

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-500978

(P2011-500978A)

(43) 公表日 平成23年1月6日 (2011. 1. 6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>DO 1 F 9/22 (2006. 01)</b>	DO 1 F 9/22	4 G 1 4 6
<b>CO 1 B 31/02 (2006. 01)</b>	CO 1 B 31/02 1 O 1 F	4 L O 3 5
<b>DO 1 F 6/18 (2006. 01)</b>	CO 1 B 31/02 1 O 1 Z	4 L O 3 7
<b>DO 1 D 5/30 (2006. 01)</b>	DO 1 F 6/18 E	4 L O 4 1
<b>DO 1 F 8/08 (2006. 01)</b>	DO 1 D 5/30 Z	4 L O 4 5
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-529090 (P2010-529090)  
 (86) (22) 出願日 平成20年10月10日 (2008. 10. 10)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年6月2日 (2010. 6. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/079536  
 (87) 国際公開番号 W02009/049174  
 (87) 国際公開日 平成21年4月16日 (2009. 4. 16)  
 (31) 優先権主張番号 60/979, 146  
 (32) 優先日 平成19年10月11日 (2007. 10. 11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500020357  
 ジョージア テック リサーチ コーポレ  
 イション  
 アメリカ合衆国30318ジョージア州ア  
 トランタ、テンス・ストリート505番  
 (74) 代理人 100064746  
 弁理士 深見 久郎  
 (74) 代理人 100085132  
 弁理士 森田 俊雄  
 (74) 代理人 100083703  
 弁理士 仲村 義平  
 (74) 代理人 100096781  
 弁理士 堀井 豊  
 (74) 代理人 100109162  
 弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンファイバおよびフィルムならびにその製造方法

## (57) 【要約】

本発明の種々の実施例は改良されたカーボンファイバおよびフィルム、ならびにカーボンファイバおよびフィルムを製造する方法を提供する。ここに開示されるカーボンファイバおよびフィルムは一般にアクリロニトリル含有ポリマーから形成される。カーボンファイバおよび/またはフィルムは、炭素ナノチューブ、グラファイトシート、または両方とアクリロニトリル含有ポリマーとを含む複合体からも形成できる。ここに記載されるファイバおよびフィルムはそのファイバまたはフィルムの意図される用途に応じて、高強度、高係数、高導電率、高熱伝導率、または光学的に透過性を一つ以上示すよう調整できる。

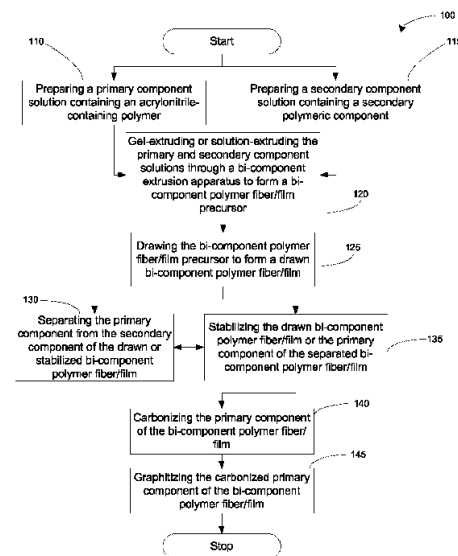


FIG. 1 (a)

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カーボンファイバを製造する方法であって、  
一次成分および二次成分を含む二成分ポリマーファイバを形成するために、二成分押出装置によって一次成分の溶液および二次成分の溶液を押出すステップと、  
延伸された二成分ポリマーファイバを形成するために二成分ポリマーファイバを延伸するステップとを含み、  
一次成分はアクリロニトリル含有ポリマーを含む、方法。

**【請求項 2】**

延伸された二成分ポリマーファイバを安定化するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。 10

**【請求項 3】**

延伸または安定化された二成分ポリマーファイバにおいて一次成分を二次成分から分離するステップをさらに含む、請求項 1 および 2 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 4】**

二成分ポリマーファイバの一次成分を炭化するステップをさらに含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 5】**

二成分ポリマーファイバの炭化された一次成分をグラファイト化するステップをさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。 20

**【請求項 6】**

押出すステップはゲル押出を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

押出すステップは溶液押出を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

延伸された二成分ポリマーファイバは、約 100 ナノメートルから約 1 ミリメートルの平均直径を有する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

安定化するステップは延伸されたポリマーファイバを引張りを受けた状態で安定化することを含む、請求項 2 に記載の方法。 30

**【請求項 10】**

安定化するステップは延伸されたポリマーファイバを酸化環境で安定化することを含む、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 11】**

安定化するステップは、延伸されたポリマーファイバを約 36 時間以下で約 200 から約 400 で安定化することを含む、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 12】**

分離するステップは、二次成分を延伸または安定化された二成分ポリマーファイバから溶解し、延伸または安定化された二成分ポリマーファイバを超音波処理して一次成分と二次成分との間の界面相互作用を減らし、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマーファイバから溶融し、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマーファイバから燃焼させる、または前記の少なくとも 2 つを含む組合せを含む、請求項 3 に記載の方法。 40

**【請求項 13】**

分離するステップおよび安定化するステップは同時に起こる、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 14】**

炭化するステップは安定化されたポリマーファイバを引張りを受けた状態で炭化することを含む、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 15】**

炭化するステップは安定化されたポリマーファイバを不活性環境で炭化することを含む 50

、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 16】

炭化するステップは安定化されたポリマーファイバを約 2 時間以下で約 500 から約 1800 で炭化することを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 17】

グラファイト化するステップは炭化ポリマーファイバを引張りを受けた状態でグラファイト化することを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 18】

グラファイト化するステップは窒素を含有しない不活性環境において炭化ポリマーファイバをグラファイト化することを含む、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 19】

グラファイト化するステップは炭化ポリマーファイバを約 1 時間以下で約 1800 から約 2800 でグラファイト化することを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 20】

カーボンファイバは約 10 ナノメートルから約 10 マイクロメートルの平均直径を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 から 20 のいずれかに記載の方法によって製造されたカーボンファイバ。

【請求項 22】

カーボンファイバを製造する方法であって、  
炭素ナノチューブ (CNT) をアクリロニトリル含有ポリマーと接触させて一次成分溶液を形成するステップと、

20

一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、一次成分および二次成分を含む二成分ポリマー - CNT ファイバ前駆体を形成するステップと、

延伸された二成分ポリマー - CNT ファイバを形成するために、二成分ポリマー - CNT ファイバ前駆体を延伸するステップとを含む、方法。

【請求項 23】

延伸された二成分ポリマー - CNT ファイバを安定化するステップをさらに含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

延伸または安定化された二成分ポリマー - CNT ファイバにおいて一次成分を二次成分から分離するステップをさらに含む、請求項 1 から 23 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 25】

二成分ポリマー - CNT ファイバの一次成分を炭化するステップをさらに含む、請求項 1 から 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

二成分ポリマー - CNT ファイバの炭化一次成分をグラファイト化するステップをさらに含む、請求項 1 から 25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 27】

CNT は単層ナノチューブ、二層ナノチューブ、三層ナノチューブ、または前記のうちの 2 種類以上の CNT からなる組合せを含む、請求項 22 に記載の方法。

40

【請求項 28】

CNT は約 0.5 ナノメートルから約 25 ナノメートルの平均直径を有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 29】

CNT は約 10 ナノメートル以下の平均直径を有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 30】

CNT は約 10 ナノメートル以上の平均長さを有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 31】

CNT は、二成分ポリマー - CNT ファイバ前駆体の合計重量において、約 0.001

50

重量パーセントから約 40 重量パーセントの二成分ポリマー - CNT ファイバ前駆体を含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 32】

延伸されたポリマー - CNT ファイバは約 100 ナノメートルから約 1 ミリメートルの平均直径を有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 33】

安定化するステップは延伸されたポリマー - CNT ファイバを引張りを受けた状態で安定化することを含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 34】

安定化するステップは延伸されたポリマー - CNT ファイバを酸化環境で安定化することを含む、請求項 23 に記載の方法。

10

【請求項 35】

安定化するステップは延伸されたポリマー - CNT ファイバを約 36 時間以下で約 200 から約 400 で安定化することを含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 36】

分離するステップは、二次成分を延伸または安定化された二成分ポリマー - CNT ファイバから溶解し、延伸または安定化された二成分ポリマー - CNT ファイバを超音波処理して一次成分と二次成分との間の界面相互作用を減らし、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - CNT ファイバから溶融し、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - CNT ファイバから燃焼させる、または前記のうちの少なくとも 2 つを含む組合せを含む、請求項 24 に記載の方法。

20

【請求項 37】

分離するステップおよび安定化するステップは同時に起こる、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 38】

炭化するステップは安定化されたポリマー CNT ファイバを引張りを受けた状態で炭化することを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 39】

炭化するステップは安定化されたポリマー - CNT ファイバを不活性環境で炭化することを含む、請求項 25 に記載の方法。

30

【請求項 40】

炭化するステップは安定化されたポリマー - CNT ファイバを約 2 時間以下で約 500 から約 1800 で炭化することを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 41】

グラファイト化するステップは炭化ポリマーファイバを引張りを受けた状態でグラファイト化することを含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 42】

グラファイト化するステップは窒素を含有しない不活性環境において炭化ポリマー - CNT ファイバをグラファイト化することを含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 43】

グラファイト化するステップは炭化ポリマー CNT ファイバを約 1 時間以下で約 1800 から約 2800 でグラファイト化することを含む、請求項 26 に記載の方法。

40

【請求項 44】

カーボンファイバは約 10 ナノメートルから約 10 マイクロメートルの平均直径を有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 45】

CNT は、カーボンファイバの合計重量において、約 0.001 重量パーセントから約 80 重量パーセントのカーボンファイバを含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 46】

カーボンファイバにある CNT は剥離される、請求項 22 に記載の方法。

50

**【請求項 47】**

カーボンファイバは、各 CNT の壁から約 0.34 ナノメートルから約 50 ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 48】**

結晶化されたグラファイト領域は各 CNT の壁から少なくとも約 2 ナノメートル半径方向に延在する、請求項 47 に記載の方法。

**【請求項 49】**

カーボンファイバは CNT を含まないカーボンファイバよりも少なくとも 25 % 高い導電率を有する、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 50】**

押出すステップはゲル押出を含む、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 51】**

押出すステップは溶液押出を含む、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 52】**

カーボンファイバは CNT を含まずに製造されたカーボンファイバよりも少なくとも 0.5 GPa 高い引張り強度を有する、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 53】**

カーボンファイバは CNT を含まずに製造されたカーボンファイバよりも少なくとも 50 GPa 高い引張り係数を有する、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 54】**

カーボンフィルムを製造する方法であって、  
炭素ナノチューブ (CNT) をアクリロニトリル含有ポリマーと接触させて一次成分溶液を形成するステップと、

一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、一次成分および二次成分を含む二成分ポリマー - CNT フィルム前駆体を形成するステップと、

延伸された二成分ポリマー - CNT フィルムを形成するために、二成分ポリマー - CNT フィルム前駆体を延伸するステップとを含む、方法。

**【請求項 55】**

延伸された二成分ポリマー - CNT フィルムを安定化するステップをさらに含む、請求項 54 に記載の方法。

**【請求項 56】**

延伸または安定化された二成分ポリマー - CNT フィルムにおいて一次成分を二次成分から分離するステップをさらに含む、請求項 1 から 55 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 57】**

二成分ポリマー - CNT フィルムの一次成分を炭化するステップをさらに含む、請求項 1 から 56 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 58】**

二成分ポリマー - CNT フィルムの炭化一次成分をグラファイト化するステップをさらに含む、請求項 1 から 57 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 59】**

CNT は単層ナノチューブ、二層ナノチューブ、三層ナノチューブ、または前記のうちの 2 種類以上の CNT からなる組合せを含む、請求項 54 に記載の方法。

**【請求項 60】**

CNT は約 0.5 ナノメートルから約 25 ナノメートルの平均直径を有する、請求項 54 に記載の方法。

**【請求項 61】**

CNT は約 10 ナノメートル以下の平均直径を有する、請求項 54 に記載の方法。

**【請求項 62】**

CNT は約 10 ナノメートル以上の平均長さを有する、請求項 54 に記載の方法。

**【請求項 63】**

10

20

30

40

50

CNTは、二成分ポリマー - CNTフィルム前駆体の合計重量において、約0.001重量パーセントから約40重量パーセントの二成分ポリマー - CNTフィルム前駆体を含む、請求項54に記載の方法。

【請求項64】

延伸されたポリマー - CNTフィルムは約50ナノメートルから約50マイクロメートルの平均厚さを有する、請求項54に記載の方法。

【請求項65】

安定化するステップは延伸されたポリマー - CNTフィルムを引張りを受けた状態で安定化することを含む、請求項55に記載の方法。

【請求項66】

安定化するステップは延伸されたポリマー - CNTフィルムを酸化環境で安定化することを含む、請求項55に記載の方法。

【請求項67】

安定化するステップは延伸されたポリマー - CNTフィルムを約36時間以下で約200 から約400 で安定化することを含む、請求項55に記載の方法。

【請求項68】

分離するステップは、二次成分を延伸または安定化された二成分ポリマー - CNTフィルムから溶解し、延伸または安定化された二成分ポリマー - CNTフィルムを超音波処理して一次成分と二次成分との間の界面相互作用を減らし、加熱して第2の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - CNTフィルムから溶融し、加熱して第2の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - CNTフィルムから燃焼させる、または前記のうちの少なくとも2つを含む組合せを含む、請求項56に記載の方法。

【請求項69】

分離するステップおよび安定化するステップは同時に起こる、請求項56に記載の方法。

【請求項70】

炭化するステップは安定化されたポリマーCNTフィルムを引張りを受けた状態で炭化することを含む、請求項57に記載の方法。

【請求項71】

炭化するステップは安定化されたポリマー - CNTフィルムを不活性環境で炭化することを含む、請求項57に記載の方法。

【請求項72】

炭化するステップは安定化されたポリマー - CNTフィルムを約2時間以下で約500 から約1800 で炭化することを含む、請求項57に記載の方法。

【請求項73】

グラファイト化するステップは炭化ポリマーフィルムを引張りを受けた状態でグラファイト化することを含む、請求項58に記載の方法。

【請求項74】

グラファイト化するステップは窒素を含有しない不活性環境において炭化ポリマー - CNTフィルムをグラファイト化することを含む、請求項58に記載の方法。

【請求項75】

グラファイト化するステップは炭化ポリマーCNTフィルムを約1時間以下で約1800 から約2800 でグラファイト化することを含む、請求項58に記載の方法。

【請求項76】

カーボンフィルムは約25ナノメートルから約25マイクロメートルの平均厚さを有する、請求項54に記載の方法。

【請求項77】

CNTは、カーボンフィルムの合計重量において、約0.001重量パーセントから約80重量パーセントのカーボンフィルムを含む、請求項54に記載の方法。

【請求項78】

10

20

30

40

50

カーボンフィルムにあるCNTは剥離される、請求項54に記載の方法。

【請求項79】

カーボンフィルムは、各CNTの壁から約0.34ナノメートルから約50ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、請求項54に記載の方法。

【請求項80】

結晶化されたグラファイト領域は各CNTの壁から少なくとも約2ナノメートル半径方向に延在する、請求項80に記載の方法。

【請求項81】

カーボンフィルムはCNTを含まないカーボンフィルムよりも少なくとも25%高い導電率を有する、請求項54に記載の方法。

10

【請求項82】

押出すステップはゲル押出を含む、請求項54に記載の方法。

【請求項83】

押出すステップは溶液押出を含む、請求項54に記載の方法。

【請求項84】

カーボンフィルムはCNTを含まずに製造されたカーボンフィルムよりも少なくとも0.5GPa高い引張り強度を有する、請求項54に記載の方法。

【請求項85】

カーボンフィルムはCNTを含まずに製造されたカーボンフィルムよりも少なくとも50GPa高い引張り係数を有する、請求項54に記載の方法。

20

【請求項86】

カーボンファイバを製造する方法であって、

グラファイトシートをアクリロニトリル含有ポリマーと接触させて一次成分溶液を形成するステップと、

一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、一次成分および二次成分を含む二成分ポリマー-グラファイトシートファイバ前駆体を形成するステップと、

延伸されたポリマー-グラファイトシートファイバを形成するために、二成分ポリマー-グラファイトシートファイバ前駆体を延伸するステップとを含む、方法。

【請求項87】

延伸された二成分ポリマー-グラファイトシートファイバを安定化するステップをさらに含む、請求項86に記載の方法。

30

【請求項88】

延伸または安定化された二成分ポリマー-グラファイトシートファイバにおいて一次成分を二次成分から分離するステップをさらに含む、請求項1から87のいずれかに記載の方法。

【請求項89】

二成分ポリマー-グラファイトシートファイバの一次成分を炭化するステップをさらに含む、請求項1から88のいずれかに記載の方法。

【請求項90】

二成分ポリマー-グラファイトシートファイバの炭化一次成分をグラファイト化するステップをさらに含む、請求項1から89のいずれかに記載の方法。

40

【請求項91】

グラファイトシートは約0.5ナノメートルから約100ナノメートルの平均幅を有する、請求項86に記載の方法。

【請求項92】

グラファイトシートは約0.5ナノメートルから約25ナノメートルの平均厚さを有する、請求項86に記載の方法。

【請求項93】

グラファイトシートは約10ナノメートル以下の平均幅を有する、請求項86に記載の方法。

50

## 【請求項 9 4】

グラファイトシートは約 1 0 ナノメートル以上の平均長さを有する、請求項 8 6 に記載の方法。

## 【請求項 9 5】

グラファイトシートは、二成分ポリマー - グラファイトシートファイバ前駆体の合計重量において、約 0 . 0 0 1 重量パーセントから約 4 0 重量パーセントの二成分ポリマー - グラファイトシートファイバ前駆体を含む、請求項 8 6 に記載の方法。

## 【請求項 9 6】

延伸されたポリマー - グラファイトシートファイバは約 1 0 0 ナノメートルから約 1 ミリメートルの平均直径を有する、請求項 8 6 に記載の方法。

10

## 【請求項 9 7】

安定化するステップは延伸されたポリマー - グラファイトシートファイバを引張りを受けた状態で安定化することを含む、請求項 8 7 に記載の方法。

## 【請求項 9 8】

安定化するステップは延伸されたポリマー - グラファイトシートファイバを酸化環境で安定化することを含む、請求項 8 7 に記載の方法。

## 【請求項 9 9】

安定化するステップは延伸されたポリマー - グラファイトシートファイバを約 3 6 時間以下で約 2 0 0 から約 4 0 0 で安定化することを含む、請求項 8 7 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 0】

20

分離するステップは、二次成分を延伸または安定化された二成分ポリマー - グラファイトシートファイバから溶解し、延伸または安定化された二成分ポリマー - グラファイトシートファイバを超音波処理して一次成分と二次成分との間の界面相互作用を減らし、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - グラファイトシートファイバから溶融し、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - グラファイトシートファイバから燃焼させる、または前記のうちの少なくとも 2 つを含む組合せを含む、請求項 8 8 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 1】

分離するステップおよび安定化するステップは同時に起こる、請求項 8 8 に記載の方法。

30

## 【請求項 1 0 2】

炭化するステップは安定化されたポリマーグラファイトシートファイバを引張りを受けた状態で炭化することを含む、請求項 8 9 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 3】

炭化するステップは安定化されたポリマー - グラファイトシートファイバを不活性環境で炭化することを含む、請求項 8 9 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 4】

炭化するステップは安定化されたポリマー - グラファイトシートファイバを約 2 時間以下で約 5 0 0 から約 1 8 0 0 で炭化することを含む、請求項 8 9 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 5】

40

グラファイト化するステップは炭化ポリマーグラファイトシートファイバを引張りを受けた状態でグラファイト化することを含む、請求項 9 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 6】

グラファイト化するステップは窒素を含有しない不活性環境において炭化ポリマー - グラファイトシートファイバをグラファイト化することを含む、請求項 9 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 7】

グラファイト化するステップは炭化ポリマーグラファイトシートファイバを約 1 時間以下で約 1 8 0 0 から約 2 8 0 0 でグラファイト化することを含む、請求項 9 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 8】

50



カーボンファイバは約 10 ナノメートルから約 10 マイクロメートルの平均直径を有する、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 109】

グラファイトシートは、カーボンファイバの合計重量において、約 0.001 重量パーセントから約 80 重量パーセントのカーボンファイバを含む、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 110】

カーボンファイバにあるグラファイトシートは剥離される、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 111】

カーボンファイバは、各グラファイトシートの面から約 0.34 ナノメートルから約 50 ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 112】

結晶化されたグラファイト領域は各グラファイトシートの面から少なくとも約 2 ナノメートル半径方向に延在する、請求項 111 に記載の方法。

【請求項 113】

カーボンファイバはグラファイトシートを含まないカーボンファイバよりも少なくとも 25% 高い導電率を有する、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 114】

押出すステップはゲル押出を含む、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 115】

押出すステップは溶液押出を含む、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 116】

カーボンファイバはグラファイトシートを含まずに製造されたカーボンファイバよりも少なくとも 0.5 GPa 高い引張り強度を有する、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 117】

カーボンファイバはグラファイトシートを含まずに製造されたカーボンファイバよりも少なくとも 50 GPa 高い引張り係数を有する、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 118】

カーボンフィルムを製造する方法であって、

グラファイトシートをアクリロニトリル含有ポリマーと接触させて一次成分溶液を形成するステップと、

一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、一次成分および二次成分を含む二成分ポリマー - グラファイトシートフィルム前駆体を形成するステップと、

延伸された二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムを形成するために、二成分ポリマー - グラファイトシートフィルム前駆体を延伸するステップとを含む、方法。

【請求項 119】

延伸された二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムを安定化するステップをさらに含む、請求項 118 に記載の方法。

【請求項 120】

延伸または安定化された二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムにおいて一次成分を二次成分から分離するステップをさらに含む、請求項 1 から 119 のいずれかに記載の方法。

【請求項 121】

二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムの一次成分を炭化するステップをさらに含む、請求項 1 から 120 のいずれかに記載の方法。

【請求項 122】

二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムの炭化一次成分をグラファイト化するステップをさらに含む、請求項 1 から 121 のいずれかに記載の方法。

【請求項 123】

グラファイトシートは約 0.5 ナノメートルから約 100 ナノメートルの平均幅を有す

10

20

30

40

50

る、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 2 4】

グラファイトシートは約 0 . 5 ナノメートルから約 2 5 ナノメートルの平均厚さを有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 2 5】

グラファイトシートは約 1 0 ナノメートル以下の平均幅を有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 2 6】

グラファイトシートは約 1 0 ナノメートル以上の平均長さを有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 2 7】

グラファイトシートは、二成分ポリマー - グラファイトシートフィルム前駆体の合計重量において、約 0 . 0 0 1 重量パーセントから約 4 0 重量パーセントの二成分ポリマー - グラファイトシートフィルム前駆体を含む、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 2 8】

延伸されたポリマー - グラファイトシートフィルムは約 5 0 ナノメートルから約 5 0 マイクロメートルの平均厚さを有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 2 9】

安定化するステップは延伸されたポリマー - グラファイトシートフィルムを引張りを受けた状態で安定化することを含む、請求項 1 1 9 に記載の方法。

【請求項 1 3 0】

安定化するステップは延伸されたポリマー - グラファイトシートフィルムを酸化環境で安定化することを含む、請求項 1 1 9 に記載の方法。

【請求項 1 3 1】

安定化するステップは延伸されたポリマー - グラファイトシートフィルムを約 3 6 時間以下で約 2 0 0 から約 4 0 0 で安定化することを含む、請求項 1 1 9 に記載の方法。

【請求項 1 3 2】

分離するステップは、二次成分を延伸または安定化された二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムから溶解し、延伸または安定化された二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムを超音波処理して一次成分と二次成分との間の界面相互作用を減らし、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムから溶融し、加熱して第 2 の成分を延伸または安定化した二成分ポリマー - グラファイトシートフィルムから燃焼させる、または前記のうちの少なくとも 2 つを含む組合せを含む、請求項 1 2 0 に記載の方法。

【請求項 1 3 3】

分離するステップおよび安定化するステップは同時に起こる、請求項 1 2 0 に記載の方法。

【請求項 1 3 4】

炭化するステップは安定化されたポリマーグラファイトシートフィルムを引張りを受けた状態で炭化することを含む、請求項 1 2 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 5】

炭化するステップは安定化されたポリマー - グラファイトシートフィルムを不活性環境で炭化することを含む、請求項 1 2 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 6】

炭化するステップは安定化されたポリマー - グラファイトシートフィルムを約 2 時間以下で約 5 0 0 から約 1 8 0 0 で炭化することを含む、請求項 1 2 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 7】

グラファイト化するステップは炭化ポリマー - グラファイトシートファイバを引張りを受けた状態でグラファイト化することを含む、請求項 1 2 2 に記載の方法。

【請求項 1 3 8】

10

20

30

40

50

グラファイト化するステップは窒素を含有しない不活性環境において炭化ポリマー - グラファイトシートフィルムをグラファイト化することを含む、請求項 1 2 2 に記載の方法。

【請求項 1 3 9】

グラファイト化するステップは炭化ポリマー - グラファイトシートフィルムを約 1 時間以下で約 1 8 0 0 から約 2 8 0 0 でグラファイト化することを含む、請求項 1 2 2 に記載の方法。

【請求項 1 4 0】

カーボンフィルムは約 2 5 ナノメートルから約 2 5 マイクロメートルの平均厚さを有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 1】

グラファイトシートは、カーボンフィルムの合計重量において、約 0 . 0 0 1 重量パーセントから約 8 0 重量パーセントのカーボンフィルムを含む、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 2】

カーボンフィルムにあるグラファイトシートは剥離される、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 3】

カーボンフィルムは、各グラファイトシートの面から約 0 . 3 4 ナノメートルから約 5 0 ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 4】

結晶化されたグラファイト領域は各グラファイトシートの面から少なくとも約 2 ナノメートル半径方向に延在する、請求項 1 4 3 に記載の方法。

【請求項 1 4 5】

カーボンフィルムはグラファイトシートを含まないカーボンフィルムよりも少なくとも 2 5 % 高い導電率を有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 6】

押出すステップはゲル押出を含む、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 7】

押出すステップは溶液押出を含む、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 8】

カーボンフィルムはグラファイトシートを含まずに製造されたカーボンフィルムよりも少なくとも 0 . 5 G P a 高い引張り強度を有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 4 9】

カーボンフィルムはグラファイトシートを含まずに製造されたカーボンフィルムよりも少なくとも 5 0 G P a 高い引張り係数を有する、請求項 1 1 8 に記載の方法。

【請求項 1 5 0】

炭素ナノチューブ ( C N T ) およびアクリロニトリル含有ポリマーからなるカーボンファイバであって、カーボンファイバは

約 1 0 ナノメートルから約 1 0 マイクロメートルの平均直径を有し、

各 C N T の壁から約 0 . 3 4 ナノメートルから約 5 0 ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、カーボンファイバ。

【請求項 1 5 1】

結晶化されたグラファイト領域は各 C N T の壁から少なくとも約 2 ナノメートル半径方向に延在する、請求項 1 5 0 に記載のカーボンファイバ。

【請求項 1 5 2】

カーボンファイバの平均直径は約 5 0 0 ナノメートル以下である、請求項 1 5 0 に記載のカーボンファイバ。

【請求項 1 5 3】

CNTは約0.5ナノメートルから約25ナノメートルの平均直径を有する、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項154】

CNTは約10ナノメートル以下の平均直径を有する、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項155】

カーボンファイバにあるCNTは剥離される、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項156】

カーボンファイバはCNTを含まないカーボンファイバよりも少なくとも25%高い導電率を有する、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項157】

カーボンファイバはCNTを含まずに形成されたカーボンファイバよりも少なくとも約0.65GPa高い引張り強度を有する、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項158】

カーボンファイバはCNTを含まずに形成されたカーボンファイバよりも少なくとも約75GPa高い引張り係数を有する、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項159】

カーボンファイバは光学的に透過性を有する、請求項150に記載のカーボンファイバ。

【請求項160】

炭素ナノチューブ(CNT)およびアクリロニトリル含有ポリマーからなるカーボンフィルムであって、カーボンフィルムは

約25ナノメートルから約25マイクロメートルの平均厚さを有し、

各CNTの壁から約0.34ナノメートルから約50ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、カーボンフィルム。

【請求項161】

結晶化されたグラファイト領域は各CNTの壁から少なくとも約2ナノメートル半径方向に延在する、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項162】

カーボンフィルムの平均厚さは約1マイクロメートル以下である、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項163】

CNTは約0.5ナノメートルから約25ナノメートルの平均直径を有する、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項164】

CNTは約10ナノメートル以下の平均直径を有する、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項165】

カーボンフィルムにあるCNTは剥離される、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項166】

カーボンフィルムはCNTを含まないカーボンフィルムよりも少なくとも25%高い導電率を有する、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項167】

カーボンフィルムはCNTを含まずに形成されたカーボンフィルムよりも少なくとも約0.65GPa高い引張り強度を有する、請求項160に記載のカーボンフィルム。

【請求項168】

カーボンフィルムはCNTを含まずに形成されたカーボンフィルムよりも少なくとも約75GPa高い引張り係数を有する、請求項160に記載のカーボンフィルム。

10

20

30

40

50

## 【請求項 169】

カーボンフィルムは光学的に透過性を有する、請求項 160 に記載のカーボンフィルム。

## 【請求項 170】

グラファイトシートおよびアクリロニトリル含有ポリマーからなるカーボンファイバであって、カーボンファイバは

約 10 ナノメートルから約 10 マイクロメートルの平均直径を有し、

各グラファイトシートの面から約 0.34 ナノメートルから約 50 ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、カーボンファイバ。

## 【請求項 171】

結晶化されたグラファイト領域は各グラファイトシートの面から少なくとも約 2 ナノメートル半径方向に延在する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 172】

カーボンファイバの平均直径は約 500 ナノメートル以下である、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 173】

グラファイトシートは約 0.5 ナノメートルから約 100 ナノメートルの平均幅を有する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 174】

グラファイトシートは約 0.5 ナノメートルから約 25 ナノメートルの平均厚さを有する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 175】

カーボンファイバにあるグラファイトシートは剥離される、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 176】

カーボンファイバはグラファイトシートを含まないカーボンファイバよりも少なくとも 25% 高い導電率を有する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 177】

カーボンファイバはグラファイトシートを含まずに形成されたカーボンファイバよりも少なくとも約 0.65 GPa 高い引張り強度を有する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 178】

カーボンファイバはグラファイトシートを含まずに形成されたカーボンファイバよりも少なくとも約 75 GPa 高い引張り係数を有する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 179】

カーボンファイバは光学的に透過性を有する、請求項 170 に記載のカーボンファイバ。

## 【請求項 180】

グラファイトシートおよびアクリロニトリル含有ポリマーからなるカーボンフィルムであって、カーボンフィルムは

約 25 ナノメートルから約 25 マイクロメートルの平均厚さを有し、

各グラファイトシートの壁から約 0.34 ナノメートルから約 50 ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を含む、カーボンフィルム。

## 【請求項 181】

結晶化されたグラファイト領域は各グラファイトシートの面から少なくとも約 2 ナノメートル半径方向に延在する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

## 【請求項 182】

カーボンフィルムの平均厚さは約 1 マイクロメートル以下である、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

10

20

30

40

50

**【請求項 183】**

グラファイトシートは約 0.5 ナノメートルから約 100 ナノメートルの平均幅を有する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【請求項 184】**

グラファイトシートは約 0.5 ナノメートルから約 25 ナノメートルの平均厚さを有する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【請求項 185】**

カーボンフィルムにあるグラファイトシートは剥離される、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【請求項 186】**

カーボンフィルムはグラファイトシートを含まないカーボンフィルムよりも少なくとも 25% 高い導電率を有する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【請求項 187】**

カーボンフィルムはグラファイトシートを含まずに形成されたカーボンフィルムよりも少なくとも約 0.65 GPa 高い引張り強度を有する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【請求項 188】**

カーボンフィルムはグラファイトシートを含まずに形成されたカーボンフィルムよりも少なくとも約 75 GPa 高い引張り係数を有する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【請求項 189】**

カーボンフィルムは光学的に透過性を有する、請求項 180 に記載のカーボンフィルム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

関連出願の相互参照

本願は 2007 年 10 月 11 日に提出された米国特許仮出願第 60/979,146 号の利益を主張し、その全体が引用によりここに援用される。

**【0002】**

連邦政府による資金提供を受けた研究の記載

本発明は空軍の科学研究所による契約番号 FA9550-07-1-0233 を基に米国政府の支援によって行なわれた。米国政府は本発明において特定の権利を有する。

**【0003】**

技術分野

本発明の種々の実施の形態は一般にカーボンファイバおよびフィルムに関し、より特定にはアクリロニトリル含有ポリマーからなるカーボンファイバおよびフィルムならびにカーボンファイバおよびフィルムを製造する方法に関する。

**【背景技術】****【0004】**

背景

アクリロニトリルを含むポリマーは繊維、カーペット、およびカーボンファイバの用途において、ファイバとして用いられる、重要な商用ポリマーである。ポリアクリロニトリルコポリマーから作られるアクリル繊維は現在カーボンファイバの主要な前駆体であるが、一つの理由としてポリアクリロニトリル系カーボンファイバは優れた引張りおよび圧縮特性を示すからである。

**【0005】**

近年、ナノチューブを含有するポリマー複合体、特に炭素ナノチューブ (CNT) が複合体に十分分散されている CNT 含有カーボンファイバを製造するための技法が開発された。たとえば、米国特許第 6,852,410 号はこのような方法を開示するが、その全

10

20

30

40

50

体は引用によりここに援用される。他の改良点に加えて、これらの方法は引張り係数および強度が向上した複合繊維をもたらす。しかし、新しい用途が増えつづけるにつれ、材料を改良する必要も出てきている。

#### 【 0 0 0 6 】

したがって、高い引張り係数および強度を示す新しいカーボンファイバおよびカーボンフィルムニーズがある。さらに、このカーボンファイバおよびフィルムを製造する新しい方法のニーズもある。本発明の種々の実施の形態はこのような材料および方法を提供することに向けられている。

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

10

#### 【 0 0 0 7 】

本発明の種々の実施の形態は、カーボンファイバおよびフィルム、ならびにカーボンファイバおよびフィルムを製造する方法に向けられている。高い強度および高い弾性のファイバおよびフィルムは、材料の補強（たとえば、コードタイヤや接合剤）、航空機部分、高性能車両（たとえば、F 1レーシングカーおよびモータバイク）用の本体パネル、スポーツ用品（たとえば、自転車、ゴルフクラブ、テニスラケットおよびスキー板）、および他の厳しい要求がある機械系の用途など、多様な用途に有用であるが、これらに限定されない。その電気的および熱的伝導性により、これらのカーボンフィルムおよびファイバは電子装置、燃料電池、電気化学キャパシタなどに用途がある。

20

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 8 】

概して、本発明の種々の実施の形態に従うカーボンファイバの製造方法は、二成分押出装置によって一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、二成分ポリマーファイバを形成するステップを含み、二成分ポリマーファイバは一次成分および二次成分を含み、さらに二成分ポリマーファイバを延伸して延伸された二成分ポリマーファイバを形成するステップを含む。一次成分は一般にアクリロニトリル含有ポリマーを含む。場合によっては、押出をゲル押出または溶液押出によって行なうことができる。

#### 【 0 0 0 9 】

本方法はさらに延伸された二成分ポリマーファイバを安定化するステップを含むことができる。この安定化するステップは引張りを受けた状態で、および/または酸化環境において、および/または約 2 0 0 から約 4 0 0 において約 3 6 時間以下で行なうことができる。本方法は安定化されたポリマーファイバを炭化するステップを含むことができる。この炭化するステップは引張りを受けた状態で、および/または不活性環境において、および/または約 5 0 0 から約 1 8 0 0 において約 2 時間以下で行なうことができる。さらに、本方法は炭化されたポリマーファイバをグラファイト化するステップを含むことができる。このグラファイト化するステップは引張りを受けた状態で、および/または窒素を含有しない不活性環境において、および/または約 1 8 0 0 から約 2 8 0 0 において約 1 時間以下で行なうことができる。

30

#### 【 0 0 1 0 】

この処理は延伸されたまたは安定化された二成分ポリマーファイバにおいて一次成分を二次成分から分離するステップを含むことができる。この分離するステップは、延伸されたまたは安定化された二成分ポリマーファイバから二次成分を溶解し、延伸されたまたは安定化された二成分ポリマーファイバを超音波処理して一次成分と二次成分との間の界面相互作用を減少させ、加熱して二次成分を延伸されたまたは安定化された二成分ポリマーファイバから熔融し、加熱して二次成分を延伸されたまたは安定化された二成分ポリマーファイバから燃焼させることによって、または上記の少なくとも 2 つを含む組合せによって、達成できる。さらに、安定化および分離を同時に行なうことも可能である。

40

#### 【 0 0 1 1 】

延伸の後、延伸されたポリマーファイバは約 1 0 0 ナノメートルから約 1 ミリメートルの平均直径を有することができる。最終のカーボンファイバは約 1 0 ナノメートルから約

50

10 マイクロメートルの平均直径を有することができる。

【0012】

本発明の多様な他の実施の形態は、炭素ナノチューブ（CNT）を含むカーボンファイバまたはフィルムを製造する方法に向けられる。これらの方法は、CNTをアクリロニトリル含有ポリマーと接触させて一次成分溶液を形成するステップ、一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、一次成分および二次成分を含む二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムの前駆体を形成するステップ、および二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムの前駆体を延伸して延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムを形成するステップを含む。

【0013】

これらの方法は、延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムを安定化するステップ、延伸されたまたは安定化された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムにおいて一次成分を二次成分から分離するステップ、安定化されたポリマー - CNTファイバまたはフィルムを炭化するステップおよび/または炭化されたポリマー - CNTファイバまたはフィルムをグラファイト化するステップを含むことができる。CNTを含まないカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも25%高い導電率を示すカーボンファイバまたはフィルムをもたらすことができる。これらの方法は、CNTを有せずに製造されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも0.5 GPa高い引張り強度を有するカーボンファイバまたはフィルムをもたらすことができる。これらの方法は、CNTを有せずに製造されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも50 GPa高い引張り係数を有するカーボンファイバまたはフィルムをもたらすことができる。

【0014】

特定の実施の形態において、CNTは単層ナノチューブ、2層ナノチューブ、3層ナノチューブ、多層（すなわち、4層以上の）ナノチューブ、または上記の種類のCNTを2つ以上有する組合せを含むことができる。一部の実施の形態において、CNTは約0.5ナノメートルから約25ナノメートルの平均直径を有する。別の実施の形態において、CNTの平均直径は約10ナノメートル以下である。CNTは約10ナノメートル以上の平均長さを有することもできる。CNTは二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムの前駆体の約0.001重量%から約40重量%を占めることができる。同様に、CNTはカーボンファイバまたはフィルムの合計重量に基づき、約0.001重量%から約80重量%の最終のカーボンファイバまたはフィルムを含むことができる。

【0015】

延伸されたポリマー - CNTファイバの全体は、約100ナノメートルから約1ミリメートルの平均直径を有することができる。最終のカーボンファイバは約10ナノメートルから約10マイクロメートルの平均直径を有することができる。同様に、延伸されたポリマー - CNTフィルムは約50ナノメートルから約50マイクロメートルの平均厚さを有することができる。最終のカーボンフィルムは約25ナノメートルから約25マイクロメートルの平均厚さを有することができる。

【0016】

一部の実施の形態において、最終のカーボンファイバまたはフィルムにおけるCNTは剥離される。カーボンファイバまたはフィルムは、各CNTの壁から約0.34ナノメートルから約50ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を有することができる。一部の実施の形態において、結晶化されたグラファイト領域は各CNTの壁から少なくとも2ナノメートル半径方向に延在する。

【0017】

本発明の他の種々の実施の形態は、グラファイトシートを含むカーボンファイバまたはフィルムを製造する方法に向けられる。これらの方法はグラファイトシートをアクリロニトリル含有ポリマーに接触させて一次成分溶液を形成するステップ、一次成分溶液および二次成分溶液を押出して、一次成分および二次成分を含む二成分ポリマー - グラファイト



シート・ファイバまたはフィルムの前駆体を形成するステップ、および二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムの前駆体を延伸して延伸された二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムを形成するステップを含む。

【0018】

これらの方法はさらに延伸された二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムを安定化するステップ、延伸されたまたは安定化された二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムにおける一次成分を二次成分から分離するステップ、安定化された二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムを炭化するステップ、および/または炭化された二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムをグラファイト化するステップを含む。これらの方法はグラファイトシートを含まないカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも25%高い導電率を示すカーボンファイバまたはフィルムをもたらす。これらの方法は、グラファイトシートを有せずに製造されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも0.5 GPa高い引張り強度を有するカーボンファイバまたはフィルムをもたらすことができる。グラファイトシートを有せずに製造されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも50 GPa高い引張り係数を有するカーボンファイバまたはフィルムをもたらすことができる。

10

【0019】

特定の実施の形態において、グラファイトシートは約0.5ナノメートルから約100ナノメートルの平均幅を有することができる。別の実施の形態において、グラファイトシートは約10ナノメートル以下の平均幅を有する。さらにグラファイトシートは約0.5ナノメートルから約25ナノメートルの平均厚さを有することができる。グラファイトシートは約10ナノメートル以上の平均長さを有することもできる。グラファイトシートは二成分ポリマー・グラファイトシート・ファイバまたはフィルムの前駆体の約0.001重量%から約40重量%を占めることができる。同様に、グラファイトシートはカーボンファイバまたはフィルムの合計重量に基づき、最終のカーボンファイバまたはフィルムの約0.001重量%から約80重量%を含むことができる。

20

【0020】

延伸されたポリマー・グラファイトシートファイバは約100ナノメートルから約1ミリメートルの平均直径を有することができる。最終のカーボンファイバは約10ナノメートルから約10マイクロメートルの平均直径を有することができる。同様に、延伸されたポリマー・グラファイトシートフィルムは約50ナノメートルから約50マイクロメートルの平均厚さを有することができる。最終のカーボンフィルムは約25ナノメートルから約25マイクロメートルの平均厚さを有することができる。

30

【0021】

一部の実施の形態において、最終カーボンファイバまたはフィルムのグラファイトシートは剥離される。カーボンファイバまたはフィルムは、各グラファイトシートの面から約0.34ナノメートルから約50ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域を有することができる。一部の実施の形態において、結晶化されたグラファイト領域は各グラファイトシートの面から少なくとも2ナノメートル半径方向に延在する。

40

【0022】

本発明の他の種々の実施の形態はカーボンファイバまたはフィルムに向けられている。カーボンファイバまたはフィルムはCNTおよびアクリロニトリル含有ポリマーから形成することができる。これらのカーボンファイバは約10ナノメートルから約10マイクロメートルの平均直径を有することができる。カーボンフィルムは約25ナノメートルから約25マイクロメートルの平均厚さを有することができる。場合によっては、カーボンファイバは約500ナノメートル以下の平均直径を有することができるのに対して、カーボンフィルムは約1マイクロメートル以下の平均厚さを有することができる。

【0023】

各CNTの壁から約0.34ナノメートルから約50ナノメートル半径方向に延在する

50

結晶化されたグラファイト領域は、カーボンファイバまたはフィルムに見出すことができる。一部の実施の形態において、結晶化されたグラファイト領域は各CNTの壁から少なくとも約2ナノメートル半径方向に延在する。

【0024】

カーボンファイバまたはフィルムは剥離されたCNTを有することができる。カーボンファイバまたはフィルムは、CNTを含まないカーボンファイバまたはフィルムに比べて少なくとも25%高い導電率を示すことができる。ファイバまたはフィルムはその特定の寸法により、一部の実施の形態では光学的に透過性を有することができる。

【0025】

カーボンファイバまたはフィルムはCNTを有せずに形成されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも約0.65GPa高い引張り強度を有することができる。カーボンファイバまたはフィルムはCNTを有せずに形成されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも約75GPa高い引張り係数を有することができる。

10

【0026】

本発明のさらに別の実施の形態はカーボンファイバまたはフィルムに向けられている。カーボンファイバおよびフィルムは、グラファイトシートおよびアクリロニトリル含有ポリマーから形成することができる。これらのカーボンファイバは約10ナノメートルから約10マイクロメートルの平均断面寸法を有する。カーボンフィルムは約25ナノメートルから約25マイクロメートルの平均厚さを有する。場合によっては、カーボンファイバは約500ナノメートル以下の平均直径を有することができるのに対して、カーボンフィルムは約1マイクロメートル以下の平均厚さを有することができる。

20

【0027】

グラファイトシートの面から約0.34ナノメートルから約50ナノメートル半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域はカーボンファイバまたはフィルムに見出すことができる。一部の実施の形態において、結晶化されたグラファイト領域は各グラファイトシートの面から少なくとも約2ナノメートル半径方向に延在する。

【0028】

カーボンファイバまたはフィルムは剥離されたグラファイトシートを有することができる。カーボンファイバまたはフィルムは、グラファイトシートを含まないカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも25%高い導電率を示すことができる。ファイバまたはフィルムはその特定の寸法により、一部の実施の形態では光学的に透過性を有することができる。

30

【0029】

カーボンファイバまたはフィルムは、グラファイトシートを有せずに形成されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも約0.65GPa高い引張り強度を有することができる。カーボンファイバまたはフィルムは、グラファイトシートを有せずに形成されたカーボンファイバまたはフィルムと比べて少なくとも約75GPa高い引張り係数を有することができる。

【0030】

当業者にとって本発明の実施の形態の他の局面および特徴は、添付の図面とともに以下の詳細な説明により、明らかとなるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1(a)】本発明の一部の実施の形態に従う、カーボンファイバまたはフィルムを製造する方法を示す処理フロー図である。

【図1(b)】本発明の一部の実施の形態に従う、カーボンファイバまたはフィルムを製造する方法を示す処理フロー図である。

【図2】本発明の一部の実施の形態に従う、二成分押出装置の概略図である。

【図3】本発明の一部の実施の形態に従う、種々の二成分ファイバジオメトリの概略図である。

50

【図 4】本発明の一部の実施の形態に従う、種々の二成分フィルムジオメトリの概略図である。

【図 5 ( a )】高分解能透過型電子顕微鏡 ( H R - T E M ) 像を示す図である。

【図 5 ( b )】原 C N T のラマンスペクトルを示す図である。

【図 6】P M M A 海成分からの P A N / C N T 島ファイバの分離を、低倍率 ( a ) および高倍率 ( b ) で示す、走査型電子顕微鏡 ( S E M ) 像を示す図である。

【図 7】安定化および炭化の際に、ファイバにおける応力または引張りを起こすための装置の概略図である。

【図 8】炭化された P A N および P A N / C N T ( 9 9 / 1 ) ファイバの応力 - 歪み曲線を含む図である。

10

【図 9】断面積に対する、炭化された P A N および P A N / C N T ファイバの引張り強度を示す図である。

【図 1 0】( a ) 炭化された P A N 島ファイバおよび ( b ) 炭化された P A N / C N T 島ファイバの破断面の S E M 像を示す図である。

【図 1 1】( a ) 炭化された P A N および ( b ) - ( d ) 炭化された P A N / C N T ファイバの H R - T E M 像を示す図である。

【図 1 2】炭化された島 P A N および P A N / C N T ( 9 9 / 1 ) ファイバのラマンスペクトル図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 2 】

20

詳細な説明

複数の図面において同じ参照符号は同様の部分を示す図面を参照して、本発明の具体的実施の形態を詳細に説明する。本明細書において、種々のコンポーネントは特定の値またはパラメータを有して示されるが、これらの項目は例示的なものである。具体的実施の形態は、匹敵するパラメータ、サイズ、範囲、および / または値で実施できるので、本発明の種々の局面および概念を限定するものではない。「第 1」、「第 2」や「一次」、「二次」などの用語は順位、分量、程度を示すのではなく、要素を互いに区別するために用いられている。さらに、a、an、および the は数量を限定するものではなく、対象項目について「少なくとも 1 つ」の意味を持つ。

【 0 0 3 3 】

30

ここで開示される小径のカーボンファイバおよび薄いカーボンフィルムはアクリロニトリル含有ポリマーから形成される。さらに、カーボンファイバおよび / またはカーボンフィルムは、アクリロニトリル含有ポリマーと炭素ナノチューブ ( C N T ) とを含む複合体から任意に形成することができる。別の実施の形態において、カーボンファイバおよび / またはフィルムはアクリロニトリル含有ポリマーと個々のまたは組となっているグラファイトシートとを含む複合体から形成することができる。カーボンファイバおよび / またはフィルムの前駆体に C N T および / またはグラファイトシートを組み込むことにより、以下でより詳細に説明する有利な特性を示すカーボンファイバおよび / またはカーボンフィルムをもたらす。

【 0 0 3 4 】

40

微細の ( すなわち、直径や厚さが小さい ) カーボンファイバまたはフィルムを作成するために用いられるアクリロニトリル含有ポリマーは、アクリロニトリルモノマーおよび他の ( すなわち、他に少なくとも 1 つの ) モノマーを含むコポリマーを含むことができる。したがって、「コポリマー」の用語は 2 つ以上の異なるモノマーを有する三元ポリマーや他のポリマーをも含む。アクリロニトリル含有ポリマーの例として、ポリアクリロニトリル ( P A N ) 、ポリ ( アクリロニトリル-メチル・アクリル酸塩 ) 、ポリ ( アクリロニトリル-メタクリル酸 ) 、ポリ ( アクリロニトリル-アクリル酸 ) 、ポリ ( アクリロニトリル-イタコン酸 ) 、ポリ ( アクリロニトリル-メタクリル酸メチル ) 、ポリ ( アクリロニトリル-イタコン酸-メチル・アクリル酸塩 ) 、ポリ ( アクリロニトリル-メタクリル酸-メチル・アクリル酸塩 ) 、ポリ ( アクリロニトリル-ビニル・ピリジン ) 、ポリ ( アクリロニトリ

50

ル-塩化ビニル)、ポリ(アクリロニトリル-酢酸ビニル)、およびその組合せを挙げることができるが、これには限定されない。

【0035】

アクリロニトリルコポリマーに存在するモノマー成分の相対量およびアクリロニトリル含有ポリマーの分子量は、所望のファイバまたはフィルムの特性に依存する。異なる量を用いることができるが、好ましくはアクリロニトリルモノマーが含まれる量は、全体のアクリロニトリル含有ポリマーの合計重量において約85重量%(wt%)を超える。さらに、他の範囲でもよいが、アクリロニトリル含有ポリマーの好ましい分子量は、モルあたり約50,000グラム(g/mol)から約2,000,000g/molの範囲にあり、より好ましくは100,000g/molから約500,000g/molの範囲にある。

10

【0036】

ここに記載される微細カーボンファイバまたはフィルムを作成するために用いられる炭素ナノチューブはどのような種類の炭素ナノチューブであってもよく、これは単層ナノチューブ(SWNT)、2層ナノチューブ(DWNT)、3層ナノチューブ(TWNT)、多層カーボンナノチューブ(MWNT)など、または上記の炭素ナノチューブを2種類以上含む組合せ(たとえば、SWNTおよびDWNTの混合物、DWNTおよびTWNTの混合物、SWNT、DWNTおよびTWNTの混合物など)を含む。CNTは管状または不定形のナノチューブであってもよい。

20

【0037】

炭素ナノチューブは高温、高圧の一酸化炭素からの気相合成、炭素含有供給材料および金属触媒粒子を用いた触媒蒸着、レーザアブレーション、アーク方法、または炭素ナノチューブを合成するための他の方法である既知の手段から作成できるが、これらに限定されない。

【0038】

合成によって得られるCNTは一般に粉末の形にあるが、カーペット、林立状、球状または同様の構成で用いられることができる。ナノチューブの平均直径は約0.5ナノメートル(nm)から約25nm、好ましくは0.5nmから約10nmであり得る。一部の実施の形態では、平均直径が約10nm以下のナノチューブを用いることが望ましい。ナノチューブの平均長さは約10ナノメートル以上であり得る。たとえば、ミリメートルまたはセンチメートル単位の長さを有するナノチューブを用いることもできる。

30

【0039】

CNT試料内にある不純物によって起こされる悪影響の可能性を減らすために、CNTの純度は少なくとも95パーセント(%)、好ましくは99%以上である。したがって、CNTは無定形炭素のような非ナノチューブ炭素や金属触媒残余物を取除くために任意に精製することができる。

【0040】

精製は既知の手段によって行なうことができる。炭素ナノチューブを精製するための手順は当該技術分野において当業者にとって周知である。任意に精製されたCNTを乾燥させることもできる。同様に、乾燥するための手順も当業者にとって周知である。

40

【0041】

さらに、CNTはその末端および/または側部において任意に官能基で誘導体化することができる。これらの官能基はアルキル;アシル;アリール;アラルキル;ハロゲン;置換もしくは非置換チオール;置換もしくは非置換アミノ;水酸基;OR'であって、R'はアルキル、アシル、アリール、アラルキル、置換もしくは非置換アミノ、置換もしくは非置換チオールおよびハロゲンを含む;または、線形もしくは環状炭素鎖であって、一つ以上のヘテロ原子で任意に中断され、一つ以上の=Oまたは=S、水酸基、アミノアルキル基、アミノ酸またはペプチドで任意に置換されたものを含むことができる。この置換の程度は、当業者にとって理解されるように、所望の化学的効果を達成するために調整することができる。一例として、アルキル、アシル、アリール、アラルキル基の炭素原子の数は、1から約

50

30個の範囲にあり得る。

【0042】

CNTはさらに主鎖において非炭素元素を任意に含むことができる。たとえば、ホウ素、窒素、硫黄、ケイ素などのような元素を、カーボンファイバまたはフィルムの特定の用途に応じて、CNTの主鎖に含めることができる。

【0043】

同様にここに記載される微細カーボンファイバまたはフィルムを作成するために用いられるグラファイトシートは既知の合成手段から作成することができる。グラファイトシートの平均幅は約0.5ナノメートル(nm)から約100nm、好ましくは約0.5nmから約50nmである。一部の実施の形態において、約10nm以下の平均幅を有するグラファイトシートを用いることが望ましい場合もある。グラファイトシートの平均長さは約10ナノメートル以上であり得る。たとえば、ミリメートルまたはセンチメートル単位の長さを有するグラファイトシートを用いることもできる。グラファイトシートの平均厚さは約0.5nmから約25nm、好ましくは約0.5nmから約10nmであり得る。微細カーボンファイバまたはフィルムを作成するのにグラファイトシートのグループを用いる場合、各グループに最大75枚のグラファイトシートを用いることができる。

10

【0044】

CNTと同様に、グラファイトシートはグラファイト試料内の不純物によって起こされる悪影響の可能性を減らすために望ましくは精製される。炭素ナノチューブと同様に、グラファイトシートの骨格は非炭素元素を含み、および/または誘導体化される。この骨格において任意の誘導体化および/または非炭素元素の導入は、カーボンファイバまたはフィルムにおけるグラファイトシートの積み重ねを減らすために行なうことができる。

20

【0045】

以下で説明するように、微細なカーボンファイバおよびフィルムは、多成分のファイバもしくはフィルムを調製、または共役させて、そこから所望の微細ファイバまたはフィルムを得ることによって達成することができる。多成分ファイバまたはフィルム処理を用いることにより、既存のファイバまたはフィルム処理装置の寸法上の制限を克服しながら1つの多成分ファイバまたはフィルムから複数の微細ファイバまたはフィルムを引出す可能性を与える。

【0046】

図1(a)および図1(b)を参照して、本発明の実施の形態に従い、直径または厚さが小さいカーボンファイバまたはフィルムを製造するための、総称的に100と示されるプロセスが示される。便宜上、図1(a)および図1(b)に示されるプロセスは二成分システムを示す。

30

【0047】

多成分ファイバまたはフィルムには二成分よりも多くの成分が存在し得ることは理解されるであろう。したがって、二次成分に言及しているとしても、二次成分について以下の図面および記載に示される内容は、三次成分、四次成分の処理もそれぞれ意図される。

【0048】

図1(a)はCNTまたはグラファイトシートを含まないアクリロニトリル含有ポリマーからカーボンファイバまたはフィルムを製造するプロセスを示す。プロセス100は120で始まり、各々が二成分ファイバまたはフィルムの一次成分および二次成分を含む別個の溶液が、二成分押出装置によってゲル押出または溶液押出されて、二成分ポリマーファイバまたはフィルム前駆体を形成する。プロセス100はそれぞれ110および115として示される一次成分および二次成分の溶液の調製も含むことができるが、溶液は予め製造することもできる。一次成分はアクリロニトリル含有ポリマーを含む。二成分ポリマーファイバ前駆体またはポリマーフィルム前駆体は延伸125されて、それぞれ延伸された二成分ポリマーファイバまたは延伸されたポリマーフィルムを形成する。

40

【0049】

次に130で示されるように、延伸された二成分ファイバまたはフィルムの一次成分は

50

、延伸された二成分ファイバまたはフィルムの二次成分と分離できる。分離の後、延伸された二成分ポリマーファイバまたはフィルムの一次成分は 1 3 5 で示されるように熱的に安定化できる。最後に、1 4 0 および 1 4 5 で示されるように、安定化された一次成分ポリマーファイバまたはフィルムをそれぞれ炭化およびグラファイト化して最終のカーボンファイバまたはフィルムを形成する。

【0 0 5 0】

代替的に、二成分ポリマーファイバまたはフィルムは延伸 1 2 5 された後、熱的に安定化 1 3 5 することができる。一旦安定化されると、二成分ファイバまたはフィルムは分離 1 3 0 できる。分離 1 3 0 の後、二成分ポリマーファイバまたはフィルムの一次成分を炭化 1 4 0 することができる。最後に、炭化 1 4 0 の後、二成分ファイバまたはフィルムの一次成分をグラファイト化 1 4 5 することができる。

10

【0 0 5 1】

以下でより詳細に説明するように、安定化 1 3 5 において一次成分は二次成分から分離できる。これは安定化 1 3 5 の際に二成分ポリマーファイバまたはフィルムが受ける温度によって起こされる。これらの実施の形態において、二成分ポリマーファイバまたはフィルムの一次成分は、実際に分離ステップ 1 3 0 を行なうことなく、延伸された二成分ポリマーファイバまたはフィルムを安定化 1 3 5 した後、炭化 1 4 0 することができる。再度、炭化 1 4 0 の後、二成分ポリマーファイバまたはフィルムの一次成分をグラファイト化 1 4 5 して最終のカーボンファイバまたはフィルムを形成する。

【0 0 5 2】

20

具体的実施の形態において、ゲルまたは溶液押出 1 2 0、延伸 1 2 5、分離 1 3 0、安定化 1 3 5、炭化 1 4 0、およびグラファイト化 1 4 5 のステップのうちの 1 つ以上をバッチ処理ではなく連続処理で行なうことができる。

【0 0 5 3】

図 1 ( b ) はアクリロニトリル含有ポリマーおよび CNT および / またはグラファイトシートを含む複合体からカーボンファイバまたはフィルムを製造するプロセスを示す。図 1 ( b ) のプロセスは CNT のみに言及するが、そのプロセスにおいてグラファイトシートを CNT の代わりに、または CNT に加えて行なうことはできることが理解されるであろう。したがって、たとえば延伸された二成分ポリマー - CNT ファイバまたはフィルムを安定化 1 3 5 することが言及されている場合、延伸された二成分ポリマー - グラファイトシートファイバまたはフィルム、あるいは延伸されたポリマー - CNT / グラファイトシートファイバまたはフィルムも、以下で示す図面および記載に示される処理条件下で安定化 1 3 5 することができる。

30

【0 0 5 4】

図 1 ( b ) のプロセス 1 0 0 は 1 2 0 で始まり、各々が二成分ファイバまたはフィルムの一次成分および二次成分を別個に含む溶液は、二成分押出装置によって押出されて二成分ポリマー - CNT ファイバまたはフィルム前駆体を形成する。プロセス 1 0 0 はそれぞれ 1 1 0 および 1 1 5 と示される一次成分および二次成分の溶液の調製を含むことができるが、溶液は予め製造することもできる。本プロセスにおける一次成分は、アクリロニトリル含有ポリマーおよび CNT ( 合成、精製、または誘導体化したままの如何を問わず ) を含む。一次成分の溶液は CNT をアクリロニトリル含有ポリマーと接触させることにより製造される。この溶液はポリマー - CNT ドープであると考えられることができる。次に、二成分ポリマー - CNT ファイバまたはフィルムの前駆体を延伸 1 2 5 して、延伸された二成分ポリマー - CNT ファイバまたはフィルムを形成する。

40

【0 0 5 5】

図 1 ( a ) に示されるプロセスの順番の変更は、図 1 ( b ) に示されるプロセス 1 0 0 にも当てはまる。したがって、延伸 1 2 5 の後、プロセス 1 0 0 は次に分離 1 3 0、安定化 1 3 5、炭化 1 4 0、およびグラファイト化 1 4 5 に、または安定化 1 3 5、分離 1 3 0、炭化 1 4 0 およびグラファイト化 1 4 5 に、または安定化 1 3 5、炭化 1 4 0、グラファイト化 1 4 5 に、進むことができる。図 1 ( a ) に示される方法であって具体的実施

50

【 0 0 5 6 】

【 0 0 5 7 】

【 0 0 5 8 】

【 0 0 5 9 】

- トリフルオロアセトアミド、1-メチル-2-ピリドン、3,4-ニトロフェノール、

ニトロメタン/水 (94:6)、N-ニトロソ・ピペリジン、2-オキサゾリドン、1,3,3,5-テトラシアノ・ペンタン、1,1,1-トリクロロ-3-ニトロ-2-プロパン、およびp-フェノール・スルホン酸を含むが、これらには限定されない。無機溶剤の例としては、濃縮酸水溶液、たとえば濃縮硝酸 (約 69.5 wt %  $\text{HNO}_3$ )、濃縮硫酸 (約 96 wt %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) など；および濃縮塩溶液、たとえば塩化亜鉛、臭化リチウム、ナトリウム・チオシアン酸塩などを挙げることができるが、これらには限定されない。

#### 【0060】

溶剤の中にナノチューブおよび/またはアクリロニトリル含有ポリマーを分散させるための混合技術または手段は、超音波処理 (たとえば、バス超音波装置またはプローブ超音波装置を用いる)、均質化 (たとえばパイオホモジナイザを用いる)、機械的攪拌 (たとえば磁気攪拌棒を用いる)、高剪断混合技術、押出 (たとえば一軸または二軸の押出装置) などを含むが、これらに限定されない。一部の実施の形態では、溶剤における CNT および/またはアクリロニトリル含有ポリマーの分散を促進するために熱を与えることができる。一般に溶剤の沸点まで加熱することができる。

10

#### 【0061】

混合時間は種々のパラメータ、たとえば溶剤、混合物の温度、ナノチューブおよび/またはアクリロニトリル含有ポリマーの濃度、および混合技術などのパラメータに依存するが、これらに限定されない。混合時間とは、一般に均質な懸濁液または分散液を調製するために必要な時間である。

#### 【0062】

CNT および/またはアクリロニトリル含有ポリマーを選択した溶剤に分散させて懸濁液を作成すると、溶剤の一部を任意に除去することができる。溶剤の除去はたとえば加熱、減圧、溶媒蒸発雰囲気などといった既知の手段によって行なうことができる。懸濁液における溶剤の濃度を調整するために必要な時間および温度は種々のパラメータに依存し、この種々のパラメータは用いられる特定の溶剤、除去すべき溶剤の量、および溶剤の性質などを含むが、これらに限定されない。

20

#### 【0063】

特定の溶剤におけるアクリロニトリル含有ポリマーの濃度は種々のファクタに依存し、そのうちの1つはアクリロニトリル含有ポリマーの分子量である。ポリマー溶液の濃度は選択されたファイバまたはフィルム押出技術に対して粘度調整を与えるよう選択される。一般に、ポリマー溶液を調製する際、ポリマーの分子量およびポリマーの濃度は反比例する。すなわち、ポリマーの分子量が高くなればなるほど、所望の粘度を得るために必要なポリマーの濃度は低くなる。一例として、DMF または DMAc において、約 50,000 g / モルの桁の分子量のアクリロニトリル含有ポリマーで、最大約 25 wt % の溶液を作成することができ、約 250,000 g / モルの分子量のアクリロニトリル含有ポリマーで、最大約 15 wt % の溶液を作成することができ、約 1,000,000 g / モルの分子量のアクリロニトリル含有ポリマーで、最大約 5 wt % の溶液を作成することができる。溶液の濃度は、他の変数のうち、特定のポリマー成分、特定の溶剤、および溶液温度に依存する。

30

#### 【0064】

アクリロニトリル含有ポリマーをナノチューブ・溶剤懸濁液に添加する場合、均質化されて任意に均質なポリマー・CNT 溶液または懸濁液を形成し、これは「ドープ」と呼ばれる。アクリロニトリル含有ポリマーは一度にすべて、または順次連続した態様で、または段階的に加えて、一般に均質な溶液を作ることができる。任意に均質な溶液を作るためのポリマーの混合は、たとえば機械的攪拌、超音波処理、均質化、高剪断混合、押出、またはその組合せた技術によって行なうことができる。

40

#### 【0065】

同様に、CNT およびアクリロニトリル含有ポリマーが同時に溶剤と混合される場合、この3つの成分は混合されて任意に均質なポリマー・CNT ドープを形成する。任意に均質な溶液を作るためのナノチューブおよびポリマーの混合は、たとえば機械的攪拌、超音

50



波処理、均質化、高剪断混合、押出、またはその組合せた技術によって行なうことができる。

【0066】

ナノチューブは一般にドーブの約0.001wt%から約40wt%、好ましくはドーブの約0.01から約5wt%含まれる。

【0067】

二成分システムの二次成分の選択には特定の限定はない。一般に、二次成分としては第1の成分とともに押出および延伸でき、かつ以下で説明するようにいくつかの方法によって第1の成分から分離できるものが選択される。したがって、第2成分のポリマーは第1成分であるアクリロニトリル含有ポリマーと架橋してはならない。二次成分ポリマーの選択に影響を与えるファクタとして、粘度、溶融温度、アクリロニトリル含有ポリマーとの互換性、レオロジーなどが含まれる。たとえば、双方のポリマー成分の粘度は同程度の値を取るべきである。さもなければ、高い方の粘度の成分は押出ステップの際に再配置を損ない、ファイバまたはフィルムの断面において成分の分散に歪みを起こす。同様に、二成分ファイバまたはフィルムの2つの成分を分離するために熱を用いる場合、第2成分のポリマーは分離処理を複雑にするので、第1成分のアクリロニトリル含有ポリマーと実質的に類似する溶融温度を有するべきではない。実際の二次成分ポリマーの選択は当業者によって十分に選択できるものである。

10

【0068】

二次成分の溶液の調製は第2成分のポリマーを溶剤に分散または溶解することを含む。溶剤は二次成分ポリマーを可溶性にするものが望ましい。具体的な実施例では、溶剤は一次成分の溶液を調製するのに用いられたものと同じである。

20

【0069】

一次成分溶液および二次成分溶液を調製した後、溶液はポリマー-CNTファイバまたはフィルムとともに押出120される。ここでは「押出」の用語は延伸可能な二成分フィルムを作成するために用いられる押出技術だけではなく、延伸可能な二成分ファイバを作成するために用いられる紡糸技術も総括的に含むよう意図される。押出ステップ120は延伸可能なファイバまたはフィルムを作成するための手段のいずれかを用いて行なうことができる。延伸可能なファイバまたはフィルムを作成するために適する技術は、ゲル押出（ゲル紡糸を含む）、湿潤押出（湿潤紡糸を含む）、乾燥押出（乾燥紡糸を含む）、乾燥ジェットウェット押出（乾燥ジェットウェット紡糸を含む）、電解押出（電解紡糸を含む）、溶融物押出（溶融物紡糸を含む）などがあるが、上記には限定されない。フィルムを押出す場合、スリット型のダイが用いられる。成分溶液がスピナレットまたはダイから押出されると、ファイバまたはフィルムはそれぞれ用いられる特定の押出技術に一致する態様で延伸125される。

30

【0070】

具体的な実施例において、成分溶液を押出するために用いられる技術はゲル押出である。ポリマーの濃度、溶剤の濃度、ゲル化媒体、およびゲル化時間は当業者にとって容易にわかるように、延伸ファイバまたはフィルムの所望の特性を得るために変えることができる。

40

【0071】

押出120は二成分押出装置を用いて行なわれる。図2は概して200と示されるこのような装置の概略図である。図面に示されるように、個々の成分の溶液は別々に装置200に導入される。個々の溶液は、各成分溶液の所望のレオロジー特性をもたらすために、任意に加熱され得るチャンバ内に保存することができる。個々の溶液は押出された二成分ファイバまたはフィルムにある不純物の可能性をできるだけ減らすために、フィルタを通して流すことができる。フィルタを通った後、所望なら個々の成分の溶液は、各溶液の分布または経路を制御する装置に別々に供給されてもよい。個々の成分の溶液はスピナレットまたはダイを通して二成分ポリマー-CNTファイバまたはフィルムをもたらす。

50

【0072】

複数の押出された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムのジオメトリを得ることができる。ファイバおよびフィルムについての代表的なジオメトリの非限定グループがそれぞれ図3および図4に示される。図3に示されるジオメトリは、いわゆる「海 - 島」、「コア - シース」、「隣り合わせ」、「層単位」および「セグメント化された円」のジオメトリを含む。図4に示されるジオメトリは、いわゆる「コア - シース」および「層単位」ジオメトリを含む。

#### 【0073】

所望の特定のジオメトリは、各溶液をスピナレットまたはダイに導く分配または経路の流れを制御する装置を調節することによってもたらされる。周知で商用のこれらの装置は一般に1つまたは複数の分配プレートを含み、分配されたフロー経路がプレートの片面または両面にエッチングされて、ポリマー成分を適切なスピナレットまたはダイの導入穴場所に分配する。分配された経路は各スピナレットまたはダイの導入穴への軸方向の複数の別個のポリマー成分流れをもたらしことを促進するために十分に小さくし、それによりもたらされる押出ファイバまたはフィルムは所望のジオメトリを有することができる。このような装置の具体的な例は、BASF社に譲渡された米国特許第5,162,074号、第5,344,297号、第5,466,410号、第5,533,883号、第5,551,588号、第5,575,063号、第5,620,644号などやHills社に譲渡された米国特許第5,462,653号、第5,562,930号などにある。

#### 【0074】

押出120の後、二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは延伸125することができる。延伸された全体の二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルム（すなわち、一次成分および二次成分の両方を含む）の直径または厚さは、スピナレットまたはダイのオリフィスの大きさによって制御することができる。これらの寸法はファイバまたはフィルム内の一次成分の数によっても制御できる。延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは約100nmから約1ミリの平均直径を有することができる。具体的には、延伸された二成分ポリマー - CNT前駆体ファイバは約100nmから約100マイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）の平均直径を有することができる。同様に、延伸されたポリマー - CNTフィルム前駆体は約50nmから約500 $\mu\text{m}$ の平均厚さを有することができる。より具体的には、延伸された二成分ポリマー - CNT前駆体フィルムは約100nmから約100 $\mu\text{m}$ の平均厚さを有することができる。延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルム内において、CNTは管状、または平坦化もしくはは不定形でもよい。一部の実施の形態では、特に約15nm以下の平均直径を有するCNTでは、平坦化または不定形のCNTは、約0.5nmから約100nmの幅を有するグラファイトシートになるようつづすまたは解くことができる。

#### 【0075】

全体として延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルム自体が所望の特性を有することができる。たとえば、延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは約0.25ギガパスカル（GPa）から約2GPaの引張り強度を有することができる。場合によっては、引張り強度は約1GPa以上であり得る。延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは約15GPaから約30GPaの初期引張り係数を有することができ、場合によって引張り係数は25GPa以上であり得る。延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムの結晶度は約50%以上、場合によっては約70%以上であり得る。最後に、延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは約0.75以上の分子配向、一部のフィルムファイバは約0.9以上の分子配向を有することができる。

#### 【0076】

延伸ステップ125の後、延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは2つの処理ステップのうちの1つを受ける。延伸された二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムは分離130または熱的に安定化135される。

#### 【0077】

分離130の際、CNTおよびアクリロニトリル含有ポリマーを含む一次成分は延伸さ

10

20

30

40

50

れた二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムの二次成分から分離される。これは化学処理を用いて二次成分ポリマーを溶解することによって行なうことができる。一次成分と二次成分との間の界面がよくない場合、超音波処理を用いる。二次成分ポリマーを溶解させる場合は緩い熱処理、また二次成分ポリマーを燃焼消滅させる場合はより高い熱処理を用いるなどによって行なうことができる。分離 130 の後、二成分ポリマー - CNTファイバまたはフィルムの一次成分は、安定化 135 または（前に安定化 135 された場合）炭化 140 することができる。

#### 【0078】

安定化 135 は一般に熱処理を含み、延伸されたポリマー - CNTファイバまたはフィルムは分離されたか否にかかわらず、任意に応力または引張りを受けることができる。熱処理は酸化雰囲気で行われる。この酸化安定化 135 の際、一次成分のアクリロニトリル含有ポリマーは化学的变化を経て密度が増加する。一部の実施の形態では、安定化処理はアクリロニトリル含有ポリマーの環化を引起し、これは「梯子状ポリマー」と呼ばれるものをもたらす。さらに、何らかの水素漸次的変化および/または酸素吸収が起こる可能性がある。

10

#### 【0079】

一般に、安定化工程 135 は空気中約 200 から約 400 で起こり、最長 36 時間、好ましくは 30 秒から約 24 時間持続する。正確な温度および持続時間は、ある程度はアクリロニトリル含有ポリマーの組成、延伸されたポリマー - CNTファイバの直径またはフィルム厚さ、および第 2 成分が事前に取除かれたか否かに依存する。一部の実施の形態では、熱処理を複数段階で行なうことができる。

20

#### 【0080】

次に、二成分ファイバまたはフィルムの安定化された一次成分は、分離 130 または炭化 140 を経ることができる。炭化 140 は一般に安定化温度よりも高い温度で不活性環境（たとえば、窒素、ヘリウム、アルゴンなど）における熱処理を含む。このステップは安定化された一次成分ファイバまたはフィルムが引張りまたは応力を受けた状態で行なうことができる。炭化 140 の際、安定化された一次成分ファイバまたはフィルムの炭素含有量は増加し（たとえば、90 wt % を超え）、三次元の炭素構造が形成できる。これは一般に熱分解を介して起こる。

#### 【0081】

一般に、炭化ステップ 140 は約 500 から約 1800 で起こる。さらに、持続時間は最長約 2 時間であり、好ましくは約 1 ミリ秒から約 60 分間である。正確な温度および持続時間はある程度複合体におけるアクリロニトリル含有ポリマーの組成および CNT の濃度に依存する。たとえば、より高い炭化温度を用いることにより係数を増加させることができる。一部の実施の形態では、熱処理は複数段階で行なうことができる。

30

#### 【0082】

炭化 140 の後、二成分ファイバまたはフィルムの一次成分は、グラファイト化ステップ 145 を経る。グラファイト化 145 は、炭化温度よりも高い温度で、不活性環境で行われる熱処理を含む。窒素はグラファイト化ステップ 145 では用いられない。なぜなら、窒素は炭素と反応して窒化物を形成するからである。この工程は炭化された一次成分ファイバまたはフィルムが引張りまたは応力を受けた状態で行なうことができる。

40

#### 【0083】

一般に、グラファイト化ステップ 145 は約 1800 から約 2800 で起こる。この持続時間は最長約 1 時間であり、好ましくは約 1 ミリ秒から約 15 分である。正確な温度および持続時間は、ある程度複合体に存在するアクリロニトリル含有ポリマーの組成および CNT の濃度に依存する。一部の実施の形態では、熱処理を複数段階で行なうことができる。

#### 【0084】

CNT および/またはグラファイトシートを含む、結果物としてのカーボンファイバおよびフィルムについて説明する。上述のように、簡潔にするために、また繰返しを減らす

50

ため、拡大解釈により、CNTへの言及すべては、CNTの代わりにまたはCNTとともに用いられるか否かにかかわらず、グラファイトシートを含むことが意図される。場合によっては、明確にするために、最初の記載ではグラファイトシートについての同様の条件／特性に言及するが、以降の明細書では繰返さない。

#### 【0085】

最終のカーボンファイバは一般に約10 nmから約10 μmの平均直径を有する。より具体的には、約12 nmから約5 μmの平均直径を有する。最終のカーボンフィルムは約25 nmから約25 μmの平均厚さを有する。より具体的には、最終のカーボンフィルムは約50 nmから約5 μmの平均厚さを有する。フィルムの幅についての制限は特にない。ファイバまたはフィルムの特定の寸法に依存し、フィルムまたはファイバは光学的に透過性を有することができる。最終のカーボンファイバまたはフィルムに存在するCNTは、約0.001 wt %から約80 wt %の範囲、好ましくは約0.01 wt %から約5 wt %の範囲にある。

10

#### 【0086】

具体的な例では、最終のカーボンファイバまたはフィルムにあるCNTは剥離される。すなわち、CNTは大きな束やロープとしては存在せず、グラファイトシートは一般に積層状態として存在しない。具体的には、これらの実施の形態において、最終のカーボンファイバまたはフィルムにあるCNT（および／またはグラファイトシート）は個々のナノチューブ（および／またはシート）として、または1グループあたり平均10個のナノチューブ（および／またはシート）未満のグループ（および／またはスタック）として存在する。一部の実施の形態では、グループあたりの平均は5ナノチューブ未満である。別の実施の形態では、グループあたり平均して3ナノチューブ未満も観察されている。理論に縛られることなく、ナノチューブの剥離は異なる方法で行なわれると考えられる。ナノチューブのより高い集積は、最終のカーボンファイバまたはフィルムにおいてより大きい束をもたらす。したがって、より低い集積のナノチューブを用いることによって、CNTの剥離を行なうことができる。さらに、延伸ステップ125では規則的または連続する延伸がCNTをよりよく剥離させると考えられる。一例として、溶液調製ステップ110において希釈分散液（たとえば300ミリリットルの溶剤に直径の小さいCNTを10ミリグラム）をアクリロニトリル含有ポリマーに混合し、次に延伸工程125において規則的延伸を行なうことにより、CNTが個々に存在するまたは平均3ナノチューブ未満のグループを有するカーボンファイバを製造することができる。

20

30

#### 【0087】

ここに記載される処理の有利な特徴として、グラファイト化ステップ145は不要である。実際には、グラファイト化ステップがなくても、アクリロニトリル含有ポリマーにあるCNTにより、炭化ステップ140での低温度がグラファイト化を引起す。具体的には、炭化の後、各CNTの壁から約0.34ナノメートル（nm）から約50 nm半径方向に延在する結晶化されたグラファイト領域が観察できる。グラファイトシートについて、結晶化されたグラファイト領域は直接各シートの表面から約0.34（nm）から50 nm延在する。より一般的には、結晶化されたグラファイト領域は、各CNT（および／またはグラファイトシート）の壁（および／または表面）から約1 nmから約30 nm半径方向に（および／または直接）延在する。場合によっては、結晶化されたグラファイト領域は各CNTの壁から少なくとも約2 nm半径方向に延在する。別の言い方をすれば、ポリマー-ナノチューブ混合物に1 wt %のCNTがあることにより、CNT付近の最大約30 %のポリマーに反応性の影響がでた。このような結果は、本発明の処理における炭化ステップ140の低い温度を考えると驚くべきことである。

40

#### 【0088】

さらに、安定化、炭化、および任意のグラファイト化ステップのいずれか1つ以上のステップでファイバまたはフィルムに引張を与えることは、CNTの周りのグラファイト領域の結晶化に寄与すると考えられる。したがって、具体的実施の形態では、各ステップでは引張がファイバまたはフィルムに与えられる。

50

## 【0089】

ここに開示する処理の別の有利な特徴として、延伸されたファイバまたはフィルムを安定化および炭化（さらに任意にグラファイト化）することは、引張係数および強度が増加したカーボンファイバまたはフィルムをもたらすことである。一般に、CNTを含まずに同じ手順で調製されたカーボンファイバまたはフィルムに比べて、約1wt%のCNTをポリマー-ナノチューブ混合物に加えることにより、引張強度を少なくとも0.5GPa増加させ、引張係数を少なくとも50GPa増加させることができる。ファイバまたはフィルムに対して、（CNTを含まずに同じ手順で調製されたカーボンファイバまたはフィルムに比べて）、約1wt%のCNTをポリマー-ナノチューブ混合物に加えることにより、引張強度および/または引張係数を少なくとも50%向上させることができる。

10

## 【0090】

最終のカーボンファイバまたはフィルムは最大約10GPa以上の引張強度および最大約750GPa以上の引張係数を有することができる。たとえば、ゲル押出によってPANおよびCNTから得られた炭化されたカーボンファイバは、グラファイト化ステップを受けなくても、最大約6GPaの引張強度および最大約600GPaの引張係数を示すことができる。さらに引張強度より高い圧縮強度を有するカーボンファイバまたはフィルムを得ることもできる。

## 【0091】

本発明のカーボンファイバまたはフィルムで観察されるさらなる改良点は、向上した導電性を含む。ここに記載される処理を用いて調製されたカーボンファイバまたはフィルムの導電性は、CNTがないカーボンファイバまたはフィルムに対して少なくとも約25パーセントの増加を示す。一実施例では、導電率は50パーセント以上増加した。さらに、一部の実施例では、CNTがないカーボンファイバまたはフィルムよりも2倍、5倍、さらには10倍以上の導電性を得ることができた。

20

## 【0092】

本発明の種々の実施の形態は、以下の非限定実施例によって示される。

## 【実施例】

## 【0093】

実施例1：海-島二成分ファイバ

本実施例では、小径ポリアクリロニトリル（PAN）およびPAN/炭素ナノチューブ（CNT）複合体であって約99重量パーセントのPANおよび約1重量パーセントのCNT（99/1）を有するファイバは、海-島二成分断面ジオメトリおよびゲル紡糸を用いて処理された。海成分ポリマーは安定化の際に完全な熱分解によって取除かれ、島成分は安定化および炭化され、約1マイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）以下の有効直径を有するPANおよびPAN/CNT系カーボンファイバがもたらされた。本実施例でより詳細に説明されるように、本方法によって処理されたPAN/CNT（99/1）系カーボンファイバは約4.5GPa（2.5N/tex）の引張強度および約463GPa（257N/tex）の引張係数を示したが、同様の条件で処理された比較PAN系カーボンファイバの値は約3.2GPa（1.8N/tex）および約337GPa（187N/tex）であった。この小径カーボンファイバの特性は、より大きい直径（たとえば約6 $\mu\text{m}$ 以上）のPANおよびPAN/CNT系カーボンファイバとも比較された。

30

40

## 【0094】

モルあたり約250,000グラム（g/モル）の粘度平均分子量を有するPANは日本エクスラン工業株式会社から得られた。カーボンナノチューブ（ロット番号XO-021UA）はUnidym, Inc.（ヒューストン、テキサス州）から得られ、空気中の熱重量分析（TGA）に基づき、この研究で用いられるCNTは約1.6wt%の触媒不純物を含んでいた。図5（a）で示される高分解能透過型電子顕微鏡（HR-TEM）により、CNTは二層および三層の炭素ナノチューブの混合体であり、多層炭素ナノチューブは少ないことが示された。図5（b）に示されるCNTのラマンスペクトルは、ラジアルブリーディングモードがなかった。約85,000から約150,000g/モルの分子量を有し、

50

Cyro Industries ( オレンジ、コネチカット州 ) から得られたポリ ( メチルメタクリレート ) ( P M M A ) は犠牲「海」成分として用いられた。ジメチル・ホルムアミド ( D M F ) はSigma-Aldrich, Co. から得られた。

【 0 0 9 5 】

C N T はリットルあたり約 4 0 ミリグラム ( m g / L ) の濃度で D M F に、室温にて約 2 4 時間超音波処理 ( Branson 3 5 1 0 R - M T 、 1 0 0 W 、 4 2 k H z ) で分散された。約 1 4 . 8 5 グラムの P A N は約 8 0 で約 1 0 0 m L の D M F に溶解された。任意に均質な C N T / D M F 分散体が P A N / D M F 溶液に添加された。余剰の溶剤は攪拌の際約 8 0 において減圧蒸留によって蒸発して、溶剤 1 0 0 m L あたり約 1 5 グラムの固体である所望の溶液濃度を得ることができた。海成分の溶液は約 1 5 0 において約 1 0 0 m L の D M F に約 5 5 グラムの P M M A を溶かすことによって調製された。

10

【 0 0 9 6 】

海 - 島ファイバは約 2 5 0  $\mu$  m の直径を有するスピナレットを用いて処理された。二成分紡糸装置は図 2 に示されているものと同様に構成されている。2つの溶液の貯槽 ( すなわち、P A N または P A N / C N T のどちらかを含む島貯槽、および P M M A を含む海貯槽 ) の温度は約 1 2 0 で維持されるのに対して、スピナレットは約 1 4 0 で維持された。海成分および島成分の堆積流量は 1 分あたり約 1 . 5 立方センチメートル ( c m <sup>3</sup> / m i n ) であり、これはスピナレット直径に基づき 1 分あたり約 6 1 メートル ( m / m i n ) の線形ジェットスピードと等しい。溶液は約 - 5 0 に維持されるメタノール浴に紡糸された。スピナレットとメタノール浴との間の空気間隙は約 5 c m に保たれた。紡糸されたままのファイバは約 2 0 0 m / m i n で取り上げられて、島成分のゲル化を確実にするために、数日間約 - 5 0 のメタノール浴で浸されたままであった。

20

【 0 0 9 7 】

ゲル二成分ファイバはインラインヒータを用いて約 1 1 0 、約 1 5 0 および約 1 7 0 の複数段階で延伸された。P M M A 海成分を伴う P A N および P A N / C N T ゲルファイバの総延伸率は約 1 0 であった。これは紡糸工程の際のメタノール浴での 3 . 3 延伸率を含まない。

【 0 0 9 8 】

延伸されたファイバは約 3 日間約 7 0 で減圧乾燥された。図 6 は海成分分離を行なったおよび行っていない前駆体海 - 島ファイバの走査型電子顕微鏡 ( S E M ) 像を示す。P M M A 海成分はニトロメタンで溶解されることにより取除くことができる。

30

【 0 0 9 9 】

乾燥された海 - 島前駆体ファイバ ( 海成分 P M M A を取除かず ) は箱型炉 ( Lindberg, 5 1 6 6 8 - H R Box Furnace 1200C, Blue M Electric ) において、図 7 で示されるように 2 つのクランプスチールブロックを用いて石英ロッド上に吊るされることにより、空气中で安定化された。島ファイバの断面積 ( P A N または P A N / C N T ) に基づき、1 0 メガパスカル ( M P a ) の初期応力が与えられた。ファイバは空气中で 1 分あたり約 1 ( / m i n ) の加熱速度で室温から約 2 8 5 に加熱され、約 4 時間約 2 8 5 で維持された。次に約 1 / m i n の加熱速度で約 3 3 0 まで加熱され、約 2 時間 3 3 0 で維持された。次に、安定化されたファイバは数時間にわたって室温まで冷却された。この安定化により、海成分 ( P M M A ) は完全に燃焼消滅した。

40

【 0 1 0 0 】

安定化された島 P A N および P A N / C N T ファイバは約 5 / m i n の速度で室温から約 1 2 0 0 に加熱することにより、アルゴンで炭化され、約 5 分間約 1 2 0 0 で維持された。

【 0 1 0 1 】

マルチフィラメント試料に対して引張検査が行なわれた。マルチフィラメント試料は約 6 m m のゲージ長さおよび秒あたり約 0 . 1 パーセント ( % / s ) のクロスヘッドスピードで、R S A I I I ソリッドアナライザ ( Rheometric Scientific, Co. ) を用いて検査された。データは機械コンプライアンスに対して補正されなかった。引張破断試料は金で

50

スパッタリングされてSEM (LEO 1530 10 kVで作動) で調べられ、有効断面積が定められた。正確な断面領域を定めるために、SEMは標準サンプル (301BE, EMS, Co., Hatfield, PA) を用いて校正された。ファイバの断面積は画像分析ソフトウェア (UTHSCSA 画像ツール、バージョン3.0、テキサス大学健康科学センター、サンアントニオ、テキサス州) を用いて定められた。

#### 【0102】

Rigaku R=axis IV++検出システムが備えられているRigaku MicroMax-002回折計 (X線波長 = 0.15418 nm) 装置を用いてマルチフィラメント束に広角X線回折 (WAXD) パターンが得られた。回折パターンはAreaMax V.1.00およびMDI Jade 6.1を用いて分析された。炭化黒鉛構造の配向 ( $f_{002}$ ) および結晶サイズ ( $L_{002}$  および  $L_{10}$ ) が定められた。炭化ファイバのラマンスペクトルは、互いに平行なポラライズおよびアナライズ (vvモード) が備わった785 nm励起レーザを用いて、Kaiser Optical System社製造のHoloprobe Research 785 ラマン顕微鏡を用いて後方錯乱ジオメトリで集められた。ファイバはラマン顕微鏡のポラライズおよびアナライズと平行に置かれた。

10

#### 【0103】

HR-TEMは400 kVで動作されたJEOL 4000 EX透過型電子顕微鏡を用いて行なわれた。カーボンファイバ試料は硬玉モルタルおよび乳棒を用いてファイバを砕いてHR-TEM分析のために用意された。粉碎されたファイバはエタノールに入れられ、約15分間超音波処理されてファイバフラグメントをさらに薄い部分に分解させた。この分散体の一滴をTEMグリッド (Electron Microscopy Science カタログ番号#200C-LC) に配置され、分析のために乾燥された。

20

#### 【0104】

炭化された島PANおよびPAN/CNT (99/1) ファイバの引張特性は表1に示される。比較のため、ゲル紡糸PANおよびPAN/CNT系ファイバから処理された、大きい直径のカーボンファイバの引張特性も表1に示される。図8は炭化されたPANおよびPAN/CNT島ファイバの応力-歪曲線を示す。

#### 【0105】

異なる断面積を有するPANおよびPAN/CNT系カーボンファイバの引張強度は、図9に示されるように、断面積が減少することによって強度が増加することを示す。このデータは次の2点を確認させてくれる：a) 所与の断面積では、前駆体において約1 wt %のCNTを含むPAN/CNT系カーボンファイバの引張強度は、対応するPAN系カーボンファイバより約25から約60%高く、かつ(b) 引張強度は断面積が減少するにつれ増加する。

30

#### 【0106】

【表 1】

表 1. 炭化された島ならびに大径PANおよびPAN/CNT (99/1) ファイバの引張特性

	炭化島ファイバ		炭化ファイバ†		炭化ファイバ‡	
	PAN	PAN/CNT (99/1)	PAN	PAN/CNT (99/1)	PAN	PAN/CNT (99/1)
線形密度 (tex)	$8.3 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-2}$	0.27	0.22
断面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	0.46	0.94	35.6	24.4	149.6	120.8
引張り (GPa)	$3.2 \pm 0.7$	$4.5 \pm 0.9$	$2.0 \pm 0.4$	$3.2 \pm 0.4$	$2.0 \pm 0.2$	$2.5 \pm 0.2$
強度 (N/tex)	$1.78 \pm 0.39$	$2.5 \pm 0.5$	$1.1 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$
引張り (GPa)	$337 \pm 38$	$463 \pm 41$	$302 \pm 32$	$450 \pm 49$	$265 \pm 23$	$342 \pm 16$
係数 (N/tex)	$187 \pm 21$	$257 \pm 23$	$168 \pm 18$	$250 \pm 27$	$147 \pm 13$	$190 \pm 9$
弾性限歪み (%)	$0.85 \pm 0.13$	$0.96 \pm 0.23$	$0.68 \pm 0.04$	$0.72 \pm 0.05$	$0.63 \pm 0.08$	$0.75 \pm 0.04$

† 前駆体ファイバの直径は約  $12 \mu\text{m}$

‡ 前駆体ファイバの直径は約  $20 \mu\text{m}$

10

## 【0107】

PAN系カーボンファイバの引張係数は、炭化温度と単調増加するのに対して、引張強度は約1500 で最大値に達する。小径炭化ゲル紡糸PANファイバの係数は同じ温度で炭化された市場で入手可能なファイバよりも高い。対応するPAN/CNT系カーボンファイバでは、係数は実質的に高い。これらの傾向は表1で見ることができる。これはゲル紡糸、CNT、およびファイバの小さい断面積の寄与を示す。

20

## 【0108】

ピッチに基づくカーボンファイバまたは完全なCNTカーボンファイバに対するPAN系カーボンファイバの利点はその圧縮強度にある。PAN系カーボンファイバは引張だけでなく圧縮にも強く、したがって圧縮強度も要件である構造上の複合体に用いられる唯一のカーボンファイバである。Kozey他(「材料の圧縮態様2. 高性能ファイバ」1995年Journal of Materials Research, 10, 1044)に記載されているように、反跳テストにより、弾性ファイバの圧縮力についての間接的な測定値を与えることができる。弾性ファイバの引張が損なわれると、その引張強度が圧縮強度よりも大きい場合、圧縮も損なわれる。引張応力波はファイバからクランプに伝播され、圧縮応力波として反跳する。ファイバにエネルギー損失がなければ、圧縮応力波の程度は引張応力のものと同じである。ゲル紡糸PAN/CNTファイバから処理された小径カーボンファイバの約50パーセントは、引張が損なわれた場合でも圧縮は損なわれなかった。この観察により、小径ゲル紡糸PAN/CNTから作られたカーボンファイバは、その引張強度に匹敵するまたはもっと高い圧縮強度を有することを示唆する。

30

## 【0109】

CNT含有カーボンファイバは炭化された比較PANファイバと比べて、わずかに小さいd-間隔およびファイバ軸( $L_{10}$ )に沿ったより大きい結晶サイズを有する。これは表2のデータによって立証される。PAN/CNT系カーボンファイバの破断面は、図10(b)に見ることができる約20nmから約50nmの直径を有する小繊維を示す。これらの小繊維はPANがCNTの周りでグラファイト化されたことを示す。図10(a)に見られる小径ゲル紡糸PANの破断面の態様は、PAN系カーボンファイバにおいて一般的である。

40

## 【0110】



## 【表 2】

表 2. 炭化島ファイバの構造パラメータ

	炭化島 PAN	炭化島 PAN/CNT (99/1)
d-間隔 <sub>(002)</sub> (nm)	0.357	0.356
$L_{(002)}^a$ (nm)	1.3	1.3
$L_{(10)}^b$ (nm)	1.8	2.1

a 赤道走査による結晶サイズ

b 子午線走査による結晶サイズ

10

## 【0111】

図 11 は炭化 PAN および PAN/CNT ファイバの HR-TEM 画像を含む。図 11 (a) に示される炭化 PAN ファイバは規則性のより低い炭素構造を示すが、図 11 の (b) - (d) に示される炭化 PAN/CNT の小繊維構造は高い規則性を有するグラファイト構造を示す。しかし、PAN/CNT 系カーボンファイバの構造は、単に炭化 PAN に加えられた CNT ではない。むしろ、CNT の存在が PAN の炭化に影響する。CNT のすぐ近辺にある PAN は、ナノチューブから遠く離れた PAN と異なった態様で安定化および炭化する。炭化が約 1200 °C である場合、ゲル紡糸 PAN はグラファイト構造をもたらさない。しかし、この温度および同じ応力で炭化されると、約 1 wt % の CNT を含むゲル紡糸 PAN/CNT は図 12 に見られるように、ラマンスペクトルにおいて著しい黒鉛ピークを示した。この黒鉛ピークは CNT の存在によるものではなく、CNT の存在において PAN がグラファイト構造に変換される結果によるものである。このグラファイト小繊維構造は引張強度および引張係数の増加に寄与する。

20

## 【0112】

本実施例では、非常に細い連続する PAN/CNT 前駆体ファイバを二成分およびゲル紡糸によってうまく処理できた。あとの安定化および炭化により、有効直径が約 1 μm、平均引張強度が約 4.5 GPa (2.5 N/tex) および平均引張係数が約 463 GPa (約 257 N/tex) のカーボンファイバをもたらした。

## 【0113】

本発明の実施の形態はここに開示されている特定の手法、処理ステップおよび材料に限定されない。なぜなら、これらの手法、処理ステップおよび材料は多少変動するからである。さらに、ここで用いられる用語は実施の形態を記載するためにのみ用いられているのであり、限定するものではなく、本発明の種々の実施の形態の範囲は添付の特許請求の範囲およびその均等のものにのみ限定される。たとえば、温度、応力および時間パラメータは用いられる特定の材料に応じて変わり得る。

30

## 【0114】

したがって、今回開示された実施の形態は具体的実施例に言及して詳細に記載されているが、当業者なら特許請求の範囲で記載される開示の範囲内で変更および変形が行なわれることは理解できるであろう。したがって、本発明の種々の実施の形態の範囲は上記の実施の形態に限定されるのではなく、添付の特許請求の範囲およびその均等のものによってのみ規定される。

40

## 【0115】

ここに挙げられているすべての特許および引例は、すべてここに記載されているように、引用により本願へ援用される。

【図 1 ( a )】

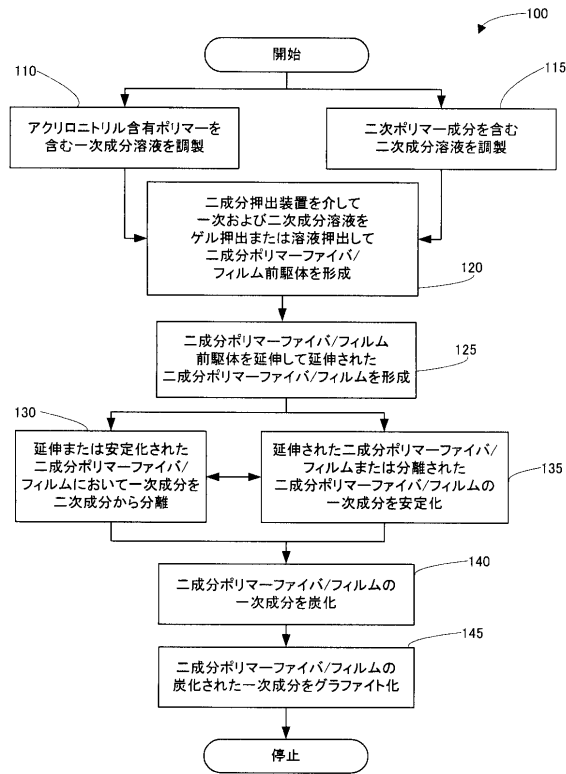


FIG. 1(a)

【図 1 ( b )】

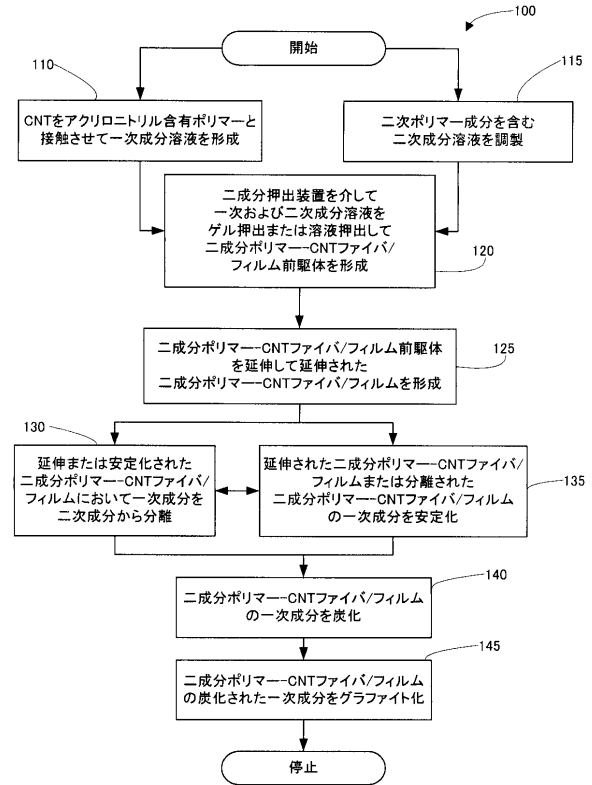


FIG. 1(b)

【図 1 0】

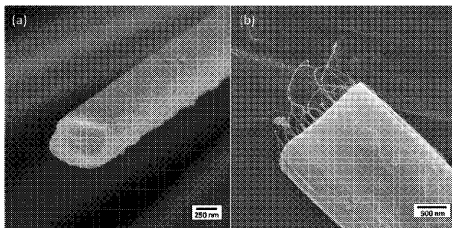


FIG. 10

【図 1 1】

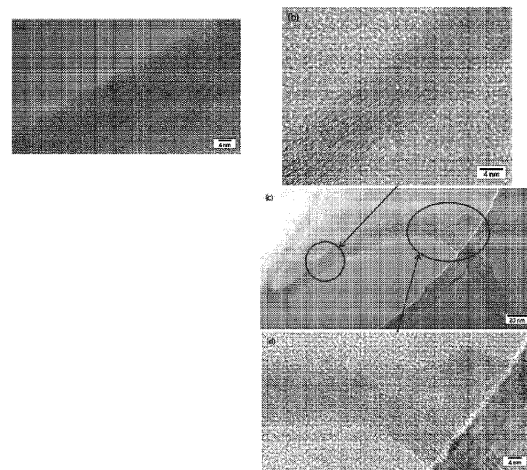
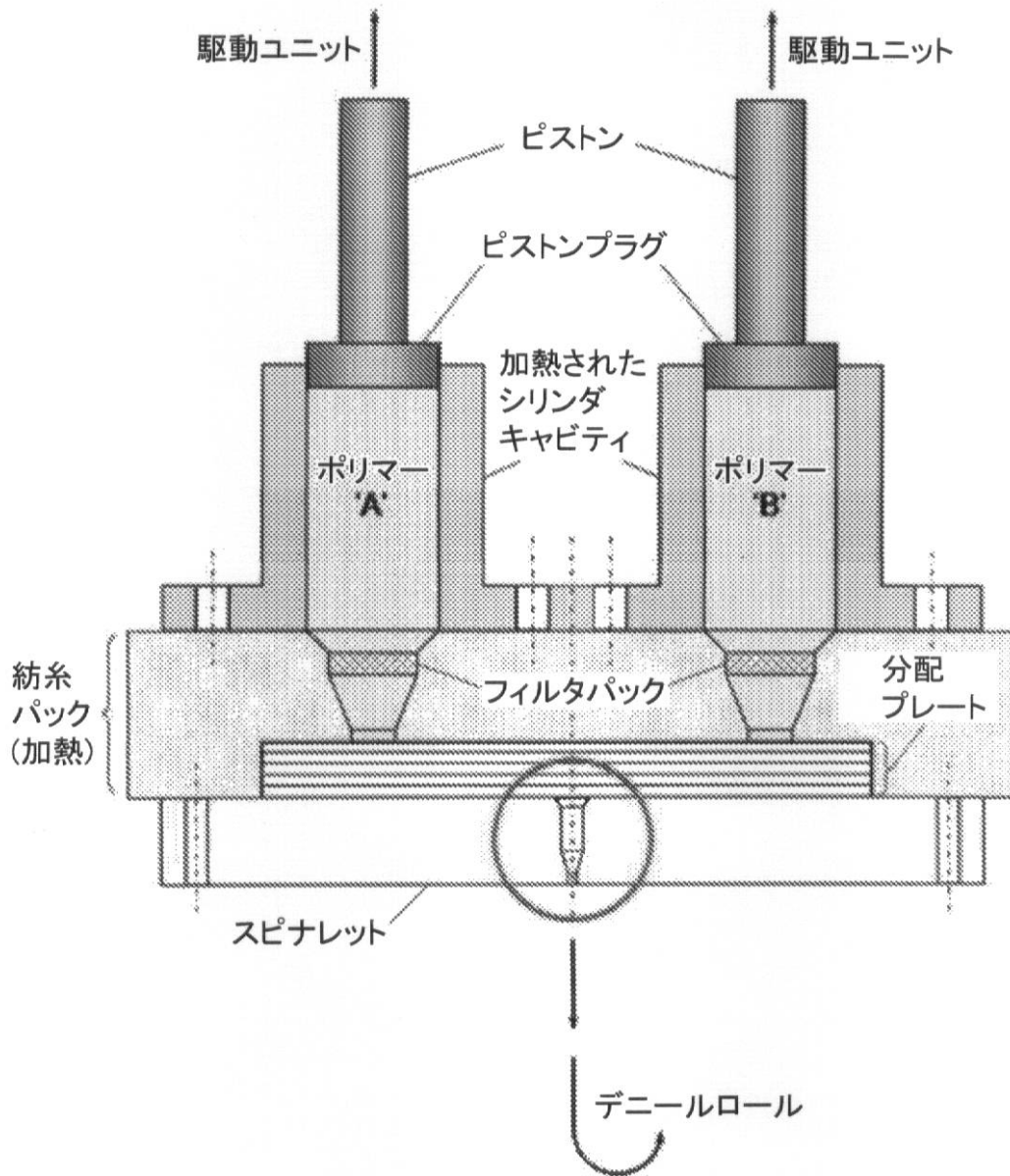
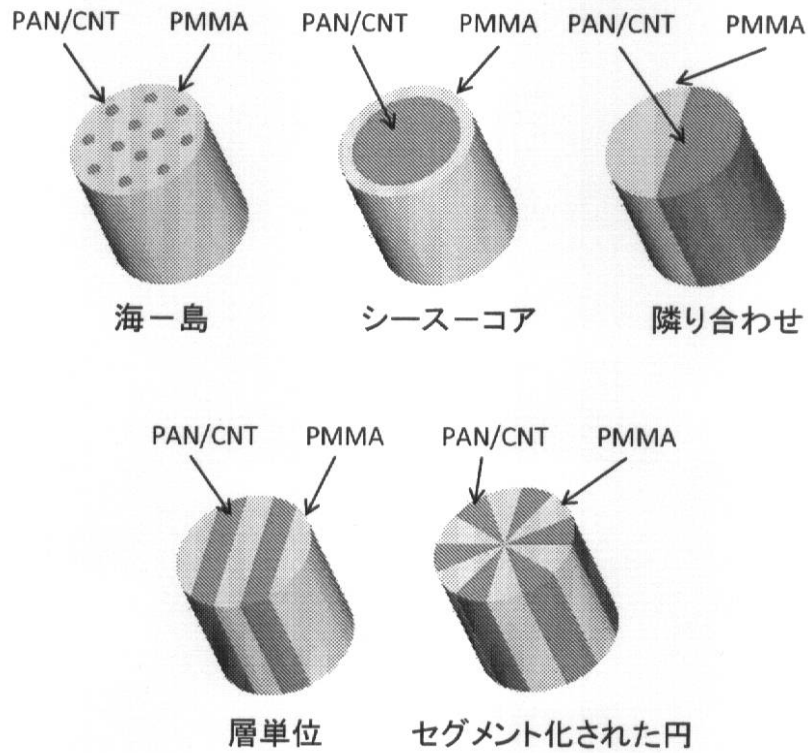


FIG. 11

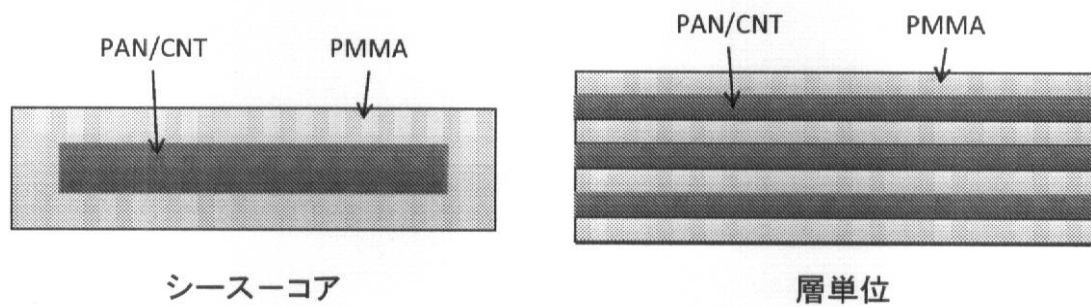
【 図 2 】

**FIG. 2**

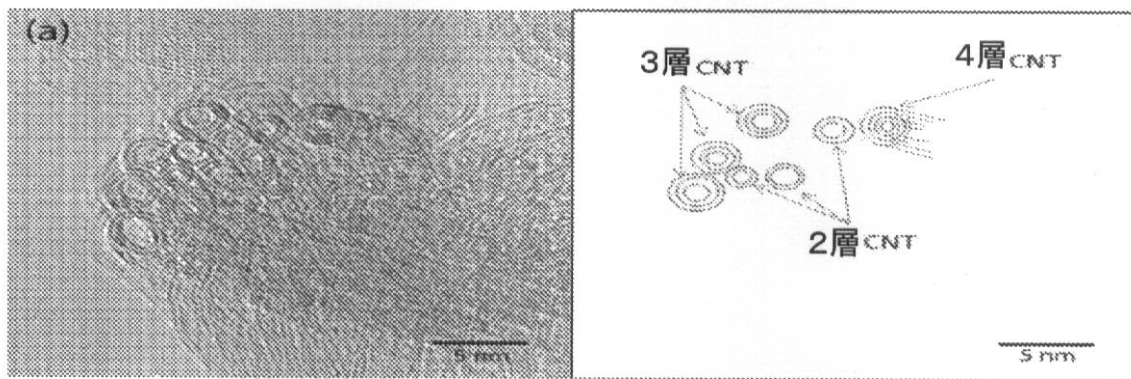
【 図 3 】

**FIG. 3**

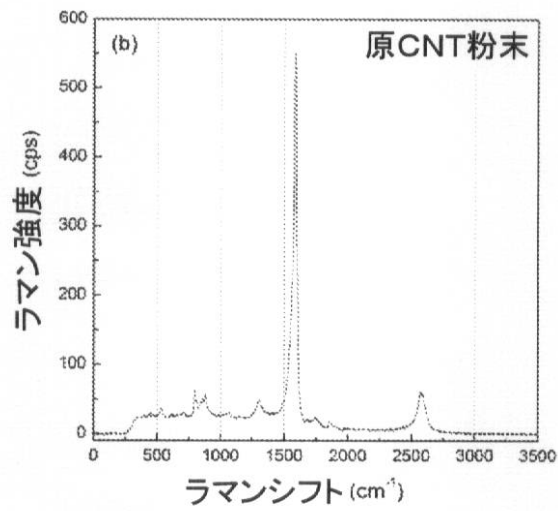
【 図 4 】

**FIG. 4**

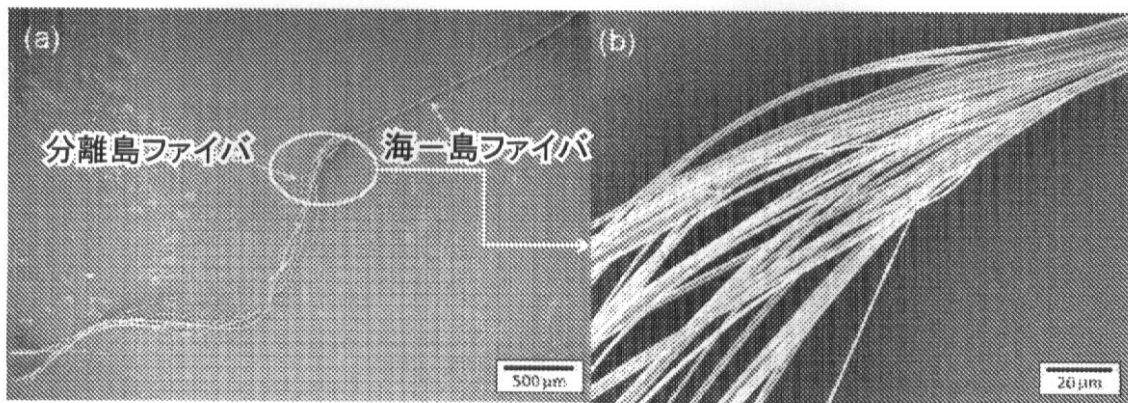
【図 5 ( a )】

**FIG. 5 (a)**

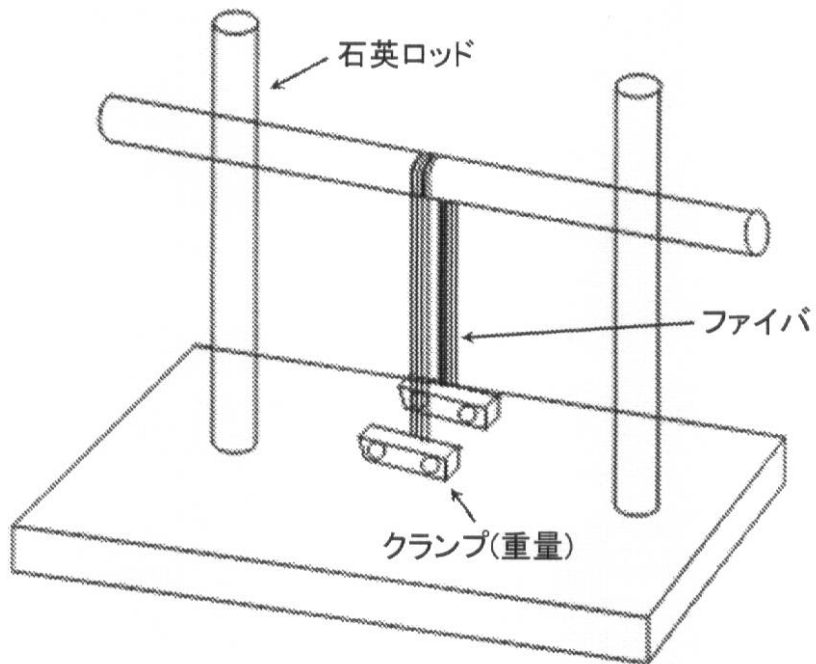
【図 5 ( b )】

**FIG. 5 (b)**

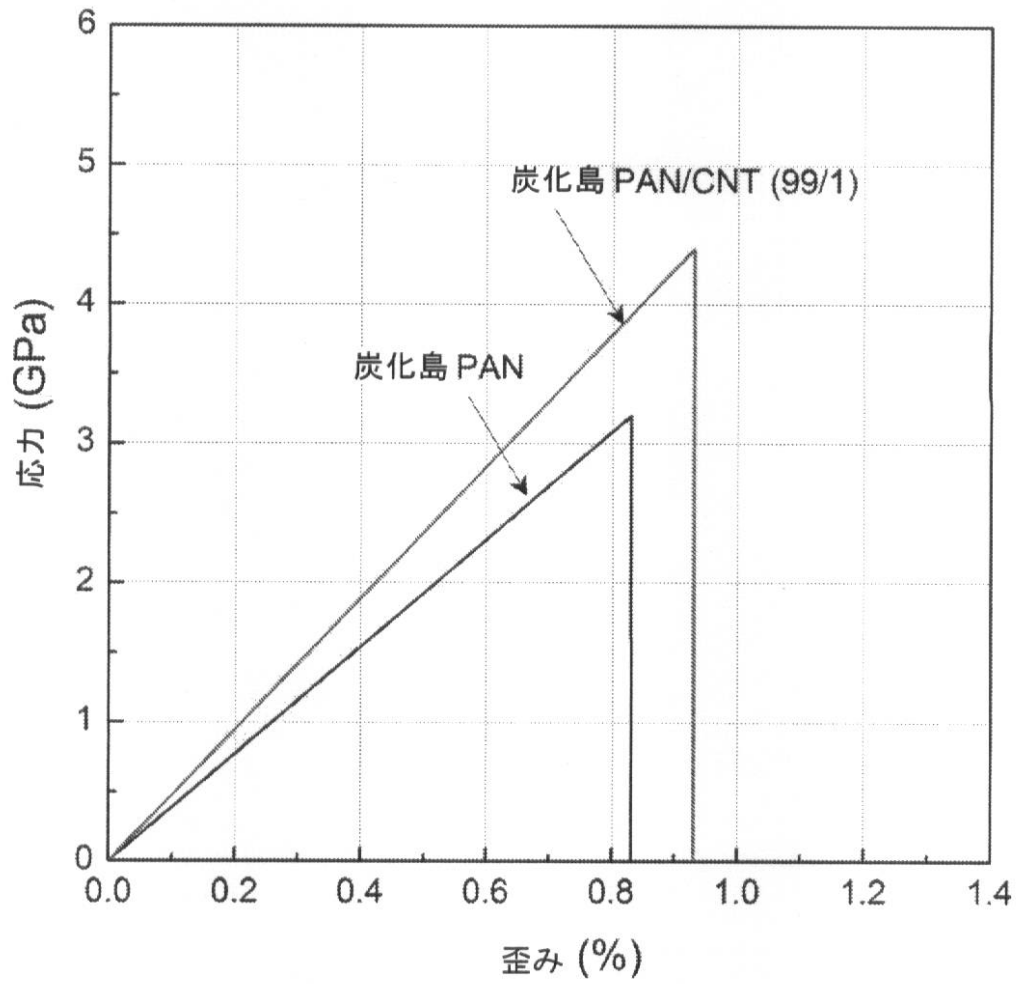
【 図 6 】

**FIG. 6**

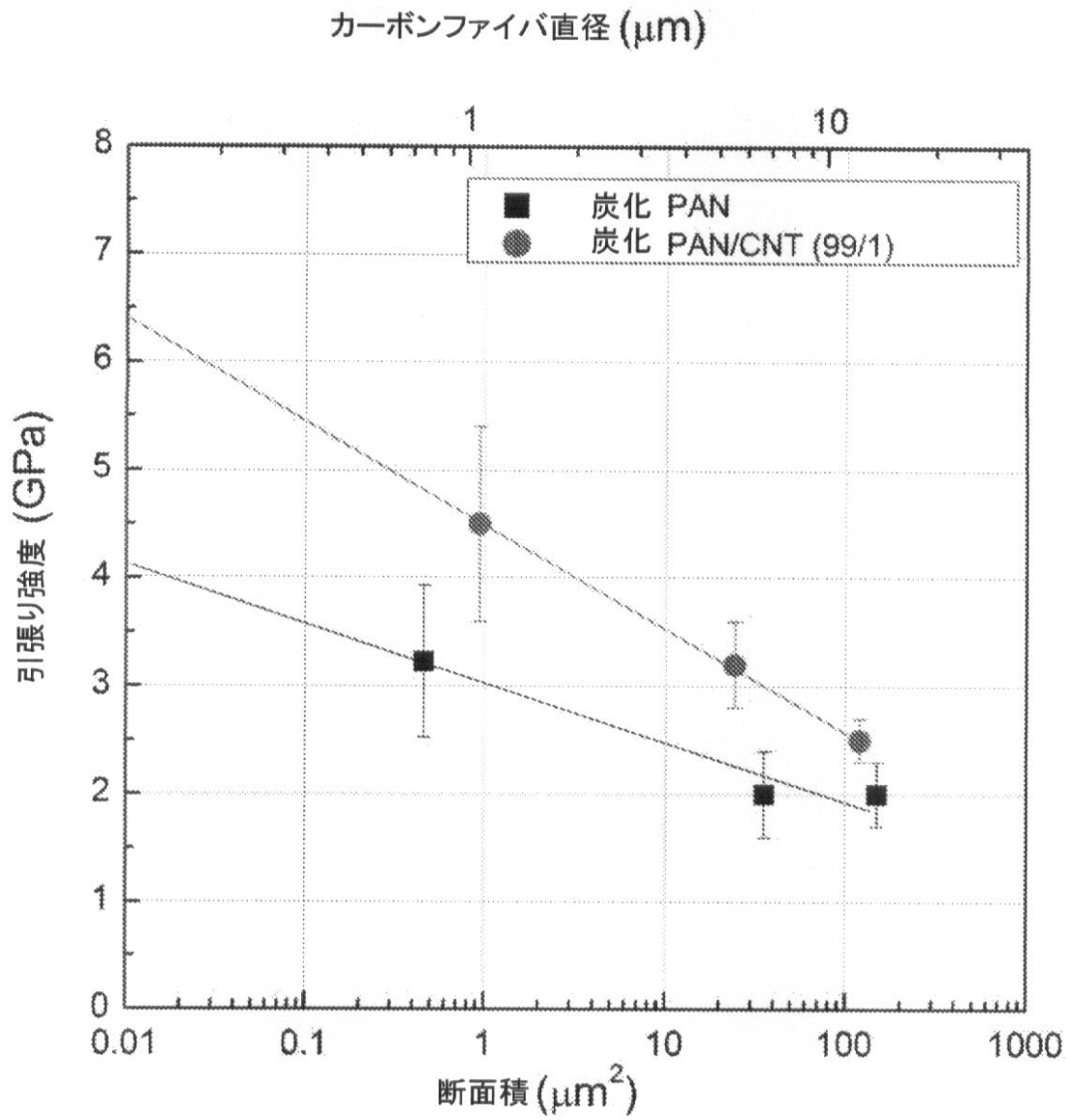
【 図 7 】

**FIG. 7**

【図 8】

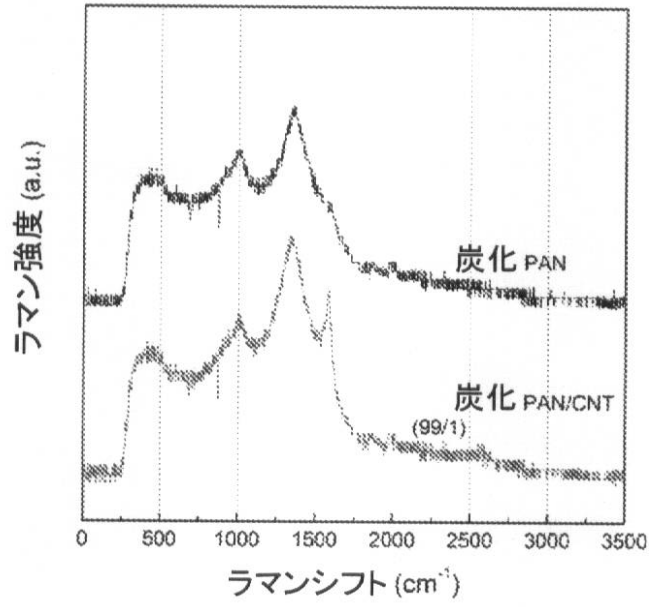
**FIG. 8**

【図 9】

**FIG. 9**



【図 12】

**FIG. 12**

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

2008/079536 09.03.2009

PCT/US 08/79536

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B05D 5/12; H01B 1/24 (2009.01) USPC - 252/510; 427/777; 977/779 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 252/510; 427/777; 977/779 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Scholar search terms: carbon fiber, gel extrusion, solution extrusion, multicomponent, two components, acrylonitrile, thickness, \$meter, extrud\$, graphite sheets, carboniz\$, graphitiz\$		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,583,075 A (DUGAN) 24 Jun 2003 (24.6.2003), entire document, especially col 2, ln 23 - 34; col 4, ln 1-17; col 7, ln 11-17; col 8, ln 25-30; col 11, ln 59-62, ln 66-col12, ln 4; col 13, ln 48-52 and 63-65	1-3, 6-16, 20, 22, 23, 27-35, 44-55, 59-67, 76-87, 91-99, 108-119, 123-131, 140-149, 152, and 172
Y	US 6,852,410 A (VEEDU et al.) 8 Feb 2005 (8.2.2005), entire document, especially col 1, ln 33-45; col 3, ln 19-26; col 7, ln 20-47; col 8, ln 33-38 and ln 49-53	1-3, 6-16, 20, 22, 23, 27-35, 44-55, 59-67, 76-87, 91-99, 108-117, 129, 145, 148-179, and 186-188
Y	US 5,326,510 A (SHINOHARA et al.) 5 Jul 1994 (5.7.1994), col 2, ln 28-30; col 3, ln 14-22	54, 55, 59-67, 76-87, 92-99, 108-119, 123-131, 140-149, and 160-189
Y	US 7,105,596 A (SMALLEY et al.) 12 Sept 2006 (12.9.2006), col 3, ln 17-19; col 6, ln 48-51; col 7, ln 6-16; col 12, ln 62-67	20, 28-30, 44, 47, 48, 60, 62, 79, 80, 91, 92, 94, 108, 111, 112, 124, 126, 143, 144, 150-164, 166-168, and 170-189
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 February 2009 (17.2.2009)		Date of mailing of the international search report 09 MAR 2009
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

2008/079536 09.03.2009

PCT/US 08/79536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,015,522 A (MCCULLOUGH et al.) 14 May 1991 (14.5.1991), col 7, ln 41-54	6, 50, 82, 114, and 146
Y	US 4,154,807 A (KISHIMOTO et al.) 15 May 1979 (15.5.1979), col 7, ln 2-8 and ln 25-34	7, 11, 25, 35, 51, 67, 99, 115, 130, 131, and 147
Y	US 5,269,984 A (ONO et al.) 14 Dec 1993 (14.12.1993), col 6, ln 15-49	14 and 173
Y	US 2006/0272701 A1 (AJAYAN et al.) 7 Dec 2006 (7.12.2006), para [0029]	46, 78, 110, 142, 155, 165, 175, and 185
Y	US 2007/0172660 A1 (KOGA et al.) 26 July 2007 (26.7.2007), para [0016] and [0020]	64, 76, 91, 93, 123, 125, 128, 140, 160-169, 173, and 180-189
Y	US 2004/0036060 A1 (MORITA et al.) 26 Feb 2004 (26.2.2004), para [0016] and [0072]	159, 169, 179, and 189

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1008/079536 09.03.2009

PCT/US 08/79536

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 4, 5, 17-19, 21, 24-26, 38-43, 56-58, 68-75, 88-90, 100-107, 120-122, 132-139  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>B 8 2 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	D 0 1 F 8/08
<b>B 8 2 B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 8 2 B 3/00
			B 8 2 B 1/00

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100111246

弁理士 荒川 伸夫

(74)代理人 100124523

弁理士 佐々木 真人

(72)発明者 クマール, サティシュ

アメリカ合衆国、3 0 3 4 5 ジョージア州、アトランタ、アビー・レーン、2 2 5 0

(72)発明者 チェ, ハン・ギ

アメリカ合衆国、3 0 3 2 4 ジョージア州、アトランタ、モンロー・ブレイス・ノース・イースト、2 0 0 0、アパートメント・6 3 1 0

(72)発明者 チョイ, ヤン・ホ

アメリカ合衆国、3 0 3 4 5 ジョージア州、アトランタ、シャロウフォード・ロード、2 5 0 0、アパートメント・4 1 2 0

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AB07 AC03A AC03B AD26 AD40 BA04 BA16 CB10  
CB17 CB19 CB33  
4L035 AA04 AA07 BB03 BB71 DD01 FF01 JJ03 KK01 MB00  
4L037 CS03 CS04 FA01 FA03 FA04 PA53 PA63 PC05 PG04 PS17  
UA04 UA06 UA09  
4L041 AA02 BA05 BA16 CA39 CA48 CB02 DD01 DD05 DD11 DD21  
4L045 AA02 BA18 BA20 BA21 BA48