンバー310は、通常H型に配置される、2つの垂直部材435及び445と、2つの水平部材455及び465と、により形成することができる。成長チャンバー310は、上記のように小さな空間容積を有

50

し、CNT成長速度を増大させる。適切なバリアコーティングとCNT形成触媒とを備えたアラミド繊維材料は、成長チャンバーの一端を、制御手段により決められた速度で、同一の制御手段か、あるいは追加的に、第1の制御手段と操作の上で関連付けられた別個の制御手段により維持された第1の温度T1で通過する。温度T1は十分に高く、アラミド繊維材料上でのカーボンナノチューブの成長を可能にするが、アラミド繊維材料の物理的及び化学的性質に不利な影響を与えるほどには高くない。繊維の健全性はまた、断熱材としての役割を果たすことができるバリアコーティングの存在により保護することができる。例えば、第1の温度T1は、約450～650とすることができる。予熱炭素原料及び全てのキャリアガスは、T1よりも高い温度T2で提供され、アラミド繊維材料上でのCNT合成を容易にする。CNT合成後、アラミド繊維材料は、成長チャンバー310を反対側の端部から出て行く。そこから、CNT導入アラミド繊維材料に、サイジング剤塗布のような多くのCNT成長処理後ステップを受けさせることができる。

10

【0088】

加熱器320は、成長チャンバー310の空間を加熱し、予め定めたレベルでチャンバーの稼動温度T1を維持する。ある実施形態において、加熱器320は、制御手段により制御され、水平部材455及び465のそれぞれを備えた加熱コイルの形態をとる。水平部材455及び465は小容積空間を提供するために密集しているため、アラミド繊維材料が通過する隙間は、大きな温度勾配もなく、均一に加熱される。このように、加熱器320は、平行部材455及び465の表面を加熱し、成長チャンバー310全体で均一な加熱を提供する。ある実施形態において、水平部材455と465との間の隙間は、約1

20

【0089】

アラミド繊維材料源330は、成長チャンバー310にアラミド繊維材料を連続的に供給するために適応させることができる。一般的なアラミド繊維材料は、トウ、ヤーン、ファブリック又は上の記載で開示された他の形態として供給することができる。炭素原料ガス源340は、ガス予熱器360と流体連結している。ガス予熱器360は、成長チャンバー310の意図していない加熱を防ぐために、成長チャンバー310から熱的に分離されている。さらにその上、ガス予熱器360は、環境から断熱されている。ガス予熱器360には、抵抗加熱トーチ、抵抗加熱セラミック加熱器内で加熱されるコイル管、誘導加熱、ガス流中の熱フィラメント、及び赤外線加熱が含まれ得る。ある実施形態において、炭素原料ガス源340及びプロセスガス350は、予熱器360に供給される前に混合される。炭素原料ガス源340は予熱器360により温度T2まで加熱され、炭素原料は必要な遊離炭素ラジカルに解離されるか又は熱的に「破壊」され、アラミド繊維材料上に配置されたCNT形成触媒の存在下で、CNT成長を促進する。ある実施形態において、炭素原料ガス源は、アセチレンであり、プロセスガスは窒素、ヘリウム、又はこれらの混合物である。炭素原料源としてのアセチレンガスは、酸化物形態の遷移金属ナノ粒子触媒を削減するために、水素を成長チャンバー310中に導入する別個のプロセスの必要を取り除く。炭素原料ガス源340及びプロセスガス350の流量はまた、制御手段、又は追加的に、第1の制御手段と操作の上で関連付けられた他の制御手段により維持することができる。

30

40

【0090】

当然のことながら、制御手段は独立してシステムパラメータを感知、監視、そして制御するように適合可能である。制御手段は、統合され、自動化され、コンピュータ化されたシステム制御手段とすることができ、パラメータデータを受信し、制御パラメータに自動的に適合するか、あるいは手動制御で稼動する。

【0091】

ある実施形態において、アセチレン含有炭素原料ガスが、例えば450～800の間であり得る温度T2まで加熱され、そして成長チャンバー310に供給されると、アセチレンは、アラミド繊維材料上の触媒の存在下で、炭素と水素とに分解される。より高い温度T2は、アセチレンの素早い分解を促進するが、チャンバーをより低い温度T1に維持

50

しつつ、予熱器350内で外部から加熱されるため、アラミド繊維材料の健全性はCNT合成の間保たれる。

【0092】

図6は、ディフューザ510が予熱器360と成長チャンバー310との間に配置された他の実施形態を示す。ディフューザ510は、成長チャンバー内のアラミド繊維材料上に、炭素原料ガスとプロセスガスとの混合物の均一な分散を提供する。ある実施形態において、ディフューザ510はガス輸送用に均一に分布した開口部を備えたプレートの形態をとる。ある実施形態において、ディフューザ510は、成長チャンバー310の選択された部分に沿って広がっている。他の実施形態において、ディフューザ510は、成長チャンバー310の全体に沿って広がっている。ディフューザ510は、垂直部材435及び445(図5)に沿って水平方向に成長チャンバー310に近接して配置することができる。さらに他の実施形態において、ディフューザ510は、部材455及び465に沿って垂直方向に成長チャンバー310に近接して配置される。またさらに他の実施形態において、ディフューザ510は、予熱器360に組み込まれる。

10

【0093】

ある実施形態において、トウ等が使用され、アラミド繊維材料がゆるく結合されている場合、連続プロセスには、トウのストランド又はフィラメントを開織するステップを含むことができる。このように、トウは巻きつけられないので、例えば、真空ベース開織システムを用いて広げることができる。サイジングされた比較的固いアラミド繊維材料が使用される場合、トウを「軟化」させて開織を容易にするために、追加の加熱を行ってもよい。フィラメントを含んで構成される開織繊維は、十分にばらばらに広げ、フィラメントの表面全体を露出させることができ、これにより、その後の処理ステップでトウをより効率的に反応させることができる。例えば、開織アラミド繊維トウに、上記のプラズマシステム又はバリアコーティングにより構成された表面処理ステップを行うことができる。粗面化又はコーティングされた開織繊維は、それから、CNT形成触媒浸漬槽を通過する。結果として、表面に触媒粒子が放射状に分布したアラミド繊維トウの繊維が得られる。トウの触媒含浸繊維は、それから上記のガス予熱器を搭載した矩形チャンバーのような適切なCNT成長チャンバーに入るが、そこでは大気圧CVD又はPE-CVDプロセスを介した流れが、1秒あたり約0.1から10ミクロンの間の秒速数ミクロンという速度でCNTを合成する。トウの繊維は、今や放射状に配列されたCNTを備え、CNT成長反応器から出て行く。

20

30

【0094】

ある実施形態において、CNT導入アラミド繊維材料は、さらに他の処理プロセスを経ることができ、ある実施形態において、それはCNTの機能化のために用いられるプラズマプロセスである。CNTの追加の機能化は、特定の樹脂への付着を促進するために使用することができる。このように、ある実施形態において、本発明は、機能化されたCNTを有するCNT導入アラミド繊維材料を提供する。

【0095】

巻取り可能なアラミド繊維材料の連続プロセスの一部として、CNT導入アラミド繊維材料はさらに、最終製品に有益であり得るあらゆるサイジング剤を塗布するために、サイジング剤浸漬槽を経ることができる。最後に、湿式巻付けが望まれる場合、CNT導入アラミド繊維材料は、樹脂浴を経て、マンドレル又はスプールに巻き取ることができる。結果として、アラミド繊維材料/樹脂の組み合わせは、アラミド繊維材料上にCNTを固定し、より簡単な取扱及び複合材料の作成を可能にする。ある実施形態において、CNT導入は、向上したフィラメントワインディングを提供するために使用される。このように、アラミドトウのようなアラミド繊維上に形成されたCNTは、樹脂が含浸したCNT導入アラミドトウを製造するために樹脂浴を経る。樹脂含浸後、アラミドトウは、搬送ヘッドにより回転マンドレルの表面に位置させることができる。トウは、それから、周知の正確な幾何学模様でマンドレル上に巻きつけられる。

40

【0096】

50

上記の巻付けプロセスは、パイプ、チューブ、又は雄型 (male mold) を介して特徴的に製造される他の形態を提供する。しかし、ここで開示された巻付けプロセスにより作られた形態は、従来のフィラメント巻付けプロセスを介して製造されたものとはことなる。具体的には、ここで開示されたプロセスにおいて、形態は、CNT導入トウを含んだ複合材料から作られる。このような形態は、それ故、CNT導入トウから与えられるような強化された強度等の恩恵を得る。以下の実施例IIIは、上記のプロセスを連続的に使用して、5 ft / 分ものラインスピードで巻取り可能なCNT導入金属トウを製造するプロセスを記載する。ある実施形態において、巻取り可能なアラミド繊維材料上にCNTを導入するための連続プロセスは、約0.25 ft / 分から約9 ft / 分の間のラインスピードが可能となる。長さ3フィートで650 の成長温度で稼動するこの実施形態において、プロセスは、例えば、これにより約1ミクロンから約10ミクロンまでの間の長さを有するCNTを製造するため、約1 ft / 分から約9 ft / 分までのラインスピードで実行する。このプロセスはまた、例えば、これにより約10ミクロンから約50ミクロンまでの間の長さを有するCNTを製造するために、約0.5 ft / 分から約1 ft / 分までのラインスピードで実行することができる。このプロセスは、約0.25 ft / 分から約0.5 ft / 分までのラインスピードで実行ことができ、例えば、これにより約50ミクロンから約100ミクロンまでの間の長さを有するCNTを製造する。CNT長はラインスピードと成長温度とのみに関連するわけではなく、炭素原料及び不活性キャリアガスの流量もまた、CNT長に影響を与え得る。ある実施形態において、2つ以上の炭素材料に同時にプロセスを実施することができる。例えば、複数のテープトウ、フィラメント、及びストランド等に並行して実施することができる。このように、アラミド繊維材料の予め用意されたスプールは、いくつでも並行してプロセスを実施し、そしてプロセスの最後で再び巻取ることができる。並行して実施することができる巻取られたアラミド繊維材料の数には、1, 2, 3, 4, 5, 6というように、CNT成長反応器チャンバーの幅に受け入れることができる任意の数が含まれる。その上、複数のアラミド繊維材料がプロセスを実施される場合、回収スプールの数は、プロセスの最初のスプールの数よりも少なくすることができる。このような実施形態において、アラミドヤーン又はトウ等は、このようなアラミド繊維材料を、織物ファブリック等のより高次に秩序化されたアラミド繊維材料に組み合わせるプロセスを、さらに実施することができる。また連続プロセスには、例えば、CNT導入アラミド短繊維マットの形成を容易にする後処理チョッパーを組み込むことができる。

【0097】

ある実施形態において、本発明のプロセスは、アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブの第1のタイプの第1の量を合成可能にし、カーボンナノチューブの第1のタイプは、アラミド繊維材料の少なくとも1つの第1の性質を変化させるために選択される。続いて、本発明のプロセスは、アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブの第2のタイプの第2の量を合成可能にし、カーボンナノチューブの第2のタイプは、アラミド繊維材料の少なくとも1つの第2の性質を変化させるために選択される。

【0098】

ある実施形態において、CNTの第1の量と第2の量とは異なる。これは、CNTの種類の変化をとまってもともなわなくてもよい。このように、CNTの密度の変化は、たとえCNTタイプが同じままであっても、元のアラミド繊維材料の性質を変化させるために使用することができる。CNTタイプには、例えば、CNT長及び層の数が含まれ得る。ある実施形態において、第1の量及び第2の量は同一である。もし、この場合に、巻取り可能な材料の2つの異なる広がりによって異なる性質が望まれるのであれば、CNT長等のCNTタイプを変化させることができる。例えば、より長いCNTは電気/熱用途に有用であり得るが、より短いCNTは機械的強化用途に有用であり得る。

【0099】

アラミド繊維材料の性質を変化させることに関して上記の議論を考慮すると、ある実施形態において、カーボンナノチューブの第1のタイプとカーボンナノチューブの第2のタ

10

20

30

40

50

イブとは同一でもよいが、他の実施形態において、カーボンナノチューブの第1のタイプとカーボンナノチューブの第2のタイプとは異なってもよい。同様に、ある実施形態において、第1の性質と第2の性質とは同一であってもよい。例えば、EMI遮蔽特性は、CNTの第1の量及びタイプと、CNTの第2の量及びタイプとによって取り込まれる有益な性質であるが、使用するCNTの量又はタイプを変えることにより、この性質の変化の度合いが異なることもあり得る。最後に、ある実施形態において、第1の性質と第2の性質とは異なってもよい。さらにこれはCNTタイプの変化を反映する。例えば、第1の性質はより短いCNTの機械的強度であってもよいが、第2の性質はより長いCNTの電気的/熱的性質であってもよい。当業者は、異なるCNT密度、CNT長、並びに例えば単層、2層及び多層等のCNTの層の数を使用することにより、アラミド繊維材料の性質を調整することができることを理解するだろう。

10

【0100】

ある実施形態において、本発明のプロセスは、アラミド繊維材料上にカーボンナノチューブの第1の量を合成し、この第1の量は、カーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料が、アラミド繊維材料それ自体が示す第1グループの性質とは異なる第2グループの性質を示すことを可能にする。すなわち、引張強度のようなアラミド繊維材料の1つ又は複数の性質を変化させる量を選択することができる。第1グループの性質と第2グループの性質とは、アラミド繊維材料が既に示している性質の強化に相当するような少なくとも1つの同一の性質が含まれ得る。ある実施形態において、CNT導入は、アラミド繊維材料それ自体が示す第1グループの性質には含まれない第2グループの性質を、カーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料に付与することができる。

20

【0101】

ある実施形態において、カーボンナノチューブ導入アラミド繊維材料の引張強度、ヤング率、せん断強度、剛性率、強靱性、圧縮強度、圧縮係数、密度、電磁波吸収性/反射性、音響透過率、電気伝導性、及び熱伝導性からなるグループから選択される少なくとも1つの性質の値が、アラミド繊維材料それ自体の同一の性質の値と異なるように、カーボンナノチューブの第1の量が選択される。

【0102】

引張強度には、3つの異なる大きさが含まれる。1) 材料の歪みが弾性変形から材料を永久に変形させる塑性変形に変化する応力を評価する降伏力、2) 伸張、圧縮又はせん断にさらされたときに材料が耐えることができる最大応力を評価する極限強度、及び3) 応力・歪み曲線上の破断点における応力の座標を評価する破壊強度である。

30

【0103】

複合せん断強度は、繊維方向と垂直な方向に応力が加えられた場合に材料が機能しなくなる負荷を評価する。圧縮強度は、圧縮応力が適用された場合に材料が機能しなくなる負荷を評価する。

【0104】

特に、多層カーボンナノチューブは、これまで計測された全ての材料の中で最も高い引張強度を有し、63 GPaの引張強度が実現されている。その上、理論計算はCNTの可能な引張強度が300 GPaであることを示している。これにより、CNT導入アラミド繊維材料は、元アラミド繊維材料と比較して実質的により高い極限強度が期待される。上記の通り、引張強度の向上は、アラミド繊維材料上での密度及び分布と同様に、使用されるCNTの正確な性質によって決まる。CNT導入アラミド繊維材料は、例えば、2倍の引張特性の向上を示す。例としてのCNT導入アラミド繊維材料は、元の機能化されていないアラミド繊維材料に比べて、2.5倍のせん断強度と2倍の圧縮強度を有し得る。ヤング率は、等方性弾性材料の剛性の大きさである。これは、フックの法則に従う応力の範囲における一軸歪みに対する一軸応力の割合により定義される。これは、材料のサンプルの対して行われる引張試験の間に作成される応力・歪み曲線の傾斜から実験的に決定される。

40

【0105】

50

電気伝導性又は特定の伝導性は、電荷を導く材料の能力の大きさである。CNTキラルティ（chirality）に関連する捩れの度合いのような特定の構造的パラメータを備えたCNTは高い伝導性を有し、これにより、金属的な性質を示す。広く認められた命名方式（M. S. Dresselhaus, et al. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, CA pp. 756-760(1996)）が正式なものとされており、CNTキラルティに関して当業者に認められている。こうして、CNTは例えば2つの指標（ n, m ）により互いに区別される。 n 及び m は、円柱形の表面に巻きつけられ、端部が互いに閉塞されたときに筒を形成するように、六角形グラファイトの切れ目（cut）と巻きつけ（wrapping）とを説明する整数値である。2つの指標が等しい（ $m = n$ ）場合、結果として得られるチューブは「アームチェアー」（又は n, n ）型と呼ばれる。なぜなら、チューブをCNT軸に対して垂直に切断すると、六角形の辺だけが露出し、チューブのふちの外周のパターンが、 n 回繰り返されるアームチェアーのアーム及びシートに似ているためである。アームチェアーCNT、特にSWCNTは、金属的であり、極めて高い電気伝導性及び熱伝導性を有する。加えて、このようなSWCNTは、極めて高い引張強度を有する。

【0106】

捩れの度合いに加えて、CNTの直径もまた電気伝導性に影響する。上記の通り、CNTの直径は、大きさを制御されたCNT形成触媒ナノ粒子を使用することにより制御することができる。CNTはまた、半導体材料として形成することができる。多層CNT（MWNT）の伝導性はより複雑である。MWNTにおける内層反応（interwall reactions）は、個々のチューブの電流を不均一に再分配する。それに反して、金属的な単層ナノチューブ（SWCNT）の異なる部分の電流は変化しない。カーボンナノチューブはまた、ダイヤモンド結晶及び面内グラファイトシートと比較して、極めて高い熱伝導性を有する。

【0107】

CNT導入アラミド繊維材料は、上記の性質以外にもCNTの存在による恩恵を享受し得るが、プロセスにおいてより軽い材料を提供することもできる。このように、より低い密度及びより高い強度の材料をより高い強度重量比に変換する。本発明の様々な実施形態の活発な働きに実質的に影響しない改質もまた、ここで提供される発明の定義に含まれることは理解されるだろう。したがって、以下の実施例は、本発明を図示するものであるが、制限はしない。

【0108】

（実施例I）

この実施例は、電氣的及び熱的性質の向上を目標として、連続プロセスにおいてどのようにCNTがアラミド繊維材料に導入されたかを示す。

【0109】

この試験において、繊維上のCNTの最大担持が目標とされた。テックス値2400のKevlar繊維トウ（Du Pont, Wilmington, DE）がアラミド繊維基材として実装された。このアラミド繊維トウのそれぞれのフィラメントは、直径がおよそ17 μm である。

【0110】

図7は、本発明の実施形態によるCNT導入繊維の製造用のシステム600を図示する。システム600には、図示されたように関連する、アラミド繊維材料繰り出し及び伸張手段（tensioner）工程605と、開繊手段（fiber spreader）670と、コーティング塗布工程630と、コーティング焼き出し（bakeout）工程635と、CNT導入工程640と、繊維束化手段（bundler）工程645と、アラミド繊維材料取り込みポピン650とが含まれた。

【0111】

繰り出し及び伸張工程605には、繰り出しポピン606及び伸張手段607が含まれた。繰り出しポピンは、アラミド繊維材料660をプロセスへ運び、繊維は伸張手段607により伸張された。この実施例において、アラミド繊維は、2.0 ft / 分のラインスピード及び12グラムの張力で処理された。

【0112】

10

20

30

40

50

伸張された繊維材料 660 は開織手段 670 に運ばれた。開織手段は、繊維のそれぞれの要素に分離する。平坦で均一な直径のバー（bar）の上方及び下方に、直径が可変のバーの上方及び下方に、半径方向に広がった溝とニーディングローラー（kneading roller）とを備えたバーの上方に、又は振動バー（vibratory bar）の上方に、繊維を引っ張る等の様々な技術及び装置を開織のために使用することができる。繊維の開織は、より多くの繊維表面領域を暴露することにより、プラズマ適用、バリアコーティング塗布、及び触媒塗布等の下流工程の効率を向上させる。

【0113】

繰り出し及び伸張工程 605 並びに開織手段工程 670 は、繊維工業において日常的に使用されており、当業者はそれらの設計及び使用を熟知しているだろう。

10

【0114】

開織繊維 680 は、触媒塗布工程 630 に運ばれた。この試験において、浸漬コーティング構成に複数化合物金属塩触媒コーティング溶液が使用された。この溶液は、脱イオン水中に 25 mM の酢酸鉄、5 mM の酢酸コバルト、及び 5 mM の硝酸アルミニウムが希釈されていた。触媒コーティングは、周囲環境の室温で塗布された。

【0115】

触媒含浸アラミド繊維 695 は、ナノスケールの触媒コーティングを乾燥させるために、触媒焼き出し工程 635 に運ばれた。焼き出し工程は、250 でアラミド繊維全体から水分を除去するために使用される加熱されたオーブンにより構成される。

【0116】

20

焼き出しの後、最後に触媒含浸繊維 695 は、CNT 導入工程 640 に進んだ。この試験において、大気圧下での CVD 成長を採用するために、24 インチの成長ゾーンを有する矩形反応器が使用された。全ガス流量の 93.3% は不活性ガス（窒素）、4.0% は水素ガス、そして 2.7% は炭素供給源（アセチレン）であった。成長ゾーンは、チャンパー長に沿った温度勾配であり、最高温度はチャンパー中央の 700 であった。流入ガス温度はまた 510 に予熱された。結果として得られた CNT は、図 1 に示されており、繊維の 2 重量% 弱であった。

【0117】

CNT 導入後、CNT 導入繊維 697 は繊維束化手段工程 645 で再び束化された。この工程はそれぞれのストランドを再結合させ、工程 610 で行われた開織工程を事実上取り消した。

30

【0118】

束化された CNT 導入繊維 697 は、保存のため取り込みピン 650 の周囲に巻きつけられた。CNT 導入繊維 697 は、およそ 0.5 ~ 3 μm の長さの一面に生い茂った CNT を担持し、高い電氣的及び熱的性質を備える複合材料に使用する用意ができた。

【0119】

（実施例 II）

この実施例は、層間せん断強度等の機械的性質の向上を目標として、連続プロセスにおいてアラミド繊維材料に CNT がどのように導入され得るかを示す。

【0120】

40

この試験において、低いプロセス温度と同様に、繊維上の最小 CNT 担持が目標とされる。テックス値が 2400 の Kevlar 繊維トウ（Du Pont, Wilmington, DE）がアラミド繊維基材として実装される。このアラミド繊維トウのそれぞれのフィラメントは、およそ 17 μm の直径を有する。

【0121】

図 8 は、本発明の実施形態による CNT 導入繊維を製造するためのシステム 700 を示す。システム 700 には、図示されたように関連する、アラミド繊維材料繰り出し及び伸張工程 705 と、開織手段工程 770 と、コーティング塗布工程 730 と、コーティング焼き出し工程 735 と、CNT 導入工程 740 と、樹脂浴 745 と、巻き取りマンドレル 750 と、が含まれた。

50

【 0 1 2 2 】

繰り出し及び伸張工程 7 0 5 には、繰り出しポビン 7 0 6 と伸張手段 7 0 7 が含まれた。繰り出しポビンは、アラミド繊維材料 7 6 0 をプロセスへ運び、繊維は伸張手段 7 0 7 を介して伸張された。この実施例において、アラミド繊維は、1.0 f t / 分のラインスピード及び 1 0 グラムの張力で処理された。

【 0 1 2 3 】

繊維材料 7 6 0 は、開織手段 7 7 0 に運ばれた。開織手段は繊維のそれぞれの要素を分離した。平坦で均一な直径のバー (bar) の上方及び下方に、直径が可変のバーの上方及び下方に、半径方向に広がった溝とニーディングローラー (kneading roller) とを備えたバーの上方に、又は振動バー (vibratory bar) の上方に、繊維を引っ張る等の様々な技術及び装置を開織のために使用することができる。繊維の開織は、より多くの繊維表面領域を暴露することにより、プラズマ適用、バリアコーティング塗布、及び触媒塗布等の下流工程の効率を向上させる。

10

【 0 1 2 4 】

繰り出し及び伸張工程 7 0 5 並びに開織手段工程 7 7 0 は、繊維工業において日常的に使用されており、当業者はそれらの設計及び使用を熟知しているだろう。

【 0 1 2 5 】

開織繊維 7 8 0 は触媒塗布工程 7 3 0 に送られた。この試験において、浸漬コーティング構成に、複数化合物金属塩触媒コーティング溶液が使用された。溶液は、脱イオン水中に、5 0 m M の酢酸鉄、2 0 m M の酢酸コバルト、及び 1 0 m M の硝酸アルミニウムが希釈された。触媒コーティングは、周囲環境の室温で塗布された。

20

【 0 1 2 6 】

触媒含浸アラミド繊維 7 9 5 は、ナノスケールの触媒コーティングを乾燥させるために、触媒焼き出し工程 7 3 5 に送られた。焼き出し工程は、2 0 0 でアラミド繊維全体の水分を除去するために使用される加熱されたオープンにより構成される。

【 0 1 2 7 】

焼き出し後、触媒含浸繊維 7 9 5 は、最後に C N T 導入工程 7 4 0 に進んだ。この実施例において、大気圧での C V D 成長を採用するために、成長ゾーンが 2 4 インチの矩形反応器が使用された。全ガス流量の 9 0 . 0 % が不活性ガス (窒素)、8 . 0 % が水素ガス、そして 2 . 0 % が炭素供給源 (アセチレン) であった。成長ゾーンはチャンパー長に沿った温度勾配であり、最高温度はチャンパー中央の 6 0 0 であった。流入ガス温度はまた 6 0 0 に予熱された。結果として得られた C N T は、図 2 に示されており、繊維の 1 重量 % 弱であった。

30

【 0 1 2 8 】

C N T 成長後、巻き付けられた C N T 導入繊維 7 9 7 は樹脂浴 7 4 5 に運ばれた。樹脂浴には、C N T 導入繊維及び樹脂を含む複合材料を製造するための樹脂が入っていた。この樹脂には EPON (登録商標) 862 エポキシ樹脂が含まれた。

【 0 1 2 9 】

樹脂浴 7 4 5 は、ドクターブレードローラー槽 (doctor blade roller bath) として実装され、槽内に配置された磨き上げられた回転シリンダー (例えば、シリンダー 7 4 4) が回転するたびに樹脂を取り上げた。ドクターバー 7 2 4 (図 8 には図示されていない) がシリンダーに対して押し付けられることにより、シリンダー 7 4 4 上で適切な樹脂フィルムの厚さが得られ、余計な樹脂が槽内に戻された。アラミド繊維ローピング 7 9 7 は、シリンダー 7 4 4 の頂部に引っ張られると、樹脂フィルムと接触して湿った。

40

【 0 1 3 0 】

樹脂浴 7 4 5 の後、樹脂湿潤 C N T 導入繊維 7 9 7 は、多くのリング、小穴、及び一般に搬送ヘッド (図示省略) の背後に配置されるマルチピンコウム (図示省略) を通過した。コウムは、アラミド繊維 7 9 7 を、回転マンドレル 7 5 0 上で 1 つの組み合わせられたバンドにまとめられるまで分離した。マンドレルは、高い機械的強度、特に層間せん断強度を有する複合材料を必要とする構造の鋳型としての役割を果たした。上記のプロセスを使

50

用して成長したCNTは、長さが1ミクロンよりも短かった。

【0131】

上記実施形態は、本発明の単なる説明するものに過ぎず、当業者が本発明の範囲から離れることなく上記実施形態の様々なバリエーションを考え出すことができることは明らかである。例えば、この明細書において、多くの具体的な詳細が、本発明の実例となる実施形態の詳細な記載及び理解を提供するために提供された。しかしながら、当業者は、これらの詳細のうちの一つもしくは複数なしに、又は他のプロセス、材料、部品等とともに、本発明を実施することができることを理解するだろう。

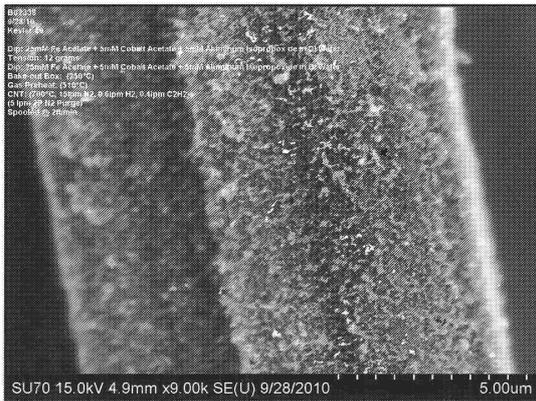
【0132】

さらにその上、いくつかの実施形態において、図示された実施形態の様相が曖昧になるのを避けるため、周知の構造、材料又は工程が詳細に図示又は説明されていない。当然のことながら、図示された様々な実施形態は実例に過ぎず、基準として描かれたわけではない。本明細書において、「一実施形態」、「実施形態」、又は「ある実施形態」とは、実施形態に関連付けて記載された特定の特徴、材料、又は性質が、本発明の少なくとも一つの実施形態に含まれ、全ての実施形態に含まれる必要がないことを意味する。それ故、明細書中の多くの箇所で見られる「一実施形態において」、「実施形態において」、又は「ある実施形態において」という言い回しは、全てが同一の実施形態を参照している必要はない。さらにその上、具体的な特長、構造、材料、又は性質は、一つ又は複数の実施形態において任意の適した方法で組み合わせることができる。したがって、このようなバリエーションは以下の請求項及びその均等物の範囲に含まれる。

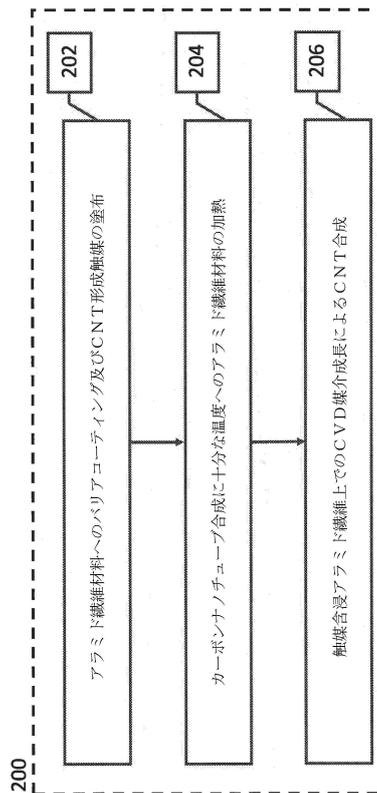
10

20

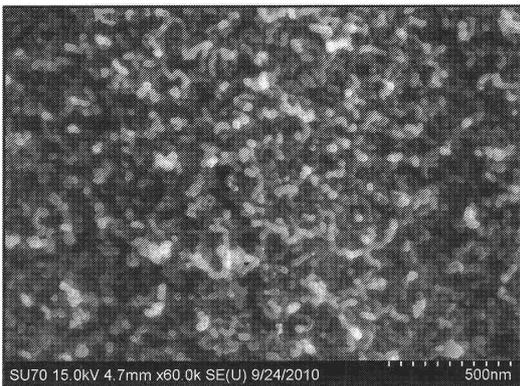
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

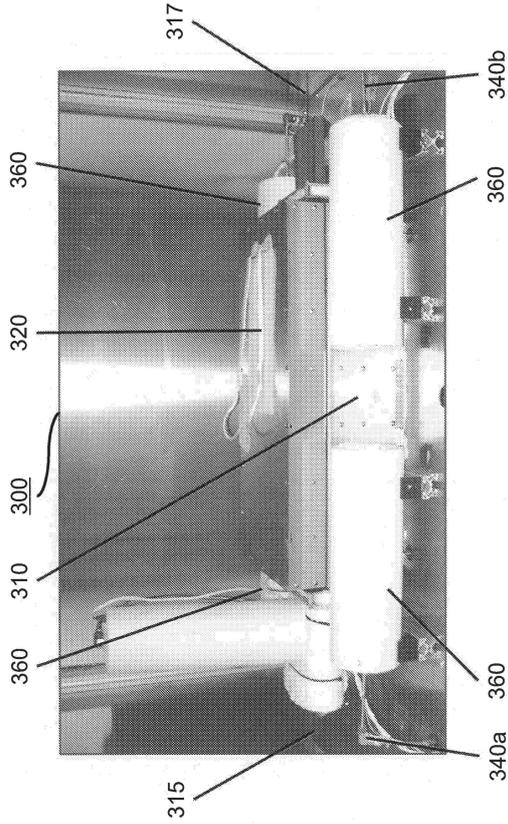
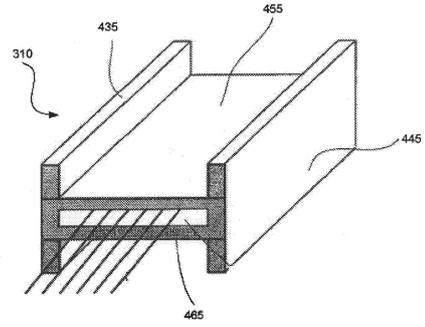
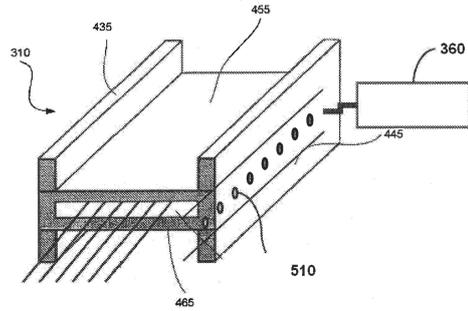


Figure 4

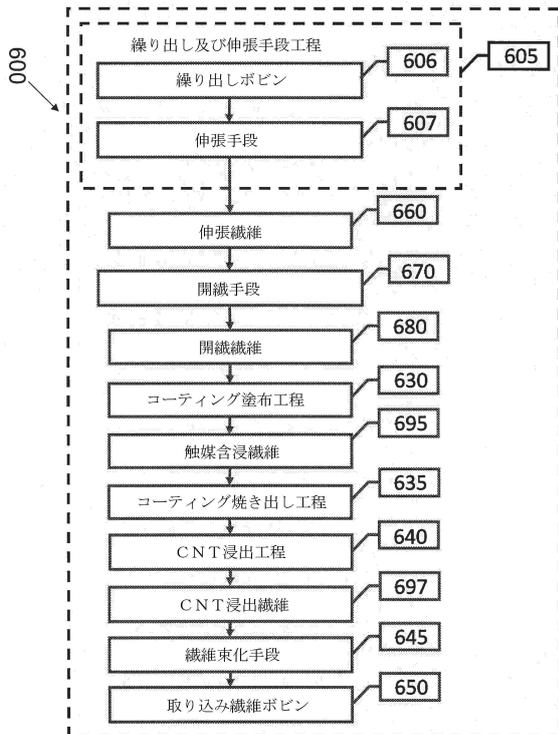
【図5】



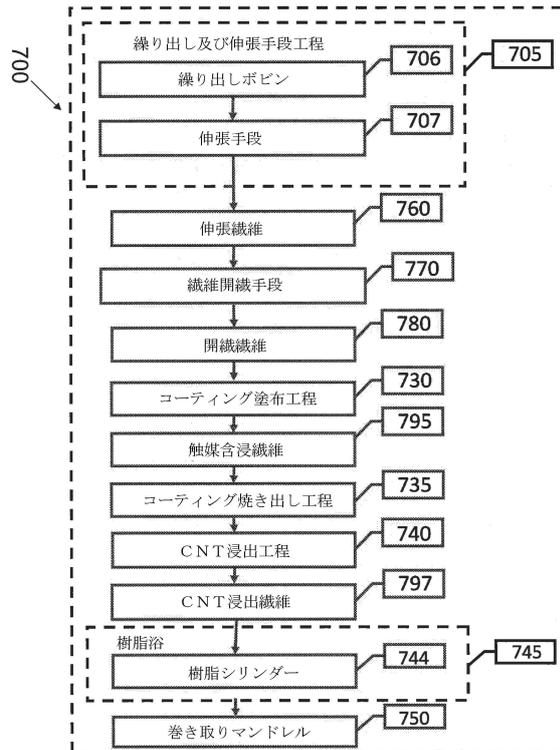
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (74)代理人 100087505
弁理士 西山 春之
- (74)代理人 100154106
弁理士 荒木 邦夫
- (74)代理人 100096769
弁理士 有原 幸一
- (74)代理人 100107319
弁理士 松島 鉄男
- (74)代理人 100114591
弁理士 河村 英文
- (74)代理人 100167025
弁理士 池本 理絵
- (74)代理人 100168642
弁理士 関谷 充司
- (74)代理人 100168608
弁理士 梶 大樹
- (72)発明者 シャー, ツァシャー, ケー.
アメリカ合衆国、メリーランド州 21044、コロンビア、リバー ラン 6417
- (72)発明者 マレキー, ハリー, シー.
アメリカ合衆国、メリーランド州 21009、アピンドン、メドウ バレイ ドライブ 3304
- (72)発明者 アルベージング, マーク, アール.
アメリカ合衆国、メリーランド州 21057、グレン アーム、シャロン ドライブ 5607
- (72)発明者 ガードナー, スレイド, エイチ.
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94306、パロ アルト、ピーオーボックス 60412

審査官 相田 元

- (56)参考文献 国際公開第2008/085634(WO, A1)
特開2009-021038(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0220409(US, A1)
特表2005-538026(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0081441(US, A1)
米国特許出願公開第2009/0081383(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M 10/00 - 11/84
D06M 13/188
D06M 16/00
D06M 19/00 - 23/18
D06M 101/36
C01B 31/00 - 31/14