

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 575 487**

②1 N° d'enregistrement national :

**85 19335**

⑤1 Int Cl<sup>e</sup> : C 10 C 3/08; D 01 F 9/14.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 décembre 1985.

③0 Priorité : JP, 28 décembre 1984, n° 274280/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NIPPON OIL COMPANY,  
LIMITED. — JP.

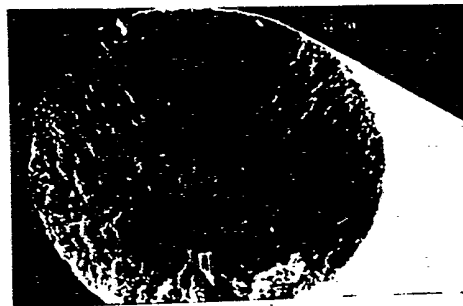
⑦2 Inventeur(s) : Seiichi Uemura, Hiroaki Takashima, Osamu  
Kato et Hazime Nakazima.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Brai pour la production de fibres de carbone et procédé de sa préparation.

⑤7 Brai pour la production de fibres de carbone et procédé  
de sa préparation; le brai contient de 5 à 40 % de la région  
optiquement anisotrope qui est insoluble dans les solvants  
organiques ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 mais  
qui est soluble dans les solvants organiques ayant un para-  
mètre de solubilité de 9,2 à 11,0; on prépare ce brai par  
extraction avec des solvants organiques ayant des paramètres  
de solubilité déterminés.



FR 2 575 487 - A1

D

La présente invention concerne un brai ayant d'excellentes propriétés pour la production de fibres de carbone et un procédé pour sa préparation.

On connaît un procédé de production de fibres de carbone, ayant des valeurs élevées de la résistance mécanique et du module d'élasticité, dans lequel on soumet du brai à un traitement thermique pour obtenir du brai en mésophase contenant 40 à 100 % de cristaux liquides optiquement anisotropes, et le brai en mésophase est ensuite soumis à un filage par fusion, un traitement le rendant infusible et une carbonisation (voir par exemple le brevet japonais mis à l'inspection publique n° 19127/1971).

On sait également que si l'on utilise un brai ayant une teneur en mésophase de 40 % ou moins, il se produit une séparation des régions optiquement anisotrope et isotrope et que le filage par fusion s'accompagne de ruptures fréquentes avec, dans les cas extrêmes, production de fibres dans lesquelles des particules non dissoutes sont raccordées. On sait que le traitement de ces fibres selon un procédé classique ne produit pas des fibres de carbone ayant des valeurs élevées de la résistance mécanique et du module d'élasticité.

Donc, la plupart des procédés de l'art antérieur concernent un procédé de production de fibres de carbone ayant des valeurs élevées de la résistance mécanique et du module d'élasticité par emploi d'un brai contenant 40 à 100 % et en particulier 70 à 100 % de brai en mésophase.

On n'a pratiquement pas tenté de produire des fibres de carbone ayant des valeurs élevées de la résistance mécanique et du module d'élasticité par emploi d'un brai ayant une teneur en mésophase de 40 % ou moins.

Cependant, un brai ayant une teneur plus élevée en mésophase a un point de ramollissement et une viscosité très élevés et nécessite généralement que le filage par fusion soit effectué à une température atteignant 350°C ou plus. Par conséquent, une pyrolyse et une polymérisation thermique du brai ont tendance à se produire lors du filage par fusion, s'accompagnant de problèmes tels que le dégagement de gaz légers et la formation de composants infusibles associés, si bien qu'un filage homogène est difficile à réaliser.

De plus, les fibres de carbone obtenues à partir d'un brai ayant une teneur élevée en mésophase ont tendance à former ce qu'on appelle une structure radiale qui est composée de cristaux disposés radialement selon la section transversale. Cette structure pose un problème de formation de fissures longitudinales réduisant la résistance mécanique.

L'invention a pour but de résoudre les problèmes précités de l'art antérieur.

L'invention a particulièrement pour but de fournir un procédé qui permet un filage plus homogène et la production de fibres de carbone ayant des valeurs élevées de résistance mécanique et du module d'élasticité par amélioration des caractéristiques de solubilité d'un brai ayant une faible teneur en mésophase associée à un bas point de ramollissement et à une faible viscosité.

La présente invention concerne un brai pour la production de fibres de carbone contenant de 5 à 40 % d'une région optiquement anisotrope qui est insoluble dans les solvants organiques ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 mais qui est soluble dans les solvants organiques ayant un paramètre de solubilité de 9,2 à 11,0.

Les modes de réalisation préférés de l'invention vont maintenant être décrits.

Selon l'invention, on prépare un brai pour la production de fibres de carbone selon le procédé décrit ci-dessous.

Tout d'abord, on soumet un brai carboné à un traitement thermique, généralement à une température de 340 à 500°C, pendant une période de 1 min à 30 h pour préparer un brai contenant de 5 à 100 %, de préférence de 5 à 60 % et mieux de 5 à 40 % d'une région optiquement anisotrope. On effectue de préférence le traitement thermique dans une atmosphère constituée d'un courant de gaz inerte tel que l'azote. On préfère faire passer le gaz inerte à raison de 44 à 312 l standard/h.kg de brai.

On soumet ensuite le brai optiquement anisotrope contenant de 5 à 100 % d'une région optiquement anisotrope ainsi obtenu à un traitement d'extraction avec un solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 à 25°C, de préférence de

7,6 à 8,4, pour recueillir les matières insolubles. On soumet ensuite les matières insolubles à un traitement d'extraction avec un solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 9,2 à 11,0 à 25°C, de préférence de 10,0 à 10,8, pour recueillir les matières solubles. On obtient ainsi le brai de l'invention pour la production de fibres de carbone contenant 5 à 40 % d'une région optiquement anisotrope.

L'extraction par un solvant organique est effectuée généralement à la pression atmosphérique ou sous pression, à la température ordinaire ou à une température élevée, par exemple à une température de 15 à 230°C. Bien que le rapport de mélange du solvant organique au brai puisse varier selon des conditions telles que la pression et la température, un rapport de 10 à 150 parties du solvant organique par partie de brai est généralement employé. Le traitement est effectué pendant une période suffisante pour extraire une portion, de préférence 50 % ou plus et mieux la quasi-totalité des matières solubles.

Le solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 que l'on utilise ici comprend non seulement les solvants organiques ayant un paramètre de solubilité dans ladite gamme lorsqu'on les utilise séparément, mais également les mélanges de deux solvants ou plus ajustés à un paramètre de solubilité compris dans la gamme de 7,4 à 9,0. Dans ce dernier cas, on peut employer le mélange, en ajustant le paramètre de solubilité à une valeur comprise dans la gamme de 7,4 à 9,0, même si l'un quelconque des deux solvants organiques ou plus a un paramètre de solubilité sortant de la gamme de 7,4 à 9,0. Les solvants organiques ayant un paramètre de solubilité de 9,2 à 11,0 peuvent être des mélanges préparés de la même façon que décrit ci-dessus.

Comme exemples particuliers de solvants organiques ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 lorsqu'on les utilise séparément, on peut citer (le paramètre de solubilité étant indiqué entre parenthèses), le tétrachlorure de carbone (8,6), le 1,1-dichloroéthane (8,9), le 1,2-dichloropropane (9,0), le chlorure de propyle (8,4), l'éther méthyléthylique (7,6), le furanne (8,4), le 1-chlorobutane (8,4), le chlorure de tert-butyle (7,5), l'éther diéthylique (7,4), l'isobutylamine (8,5), le cyclohexane (8,2), le xylène (8,8), l'octane (7,6) et le cumène (8,8).

Comme exemples particuliers des solvants organiques ayant un facteur de solubilité de 9,2 à 11,0, lorsqu'on les utilise séparément, on peut mentionner le disulfure de carbone (10,0), le chloroforme (9,3), le dichlorométhane (9,7), le 1,1,2-trichloro-  
5 éthane (9,6), l'acétone (10,0), la méthyléthylcétone (9,3), la pyridine (10,6), le dichlorobenzène (10,0), le chlorobenzène (9,5), le benzène (9,2), le naphthalène (10,6) et le nitrobenzène (10,2).

On peut utiliser toutes les combinaisons possibles de deux, ou plus, solvants organiques pour obtenir un mélange ayant  
10 un paramètre de solubilité prédéterminé.

Le brai pour la production des fibres de carbone selon l'invention est soumis à un filage par fusion selon un procédé connu, tel que le filage par extrusion, le filage centrifuge ou le filage par pulvérisation.

15 Les fibres de brai obtenues par filage par fusion sont ensuite soumises à un traitement les rendant infusibles dans une atmosphère de gaz oxydant. Comme gaz oxydant on emploie un ou plusieurs gaz oxydants tels que l'oxygène, l'ozone, l'air, les oxydes d'azote, les halogènes et le bioxyde de soufre. Le traitement  
20 rendant le brai infusible est effectué dans des conditions de température telles que la matière à traiter, c'est-à-dire les fibres de brai filées par fusion, ne soit ni ramollie, ni déformée. Par exemple, on emploie une température de 20° à 360°C, de préférence de 20° à 300°C. Le traitement est effectué généralement pendant une période  
25 de 5 min à 10 h.

On soumet ensuite les fibres de carbone rendues infusibles à une carbonisation ou une graphitisation dans une atmosphère de gaz inerte pour produire des fibres de carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une température de 800  
30 à 2 000°C. Le temps nécessaire à la carbonisation est généralement de 0,5 min à 10 h. Lorsqu'on effectue de plus une graphitisation, on la réalise à une température de 2 000 à 3 000°C pendant une période de 1 s à 1 h.

Le filage par fusion du brai pour la production de  
35 fibres de carbone selon l'invention permet non seulement d'effectuer un filage homogène mais également de filer à une vitesse élevée de

1 000 m/min ou plus. Le filage peut même être effectué à une vitesse de 1 500 m/min ou plus sans difficulté.

De plus, les fibres de carbone obtenues à partir du brai de l'invention ont une structure dite aléatoire dans laquelle les cristaux sont disposés en mosaïque sur la section transversale. Dans des conditions appropriées, on obtient une structure dite en oignon dans laquelle les cristaux sont disposés dans la direction de la circonférence, si bien que l'on obtient des fibres de carbone ayant une résistance mécanique élevée par suite de l'absence de formation de fissures dans les fibres.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation et exemples comparatifs et en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 représente une microphotographie de la structure transversale d'une fibre de carbone de l'exemple 1 ;

La figure 2 représente une microphotographie de la structure transversale d'une fibre de carbone de l'exemple 3 ; et

La figure 3 est une microphotographie des fibres de brai obtenues dans l'exemple comparatif 2.

#### Exemple 1

On soumet à un craquage catalytique de l'huile légère provenant de pétrole brut d'Arabie pour produire une huile lourde dont les propriétés figurent dans le tableau 1. On soumet l'huile lourde à un traitement thermique sous une pression manométrique de 14,7 bars et à une température de 430°C pendant 1 h puis on distille à 250°C/L, 33 mbars pour obtenir un brai de départ se ramollissant à 85°C et contenant 25 % de matières insolubles dans le benzène.

Le traitement thermique de 30 g du brai de départ à 400°C pendant 1 h, avec passage d'azote à un débit de 600 ml/min avec agitation, fournit le brai optiquement anisotrope (1) se ramollissant à 215°C et contenant 35 % de la mésophase.

On pulvérise en poudre fine le brai optiquement anisotrope (1) et on le soumet à un traitement d'extraction avec du cyclohexane à 25°C en utilisant 100 ml de cyclohexane (paramètre

de solubilité 8,2) pour 5 g du brai (1) pour recueillir les matières insolubles dans le cyclohexane.

On soumet ensuite les matières insolubles dans le cyclohexane à un traitement d'extraction avec du nitrobenzène à 80°C en utilisant 100 ml de nitrobenzène (paramètre de solubilité 10,2) pour 5 g des matières insolubles dans le cyclohexane pour recueillir les matières solubles dans le nitrobenzène.

On chasse le nitrobenzène des matières solubles dans le nitrobenzène pour obtenir le brai (2) pour la production de fibres de carbone, qui se ramollit à 203°C et contient 25 % de la mésophase.

On soumet le brai (2) ainsi obtenu à un filage par fusion à 248°C avec une machine de filage ayant des buses de 0,3 mm de diamètre et un rapport L/D de 2 pour produire des fibres de brai de 11-13  $\mu\text{m}$ . On soumet de plus les fibres de brai à un traitement les rendant infusibles, une carbonisation et une graphitisation dans les conditions indiquées ci-dessous :

20	traitement rendant infusible :	chauffage dans de l'oxygène contenant 2 % en volume de $\text{NO}_2$ à 300°C à la vitesse de 5°C/min et maintien à cette température pendant 5 min.
	carbonisation	: chauffage sous azote à 1 000°C à la vitesse de 10°C/min et maintien à cette température pendant 30 min.
25	graphitisation	: chauffage sous azote à 2 500°C à la vitesse de 25°C/min.

Les fibres de carbone ainsi obtenues ont une résistance à la traction de 279 daN/mm<sup>2</sup> et un module d'Young de 314 kN/mm<sup>2</sup>.

La section transversale de la fibre de carbone présente une structure aléatoire fine (voir la figure 1).

#### Exemple 2

On soumet 30 g du brai de départ de l'exemple 1 à un traitement thermique à une température de 400°C pendant une période de 6 h en faisant passer de l'azote à un débit de 600 ml/min avec agitation. On obtient le brai optiquement anisotrope (3) se ramollissant à 277°C et contenant 95 % de la mésophase.

On pulvérise en poudre fine le brai optiquement anisotrope (3) puis on le soumet à un traitement d'extraction avec un solvant mixte constitué d'un mélange 1/1 d'hexane et de benzène (paramètre de solubilité 8,2) à 60°C à raison de 100 ml du solvant pour 5 g du brai (3) pour recueillir les matières insolubles dans le solvant mixte constitué d'hexane et de benzène.

On soumet les matières insolubles dans le solvant mixte constitué d'hexane et de benzène à un traitement d'extraction avec un solvant mixte constitué d'un mélange 1/1 de benzène et de quinoléine (paramètre de solubilité : 10,5) à 80°C à raison de 100 ml du solvant pour 3 g des matières insolubles pour recueillir les matières solubles dans le solvant mixte constitué de benzène et de quinoléine.

On chasse le solvant des matières insolubles dans le solvant mixte constitué de benzène et de quinoléine pour obtenir le brai (4) pour la production de fibres de carbone, qui se ramollit à 200°C et contient 35 % de la mésophase.

On soumet le brai (4) ainsi préparé à un filage par fusion à 268°C en utilisant la même machine de filage que celle de l'exemple 1 puis on effectue un traitement rendant le brai infusible, une carbonisation et une graphitisation pour obtenir des fibres de carbone.

Les fibres de carbone ainsi obtenues ont une résistance à la traction de  $363 \text{ daN/mm}^2$  et un module d'Young de  $471 \text{ kN/mm}^2$ .

La section transversale de la fibre de carbone présente une structure aléatoire fine semblable à celle de la figure 1.

#### Exemple comparatif 1

On soumet à un filage par fusion, effectué de la même façon que dans l'exemple 1, le brai optiquement anisotrope (1) utilisé dans l'exemple 1 contenant 35 % de la mésophase.

Des ruptures fréquentes se produisent et un filage continu est impossible.

#### Exemple 3

On traite le brai de départ de l'exemple 1 à 400°C

sous une pression manométrique d'hydrogène de 196 bars pendant 9 h en présence d'un catalyseur constitué d'un support portant du cobalt et du molybdène à raison de 3 g de catalyseur pour 100 g du brai de départ. On sépare ensuite le catalyseur pour obtenir un brai hydrogéné ayant un point de ramollissement de 45°C et contenant 1,0 % de matières insolubles dans le benzène.

On soumet 30 g du brai hydrogéné à un traitement thermique à 400°C pendant 4 h en faisant passer de l'azote à un débit de 600 ml/min avec agitation pour produire le brai optiquement anisotrope (5) se ramollissant à 188°C et contenant 30 % de la mésophase.

On pulvérise en poudre fine le brai optiquement anisotrope (5) puis on le soumet à un traitement d'extraction avec un solvant mixte constitué de 60 % en poids d'hexane et 40 % en poids de benzène (paramètre de solubilité : 8,0) à 60°C à raison de 100 ml de solvant pour 3 g de brai (5) pour recueillir les matières insolubles dans le solvant mixte constitué d'hexane et de benzène.

On soumet ensuite les matières insolubles dans le solvant mixte constitué de benzène et d'hexane à un traitement d'extraction avec un solvant mixte constitué de 90 % en poids de benzène et 10 % en poids de quinoléine (paramètre de solubilité : 9,4) à 80°C à raison de 100 ml du solvant pour 3 g des matières insolubles pour recueillir les matières solubles dans le solvant mixte constitué de benzène et de quinoléine.

On chasse le solvant des matières solubles dans le solvant mixte constitué de benzène et de quinoléine pour obtenir le brai (6) pour la production de fibres de carbone, qui se ramollit à 208°C et contient 33 % de la mésophase.

On soumet le brai (6) pour la production de fibres de carbone ainsi préparé à un filage par fusion à 253°C en utilisant la même machine de filage que dans l'exemple 1 puis on effectue un traitement rendant le brai infusible, une carbonisation et une graphitisation de la même façon que dans l'exemple 1 pour produire des fibres de carbone.

Les fibres de carbone ainsi obtenues ont une résistance à la traction de 382 daN/mm<sup>2</sup> et un module d'Young de 529 kN/mm<sup>2</sup>.

La section transversale de la fibre de carbone a une structure fine en oignon.

La figure 2 est un microphotographie de la structure en coupe.

5 Exemple comparatif 2

On soumet à un filage par fusion à 230°C, en utilisant la même machine de filage, le brai optiquement anisotrope (5) utilisé dans l'exemple 3 qui contient 30 % de la mésophase.

Des ruptures fréquentes se produisent et un filage  
10 continu est impossible. La figure 3 est une microphotographie des fibres de brai. Comme le montre la figure 3, les fibres de brai sont semblables à des particules insolubles unies en une ligne.

Exemple 4

On traite à une température de 400°C sous une  
15 pression manométrique de 14,7 bars pendant 3 h une huile lourde formée comme sous-produit dans le craquage à la vapeur d'eau d'un naphta effectué à 830°C dont les propriétés figurent dans le tableau 2, puis on distille à 250°C/1,33 mbar pour obtenir un brai de départ se ramollissant à 82°C et contenant 29 % de matières  
20 insolubles dans le benzène.

Le traitement thermique de 30 g du brai de départ à une température de 400°C pendant 10 h avec passage d'azote à un débit de 600 ml/min avec agitation fournit le brai optiquement anisotrope (7) qui se ramollit à 321°C et contient 98 % de la méso-  
25 phase.

On soumet le brai optiquement anisotrope (7) à des traitements d'extraction par solvant de la même façon que dans l'exemple 1 pour obtenir le brai (8) pour la production de fibres de carbone se ramollissant à 245°C et contenant 18 % de la mésophase.

30 On soumet le brai (8) pour la production de fibres de carbone ainsi préparé à un filage par fusion à 295°C en utilisant la même machine de filage que dans l'exemple 1 puis on effectue un traitement rendant le brai infusible, une carbonisation et une graphitisation de la même façon que dans l'exemple 1 pour produire  
35 des fibres de carbone.

Les fibres de carbone ainsi obtenues ont une résistance à la traction de 250 daN/mm<sup>2</sup> et un module d'Young de 265 kN/mm<sup>2</sup>.

TABEAU 1

	Densité (15°C/4°C)	0,965
	Intervalle de distillation	
	Point initial d'ébullition	320°C
	5 %	340°C
5	10 %	353°C
	30 %	385°C
	50 %	415°C
	70 %	445°C
	90 %	512°C

10

TABEAU 2

	Densité (15°C/4°C)	1,02
	Indice de réfraction	1,5867
	Intervalle de distillation	
	Point initial d'ébullition	163°C
15	10 %	208°C
	30 %	226°C
	50 %	239°C
	70 %	262°C
	90 %	317°C

20

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Brai pour la production de fibres de carbone, caractérisé en ce qu'il contient de 5 à 40 % de la région optiquement anisotrope qui est insoluble dans les solvants organiques ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 mais qui est soluble dans les solvants organiques ayant un paramètre de solubilité de 9,2 à 11,0.

2. Procédé pour la préparation d'un brai pour la production de fibres de carbone, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre un brai optiquement anisotrope à un traitement d'extraction avec un solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 pour recueillir les matières insolubles et soumettre lesdites matières insolubles à un traitement d'extraction avec un solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 9,2 à 11,0 pour recueillir les matières solubles afin de préparer un brai contenant de 5 à 40 % de la région optiquement anisotrope.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 7,4 à 9,0 est le tétrachlorure de carbone, le 1,1-dichloroéthane, le 1,2-dichloropropane, le chlorure de propyle, l'éther méthyléthylique, le furanne, le 1-chlorobutane, le chlorure de tert-butyle, l'éther diéthylique, l'isobutylamine, le cyclohexane, le xylène, l'octane ou le cumène.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant organique ayant un paramètre de solubilité de 9,2 à 11,0 est le disulfure de carbone, le chloroforme, le dichlorométhane, le 1,1,2-trichloroéthane, l'acétone, la méthyléthylcétone, la pyridine, le dichlorobenzène, le chlorobenzène, le benzène, le naphthalène ou le nitrobenzène.

Fig.1

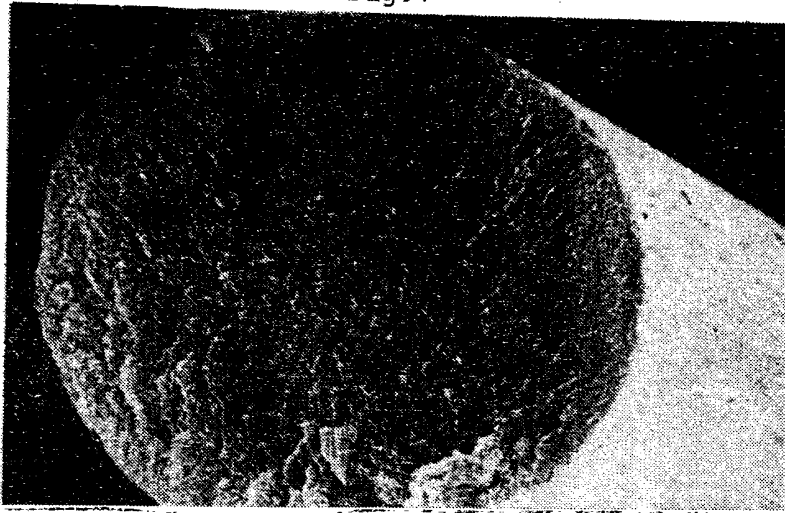


Fig.2

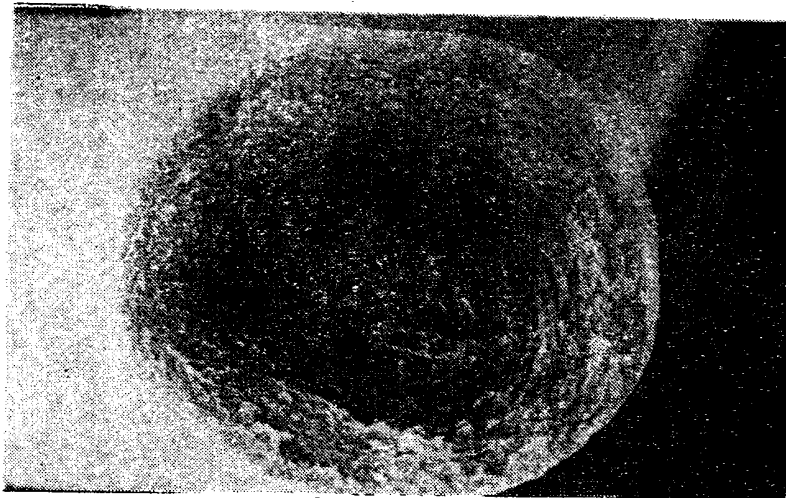


Fig.3

