

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7092671号
(P7092671)

(45)発行日 令和4年6月28日(2022.6.28)

(24)登録日 令和4年6月20日(2022.6.20)

(51)国際特許分類

F I

D 0 6 M	11/58	(2006.01)	D 0 6 M	11/58	
D 0 6 M	10/00	(2006.01)	D 0 6 M	10/00	A
D 0 6 M	11/00	(2006.01)	D 0 6 M	11/00	1 3 0
D 0 6 M	11/34	(2006.01)	D 0 6 M	11/34	
D 0 6 M	11/60	(2006.01)	D 0 6 M	11/60	

請求項の数 14 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-532441(P2018-532441)
 (86)(22)出願日 平成28年12月19日(2016.12.19)
 (65)公表番号 特表2018-538459(P2018-538459 A)
 (43)公表日 平成30年12月27日(2018.12.27)
 (86)国際出願番号 PCT/US2016/067574
 (87)国際公開番号 WO2017/112598
 (87)国際公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)
 審査請求日 令和1年12月17日(2019.12.17)
 審判番号 不服2021-4872(P2021-4872/J1)
 審判請求日 令和3年4月15日(2021.4.15)
 (31)優先権主張番号 62/270,656
 (32)優先日 平成27年12月22日(2015.12.22)
 (33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)

(73)特許権者 517318182
 サイテック インダストリーズ インコー
 ポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8
 5 4 0 , プリンストン , カーネギー
 センター 5 0 4
 (74)代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72)発明者 チウ , シャオ シー .
 アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 2 2
 , アルファレッタ , グレン フェリー
 ドライブ 8 8 9 0
 合議体
 審判長 井上 茂夫
 審判官 柳本 幸雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 気相表面処理のための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素繊維を処理するための気相表面処理であって、

a) 炭素繊維をガス状酸化性雰囲気中に曝露して、酸化繊維表面を有する改質炭素繊維を形成するステップと、続いて、

b) 酸化繊維表面をガス状窒素含有雰囲気中に曝露して、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成するステップであって、ガス状窒素含有雰囲気が、少なくとも50体積%のアンモニアガスを含み、窒素富化表面は、(a)での曝露前の炭素繊維の表面と比較して表面窒素対表面炭素(N/C)比の増加を示す、ステップと

を含み、

ステップ(a)および(b)は、いかなる追加的な介在表面処理もなしに連続的に行われ、かつ

ステップ(a)および(b)は、安定化ポリアクリロニトリル(PAN)繊維前駆体を炭化して、前記炭素繊維を製造した後に、いかなる介在ステップもなしに直ちに行われる、気相表面処理。

【請求項2】

N/C比の増加が、X線光電子分光法(XPS)によって測定されて少なくとも30%である、請求項1に記載の気相表面処理。

【請求項3】

窒素富化表面のN/C比が、X線光電子分光法(XPS)によって測定されて0.05~

0.07の範囲である、請求項1に記載の気相表面処理。

【請求項4】

ガス状酸化性雰囲気、オゾンと、空気、酸素、酸化窒素、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも1種のガス状成分を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の気相表面処理。

【請求項5】

ガス状酸化性雰囲気、少なくとも1000ppmのオゾンを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の気相表面処理。

【請求項6】

ステップ(a)が、0.5～2分の期間にわたって行われ、およびステップ(b)が、0.5～2分の期間にわたって行われる、請求項1～5のいずれか一項に記載の気相表面処理。

10

【請求項7】

ステップ(a)および(b)が、約100～約200の範囲の温度で行われる、請求項1～6のいずれか一項に記載の気相表面処理。

【請求項8】

ステップ(a)および(b)が、120～160の範囲の温度で行われる、請求項7に記載の気相表面処理。

【請求項9】

炭素繊維を製造するための連続方法であって、

20

i. 連続ポリアクリロニトリル(PAN)繊維を酸化ゾーンに通して、安定化PAN繊維を形成するステップと、

ii. 安定化PAN繊維を炭化ゾーンに通して、連続炭素繊維を形成するステップと、

iii. 連続炭素繊維を請求項1に記載の気相表面処理に曝露して、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成するステップとを含み；

ステップ(i)～(iii)またはステップ(ii)～(iii)は、連続的に行われる、連続方法。

【請求項10】

(i)での酸化ゾーンが、連続PAN繊維を空气中に封入するように構成されたオープンを含む、請求項9に記載の連続方法。

30

【請求項11】

酸化ゾーンのオープンが、200～300の範囲の温度で維持される、請求項10に記載の連続方法。

【請求項12】

(ii)での炭化ゾーンが、それぞれ少なくとも99体積%の不活性ガスを含むガス状雰囲気を封入する1つ以上の炉を含む、請求項9～11のいずれか一項に記載の連続方法。

【請求項13】

炭化ゾーンの1つ以上の炉が、300～1650の範囲の温度で維持される、請求項12に記載の連続方法。

【請求項14】

40

(ii)での炭化ゾーンが、300～900の範囲のより低い温度で維持される予備炭化炉、および700～1650の範囲のより高い温度で維持される炭化炉を含む、請求項12に記載の連続方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

気相表面処理方法が本明細書で開示される。特に、炭素繊維の表面を官能化するための連続気相表面処理方法が本明細書で開示される。

【図面の簡単な説明】

【0002】

50

【図 1】本開示の一態様による気相表面処理の図である。

【図 2】本開示の一態様による炭素繊維を製造するための方法のフローチャートである。

【図 3】本開示の一態様による気相表面処理の図である。

【図 4】本明細書に記載される実施例による窒素対炭素比の試料を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0003】

炭素繊維は、それらの望ましい特性、例えば、高い強度および剛性、高い耐化学薬品性ならびに低い熱膨張などのために多様な用途に使用されてきた。一例では、炭素繊維は、均等な特性を有する金属成分よりも著しく軽い重量を有しながら、高い強度および高い剛性を兼ね備える構造部品へと形成され得る。ますます、炭素繊維は、とりわけ航空宇宙および自動車用途向けの複合材料における構造構成要素として使用されつつある。特に、炭素繊維が樹脂またはセラミックマトリックス中の強化材料としての役割を果たす複合材料が開発されてきた。

10

【0004】

複合材料（すなわち、繊維強化プラスチック）の製造時、長繊維もしくは短繊維、または織布もしくは不織布の形態の炭素繊維が合成樹脂のマトリックスと組み合わせて使用される。このようなマトリックスに適した樹脂は、一般に当業者に公知であり、それらには、熱可塑性樹脂、例えば、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、フルオロ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂など、および熱硬化性樹脂、例えば、エポキシ、フェノール樹脂、ポリイミドなどが含まれる。このような複合材料は、多用途であり、構造材料、耐熱性材料、電気導電性材料、または摩擦抵抗材料で使用されてもよい。しかしながら、炭素繊維は、一般に、合成樹脂に対して不十分な親和性を有し、その結果、合成樹脂と混合される場合、満足な物理的または機械的特性を有する複合材料を得ることが困難である点で課題に直面してきた。したがって、合成樹脂に対する炭素繊維の親和性を改善する試みで炭素繊維の表面を予備処理することは、複合材料の製造において慣行である。

20

【0005】

慣習的な炭素繊維表面処理は、電気化学的方法の使用を用い、ここで、炭素繊維は、電解質浴で処理される。電解質の種類および電流に依存して、酸素含有タイプまたは窒素含有タイプの表面官能基が形成される。慣習的な炭素繊維表面処理は、洗浄および乾燥を必要とし、これは、設備設置および稼働のために余分な経費をもたらす。気相表面処理（GPST）は、その後の洗浄および乾燥を必要としない。しかしながら、現在公知のGPSTプロセスは、酸化性ガスの使用に限定されており、繊維と特定の高性能マトリックス樹脂との間の相互作用に必要とされる窒素含有官能基が不十分な結果となる。

30

【0006】

したがって、炭素繊維の表面窒素官能基を改善するために改質炭素繊維を製造する必要性が当技術分野にある。

【0007】

本明細書に開示される方法は、当技術分野で経験される必要性に対する解決策であると考えられる。

【発明の概要】

40

【0008】

本開示の一態様は、炭素繊維を処理するための気相表面処理であって、a)炭素繊維をガス状酸化性雰囲気中に曝露して、酸化繊維表面を有する改質炭素繊維を形成するステップと、続いて、b)酸化繊維表面をガス状窒素含有雰囲気中に曝露して、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成するステップであって、窒素富化表面は、(a)での曝露前の炭素繊維の表面と比較して表面窒素対表面炭素(N/C)比の増加を示す、ステップとを含み、ステップ(a)および(b)は、いかなる追加的な介入表面処理もなしに連続的に行われる、気相表面処理に関する。

【0009】

本開示の別の態様は、炭素繊維を製造するための連続方法であって、(i)連続ポリアク

50

リロニトリル (P A N) 繊維を酸化ゾーンに通して、安定化 P A N 繊維を形成するステップと、(i i) 安定化 P A N 繊維を炭化ゾーンに通して、連続炭素繊維を形成するステップと、(i i i) 連続炭素繊維をガス状酸化性雰囲気に曝露して、酸化繊維表面を有する改質炭素形成するステップと、(i v) 酸化繊維表面をガス状窒素含有雰囲気に曝露して、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成するステップであって、窒素富化表面は、(i i i) での曝露前の炭素繊維の表面と比較して表面窒素対表面炭素 (N / C) 比の増加を示す、ステップとを含み、ステップ (i) ~ (i v) またはステップ (i i) ~ (i v) は、連続的に行われる、連続方法に関する。

【 0 0 1 0 】

炭素繊維を処理するための気相表面処理 (G P S T) は、繊維の重量および強度を変えることなしに、炭素繊維とマトリックス樹脂との間の界面特性を改善することが見出された。したがって、気相表面処理は、炭素繊維を用いる複合材料の製造において界面接着性を増強する。複合材料を製造するためにマトリックス樹脂に対する親和性を増強する改質表面を有する炭素繊維を製造するための、いかなる追加的な介在表面処理もない連続方法である、炭素繊維を処理するための気相表面処理が本明細書で開示される。本出願の全体を通して開示される数値、例えば、濃度、温度、時間、量などの範囲は、具体化された端値、ならびに具体化された端値間のすべての値および値の範囲を含むことが留意される。また、本明細書で与えられる特定の構成要素、システム、および/または装置の例は、単に例であり、与えられた特定の例に構成要素、システム、および/または装置を限定することは意味されない。

【 0 0 1 1 】

本開示は、事前に製造された炭素繊維の気相表面処理のみならず、炭素繊維の生成をもたらす方法、およびその気相表面処理も包含する。

【 0 0 1 2 】

図 1 に示される実施形態によれば、炭素繊維 1 1 0 の気相表面処理 1 0 0 中、炭素繊維 1 1 0 は、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 に曝露されて、酸化繊維表面 1 1 6 を有する改質炭素繊維 1 1 4 を形成する。気相表面処理のこのステップでは、炭素繊維の表面のみが改質され、繊維の内部は改質されない。このステップに続いて、酸化繊維表面 1 1 6 をガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 に曝露して、窒素富化表面 1 2 2 を有する改質炭素繊維 1 2 0 を形成する。気相表面処理のこのステップでは、炭素繊維の表面のみが改質され、繊維の内部は改質されない。窒素富化表面 1 2 2 は、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への曝露前の炭素繊維 1 1 0 の表面と比較して表面窒素対表面炭素 (N / C) 比の増加を示す。これらのステップは、いかなる追加的な介在表面処理もなしに連続的に行われる。

【 0 0 1 3 】

本明細書に開示される気相表面処理は、当技術分野で公知であり、かつ炭素繊維の表面処理で一般的に用いられる装置/システムで行われてもよい。しかしながら、本明細書で開示される処理のために具体的に開発されている装置/システムで気相表面処理を行うことは、本開示の範囲内である。例えば、ガス状酸化性雰囲気への炭素繊維の曝露は、このような曝露について公知の任意の方法で行うことができる。炭素繊維 1 1 0 は、チャンバ 1 1 2 a、例えば、チューブ、管、矩形ボックス、またはチェスト (本明細書で「チャンバ」と総称される) 内でガス状酸化性雰囲気 1 1 2 に曝露されてもよい。

【 0 0 1 4 】

ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 は、オゾンと、空気、酸素、酸化窒素、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 種のガス状成分を含む。一実施形態において、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 は、オゾンおよび酸素を含む。オゾンは、オゾン発生器 (図 1 に示さず) によって製造されてもよく、少なくとも 1 種のガス状成分とともに、チャンバ 1 1 2 a に供給されて、炭素繊維をガス状雰囲気 1 1 2 に曝露してもよい。しかしながら、ガス状酸化性雰囲気中のオゾンの濃度は変わってもよく、一実施形態において、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 は、少なくとも 1 0 0 0 p p m のオゾンを含む。別の実施形態において、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 は、少なくとも 2 0 0 0 p p m のオゾンを含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は、表面酸化に十分な任意の温度で行うことができる。一実施形態において、ガス状酸化性雰囲気への炭素繊維の曝露は、約 1 0 0 セルシウス度 () ~ 2 0 0 の範囲の温度で行われる。別の実施形態において、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は、約 1 2 0 ~ 約 1 6 0 の範囲の温度で行われる。

【 0 0 1 6 】

ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は、必要とされる表面酸化を得るために十分な任意の時間長さにわたって行うことができる。一実施形態において、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は、約 0 . 5 分 ~ 約 2 分の期間にわたって行われ、すなわち、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 は、一定速度でチャンバ 1 1 2 a に供給され、繊維は、チャンバ 1 1 2 a 内に約 0 . 5 分 ~ 約 2 分の範囲の時間量で滞在する。

10

【 0 0 1 7 】

ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は、酸化繊維表面 1 1 6 を有する改質炭素繊維 1 1 4 を形成する。酸化繊維表面 1 1 6 を有する改質炭素繊維 1 1 4 を形成した後、繊維は、別のチャンバ (例えば、チャンバ 1 1 8 a) に通され、酸化繊維表面 1 1 6 は、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 に曝露される。ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面の曝露は、窒素富化表面 1 2 2 を有する改質炭素繊維 1 2 0 を形成する。

【 0 0 1 8 】

酸化繊維表面 1 1 6 がそれに曝露されるガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 は、当技術分野で公知である任意のこのような窒素含有雰囲気であってもよい。一実施形態において、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 は、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、およびそれらの組み合わせから選択されるガス状成分を含む。一実施形態において、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 中のガス状成分は、アンモニアである。窒素含有雰囲気 1 1 8 中のガス状成分の体積または濃度は変わってもよく、一実施形態において、窒素含有雰囲気 1 1 8 は、少なくとも 5 0 体積 % のアンモニアガスを含む。

20

【 0 0 1 9 】

ガス状酸化性雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は、窒素富化表面を形成するために有効な任意の温度で行うことができる。一実施形態において、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面の曝露は、約 1 0 0 セルシウス度 () ~ 約 2 0 0 の範囲の温度で行われる。別の実施形態において、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は、約 1 2 0 ~ 約 1 6 0 の範囲の温度で行われる。

30

【 0 0 2 0 】

ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は、所望の窒素富化表面を形成するために十分な任意の時間長さにわたって行うことができる。一実施形態において、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は、約 0 . 5 分 ~ 約 2 分の期間にわたって行われ、すなわち、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 は、一定速度でチャンバ 1 1 8 a に供給され、繊維は、チャンバ 1 1 8 a 内に約 0 . 5 分 ~ 約 2 分の範囲の時間量で滞在する。

【 0 0 2 1 】

気相表面処理の上記ステップのそれぞれは、同じ温度でまたは同じ温度範囲内で行われうるということが企図される。すなわち、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露およびガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は、それぞれ約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 の範囲の温度、または 1 2 0 ~ 1 6 0 の範囲の温度で行うことができる。同様に、上記ステップは、異なる温度で行われ、例えば、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は 1 0 0 で行われ得、一方、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は 1 6 0 で行われ得ることが企図される。他の温度の組み合わせが企図され、本開示の範囲内である。

40

【 0 0 2 2 】

気相表面処理の上記ステップのそれぞれは、同じ期間にわたってまたは同じ期間範囲内で

50

行われ得ることがさらに企図される。すなわち、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露およびガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露は、それぞれ 0 . 5 ~ 2 分の期間にわたって行うことができる。同様に、上記ステップは、異なる時間長さにわたって行われることが企図される。繊維がチャンバ内で過ごす時間長さは、チャンバの長さに依存することが留意される。したがって、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への炭素繊維 1 1 0 の曝露は、ガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 への酸化繊維表面 1 1 6 の曝露の時間長さと異なる時間長さであり得ることが企図される。

【 0 0 2 3 】

図 1 に示されるとおりに、気相表面処理は、2 つの別個のチャンバ 1 1 2 a、1 1 8 a があるように行われてもよい。しかしながら、炭素繊維は、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 およびガス状窒素含有雰囲気 1 1 8 に対し、両チューブが単一チャンバ内に置かれる別個のチューブで曝露され得ることが企図される。このような実施形態は、図 3 に示され、これは、以下に詳細に検討される。示されないが、気相表面処理の他の実施形態は、本開示の範囲内に包含される。

10

【 0 0 2 4 】

本明細書に開示される気相表面処理は、窒素富化表面を有する炭素繊維（本明細書で「窒素富化表面を有する改質炭素繊維」とも称される）をもたらす。窒素富化表面は、ガス状酸化性雰囲気の曝露前の炭素繊維と比較して表面窒素対表面炭素（N / C）比の増加を示す。N / C 比の測定は、当技術分野で公知の方法、例えば、X 線光電子分光法（X P S）によって行われてもよい。一実施形態において、N / C 比の増加は、X P S によって測定されて少なくとも 3 0 % である。

20

【 0 0 2 5 】

一実施形態において、窒素富化表面の N / C 比は、X P S によって測定されて 0 . 0 5 ~ 0 . 0 7 の範囲である。

【 0 0 2 6 】

表面処理の上記ステップは、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への曝露前またはガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への曝露後のいずれでも、いかなる追加的な介在表面処理もなしに連続的に行われる。特に、上記ステップは、繊維が炭化された後、連続的にかつ介在ステップなしに行われる。一実施形態において、安定化ポリアクリロニリル（P A N）繊維前駆体を炭化して、炭素繊維を製造した後に、ガス状酸化性雰囲気 1 1 2 への曝露およびガス状窒素含有雰囲気への曝露は、いかなる介在ステップもなしに 1 1 8 で行われる。

30

【 0 0 2 7 】

図 2 に示される実施形態によれば、炭素繊維を製造するための連続方法 2 0 0 がある。この方法は、ステップ 2 1 0 において、連続 P A N 繊維を酸化ゾーンに通して、安定化 P A N 繊維を形成する。一実施形態において、酸化ゾーンは、P A N 繊維を空気中に封入するように構成されるオープンを含む。ステップ 2 1 0 の酸化ゾーンで使用されるオープンは、任意の温度で維持されてもよい。一実施形態において、酸化ゾーンで使用されるオープンは、2 0 0 ~ 3 0 0 の範囲の温度で維持される。

【 0 0 2 8 】

安定化 P A N 繊維は、ステップ 2 2 0 で炭化ゾーンに通されて、連続炭素繊維を形成する。炭化ゾーンは、当技術分野で知られたとおりの任意の適当な形式で設置されてもよい。一実施形態において、ステップ 2 2 0 での炭化ゾーンは、1 つ以上の炉を含む。炭化ゾーンにおけるそれぞれの炉は、少なくとも 9 9 体積 % の不活性ガスを含むガス状雰囲気を、例えば、微量の空気もしくは水分、または C O のような、オフガスを含めて残りの雰囲気とともに封入する。ステップ 2 2 0 での炭化ゾーンの炉は、3 0 0 ~ 1 6 5 0 の範囲の温度で維持される。

40

【 0 0 2 9 】

ステップ 2 2 0 での炭化ゾーンは、一実施形態において、予備炭化炉および炭化炉を含むことが企図される。一実施形態において、予備炭化炉は、3 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の温度で維持され、炭化炉は、7 0 0 ~ 1 6 5 0 の範囲の温度で維持される。

50

【 0 0 3 0 】

ステップ 2 3 0 では、連続繊維は、ガス状酸化性雰囲気に曝露されて、酸化繊維表面を有する改質炭素繊維を形成する。酸化繊維表面は、ステップ 2 4 0 において、ガス状窒素含有雰囲気に曝露されて、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成する。ステップ 2 3 0 および 2 4 0 は、上に記載されるとおりの気相処理によって行われる。

【 0 0 3 1 】

連続方法 2 0 0 において、ステップ 2 1 0 ~ 2 4 0 は、連続的に行われ、ステップ 2 3 0 および 2 4 0 は、いかなる追加的な介在表面処理もなしに行われる。

【 0 0 3 2 】

ステップ 2 4 0 で形成された窒素富化表面は、ステップ 2 3 0 での曝露前の炭素繊維の表面と比較して表面窒素対表面炭素 (N / C) 比の増加を示す。N / C 比の測定は、当技術分野で公知の方法、例えば、X 線光電子分光法 (X P S) などによって行われてもよい。一実施形態において、N / C 比の増加は、X P S によって測定されて少なくとも 3 0 % である。

10

【 0 0 3 3 】

一実施形態において、ステップ 2 4 0 で形成された窒素富化表面の N / C 比は、X P S によって測定されて 0 . 0 5 ~ 0 . 0 7 の範囲である。

【 0 0 3 4 】

上述に加えて、本開示は、限定されないが、以下の実施形態を包含する：

【 0 0 3 5 】

実施形態 1 . 炭素繊維を処理するための気相表面処理であって、
 a) 炭素繊維をガス状酸化性雰囲気に曝露して、酸化繊維表面を有する改質炭素繊維を形成するステップと、続いて、
 b) 酸化繊維表面をガス状窒素含有雰囲気に曝露して、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成するステップであって、窒素富化表面は、(a) での曝露前の炭素繊維の表面と比較して表面窒素対表面炭素 (N / C) 比の増加を示す、ステップと
 を含み、
 ステップ (a) および (b) は、いかなる追加的な介在表面処理もなしに連続的に行われる、気相表面処理。

20

【 0 0 3 6 】

実施形態 2 . N / C 比の増加は、X 線光電子分光法 (X P S) によって測定されて少なくとも 3 0 % である、実施形態 1 に記載の気相表面処理。

30

【 0 0 3 7 】

実施形態 3 . 窒素富化表面の N / C 比は、X 線光電子分光法 (X P S) によって測定されて 0 . 0 5 ~ 0 . 0 7 の範囲である、実施形態 1 に記載の気相表面処理。

【 0 0 3 8 】

実施形態 4 . 安定化ポリアクリロニトリル (P A N) 繊維前駆体を炭化して、前記炭素繊維を製造した後に、ステップ (a) および (b) がいかなる介在ステップもなしに行われる、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

【 0 0 3 9 】

実施形態 5 . ガス状酸化性雰囲気は、オゾンと、空気、酸素、酸化窒素、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 種のガス状成分とを含む、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

40

【 0 0 4 0 】

実施形態 6 . ガス状酸化性雰囲気は、少なくとも 1 0 0 0 p p m のオゾンを含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

【 0 0 4 1 】

実施形態 7 . 窒素含有ガスは、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、およびそれらの組み合わせから選択されるガス状成分を含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

50

【 0 0 4 2 】

実施形態 8 . ガス状窒素含有雰囲気は、少なくとも 5 0 体積 % のアンモニアガスを含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

【 0 0 4 3 】

実施形態 9 . ステップ (a) は、 0 . 5 ~ 2 分の期間にわたって行われ、およびステップ (b) は、 0 . 5 ~ 2 分の期間にわたって行われる、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

【 0 0 4 4 】

実施形態 1 0 . ステップ (a) および (b) は、約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 の範囲の温度で行われる、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の気相表面処理。

10

【 0 0 4 5 】

実施形態 1 1 . ステップ (a) および (b) は、 1 2 0 ~ 1 6 0 の範囲の温度で行われる、実施形態 1 0 に記載の気相表面処理。

【 0 0 4 6 】

実施形態 1 2 . 炭素繊維を製造するための連続方法であって、

i . 連続ポリアクリロニトリル (P A N) 繊維を酸化ゾーンに通して、安定化 P A N 繊維を形成するステップと、

i i . 安定化 P A N 繊維を炭化ゾーンに通して、連続炭素繊維を形成するステップと、

i i i . 連続炭素繊維をガス状酸化性雰囲気に曝露して、酸化繊維表面を有する改質炭素繊維を形成するステップと、

20

i v . 酸化繊維表面をガス状窒素含有雰囲気に曝露して、窒素富化表面を有する改質炭素繊維を形成するステップであって、窒素富化表面は、 (i v) での曝露前の炭素繊維の表面と比較して表面窒素対表面炭素 (N / C) 比の増加を示す、ステップと

を含み、

v . ステップ (i) ~ (i v) またはステップ (i i) ~ (i v) は、連続的に行われる、連続方法。

【 0 0 4 7 】

実施形態 1 3 . 窒素富化表面の N / C 比は、X 線光電子分光法 (X P S) によって測定されて 0 . 0 5 ~ 0 . 0 7 の範囲である、実施形態 1 2 に記載の連続方法。

【 0 0 4 8 】

実施形態 1 4 . N / C 比の増加は、少なくとも 3 0 % である、実施形態 1 2 に記載の連続方法。

30

【 0 0 4 9 】

実施形態 1 5 . ガス状酸化性雰囲気は、オゾンと、空気、酸素、酸化窒素、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 種のガス状成分とを含む、実施形態 1 2 ~ 1 4 のいずれか 1 つに記載の連続方法。

【 0 0 5 0 】

実施形態 1 6 . ガス状酸化性雰囲気は、少なくとも 1 0 0 0 p p m のオゾンを含む、実施形態 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 つに記載の連続方法。

【 0 0 5 1 】

実施形態 1 7 . 窒素含有ガスは、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、およびそれらの組み合わせから選択されるガス状成分を含む、実施形態 1 2 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載の連続方法。

40

【 0 0 5 2 】

実施形態 1 8 . ガス状窒素含有雰囲気は、少なくとも 5 0 体積 % のアンモニアガスを含む、実施形態 1 2 ~ 1 7 のいずれか 1 つに記載の連続方法。

【 0 0 5 3 】

実施形態 1 9 . (i) での酸化ゾーンは、繊維を空気中に封入するように構成されたオープンを含む、実施形態 1 2 ~ 1 9 のいずれか 1 つに記載の連続方法。

【 0 0 5 4 】

50

実施形態 20 . 酸化ゾーンのオープンは、200 ~ 300 の範囲の温度で維持される、実施形態 19 に記載の連続方法。

【0055】

実施形態 21 . (i i) での炭化ゾーンは、それぞれ少なくとも 99 体積% の不活性ガスを含むガス状雰囲気を封入する 1 つ以上の炉を含む、実施形態 12 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の連続方法。

【0056】

実施形態 22 . 炭化ゾーンの 1 つ以上の炉は、300 ~ 1650 の範囲の温度で維持される、実施形態 21 に記載の連続方法。

【0057】

実施形態 23 . (i i) での炭化ゾーンは、300 ~ 900 の範囲のより低い温度で維持される予備炭化炉、および 700 ~ 1650 の範囲のより高い温度で維持される炭化炉を含む、実施形態 21 に記載の連続方法。

【0058】

上記実施形態の一部またはすべては、以下に提供される実施例の 1 つ以上に示されかつ記載される。

【実施例】

【0059】

本明細書に開示される新規な方法を用いて本発明者によって得られた結果は、当技術分野で公知の方法を上回る改善を実証する。特に例示された試験は、ガス状酸化性雰囲気としてオゾン、およびガス状窒素含有雰囲気としてアンモニアを用いたが、本発明者は、本明細書に開示されるとおりの他のガス状雰囲気から同様の結果を予想する。

【0060】

特におよび以下に実証されるとおり、結果は、オゾン処理、(すなわち、オゾンへの繊維の曝露) が炭化繊維表面を酸化して、酸素表面官能基を生成させ得ることを示す。その後のアンモニア処理(すなわち、アンモニアへの繊維の曝露) は、窒素表面官能基を導入することができる。オゾン処理なしで、本発明者は、アンモニア処理単独が有効でないことを見出した。

【0061】

本明細書に開示される実施例による新規の方法は、炭素繊維に対して、それが炭化炉(これは当業者に公知である)を出た直後に行った。パラメータおよび結果が以下で検討される。

【0062】

設備

気相表面処理 300 を使用して、図 3 に示されるとおりに炭化炉の出口で炭素繊維に対してインライン表面処理を行った。図 3 に示されるとおり、炭化繊維 302 は、炭化炉 310 から、チャンバ 314 に位置するガスチューブ 312 に直接供給される。繊維 302 は、ガスチューブ 312 内でオゾンに曝露される。チャンバ 314 は 150 の温度で加熱された。オゾンに曝露された後、繊維 302 は、加熱チャンバ 314 内の第 2 のガスチューブ 316 に戻された。第 2 のチューブ 316 内で繊維がアンモニアガスに曝露される。図 3 に示されるそれぞれのチューブは、長さ 8 フィートであり、直径 1.5 インチを有した。

【0063】

オゾンは、OZOTECH Inc. , Model OZ2PCS により製造されたオゾン発生器(示さず)を使用することによって発生させた。オゾン発生器に供給された供給ガスは、酸素であった。アンモニアガスは、ガスシリンダ(示さず)からチューブに供給した。

【0064】

原材料

中間モジュラス(IM)炭素繊維を作製し、以下に記載される実験で使用した。IM繊維

10

20

30

40

50

に使用したPANポリマードープをジメチルスルホキシド(DMSO)中で重合させた。ポリマーは、1%のイタコン酸(ITA)を有し、約150,000の平均分子量(MW)を有した。紡糸ドープは、約22%の固体濃度を有した。PAN前駆体紡糸を、空隙紡糸法(air gap spinning method)によって行った。

【0065】

炭素繊維の製造中のPAN繊維の酸化は、210 ~ 290 に設定した酸化オープン内の空気中で行った。炭素繊維の製造中の炭化は、1分当たり6フィート(f.p.m.)のライン速度において窒素中で行い、最高炭化炉温度は、1300 に設定した。

【0066】

手順および結果

サイジングされていない炭素繊維試料を、XPSによる表面化学分析のために収集した。XPS分析は、ミシガン州立大学の複合材料センターで行った。

【0067】

A. 未処理試料繊維とオゾン/アンモニア処理試料繊維との間の比較

4つの試料の表面化学試験を行った。第1の試料(試料1)は、ガス状酸化性雰囲気(オゾン)またはガス状窒素含有雰囲気(アンモニア)に曝露しなかった。

【0068】

繊維の第2の試料(試料2)は、オゾンだけに曝露した。試料2では、炭素繊維を炭化炉から、オゾン含有酸素で充填されたガスチューブに送った。ガスチューブを、150 の温度に設定した加熱チャンバに入れた。ガスチューブ中のオゾン濃度は、2000 ppmであった。酸化性ガスチューブ内の繊維の滞留時間は、80秒であった。繊維は、その後、アンモニアに曝露しなかった。

【0069】

繊維の第3の試料(試料3)は、オゾンおよびアンモニアに曝露した。試料3では、炭素繊維を炭化炉からオゾン含有酸素で充填されたガスチューブに送った。ガスチューブは、150 の温度に設定した加熱チャンバに入れた。ガスチューブ中のオゾン濃度は、2000 ppmであった。酸化性ガスチューブ内の繊維の滞留時間は、80秒であった。次いで、炭素繊維を、アンモニアで充填されたガスチューブに送った。アンモニアガスチューブを、150 の温度に設定した加熱チャンバに入れた。アンモニアガスチューブ内の繊維の滞留時間は、80秒であった。100%アンモニアをガスシリンダからアンモニアガスチューブに供給した。

【0070】

繊維の第4の試料(試料4)は、アンモニアだけに曝露した。試料4では、炭素繊維を、炭化炉からアンモニアで充填されたガスチューブに送った。アンモニアガスチューブを、150 に設定した加熱チャンバに入れた。アンモニアガスチューブ内の繊維の滞留時間は、80秒であった。100%アンモニアをガスシリンダからアンモニアガスチューブに供給した。

【0071】

以下の表3は、XPSによって測定された繊維試料の表面化学データを実証する。図4は、試料の窒素/炭素(N/C)比を示すチャートである。わかるとおり、オゾンとアンモニアとの両方に曝露された炭素繊維(試料3)のN/C比は、いずれにも曝露されなかった炭素繊維(試料1)、オゾンだけに曝露された試料(試料2)、およびアンモニアのみに曝露された試料(試料4)のN/C比と比較して増加している。

【0072】

10

20

30

40

50

表 3-XPS による測定としての表面化学データ

試料	処理	炭素	窒素	酸素	ケイ素	N/C
1	供給	85.85	3.72	7.87	2.56	0.043
2	オゾンのみ	78.33	3.41	15.83	2.43	0.044
3	オゾンおよびアンモニア	77.47	4.61	14.21	2.67	0.060
4	アンモニアのみ	88.44	3.14	6.62	1.80	0.036

10

【 0 0 7 3 】

表 3 および図 4 は、オゾン処理が表面酸素を生成し、オゾンおよびアンモニア処理が表面酸素および表面窒素を生成したこと、ならびにアンモニア処理自体が炭素繊維表面化学を変化させなかったことを実証する。

【 0 0 7 4 】

本開示を詳細な実施形態自体に関して示しかつ記載してきたが、本開示の範囲から逸脱することなく、様々な変化形態がなされ得、および均等物がそれらの要素に代わって置換され得ることが当業者によって理解される。さらに、変更形態は、その本質的な範囲から逸脱することなく本開示の教示に特定の状況または材料を適応させるようになされ得る。したがって、本開示は上に詳述された記載に開示された特定の実施形態に限定されず、むしろ、本開示は、添付の特許請求の範囲内に入るすべての実施形態を含むことが意図される。

20

30

40

50

【 図 面 】

【 図 1 】

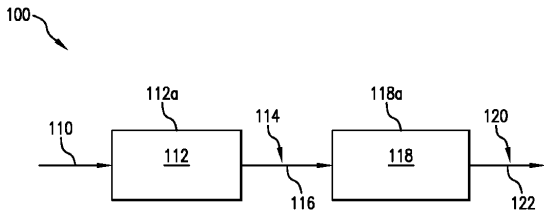


FIG. 1

【 図 2 】

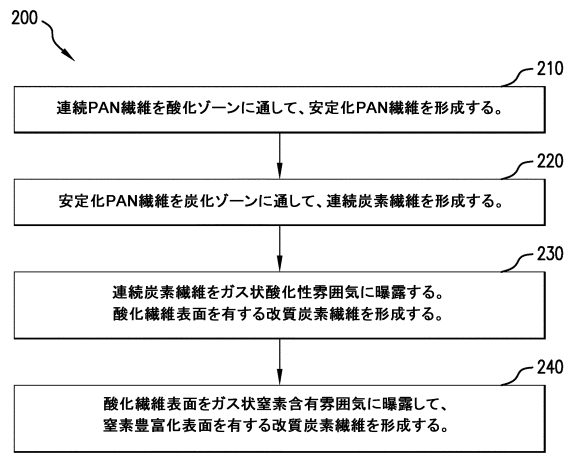


図 2

【 図 3 】

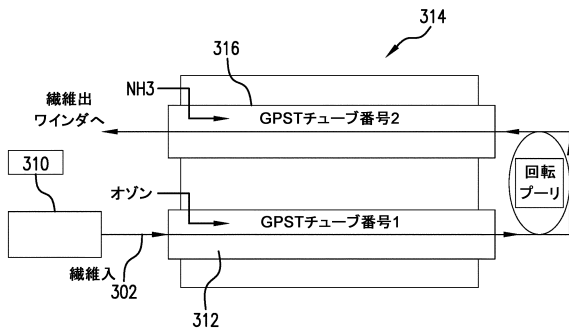


図 3

【 図 4 】

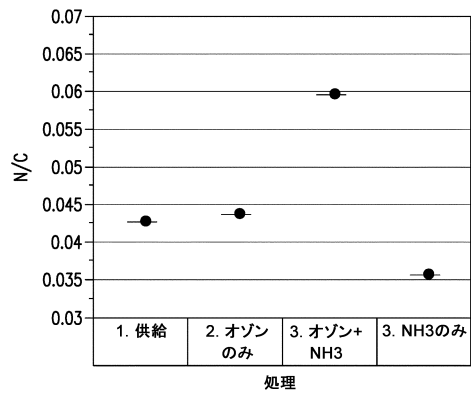


図 4

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
D 0 1 F 9/22 (2006.01) D 0 1 F 9/22

審判官 山崎 勝司

(56)参考文献 特開昭49-86453(JP,A)
特開平9-228248(JP,A)
特開昭64-68570(JP,A)
特開2001-207377(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

D06M 11/58
D06M 10/00
D06M 11/00
D06M 11/34
D06M 11/60
D01F 9/22