

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4829465号
(P4829465)

(45) 発行日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)

(24) 登録日 平成23年9月22日 (2011. 9. 22)

(51) Int. Cl.	F I
DO3D 15/12 (2006.01)	D O 3 D 15/12 Z
DO1F 9/22 (2006.01)	D O 1 F 9/22
DO4H 1/42 (2006.01)	D O 4 H 1/42 E
D21H 13/50 (2006.01)	D 2 1 H 13/50

請求項の数 36 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2002-513850 (P2002-513850)	(73) 特許権者	303026556
(86) (22) 出願日	平成13年7月26日 (2001. 7. 26)		バラード パワー システムズ インコーポレイティド
(65) 公表番号	特表2004-504512 (P2004-504512A)		カナダ国, ブイ5ジェイ 5ジェイ8, ブリティッシュ コロンビア, パーナビー, グレンリヨン パークウェイ 9000
(43) 公表日	平成16年2月12日 (2004. 2. 12)		
(86) 国際出願番号	PCT/CA2001/001083	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開番号	W02002/008150		弁理士 山本 秀策
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002. 1. 31)	(74) 代理人	100062409
審査請求日	平成20年7月8日 (2008. 7. 8)		弁理士 安村 高明
(31) 優先権主張番号	60/220, 731	(74) 代理人	100113413
(32) 優先日	平成12年7月26日 (2000. 7. 26)		弁理士 森下 夏樹
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素-基質複合体、およびそれに関連する組成および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性繊維と安定化されたカーボン前駆体強化繊維とを含む複合体であって、該熱可塑性繊維は、該熱可塑性繊維を融解することによって該強化繊維に融合され、融合された該熱可塑性繊維および該強化繊維が炭化されて該複合体を生成する、複合体。

【請求項 2】

前記強化繊維は、酸化されたポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 3】

前記熱可塑性繊維は高炭化収量繊維である、請求項 1 または 2 に記載の複合体。

10

【請求項 4】

前記熱可塑性繊維は、フェノール樹脂、ピッチ、エポキシ樹脂、フタロニトリル樹脂、芳香族アセチレン誘導体ポリマー、または酸化されていないポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 1 または 2 に記載の複合体。

【請求項 5】

前記熱可塑性繊維は、酸化されていないポリアクリロニトリルを含む、請求項 1 または 2 に記載の複合体。

【請求項 6】

前記強化繊維の重量は、前記複合体の重量の少なくとも 30% である、請求項 1 に記載の複合体。

20

【請求項 7】

前記強化繊維の重量は、前記複合体の重量の少なくとも 60%である、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 8】

前記強化繊維の重量は、前記複合体の重量の少なくとも 90%である、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 9】

前記繊維は、少なくとも約 50%異なる長さを有する、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 10】

前記繊維は、少なくとも約 300%異なる長さを有する、請求項 1 に記載の複合体。

10

【請求項 11】

前記繊維は、少なくとも約 1000%異なる長さを有する、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 12】

前記繊維は、実質的に同一の長さを有する、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 13】

前記複合体は、6 ガーリー秒より大きい空気透過性を有する、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 14】

前記複合体は、9 ガーリー秒より大きい空気透過性を有する、請求項 1 に記載の複合体。

20

【請求項 15】

前記熱可塑性繊維は、前記強化繊維が織り込まれて織布を形成する、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 16】

前記熱可塑性繊維および前記強化繊維は、概して無秩序な構成で混合されて不織布を形成する、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 17】

複合体を形成する方法であって、
熱可塑性繊維と安定化されたカーボン前駆体強化繊維とを一体化することと、
該熱可塑性繊維を融解することによって該熱可塑性繊維を該強化繊維に融合することと
、
融合された該熱可塑性繊維および該強化繊維を炭化することにより、複合体を生成することと

30

を含む方法。

【請求項 18】

前記強化繊維は酸化されたポリアクリロニトリル繊維である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記熱可塑性繊維を安定化および／または酸化することをさらに含む、請求項 17 または 18 に記載の方法。

40

【請求項 20】

前記炭化するという工程の前に、前記安定化および／または酸化するという工程が発生する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記熱可塑性繊維は高炭化収量繊維である、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 22】

前記熱可塑性繊維は、フェノール樹脂、ピッチ、エポキシ樹脂、フタロニトリル樹脂、芳香族アセチレン誘導体ポリマー、またはポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 23】

50

前記熱可塑性繊維は、ポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 24】

前記一体化するという工程は、前記熱可塑性繊維と前記強化繊維とを混合して不織布を形成することを含む、請求項 17 ～ 23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

前記一体化するという工程は、前記熱可塑性繊維と前記強化繊維とを製織して織布を形成することを含む、請求項 17 ～ 23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

請求項 17 ～ 25 のいずれかの方法によって形成された複合体。

10

【請求項 27】

複合体を形成する方法であって、

複数のカーボン前駆体繊維を安定化させることと、

該安定化されたカーボン前駆体繊維と複数の熱可塑性繊維とを一体化することと、

該熱可塑性繊維を融解することによって該熱可塑性繊維を強化繊維に融合することと、

融合された該熱可塑性繊維および該強化繊維を炭化することにより、複合体を生成することと

を含む方法。

【請求項 28】

前記方法は、前記熱可塑性繊維を安定化および／または酸化することをさらに含む、請求項 27 に記載の方法。

20

【請求項 29】

前記複数のカーボン前駆体繊維は、ポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記熱可塑性繊維は、ポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 27 または 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記熱可塑性繊維は、フェノール樹脂、ピッチ、エポキシ樹脂、フタロニトリル樹脂、芳香族アセチレン誘導体ポリマー、またはポリアクリロニトリル繊維を含む、請求項 27 または 29 に記載の方法。

30

【請求項 32】

前記一体化するという工程は、前記熱可塑性繊維と前記カーボン前駆体繊維とを混合して不織布を形成することを含む、請求項 27、29 または 30 に記載の方法。

【請求項 33】

前記一体化するという工程は、前記熱可塑性繊維と前記カーボン前駆体繊維とを統合することをさらに含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記統合するという工程は、前記熱可塑性繊維と前記カーボン系繊維とを水で絡み合わせることを含む、請求項 33 に記載の方法。

40

【請求項 35】

前記統合するという工程は、混合された前記熱可塑性繊維および前記カーボン前駆体繊維を針で穿孔することを含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 36】

前記統合するという工程は、前記熱可塑性繊維と前記カーボン前駆体繊維とを製織して織布を形成することを含む、請求項 27、29 または 30 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(1. 発明の分野)

50

本発明は、炭素－基質の複合物に関し、特定の実施形態において、熱可塑性のポリアクリロニトリル繊維から導き出される炭素－基質の複合物に関する。

【0002】

(2. 関連技術の説明)

構造、摩擦、削摩、および断熱の用途において、炭素複合物が優れた高温性能の特性を有することによって、このような材料に対する需要がかつてないほど拡大している。従って、近年、相当な努力によって、原子力発電、航空宇宙、航空機、および工業の分野で用いるために、このような材料を大規模生成するための新しい技術が開発されている。

【0003】

炭素－基質の複合物は、炭素質または黒鉛状の基質の繊維状の補強剤によって構成される材料である。特化された特性を付与するために、充填剤またはコーティングも含まれ得る。繊維および基質の両方が炭素をベースとする炭素－炭素の部分は、軽量であり、かつ、高温特性を有するため、航空および宇宙の用途を含む種々の用途に用いられる。炭素－炭素の複合物は、軽量材料であり、その生成に用いられる前駆物質によって、約 2.00 g/cm^3 までの密度を有する。炭素－基質の複合物は、用いられる特定の繊維状の補強剤の密度によって、より大きな密度を有し得る。炭素－基質の複合物は、非酸化環境において大きな熱安定性を有し、酸化環境における使用のために、酸化に対して耐性を有するコーティングによってコーティングされ得る。さらに、炭素－炭素の複合物は、高温に対する強度と共に、高温および熱衝撃に対する耐性を有するため望ましい。

【0004】

炭素－炭素の複合物の炭素繊維は、概して、3つの主な前駆物質（すなわち、レーヨン、ポリアクリロニトリル（PAN）、およびピッチ）から導き出される。レーヨン前駆物質の使用は、生成される炭素繊維の質が悪いため、近年、その大部分が中止されている。現在、繊維製造業者は、概して、PANまたはピッチをベースとする前駆物質を用いる。多くの場合、PANは、強度が高い場合に好適であり、ピッチ誘導体は、係数（modulus）が高く、熱伝導率が高い場合に望ましい。

【0005】

工業および自動車市場におけるエンジン構成要素に対する炭素－炭素の複合物の使用は、主に2つの理由から、大規模ではない。第1の理由は、炭素繊維自体の価格である。1990年代初頭の炭素繊維は、約40ドル/lbであり、現在は、8～9ドル/lbであり、短期予想では、5ドル/lb以下である。この価格の低下および予想される繊維の需要の増加によって、繊維の価格はさらに低下し、多くの用途において、炭素－炭素の複合物がスチールおよびアルミニウムに取って代わる。

【0006】

炭素－炭素の複合物などの炭素－基質の複合物が、優れた工業の成果をおさめていない第2の理由は、製造プロセスの費用の最適化および低下を試みる際に生じる困難である。マルチステップ処理技術を利用して、結合剤を炭素基質に変換する、または、化学蒸着法によって炭素基質を追加することによって、所望の複合物特性がもたらされ得る。従来の処理は、繊維を樹脂と組み合わせること、および、プリフォームを所望の形に成形することを含む。これらの形またはプリフォームは、高温の炉に入れられ、800～2000℃の温度で数時間加熱される。加熱の後、複合物またはプリフォームは、CVD炉に入れられ、緻密にされる。CVDは、化学蒸着法のことを意味する。CVDの性質によって、厚い試料を均一の密度で製造することは、非常に困難である。そのため、薄いサンプルの場合でさえも、CVDプロセスが終了するまで、数日から数週間を要し得る。時間的な費用によって、これらのプロセスは、非常に労働集約的であり、大量生産に貢献しない。

【0007】

炭素－炭素の複合物を生成する種々の方法および材料は、多数の刊行物および特許に記載されている。これらの刊行物および特許は、例えば、Buckley, John D. および Edie, Dan D. による Carbon-Carbon Materials and Composites, Noyes Publications, Park R

10

20

30

40

50

idge, N. J. (1993)、Delmonte, JohnによるTechnology of Carbon and Graphite Fiber Composites, Van Nostrand Reinhold Company, New York, N. Y. (1981)、Schmidtらによる「Evolution of Carbon-Carbon Composites (CCC)」SAMPE Journal, Vol. 32, No. 4, 7月/8月 1996, ページ44-50、「Expanding Applications Reinforce the Value of Composites」High Performance Composites 1998 Sourcebook、Finelliらによる米国特許第3, 914, 395号、DeMundaによる米国特許第4, 178, 413号、Engleによる米国特許第5, 061, 414号、Zimmerらによる米国特許第4, 554, 024号、およびOlsenらによる米国特許第5, 686, 027号を含む。

10

【0008】

(発明の要旨)

本発明は、炭素-基質および炭素-炭素の複合物、このような複合物を製造するシステムおよび方法を含む。例えば、特定の実施形態において、本発明の目的は、前駆基質が、安定化した炭素前駆物質の補強繊維および熱可塑性の繊維から構成される、炭素-基質の複合製品を生成する新しい方法を提供することである。前駆基質は、例えば、熱可塑性の繊維を補強繊維に融合させる温度および圧力などの制御された条件下で圧縮され得、次いで、前駆基質は、炭化され得る。

20

【0009】

従って、ある局面において、本発明は、熱可塑性の繊維および安定化した炭素前駆物質の補強繊維を含む複合物を提供する。熱可塑性の繊維および補強繊維は、複合物を得るために炭化される。特定の実施形態において、補強繊維は、酸化ポリアクリロニトリル繊維を含み得る。特定の実施形態において、熱可塑性の繊維は、フェノール樹脂、ピッチ、エポキシ樹脂、フタロニトリル樹脂、芳香族のアセチレンによって導き出されたポリマー、または非酸化ポリアクリロニトリル繊維などの高炭化収量繊維 (high char yield fibers) である。特定の実施形態において、熱可塑性の繊維は、非酸化ポリアクリロニトリルを含み、例えば、補強繊維は、酸化ポリアクリロニトリルを含む。特定の実施形態において、繊維は、実質的に同一の長さを有する、あるいは、少なくとも約50%異なる長さ、少なくとも約300%異なる長さ、または、少なくとも約1000%異なる長さを有する。熱可塑性の繊維および補強繊維は、実質的に個別の繊維として提供され得る、あるいは、ヤーン (yarn) (例えば、単独のヤーン)、または、熱可塑性の繊維および補強繊維を含むヤーンとして提供され得る。

30

【0010】

第2の局面において、複合物は、補強繊維が熱可塑性の繊維に織り交ぜられている織布であり得る。あるいは、複合物は、一般にオーダによらない方法で補強繊維が熱可塑性の繊維と混合する不織布であり得る。

【0011】

別の局面において、本発明は、熱可塑性の繊維および安定化した炭素前駆物質の補強繊維を組み合わせ、熱可塑性の繊維を安定化した補強繊維に融合させ、繊維を炭化させて複合物を生成することによって作製される複合物を提供する。特定の実施形態において、この方法は、好適に繊維を炭化する前に、熱可塑性の繊維の安定化および/または酸化を含み得る。熱可塑性の繊維および補強繊維は、上記のように選択され得る。補強繊維および熱可塑性の繊維は、繊維を混合させて不織布の布地を形成することによって組み合わせられ得る。あるいは、補強繊維および熱可塑性の繊維は、織布を形成するために織り交ぜられ得る。

40

【0012】

別の実施形態において、本発明は、複合物を形成する方法を提供する。この方法は、複数の炭素前駆繊維を安定化させる工程、安定化した炭素前駆繊維を熱可塑性の繊維と組み合

50

わせる工程、熱可塑性の繊維を炭素前駆繊維に融合させる工程、および、熱可塑性の繊維および補強繊維を炭化させて複合物を生成する工程を含む。繊維を組み合わせ（熱可塑性の繊維を炭素前駆繊維と織り交ぜて）織布を形成することが出来る、あるいは、これらを組み合わせて不織布を形成することが出来る。熱可塑性の繊維および炭素前駆繊維は、上記のように選択され得る。特定の実施形態において、この方法は、繊維の炭化の前に、熱可塑性の繊維の安定化および／または酸化のオプションのステップを含む。

【0013】

さらなる局面において、本発明は、ポリアクリロニトリル繊維および酸化ポリアクリロニトリル補強繊維を含む前駆基質を形成し、ポリアクリロニトリル繊維を補強繊維に融合してポリアクリロニトリル基質を形成し、ポリアクリロニトリル繊維および補強繊維を炭化させて複合物を形成することによって複合物を作製する方法を提供する。特定の実施形態において、この方法は、繊維の炭化の前に、ポリアクリロニトリル繊維の安定化および／または酸化のオプションのステップを含む。非酸化ポリアクリロニトリル繊維および酸化ポリアクリロニトリル繊維は、実質的に個別の繊維として提供され得る、あるいは、ヤーン（例えば、単独のヤーン）、または、熱可塑性の繊維および補強繊維を含むヤーンとして提供され得る。前駆基質は、ポリアクリロニトリル繊維が補強繊維に織り交ぜられている織布、または、不織布であり得る。

【0014】

（例示的な実施形態の詳細な説明）

本発明は、概して、可融性および不融性の繊維を組み合わせる結合力のある繊維にし、繊維を処理し、材料を炭化して炭素-基質の複合物を形成することによって作製される複合材料に関する。

【0015】

本発明のある局面は、概して、炭素-基質の複合物の作製に関する。概して、この方法は、可融性の基質および不融性の繊維補強剤を混合させる前の組み合わせから作製される布地またはフェルトを利用する。不融性の繊維補強剤は、複合物に強度および剛性を付与する耐力要素である。基質の役割は、負荷を伝達かつ分配し、繊維を適切に配向させ、繊維を環境から保護する媒体として機能することである。これらの繊維は、最終的な材料の耐力要素である。複合布地は、基質を融解するため（例えば、基質をガラス転移させるため）および複合物を固化するために必要な熱および／または圧力による処理などによって融解され得る。融解後、複合物は、オプションとして、熱処理、照射、酸化、架橋結合、またはこれらの組み合わせなどの技術によって安定化され得、次いで、炭化され得る。

【0016】

従って、基質および補強繊維の選択は、好適には、基質のガラス転移温度が補強繊維の融点より低いことを必要とする。特定の実施形態（例えば、可融性の繊維が、硬化プロセスの間に発熱するポリアクリロニトリル（PAN）を含む場合）において、複合物は、好適には、不融性の繊維（例えば、酸化PANなどの安定化した炭素前駆物質）を利用する。

【0017】

本発明の好適な複合物は、10mmより薄い（さらに好適には、1mmより薄い）厚さを有するシートに処理される。

【0018】

好適な実施形態において、対象の方法を用いて、弾性率が高い、引張り強さが高い、質量が低い、引張り係数が高い、および熱膨張率が低いなどの特性を有する炭素-基質の複合物が生成される。特定の好適な実施形態において、対象の複合物は、少なくとも15GPa（より好適には、少なくとも150GPa）の弾性率を（厚さ方向に）有する。特定の好適な実施形態において、対象となる複合物は、少なくとも1MPa（より好適には、少なくとも25MPa）の引張り強さの係数を有する。

【0019】

特定の実施形態において、対象となる複合物の構成要素および割合は、少なくとも100W/m-K（より好適には、500W/m-K、1000W/m-K、または2500W

10

20

30

40

50

／m-K)の熱伝導率を有する製品を提供するように選択される。

【0020】

対象となる複合物が、摩擦部材として使用されることが意図される場合、複合物は、好適には、0.05～0.6の範囲内の動摩擦係数を有するように形成される。

【0021】

対象となる複合物が、導電性の部材として（例えば、燃料電池において）使用されることが意図される場合、複合物は、好適には、少なくとも0.01S/cm（より好適には、少なくとも約0.1、1.0、10、または100S/cm）の導電率を有する。

【0022】

このような複合物は、例えば、乾湿摩擦用途、濾過、EMI遮蔽、静的散逸、構造の補強、ロケットのノズルおよび先端、削摩用途、燃料電池基板および伝導性の触媒支援（conductive catalyst support）などの電気化学用途、ならびに他の用途などの多数の用途に有用である。

10

【0023】

（定義）

本発明をさらに説明する前に、本明細書、実施例、および特許請求の範囲内で用いられる特定の用語を便宜上ここに収集する。

【0024】

本願で用いられるように、用語「炭素-基質の複合物」は、概して、基質が炭化または黒鉛化された材料である複合物を意味する。用語「炭素ベースの複合物」は、繊維状の補強剤が炭素質または黒鉛状の材料である任意の複合物を意味する。用語「炭素-炭素の複合物」は、炭素基質の炭素繊維の複合物、すなわち、繊維状の補強剤が炭素繊維を含む炭素-基質の複合物を意味する。

20

【0025】

本明細書中で用いられるように、用語「繊維」および「繊維状の材料」は、本明細書中、任意のタイプの繊維を意味するように区別なく用いられ、強化性または不融性の繊維および熱可塑性または可融性の繊維を含み、本明細書中で開示される方法によって繊維が補強された複合物を作製するために有用である。「実質的に単独の繊維」は、ヤーンなどの集合ストランドに組み込まれない繊維である。

【0026】

用語「繊維含有量」は、複合物における基質の量に対する補強繊維の量を意味する。これは、通常、複合物の体積部分または重量部分の割合として表現される。

30

【0027】

「織布」は、実質的に規則的なパターンまたはアライメント（例えば、製織、編成、または編組）によって構成される繊維を含む布地である。織布は、たて糸およびよこ糸を織機などに織り交ぜることによって、または、織り交ぜられるべき繊維のサスペンションを覆うことによって形成され得る。

【0028】

用語「布地」は、ニードリング（needling）またはハイドロエンタングリング（hydroentangling）によって、切断された繊維のエンタングルメントによって生成される織布および不織布を意味する。さらに、布地という用語は、切断された繊維が水または空気を移動媒体として用いることによってキャリアベルトにランダムに置かれる従来のフェルトまたは製紙技術によって生成される不織布も意味する。

40

【0029】

本発明の方法および構成において用いられる「安定化した」炭素前駆繊維は、適切な安定化（例えば、酸化）、または、不融性の繊維を得るための炭素前駆繊維の他の化学的改質によって形成される繊維を意味する。例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）（可融性の熱可塑性炭素前駆物質）は、PANを酸化させることによって安定化されて、酸化PAN（不融性の熱可塑性材料）が得られる。

【0030】

50

用語「ガラス転移」は、基質構成要素が低温で硬質または脆性の材料から高温で軟質または変形可能な材料に転移されることを意味する。「ガラス転移温度」(T_g)は、分子流動性が増加することによって硬化ポリマーの特性が著しく変化する温度である。

【0031】

本明細書中で用いられるように、用語「発熱」は、複合製品の硬化の間の化学反応による熱の遊離または発生を意味する。

【0032】

本明細書中で用いられるように、「硬化」ステップは、熱、圧力、照射、化学反応、またはこれらの組み合わせによって、複合物の基質材料の架橋結合などの特性に生じる不可逆的な変化に関与する。

【0033】

本明細書中で用いられるように、用語「導電性の材料」は、デバイスの動作温度において少なくとも約0.01ジーメンズ/cm (S/cm)の導電率を有する材料を意味する。

【0034】

用語「伝導性」は、物質の電流を伝える能力を表すために用いられる。伝導性は、導体の端における電流の強さ I と電圧 U との間の比例係数 G として量的に表される ($I = GU$)。伝導性は $G = I/U$ である。伝導性の単位はジーメンズである ($S = \Omega^{-1}$)。

【0035】

用語「ヤング率」は、垂直応力と材料の比例限度より少ない引張りまたは圧縮応力に対応するひずみとの割合を意味する。この用語は、「弾性率」と区別なく用いられ得る。

【0036】

本発明の複合物の「引張り強さ」は、引張りながら負荷される材料のサンプルが分離する公称応力である。

【0037】

用語「通気性」は、表面間に差圧がある状態で材料を通る空気の流れの速度を意味する。通気性は、空気抵抗（例えば、300ccの空気が0.1平方インチの領域の開口部を通過するために要する秒数）によって測定され得る。この秒数は、ガーレー秒数またはガーレーヒル秒数と呼ばれる。

【0038】

用語「混ぜ合わす」および「混ぜ合わせ」は、材料またな繊維の異なるまたは配向された層が存在しないようにランダムに配向される繊維を意味する。混ぜ合わせのプロセスは、当業者に公知であり、ニードリングおよびハイドロエンタングリングを含む。編まれているおよび編まれていない布地および材料の両方が、混ぜ合わせられた繊維を有し得る。

【0039】

本明細書中で用いられるように、用語「融合」は、補強繊維を機械的に相互接続させるために熱可塑性の繊維を融解するプロセスを意味する。

【0040】

(A. 複合繊維)

適切な補強繊維（本明細書中、不融性の繊維とも呼ばれる）は、ガラス、炭素、アラミド、炭化珪素、酸化アルミニウム、アスベスト、セラミックス、黒鉛、および金属を含む。補強繊維および／または可融性の繊維は、米国特許第5,910,456号に記載されるように、円形または非円形の断面図を有し得る。有用な補強繊維および繊維状の材料の例は、米国特許第4,894,286号および米国特許第5,002,750号に記載されている。補強繊維は、概して、高温（例えば、3000℃まで）および圧力によって実質的に変形しないという特徴を有する。好適には、補強繊維は、酸化ポリアクリロニトリル繊維または酸化ピッチ繊維などの安定化した炭素前駆繊維である。

【0041】

炭素繊維（本明細書中、有機繊維とも呼ばれる）は、長きにわたり公知であり、種々の前駆物質から炭素繊維を生成する方法は、当該分野において周知である。本明細書中で用いられるように、用語「安定化した炭素前駆繊維」は、有機繊維（例えば、ポリアクリロニ

10

20

30

40

50

トリル（PAN）、レーヨン、ピッチなど）を空気などによって酸化し、通常900～1500℃の不活性環境において繊維を炭化し、所望であれば、さらに高い温度（例えば、2000～3000℃）で非酸化または酸化繊維を黒鉛化してさらに処理することによって得られる繊維などの繊維を含むことを意味する。1960年代初頭から、約20年間、主流の炭素繊維前駆物質がレーヨンであったため、炭素繊維を生成するためにセルロース系の前駆物質が用いられてきた。より最近になって、ポリアクリロニトリル（PAN）およびピッチなどの材料から導き出される炭素繊維を生成する方法が当該分野で開発されたため、レーヨンベースの炭素繊維の重要性が低下した。ポリアクリロニトリル繊維は、適切な条件下で酸化および炭化されると、丈夫で、強さが高く、係数が高い炭素繊維を提供し、PANから繊維を生成する際の全体の変換の収率は良好である。その結果、PAN繊維は、プリフォーム構造を製造するために長きにわたり好適であった。

10

【0042】

さらに、炭素繊維は、融解したピッチを繊維内に紡ぎ、熱硬化性の繊維を形成するためにピッチ繊維を空气中で加熱して酸化し、空気の無い状態でさらに熱処理して炭化することで、中間相ピッチから容易に生成され得る。当該分野で周知であり、かつ、理解されるように、融解されて紡がれるピッチフィラメントは、フィラメントの軸と整列する細長い液晶中間相ドメインを含む高度なオーダの構造である。炭化する際に、これらのドメインは、結晶のオーダが高度な炭素または黒鉛の繊維を提供する。このように高度なオーダのピッチベースの繊維は、概して、他の原料による炭素繊維より高い剛性および高い熱伝導率を有する炭素繊維を提供可能であると認識される。同様の組み合わせの特性および低いまたは負の熱膨張率を有する炭素複合物は、広範な用途に用いられる。さらに、熱硬化中間相ピッチ繊維は、レーヨン繊維、PAN繊維、および酸化PAN繊維などの他の炭化可能な前駆繊維より高い収率で炭化かつ黒鉛化される。すなわち、熱硬化ピッチ繊維の重量は、熱的に処理される際にあまり減少しない。その結果、炭化および黒鉛化の動作中の収縮が減少し、他の繊維前駆物質の場合に常に生成される空隙および内部応力が付随して生成されることが最小化される。これらの理由のために、熱硬化ピッチ繊維は、さらに、本発明の特定の実施形態を実施する際に用いられることが所望であり得る。

20

【0043】

炭素－基質の複合物または炭素－炭素の複合物を形成するための繊維状の材料の選択は、最終製品の所望の密度によって影響を受ける。例えば、レーヨンから導き出される炭素繊維は、典型的には、約 1.42 g/cm^3 の密度を有し、ポリアクリロニトリル（PAN）から導き出される炭素繊維は、典型的には、約 $1.76\sim 1.94\text{ g/cm}^3$ の密度を有し、中間相石油ピッチから導き出される炭素繊維は、典型的には、約 2.01 g/cm^3 の密度を有する。対応する炭素－炭素の複合物は、約 $1.36\sim 2.00\text{ g/cm}^3$ の密度を有する。セラミックまたは金属繊維などの無機の繊維状の材料を用いることによって、より高い密度が達成され得る。

30

【0044】

補強繊維は、別個の主要な長さの繊維であり得る、または、所望の繊維に適切なように、比較的長く、実質的に連続的なフィラメントの形態の繊維であり得る。例えば、より長い繊維を織布に用いると有利であり得、より短い繊維を不織布に用いることが所望であり得る。補強繊維は、典型的には、10mmより長い長さを有し、好適には、25mmより長い。特定の実施形態において、補強繊維は、少なくとも約20%だけ、または、少なくとも約50%だけ長さが異なる繊維を含み得る。

40

【0045】

熱可塑性の繊維は、ポリアクリロニトリル（PAN）、ピッチ、フェノール樹脂、フタロニトリル樹脂（例えば、米国特許第5,965,268号に開示される）、エポキシ樹脂、芳香族アセチレンポリマー（米国特許第5,980,853号に開示される）、または、熱および圧力の条件下でも可融性であり炭化可能な任意の適切な材料を含む繊維を含み得る。好適な実施形態において、熱可塑性の繊維は、常温で、実質的に固体であるが、約50℃より上（好適には、少なくとも約100℃より上）に加熱されると、融解および／

50

または融合する。高分子材料は、好適には、適切な温度に加熱されると、最初の重量の40%より多い炭素をもたらす種類の高分子材料が選択される。別の方法で説明すると、このような材料は、好適には、重量に関して、少なくとも50%が炭素（好適には、少なくとも60%が炭素、さらに好適には、少なくとも70%が炭素、さらに好適には、少なくとも80%が炭素）の材料に変換される。このような材料は、本明細書中、高炭化収量材料と呼ばれる。熱可塑性の繊維が、収縮を減少させるために前処理（例えば、加熱）されるにも関わらず、本発明で用いられる繊維は、熱にさらされると収縮する繊維であり得る。対象となる複合物を生成するために用いられる繊維は、実質的に同じ長さを有する、または、実質的に異なる長さを有する（例えば、少なくとも約100%、300%、または1000%以上異なる）繊維を含み得る。繊維は、特定の材料に関して望ましいように、任意の長さ（例えば、約0.5インチ～約8.0インチ）であり得る。

10

【0046】

可融性の熱可塑性繊維および不融性の補強繊維は、結合力のある操作可能な繊維をもたらすような方法で組み合わせられる。本明細書中で用いられるように、用語「繊維」は、不織布および織布の両方を含み、複数の繊維を含む2次元または3次元の材料を意味する。特定の実施形態において、繊維は、ヤーンまたはスレッドに編成され得る。他の実施形態において、実質的に個別または別個の繊維が用いられ得る。可融性および不融性の繊維が実質的に混ぜ合わされた繊維は、可融性および不融性の繊維が実質的に均一に1つ以上の層のそれぞれにわたって分配された繊維を示し、例えば、各層のいくつかの繊維が（例えば、積層のニードルパンチング（needle-punching）またはハイドロエンタングリングによって）他の層を貫通する実質的に不融性の層に隣接して実質的に可融性の層を含む繊維から区別される。1つ以上のタイプの可融性の繊維および／または1つ以上のタイプの不融性の繊維が布地に含まれ得る。

20

【0047】

一実施形態において、布地は、ニードリングされる。ニードリングは、当該分野で公知のプロセスであり、3次元の繊維配向分配を生成し得る。ニードリングの間、いくつかの繊維は、1つの層内のいくつかの繊維が他の層の繊維と混ざり合わせられ得るように再配向され得る。

【0048】

一実施形態において、布地は、ハイドロエンタングルされる。ハイドロエンタングリングは、織布を形成し、ハイドロエンタングリングを行い、布地を乾燥させる3つの主要なステップを含み得る。織布を形成するプロセスにおいて、切断された繊維が軽量の織布にゆるく配置されて物理的に絡み合わせられる、または、ハイドロエンタングリングを行うプロセスに織布を引き渡す際に用いられる取り扱い技術に耐えるほど十分な機械的な強さを有する基板を生成するために化学的に結合される。ハイドロエンタングリングを行うプロセスは、織布の表面に対して種々の角度に向けられる高圧水ジェットを用いて、織布の表面から織布の中に繊維のエンタングルを行う。次いで、ハイドロエンタングルされた織布を乾燥させる。多くの布プロセスのように、ハイドロエンタングリングを行うプロセスラインのそれぞれのステップは修正され得、所望の布地特性を達成させるために、当業者によってさらなるステップが追加され得る。

30

40

【0049】

不織布は、布、網、綿、およびマット例えば、人工繊維（例えば、他の繊維形成技術、例えば、空気敷き込み（laying）、ウェット敷き込み、あるいは空気力学的または流体力学的な繊維形成によって生成された毛羽立った繊維または不織布）を含む。これらは、米国特許出願第5,508,093号、米国特許出願第5,609,707号、3,676,242号、4,894,280号、5,581,857号、および4,100,324号ならびにIndustrial and Engineering Chemistry, Vol. 48, No. 8, 1343-1346頁およびNaval Research Laboratory Report 11437（1954年4月15日）で出版される、「Super Fine Thermoplastic Fibers」と

50

いうタイトルの論文で記載される。ニードルパンチ (needle-punching) またはハイドロエンタングリング (hydroentangling) といった技術は、不織布における繊維のもつれを増加するために使用され得る。拡大したものを見たとき、不織布は、一般に、多くの固体、ランダムにもつれて、ある角度の整合性を網に加える、認識できる繊維を作り上げる。整合性の角度は、少なくとも部分的に、繊維の組成物、強度、繊維の長さ、密度、および繊維のもつれの度合いに起因する。網の整合性は、単繊維間の結合を介してさらに増長され得る。単繊維間の結合は、熱、圧力、接着、またはこれらの組み合わせを介して達成され得る。米国特許出願第4, 894, 280号は、さらに、不織布を形成する技術を記載する。繊維の重なりまたは絡みの結果として、不織布は、極めて多孔性であり得る。以下に記載される例示の技術は、20%以上、好ましくは30%以上（あるいは40%以上であっても良い）の繊維容積を有する不織布の調製を可能にする。

10

【0050】

織布は、例えば、織ること、編むこと、または結ぶことによって、実質的に規則的なパターンまたは配列で整列された繊維を含む織布である。本発明の不織布は、円形または平台型編機といった繊維織機（例えば、フライ (fly) 織機またはレピア織機、あるいは編機）を用いることによって調製され得る。特定の実施形態において、不織布は、例えば、強化繊維の横糸および可溶性繊維の縦糸を含み得る。他の実施形態において、縦糸と横糸のそれぞれは、最終製品において強化繊維の所望の配列に依存する、可溶性繊維および不溶性繊維を共に含み得る。特定の実施形態において、単一で必要とされる不溶性繊維は、ニット状パターンのみ（例えば、織ったパターンまたは編んだパターン（すなわち可溶性繊維の存在のため）のどちらかを含む）を形成せず、部分的なニット状パターンを形成する。特定の実施形態において、織った材料は、いくつかの繊維が不規則にされる（例えば、ニードルパンチングまたはハイドロエンタングリングによって）、織った材料を含む。特定の実施形態において、織った織布は、繊維または強化繊維の糸 (yarn)（例えば、炭化または酸化したポリアクリロニトリル繊維）を有する繊維または熱可塑性繊維の糸（例えば、ポリアクリロニトリル繊維）を混合することによって調製され得る。他の実施形態において、織布は、熱可塑性繊維および強化繊維（ポリアクリロニトリルおよび酸化ポリアクリロニトリル繊維を含む）を共に含む糸から織られ得る。

20

【0051】

特定の実施形態において、本明細書中に開示される方法において使用される織布の可溶性および不溶性繊維は、互いに密接に関連しない。例えば、不織布において、可溶性および不溶性繊維は、実質的にランダムに整列され、織った繊維において、可溶性および不溶性繊維は、織布のパターンによる場合（例えば、繊維は、最初に、織布を形成するために織られた糸に関係しない）を除き整列されない。

30

【0052】

本発明の実用に役立つ、繊維質の強化材料に対する繊維質の熱可塑性材料の比は、広範に変化し得る。比は、生じた複合体の可撓性、密度、および多孔率といった特性などに影響し得るので、比は、所望の完成した製品により選択され得る。いくつかの適用における手引きのため、使用される繊維質の強化材料は、完成した織布の総重量の約30~95重量%、または約40から70重量%を構成し得る。特定の好適な実施形態において、強化繊維は、少なくとも70重量%、および好適には、少なくとも80重量%、90重量%、95重量%以上、または98重量%以上に相当する。特定の他の好適な実施形態において、強化繊維は、少なくとも10重量%、および好適には、少なくとも20重量%、30重量%、または35重量%以上に相当する。特有の適用に対する所望の比率は、当業者によって理解されるように、最終製品の所望の特性に依存する。

40

【0053】

一実施形態において、繊維は、100%酸化PAN繊維を含み得る。別の実施形態において、繊維は、10%PANの混合物/90%PANの混合物の繊維混合物であり得る。別の実施形態において、酸化PAN繊維のパーセンテージは、80~100%の範囲になり

50

得る。

【0054】

可溶性および不溶性繊維の基本成分構成物の追加において、他の成分が織布に追加され得る。このような機能的性能（複合材の強度および寸法）を改変し、ある処理工程を改良し得る混和材の配列がある。適した混和材は、酸化防止剤、帯電防止材、相溶化剤、難燃剤、熱安定剤、衝撃改質剤、撥水剤、潤滑剤、紫外線安定剤、殺虫剤、顔料および着色料、充填剤および強化安定剤、ならびに粘性改質剤を含む。硬化および炭化工程を存続し得る添加物が、織布に追加され得る。言い換えると、添加物は、例えば、飽和、化学蒸着堆積、またはそのようなものによって炭化製品に追加され得る。

【0055】

例えば、結合剤（粉または別のもの）は、網に追加され、繊維自体および同様に主要な繊維に対して可溶性繊維の結合および融合を強化し得る。

【0056】

さらに、第2の樹脂（例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂および尿素樹脂といったアミノ樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ改質ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、マレイミド樹脂、フッ化炭素ポリマー（テフロン（R））、シアネート酸樹脂、およびそのようなもの、または上記いずれかの組み合わせ）が、例えば、繊維の形状、コーティング、半流動ポリマーまたはその溶液、あるいは任意の他の適切な製剤において適用され得る。特定の実施形態において、上記開示された材料は、初期の織布の炭化後に複合材に追加され得る。

【0057】

（B．繊維の硬化）

複合繊維が形成された後、織布は、熱可塑性材料と強化材料との間を密接に接触、および／または熱可塑性繊維の溶解が可能になるのに十分な時間、温度および圧力状況に対して影響を受けやすくなり得る。適した温度は、材料が流動する機会を有する前に分解または熱可塑性の有効なレベルを生じる高さにならないように、熱可塑性材料の融点と少なくとも同じ高さである。

【0058】

本質でないが、圧力は、熱可塑性材料および強化材料の密接な接触を引き起こすことを支援するために適用され得る。約1000 p s i g以下の待機が、広く適する。好適には、約50～200 p s i g以下の範囲の圧力が適用される。このような実施形態において、繊維の加圧は、生じる複合材の質に影響する特性であり得る。圧力は、例えば、圧力ローラー、プラテン、クランプ、および他の圧力デバイスによるか、あるいは、負の圧力によって（すなわち、緻密層を形成するために真空維持デバイス（吸引または真空バッグによって繊維を圧縮することによって））、任意の適した手段によって使用され得る。

【0059】

複合繊維が上昇した温度および圧力を受ける間の時間は、軟化または融化した熱可塑性材料が、強化繊維との密接な接触状態になることを可能にするために必要な時間である。さらに、接触時間は、複合構造から逃げるために複合繊維の任意の空気溜めを可能にするために十分であり得る。数秒～約60分までの接触は、広く適切であり得る。好適には、処理条件は、約5秒～30分の周期で維持される。この時間周期は、一般に、熱可塑性材料および強化繊維の間の密接な接触を保証するのに十分である。

【0060】

一実施形態において、カーボン前駆体の融点は、熱可塑性繊維の融点より高くなり得る。別の実施形態において、溶解温度は、熱可塑性繊維が軟化し、溶解される温度であり、安定化カーボン前駆体の強化繊維は、溶解または軟化しない。

【0061】

熱可塑性繊維の溶解を促進するために必要とされる熱は、任意の適切な様態で使用され得る。熱は、加熱ロール、加熱圧力ロール、加熱モールド、放射熱（例えば、赤外ランプ、圧力プレート、およびそのようなもの）を用いて加えられ得る。熱が熱可塑性繊維質材料

10

20

30

40

50

による結合動作を促進するために加えられる様態は、本発明の実用において重要なものではない。上述のように、織布の層は、織布層における熱可塑性繊維の溶解を促進するのに十分な温度で、適切な温度手段によって加熱され得る。温度は、織布に使用される特定の熱可塑性繊維質材料の融点、軟化点、または粘着点を決定することによって簡単に決定され得る。適切な融点は、従来技術において周知である。好適な実施形態において、熱可塑性繊維は、少なくとも一度は溶解する。プロセスの温度特性は、所定の温度に対して徐々に加熱するか、所定の温度に急激に加熱するか、または二つ以上の段階を含み得る。それぞれは、所定の温度で開始する。複数の段階は、別々に、または好適には溶解および炭化の両方を含む単一のプロセスの部分として、ならびに、任意の段階（例えば、二つ以上の所定のプロセス温度間の温度をランピングすることによる相互接続および安定化／酸化）を生じ得る。さらに加熱すると、他の技術（例えば、照射）を用いて、熱可塑性材料の架橋を促進し得る。

10

【0062】

一実施形態において、酸化処理が、高温炭素転化してポリマーを架橋するためのPAN繊維に用いられる。酸化処理は、連続処理またはバッチ処理であり得る。この処理は、高温炭素転化して、ポリマーを架橋するためのPAN繊維を安定化させる。得られた安定化したまたは「酸化された」繊維は、繊維装置での処理に必要なそのPANの機械的性質の大部分を保持する。酸化処理は、好ましくは、繊維を空气中で190～260℃の間の温度まで加熱することによって行われる。

【0063】

20

繊維の複数の層またはプライが互いに隣接して配置される実施形態において（つまり、ここでは、複数の層が積層される）、ニードル穿孔、ハイドロエンタングリング（hydro entangling）、または、他の適切な技術が、繊維層の間に繊維の混合を促進するために適用され、それにより、多積層構造の粘着性を増加させる。さらに、繊維層は、熱可塑性材料を加熱することによって融合され得る。また、好ましくは、層は、圧力によって、または、他の適切な手段によって圧縮され、圧縮された繊維層が形成される。繊維層が膨張することを防ぐように、または、繊維層が分離することを防ぐことを目的として圧力が加えられる。圧力が好ましくあり、この圧力は、正圧（例えば、圧力ローラ、プラテン、クランプ、および、他の圧縮装置による）、または、負圧（つまり、圧縮された層を形成するための吸引または減圧バッグによって繊維層を圧縮する真空保持装置手段による）を含む任意の適切な手段によって加えられ得る。繊維層を圧縮する多くの手段が、利用可能であり、当業者に公知である。繊維層が互いにしっかりと維持される限り、繊維層を圧縮するために、任意の圧力の大きさが適用され得る。圧力をほとんど、または、全く必要としない場合も時にはあり得る。圧力および熱の適用は、別々に、または、同時に（例えば、加熱された圧力ロール、または、加熱された圧力板を用いることによって）実行され得る。圧力は、熱可塑性繊維材料の結合作用が完了した後に、好ましくは熱可塑性繊維材料を冷却した後に、または、引き続き操作（例えば、プライ切断操作、樹脂充填等）を実行した後に解放され得る。圧力が解放されると、圧縮された合成繊維は、合成繊維の温度が、熱可塑性の繊維材料が硬化または固定化する点、そうでなければ、繊維中の他の材料と硬い結合を形成する点まで減少するとき、実質的に、その圧縮された状態のままである。特定の好ましい実施形態において、合成繊維は、繊維層を適切な型に互いに隣接して配置し、繊維層をその型の中に維持しつつ、圧力および熱を加えることによって形成され得る。他の実施形態において、合成繊維の圧縮、加熱、切断を同時に行ってもよい。

30

40

【0064】

特定の実施形態において、合成繊維は、所望ならば冷却され得る。好ましくは、圧縮された層に熱を加えて、熱可塑性繊維材料による結合作用を促進するまたは完了した後に、周囲の温度まで冷却される。冷却は、強制空気、循環流体、繊維を室温まで徐々に冷却させる等を含む任意の従来手段によって達成され得る。冷却は、圧縮された合成繊維の温度を熱可塑性繊維材料の融点、軟化点、または、粘着点より下まで低下するために実行される。

50

【0065】

本発明の一実施形態において、圧力および熱は、適切な切断装置と共に加えられ得る。例えば、繊維の複数の層は、実質的に互いに隣接して積層され得、加熱された切断表面を有する適切な圧力切断装置は、繊維層に適用され得る。切断装置の切断エッジが繊維層を固定するので、圧力が繊維層に加えられて、圧縮された繊維層を形成し、圧縮された層は加熱される。熱可塑性繊維材料による結合作用は、加熱された切断エッジが繊維層を固定する繊維層の領域で、促進される。

【0066】

本発明の実施形態において、混合された繊維またはフェルトの融合操作は、カレンダー処理であり得る。カレンダー処理によって、より多くのマトリクス材料を混合して組み込むことができる。実施形態において、カレンダー処理は、材料の厚さおよび密度を制御する。好ましい実施形態において、カレンダー処理は、過剰の熱を取り除く。カレンダーは、織物および繊維製品への圧力と同様に、加熱または冷却処理として当業者に公知である。カレンダーアセンブリは、二つの加熱されたローラから構成され得る。このローラを用いて、織物製品が処理される。繊維を融解するために、ローラは、通常、繊維が流れることが可能である融点を越えて操作される。一実施形態において、PAN繊維は、PANの融点でカレンダー処理される。

10

【0067】

別の実施形態において、合成繊維は、高温のツールを用いて直接成型される。直接成型された繊維は、次いで、炭化温度まで加熱される。

20

【0068】

本発明およびその構成要素の多様性を考慮すれば、合成材料シートを生成するために、装置と処理工程との多くの組み合わせを用いることが可能である。温度および圧力は、選択された可融性および非可融性の繊維の性質に応じて変化する。上記の技術および当業者に周知の他の適切な技術（高温のツールを含む）を用いることによって、合成材料は、引き続き炭化のために任意の所望の形または構成に調整され得る。特定の実施形態において、合成材料は、可溶性繊維の組成に応じて炭化の前に酸化され得る。可溶性の繊維がポリアクリルニトリルを含むとき、炭化の前に酸化および／または安定化が用いられ得る。酸化および／または安定化によって、改善された特徴（例えば、繊維がそれほど処理されていない複合体に対する柔軟性）を有する複合体となる。

30

【0069】

（C．圧密繊維の炭化）

融合する工程の後、材料は、炭化されて、炭素マトリクス合成を提供する。あるいは、炭化のために選択された温度は、プラスチックの挙動を表す材料となるように選ばれ得る。これにより、（例えば、カレンダーによる）圧力の適用の下で機械的な変形の影響を受けやすい。ポリマ材料の炭化に用いられる温度は、少なくとも600℃であるが、普通、3000℃を越えないと認識され、3000℃を越えると、炭素材料は気化し始める。結果として生じた材料は、当業者に周知であるように、随意に黒鉛化され得る。黒鉛化は、炭化された材料を高純度の炭素に変換するために、不活性または真空大気を利用する温度処理である。より高い処理温度が、（PAN繊維のような）炭化された材料の非炭素成分の残り4～8%を揮発するために用いられる。このさらなる処理は、大気中の炭素繊維の分子構造を規則正しい「黒鉛化」構造を発展し得る。一実施形態において、炭化されたPAN繊維は、300℃/minもの早い割合で処理され、浸透温度に留まる時間が2分もの短い時間で繊維中の単一の性質を得る。また、カレンダーは、融合処理の間に、または、合成が実質的に一定の厚さを有することを確実にするための炭化の一部として適用され得る。

40

【0070】

多くの応用にとっては必要ではないが、本発明の方法によって形成された製品は、（例えば、高炭素収率ポリマのようなポリマ材料で浸透することによって）緻密にされ、600℃より大きな温度まで再び加熱され、そして、随意に再び、同時に変化可能な横方向拘束

50

および単軸圧縮力（好ましくは機械的負荷）の下で、さらなるポリマ材料を炭素に変換し、従って、さらに、製品の密度を増加させる。あるいは、製品の密度は、例えば、化学蒸着法技術によって増加され得る。

【0071】

合成繊維の剛性は、重要ではなく、いくつかの変数に従属する。当業者は、様々な変数（例えば、各プライの厚さ、合成の厚さ、構造、強化繊維材料のプライ数、種類、大きさおよび量、熱可塑性繊維材料の種類および量）、あるいは、任意のパラメータ（例えば、樹脂の浸透、樹脂の切断、縫う等）を制御することによって、所望のように剛性を最適化および／または調節し得る。

【0072】

合成または繊維の密度は、様々な変数を制御することによって変化され得る。一実施形態において、合成の密度は、強化繊維のパーセンテージおよび熱可塑性繊維のパーセンテージを変えることによって変化され得る。別の実施形態において、合成の密度は、ハイドロエンタングルメントおよびニードル穿孔によって変化され得る。

【0073】

複数に積層された材料は、また、個々のシートを融合することによって、それらを共に繋ぐことによって（例えば、積層構造、および、付随的には、繋がれた層を炭化することによって）製作され得る。あるいは、個々の炭化された層は、積層され、そうでなければ、（例えば、接着形成または樹脂形成を用いて）共に接着され得る。

【0074】

実施形態において、繊維の多孔度は、強化繊維のパーセンテージおよび熱可塑性繊維のパーセンテージを制御することによって変化され得る。別の実施形態において、合成の多孔度は、ハイドロエンタングルメントおよびニードル穿孔によって変化され得る。

【0075】

上記の方法は、（例えば、編みの種類、織物の繊維の厚さ、可融性および非可融性の組成比、可融性および非可融性繊維の相対的厚さ、あるいは、繊維または合成織物の任意の他の適切な特徴を変化させることによって）多孔性のまたは非多孔性の品質を有する合成を生成するために用いられ得る。

【0076】

（D．当合成の使用例）

炭素マトリクス形成の合成織物の利点は、犠牲を伴う時間および経費を排除し、合成を同時に焼き締めるおよび炭化させる可能性と、成形加工の後に、および、融合および／または炭化の前に搬送され、および／または、格納され得る安定、密着した合成繊維の形成と、型打ち成形し、および／または、融合し、および、炭化して、織物形成の連続的処理を実行する性能と、最初に強化繊維の構造を形成することなく所望の構造を形成し、次いで、炭素化された材料の構造を浸透する能力とを含む。当合成は、多孔性または非多孔性、導電性、柔軟性、または、特定の応用に適切なこれらの性質の任意の組み合わせであり得る。

【0077】

特定の実施形態において、当合成は、燃料セルのイオン交換膜、特に陽子交換膜燃料セル（PEM）として用いられ得る。特定の他の実施形態において、等合成は、導電性の触媒支援として用いられ得る。このような実施形態において、合成は、典型的に、厚さが600ミクロンより小さく、よりさらに好ましくは、厚さが300ミクロンより小さい。より好ましい実施形態において、合成は、少なくとも0.01 S/cmの電気コンダクタンスを有し、より好ましくは、（例えば、動作温度で）少なくとも0.1、1.0、10、または、100 S/cmの電気コンダクタンスを有する。合成は、好ましくは、滑らかな表面および修正された（平坦化された）繊維構造を有する。

【0078】

PEMデバイスの場合、また複合体は、 $9.0 \times 10^{-9} \sim 24.0 \times 10^{-9} \text{ cc cm} / (\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ の水素ガスに対する透過係数、 $5.0 \times 10^{-9} \sim 11$

10

20

30

40

50

． $0 \times 10^{-9} \text{ cc cm} / (\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ の酸素ガスに対する透過係数、および（オプションとして） $100 \sim 250$ 重量%よりも大きい水含量を有するように選択され得る。特定の実施形態では、目的の複合体は、3 ガーリー（Gurley）秒よりも大きく、6 ガーリー秒よりも大きく、または9 ガーリー秒よりも大きい空気透過性を有する。特定の実施形態では、PEM複合体は、 $350 \mu\text{m}$ よりも小さく、 $300 \mu\text{m}$ よりも小さい取り付け厚さを有しない。

【0079】

特定の実施形態では、目的の複合体は摩擦部材（トルクコンバータ、ブレーキ、クラッチ等）として使用され得る。目的の複合体は、乾燥摩擦部材または乾燥摩擦表面、あるいは、湿潤摩擦部材または湿潤摩擦表面として使用され得る。乾燥摩擦部材または乾燥摩擦表面が規定されると、この摩擦表面は乾燥し、湿潤摩擦部材または湿潤摩擦表面が規定されると、この摩擦表面は、液体と直接接触することによって潤滑または冷却される。目的の複合体の意図された使用は摩擦部材としてであり、複合体は、好適には $0.05 \sim 0.6$ の範囲の動摩擦係数を有するように調整される。例えば、クラッチ用途に使用され得る目的の複合体は、 0.08 よりも大きく、さらにより好適には 0.1 よりも大きい動摩擦係数を有する調合物を含む。一実施形態では、摩擦部材は連続的な滑り条件のもとで、ある一定の摩擦係数を有し得る。

【0080】

本発明の一実施形態では、目的の複合体はトルクコンバータクラッチにおいて使用される。別の実施形態では、トルクコンバータクラッチにおける使用のための目的の複合体は、 $1.3 \text{ g/cc} \sim 2.1 \text{ g/cc}$ の範囲の密度を有する。さらに別の実施形態では、接触摩擦表面は、 8.7 oz/sq. yard よりも大きく、 14 oz/sq. yard よりも大きい繊維の体積を有する。別の実施形態では、目的の複合体は、複合体上および複合体を貫通する通路内のオイル等の潤滑剤の流れを提供し、摩擦材料の冷却能力および滑り能力を著しく増加させる。ある実施形態では、潤滑剤の流れは制御可能である。

【0081】

一実施形態では、複合体は、炭化の後、クラッチディスクに切断または処理される。さらに別の実施形態では、目的の複合体の切断予備形成品がクラッチディスクに直接処理され、次いで炭化される。

【0082】

特定の実施形態では、目的の複合体は、流体からの微粒子の濾過のために使用され得る。特定の実施形態では、この流体は熱を持ち、または腐食性であり得る。流体は、石炭燃焼、石炭ガス化、灰化（例えば放射性廃棄物または病理学的な（pathological）廃棄物）、触媒回収および触媒処理、ならびに化学処理および石油化学処理によって生じる流体を含み得る。

【0083】

特定の実施形態では、目的の複合体は、重電構成要素、航空機構成要素、自動車構成要素、電子装置構成要素、精密機械構成要素、半導体装置等のための電子機器強化材料および構造強化材料として使用され得る。

【0084】

特定の実施形態では、目的の複合体は、EMI（電磁気干渉）効果を減衰するために使用され得る。この複合体は、EMIエネルギーを吸収および／または反射する能力を有するシールドとして使用され得、EMIエネルギーのソースデバイス内部への限定、および他のソースデバイスからのそのデバイスまたは他の「ターゲット」デバイスの絶縁の両方を行う。特定の実施形態では、目的の複合体がEMI遮蔽用途のために意図されたシールとして使用され得る。好適な実施形態では、目的の複合体は、圧縮下、電気表面導電率を提供し、シールがギャップのサイズを制限することを可能にする弾性を提供する。好適な実施形態では、複合体は少なくとも 0.01 S/cm の電気伝導度を有し、より好適には、例えばその作動温度において、少なくとも約 0.1 、 1.0 、 10 、または 100 S/cm の電気伝導度を有する。

【0085】

本発明の高熱伝導率複合体は、電子パッケージング、サーマルダブラー（thermal doubler）、を含む熱管理の全タイプにおいて使用され得、熱交換器は、開発および特殊製品の両方で使用される。このような実施形態では、目的の複合体の成分および比は、少なくとも100W/m・Kの熱伝導率、さらにより好適には500W/m・K、1000W/m・K、または2500W/m・Kの熱伝導率を有する製品を供給するように選択される。

【0086】

本明細書中で開示された混合織布を調整および処理するさらなるガイダンスは米国特許第4,659,624号、米国特許第5,556,704号、米国特許第4,925,729号、米国特許第4,874,563号、米国特許第4,479,999号、米国特許第4,410,385号、米国特許第5,190,809号、米国特許第5,994,480号、米国特許第6,027,794号、米国特許第4,539,249号、米国特許第5,000,807号、米国特許第5,177,840号、米国特許第5,187,018号、米国特許第4,818,318号、米国特許第5,888,609号、および米国特許第4,871,491号において見出され得る。

10

【0087】

(実施例)

ここで本発明が一般的に説明されたが、単に本発明の所定の局面および実施形態の例示の目的のためだけに網羅される以下の実施例を参照することによってより容易に理解され、本実施例は本発明を限定することを意図しない。

20

【0088】

(実施例1)

100%PreOx（表1のサンプル1）からなる複合体が調整された。PreOxは酸化されたPAN繊維を示す。その物理的特性は、表1に与えられる。

【0089】

(実施例2)

90%PreOx/10%PAN（表1のサンプル2）からなる複合体が調整された。その物理的特性は、表1に与えられる。

【0090】

(実施例3)

90%PreOx/10%ポリビニルアルコール（PVA）（h）（表1のサンプル3）からなる複合体が調整された。その物理的特性は、表1に与えられる。

30

【0091】

(実施例4)

90%PreOx/10%PVA（c）（表1のサンプル4）からなる複合体が調整された。その物理的特性は、表1に与えられる。

【0092】

(サンプルの比較)

表1は、5つの水で絡み合ったウェブサンプルの物理的特性と製織された製品およびペーパー製品（A-C）を比較する。PreOxは、酸化されたPAN繊維を示す。いくつかの差異を、サンプル#1-4を特徴付けるために使用された、黒鉛化され製織された製品およびペーパー製品と元の製織されていない試行とを比較する際に記載した。これらの対比は厚さ8~16ミルと、18~22ミルで製織されていないもの、および、複合体体積分率15~22%と、8~10%で製織されていないものを含む。これらの差異は不織材料に対してより高い接触抵抗を生じる。

40

【0093】

【表1】

	100 % PreOX As Rec'd カarbon グラスファイ		90 % PreOX/ 10% PAN As Rec'd カarbon グラスファイ		90 % PreOX/ 10 % PVA (h) As Rec'd カarbon グラスファイ		90 % PreOX/ 10 % PVA (c) As Rec'd カarbon グラスファイ	
密度 (g/cc)	1.38	1.78	1.74	1.38	1.78	1.74	1.38	1.78
カーボン含量 (%)	62	90	99	62	90	99	62	90
ファイバの性質								
ベース重量 (oz/yd ²)	3.16	2.15	1.93	4.11	2.75	2.46	3.39	2.32
厚さ @ 1 psi (ミル)	19.8	19.5	18	22	24	22.5	21.2	21.5
V _i @ 1 psi (%)	15.4	8.3	8.2	18.1	8.6	8.4	15.5	8.1
接触抵抗 (ohms/mm ²)	@ 75 PSI	1.18	@ 75 PSI	1.26	@ 75 PSI	1.20	@ 75 PSI	1.20

ファイバの性質

密度 (g/cc)

カーボン含量 (%)

ファイバの性質

ベース重量 (oz/yd²)

厚さ @ 1 psi (ミル)

V_i @ 1 psi (%)接触抵抗 (ohms/mm²)

10

20

30

40

5 90 % PreOX/ 10% PA					A ペーパ-	B ペーパ-	C “製織” 表織
As Rec'd	Post Ox.	カーボン	クラフト				
1.380	1.375	1.392	1.78	1.831	1.903	1.909	1.78
62	62	62	90	100	99.3	99.4	99
4.11	3.82	3.81	2.57	2.30	2.57	3.91	3.36
22	7.8	8.8	5.7	5.5	8.3	13.3	14.3
18.1	47.8	41.8	33.8	30.4	21.7	20.6	17.6
		@ 70 PSI	0.80		1.05	1.14	0.819

ファイバの性質

密度 (g/cc)

カーボン含量 (%)

ファイバの性質

ベース重量 (oz/yd²)

厚さ @ 1 psi (ミル)

V_r @ 1 psi (%)接触抵抗 (ohms/mm²)

(実施例 5)

サンプル # 2 の一部はカレンダー処理され、次いで 215 °C で 2 時間酸化され、次いでバッチ黒鉛化処理され、試験された (サンプル # 5)。このカレンダー処理プロセスを、ウェブにわたって 1960 pli (直線インチあたりのポンド (pounds per linear inch) の付与された圧力を用いて 260 °C で利用した。接触時間を 30 秒未満に制限した。カレンダー処理は、PAN ポリマーを溶解し、複合体が統合されることを可

10

20

30

40

50

能にし、それにより、 $8.4\% \sim 30.4\%$ の繊維体積分率を増加させる。サンプル5の増加された体積分率は $1.26 \Omega/\text{mm}^2 \sim 0.80 \Omega/\text{mm}^2$ まで接触抵抗の低下を生じた。サンプル5を 1000°C で8分の浸漬と共に $50^\circ\text{C}/\text{分}$ で炭化した。サンプル5を 1750°C で600分の浸漬と共に $125^\circ\text{C}/\text{分}$ で黒鉛化した。

【0094】

(実施例6)

(HD織布のための処理工程)

繊維選択—酸化されたPAN(熱安定化された)「強化繊維」、およびPAN(熱可塑)スライバー調整—連続的な繊維バンドルを、長さ1"~7"の範囲にあるブローケン繊維に変える。コーミング装置によって種々の種類のバンドルを共に混合して均一な所望の比の繊維を得る。

10

【0095】

ヤーンスピニング—スライバーバンドルを、所望な単位長さ当たりの重量およびねじれを有するヤーンに変換する。2次撚り操作を実行してヤーンバンドルを互いに撚る(play)。

【0096】

製織—ヤーンを機械方向および機械方向に交差する方向において特定された末端の#を有する織布に処理する。

【0097】

研磨—織布を連続的に洗浄して、繊維および実行可能性を改善しヤーンを保護するために付与された製織サイジング剤を除去する。

20

【0098】

仕上げ—織布を連続的に乾燥して、研磨工程からの残留水を除去する。

【0099】

カレンダー処理—2つ以上の対向ロールによる熱および圧力の印加。

【0100】

酸化—高温熱処理の間、成功した変換のために空気中の織布を加熱することによって融合されたPAN繊維バンドルの連続的な硬化/安定化。溶融したPANをPreOXに変換する。

【0101】

30

連続的な炭化—熱分解反応が高温で不活性雰囲気において終了され、PreOX織布(62%C)をカーボン織布(88+%C)に変換した。

【0102】

バッチ黒鉛化—残存炭素不純物を除去するように形成するロール形態の織布高温処理。

【0103】

(織布の比較)

比較のための実施例6の複合体織布(指定されたグレード2000HD)と、プロトン交換膜型燃料電池のためのガス状拡散層基質として使用されているグレード1071HCB製織織布(texteron(R))とを比較する。表2に示されたように2000HD織布はガーリー秒において測定された、有意な、より小さい、負荷のない厚さおよびより高い空気透過係数を有する。

40

【0104】

【表2】

焼料電池用フッリックの比較

材料性質	単位	1071HCB フッリック	2000HD フッリック
物理データ			
面積重量	(g/sq.m)	115	118
電気試験			
接触抵抗 @ 49 N/cm ²	(モ-ム/cm ²)	8.4	8.8
平面内の抵抗	(オ-ム/sq)	276	270
様々な負荷における厚さ			
負荷のない厚さ	(ミクロン)	378	276
49 N/cm ² における厚さ	(ミクロン)	215	194
充填		163	82
(49 N/cm ² 以上の負荷がない)	(ミクロン)		
化学領域			
密度	(g/cc)	1.76	1.78
カーボン含量	(%)	99+	99+
空気透過性	(ガリ-秒)	2.7	10.5

(均等物)

上述の実施形態は例示的であることが意図され、本発明の範囲をその例示に限定することを意図しない。上述の方法および化合物の多くの均等物および改変が当業者に明らかであり、本発明に含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 図 1 は、炭素-基質の複合物の織布の走査電子顕微鏡の図である。
- 【図 2】 図 2 は、炭素-基質の複合物の織布の走査電子顕微鏡の図である。
- 【図 3】 図 3 は、炭素-基質の複合物の織布の走査電子顕微鏡の図である。
- 【図 4】 図 4 は、従来の織布の走査電子顕微鏡の図である。
- 【図 5】 図 5 は、従来の織布の走査電子顕微鏡の図である。
- 【図 6】 図 6 は、従来の織布の走査電子顕微鏡の図である。

【図 1】

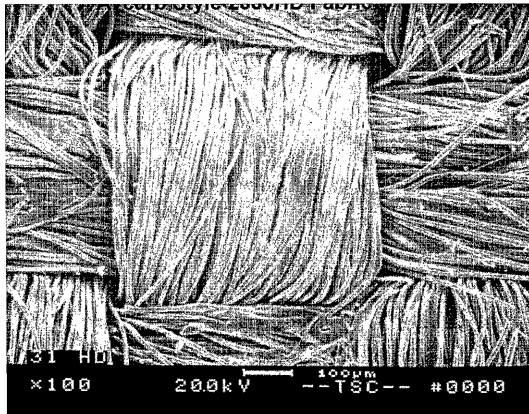


FIGURE 1

【図 2】

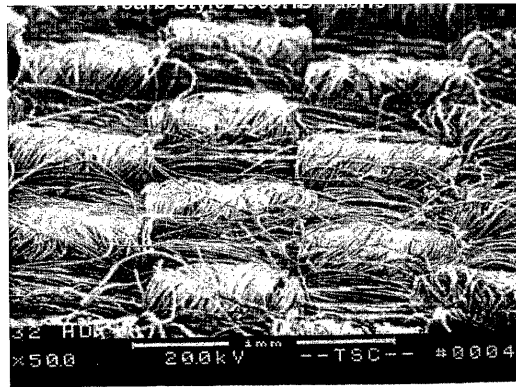


FIGURE 2

【図 3】

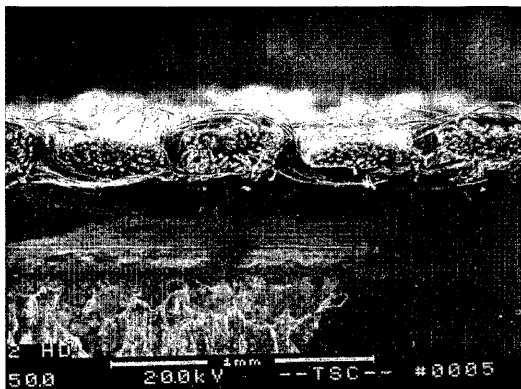


FIGURE 3

【図 4】

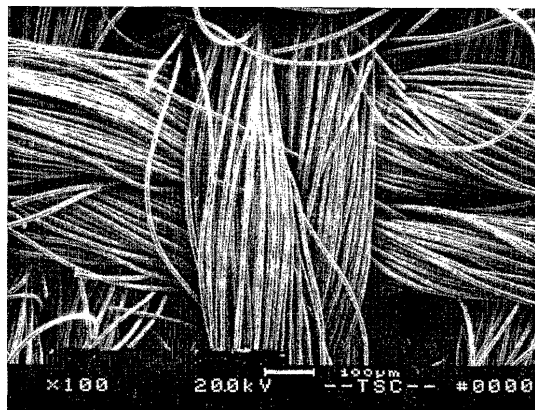


FIGURE 4

【図 5】

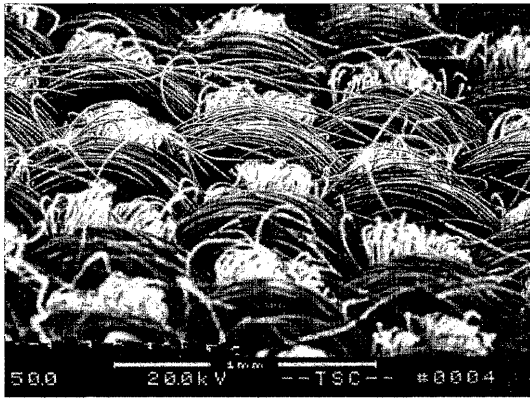


FIGURE 5

【図 6】

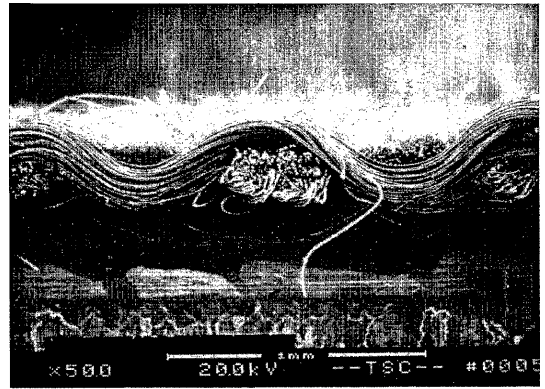


FIGURE 6

フロントページの続き

- (72)発明者 ガフニー, ジョン ジェイ.
アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01863, ノース ケルムスフォード, メドウブルック
ロード 66
- (72)発明者 ロスゼウスキー, レイモンド シー.
アメリカ合衆国 ニューハンプシャー 03087, ウィンダム, シャロン ロード 34

審査官 井上 政志

- (56)参考文献 特開平03-220353 (JP, A)
特開平08-037258 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D03D1/00-27/18
D04B1/00-1/28
D04B21/00-21/20
D04H1/00-18/00