

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5823403号
(P5823403)

(45) 発行日 平成27年11月25日(2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl.	F 1
D 0 6 M 11/74	(2006.01) D 0 6 M 11/74
D 0 6 M 10/02	(2006.01) D 0 6 M 10/02
C 0 1 B 31/02	(2006.01) C 0 1 B 31/02
D 0 6 M 101/40	(2006.01) D 0 6 M 101/40

請求項の数 16 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2012-536853 (P2012-536853)
(86) (22) 出願日	平成22年10月13日 (2010.10.13)
(65) 公表番号	特表2013-509503 (P2013-509503A)
(43) 公表日	平成25年3月14日 (2013.3.14)
(86) 國際出願番号	PCT/US2010/052554
(87) 國際公開番号	W02011/053458
(87) 國際公開日	平成23年5月5日 (2011.5.5)
審査請求日	平成25年9月26日 (2013.9.26)
(31) 優先権主張番号	12/611,101
(32) 優先日	平成21年11月2日 (2009.11.2)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	511201392 アプライド ナノストラクチャード ソリューションズ リミテッド ライアビリティーカンパニー A P P L I E D N A N O S T R U C T U R E D S O L U T I O N S, L L C アメリカ合衆国、メリーランド州 21220、ボルチモア、イースターン ブールバード 2323
(74) 代理人	100129425 弁理士 小川 譲晃
(74) 代理人	100078330 弁理士 笹島 富二雄
(74) 代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CNT導入炭素纖維材料及びその製造プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

巻き取り可能な寸法の炭素纖維材料と、

前記炭素纖維材料に導入された長さ及び分布が均一なカーボン・ナノチューブ (CNTs) と、

前記 CNTs には実質的に存在しないが、炭素纖維材料の周りに 形状に合わせて配置されたバリア・コーティング と、を含み、

前記バリア・コーティングは、アルコキシシラン、アルモキサン、スピノンガラス (spin on glass) 及びガラスナノ粒子からなる群から選択される、カーボン・ナノチューブ (CNT) 導入炭素纖維材料を含んで構成された組成物。

【請求項 2】

前記 CNTs の成長に用いられた遷移金属ナノ粒子を、更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記炭素纖維材料への CNTs の導入は、前記炭素纖維材料への CNTs の直接結合、前記 CNTs と炭素纖維材料間に配置された遷移金属ナノ粒子触媒を介した間接結合、前記 CNTs と炭素纖維材料間に配置された遷移金属触媒及びバリア・コーティングを介した間接結合、前記 CNTs と炭素纖維材料間に配置されたバリア・コーティングを介した間接結合、及びこれらの組み合わせから選択された結合モチーフを含む請求項 1 に記載の組成物。

10

20

【請求項 4】

界面活性剤、静電気防止剤、潤滑剤、シロキサン、アルコキシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、でんぶん、及びこれらの組み合わせから選択されたサイジング剤を、更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

エポキシ、ポリエステル、ビニルエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フェノールホルムアルデヒド、及びビスマレイミドから選択されたマトリックス材を、更に含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

(a) 炭素纖維材料を官能基化すること、
 (b) 前記官能基化された炭素纖維材料に、アルコキシラン、アルモキサン、スピンドルガラス (spin on glass) 及びガラスナノ粒子からなる群から選択されるバリア・コーティングを配置すること、
 (c) 前記官能基化された炭素纖維材料にカーボン・ナノチューブ (CNT) 形成触媒を配置すること、及び
 (d) カーボン・ナノチューブを合成し、これによって、カーボン・ナノチューブ導入炭素纖維材料を形成すること、
 を含む連続 CNT 導入方法。

【請求項 7】

前記炭素纖維材料を官能基化することは、前記炭素纖維材料をプラズマに晒すことを含む請求項 6 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 8】

前記炭素纖維材料からサイジング剤を除去することを、更に含む請求項 6 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 9】

前記バリア・コーティングを配置する工程は、前記炭素纖維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置するのと同時である請求項 6 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 10】

前記バリア・コーティングは、前記官能基化された炭素纖維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置する前に、前記官能基化された炭素纖維材料上に形状に合わせて配置される請求項 6 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 11】

前記官能基化された炭素纖維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置する前に、前記バリア・コーティングを部分的に硬化することを、更に含む請求項 10 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 12】

前記官能基化された炭素纖維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置した後に、前記バリア・コーティングを硬化することを、更に含む請求項 11 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 13】

a) 前記バリア・コーティングを十分に硬化すること、
 b) 前記十分に硬化されたバリア・コーティングをプラズマに晒すこと、を更に含み、
 前記工程 a) 及び b) が、前記官能基化された炭素纖維材料上に前記 CNT 形成触媒を配置する前に行われる請求項 10 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 14】

前記カーボン・ナノチューブ導入炭素纖維材料にサイジング剤を塗布することを、更に含む請求項 6 に記載の連続 CNT 導入方法。

【請求項 15】

前記カーボン・ナノチューブ導入炭素纖維にマトリックス材を塗布することを、更に含む請求項 6 に記載の連続 CNT 導入方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 6】

a) 前記炭素纖維材料上に、前記炭素纖維材料の少なくとも 1 つの第 1 性質を変化させるために選択される第 1 の量の第 1 種カーボン・ナノチューブを合成すること、及び、 b) 前記炭素纖維材料上に、前記炭素纖維材料の少なくとも 1 つの第 2 性質を変化させるために選択される第 2 の量の第 2 種カーボン・ナノチューブを合成すること、を更に含む請求項 6 に記載の連続 C N T 導入方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

10

本発明は、纖維材料に関し、より詳しくは、カーボン・ナノチューブで改質された炭素纖維材料に関する。

【0 0 0 2】

(関連出願の参照)

本出願は、2007年1月3日出願の米国特許出願第11/619,327号の一部継続出願である。本願は、米国仮出願のうち、2009年4月10日出願の第61/168,516号、2009年4月14日出願の第61/169,055号、2009年2月27日出願の第61/155,935号、2009年3月3日出願の第61/157,096号、及び2009年5月29日出願の第61/182,153号の優先権を主張するものであり、これらの全ては、参考により本明細書に組み込まれる。

20

【背景技術】

【0 0 0 3】

纖維材料は、例えば、商業航空、レクリエーション、工業及び運輸業等、多種多様な産業において様々な用途に用いられる。これらの又は他の用途に用いられる共通の纖維材料には、例えば、炭素纖維、セルロース系纖維、ガラス纖維、金属纖維、セラミック纖維及びアラミド纖維等が含まれる。

【0 0 0 4】

炭素纖維は、通常、環境劣化から纖維材料を保護するためにサイジング剤を伴って製造される。また、圧縮力や自己摩耗等の他の物理的応力は、炭素纖維の完全性を損なわせる可能性がある。これらの脆弱性から炭素纖維を保護するために用いられる多くのサイジング剤は、本質的に専有的なものであり、特定の樹脂類と接合するように作られている。複合材料中における炭素纖維材料の特性を有効に発揮するためには、炭素纖維とマトリックス間の良好な接合が必要になる。炭素纖維に用いられるサイジング剤は、纖維と樹脂マトリックス間の物理化学的な結合をもたらし、こうして複合材料の機械的及び化学的特性に影響を及ぼす。

30

【0 0 0 5】

しかし、最も標準的なサイジング剤は塗布される (applied) 炭素纖維材料よりも界面強度が低い。従って、サイジング剤の界面強度及びその界面応力に耐える能力は、複合材料全体の界面強度を決定する。このため、標準的なサイジング剤を使用する場合、得られる複合材料は、一般的に、炭素纖維材料よりも低い強度となってしまう。

40

【0 0 0 6】

サイジング剤、及び炭素纖維材料上の前記サイジング剤を被覆するプロセスを開発することは、上述した問題のいくつかに対処することに加え、炭素纖維材料に対して望ましい特徴を与えるために有効となる。本発明は、この必要性を満たすと共に関連する利点をもたらす。

【発明の概要】

【0 0 0 7】

ある態様において、本明細書に開示された実施形態は、カーボン・ナノチューブ (C N T) 導入炭素纖維材料 (carbon nanotube(CNT)-infused carbon fiber material) を含む組成物に関する。前記 C N T 導入炭素纖維材料は、巻き取り可能な寸法の炭素纖維材料と

50

炭素繊維材料に導入(*infused*)されたカーボン・ナノチューブ(CNTs)と、を含む。前記導入されたCNTsは長さと分布が均一である。また、前記CNT導入炭素繊維材料は、前記炭素繊維の周りに形状に合わせて(conformally)配置された、アルコキシシラン、アルモキサン、スピノンガラス(spin on glass)及びガラスナノ粒子からなる群から選択されるバリア・コーティングも含むが、一方前記CNTsには実質的にバリア・コーティングは存在しない。

【0008】

ある態様において、本明細書に開示された実施形態は、連続CNT導入方法(continuous CNT infusion process)に関し、この方法は、(a)炭素繊維材料を官能基化すること、(b)前記官能基化された炭素繊維材料に、アルコキシシラン、アルモキサン、スピノンガラス(spin on glass)及びガラスナノ粒子からなる群から選択されるバリア・コーティングを配置すること、(c)前記官能基化された炭素繊維材料にカーボン・ナノチューブ(CNT)形成触媒を配置すること、及び(d)カーボン・ナノチューブを合成し、これにより、カーボン・ナノチューブ導入炭素繊維材料を形成すること、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】連続CVD処理を介してAS4炭素繊維上に成長する多層CNT(MWNT)の透過型電子顕微鏡(TEM)画像。

【図2】連続CVD処理を介してAS4炭素繊維上に成長する2層CNT(DWNT)のTEM画像。

【図3】CNT形成ナノ粒子触媒が機械的に炭素繊維材料の表面に導入するバリア・コーティング内部から成長するCNTsの走査型電子顕微鏡(SEM)画像。

【図4】炭素繊維材料上で目標長さ約40ミクロンの20%以内まで成長したCNTsの長さ分布の一貫性を明示するSEM画像。

【図5】CNT成長におけるバリア・コーティングの効果を明示するSEM画像。バリア・コーティングが塗布された所では、高密度かつ良好な配列のCNTsが成長し、バリア・コーティングがない所にはCNTsが成長しなかった。

【図6】繊維全域で約10%以内のCNT密度の均一性を明示する炭素繊維上のCNTsの低倍率SEM画像。

【図7】本発明の例示的な実施形態によるCNT導入炭素繊維材料の生成処理を示すフローチャート。

【図8】連続処理において炭素繊維材料をCNTsで導入して熱伝導度及び電気伝導度向上させる方法を示すフローチャート。

【図9】「逆(reverse)」バリア・コーティング処理を用いた連続処理において炭素繊維材料をCNTsで導入して機械的性質、特にせん断強度等の界面特性向上させる方法を示すフローチャート。

【図10】「ハイブリッド(hybrid)」バリア・コーティングを用いた別の連続処理において炭素繊維材料をCNTsで導入して機械的性質、特にせん断強度や層間破壊じん性等の界面特性向上させる方法を示すフローチャート。

【図11】層間破壊じん性について、IM7炭素繊維に導入したCNTsの効果を示す説明図。基準材料は、サイジングされていない(unsized)IM7炭素繊維である一方、CNT導入材料は、長さ15ミクロンのCNTsを備えたサイジングされていない炭素繊維である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示は、1つには、カーボン・ナノチューブが導入した(「CNT導入の」)炭素繊維材料に対してなされる。炭素繊維材料へのCNTsの導入は、数多くの機能(例えば、水分、酸素及び摩擦によるダメージから保護するサイジング剤として等)に役立てることができる。CNTに基づくサイジング剤は、複合材料中における炭素繊維材料とマトリッ

10

20

30

40

50

クス材間の接点としても役立つ。C N T s は、炭素纖維材料を被覆するサイジング剤の1つとしての機能も果たす。

【0011】

また、炭素纖維材料に導入したC N T s は、炭素纖維材料の様々な性質（例えば、熱的伝導性及び／又は電気的伝導性、及び／又は引張強度等）を変化させることが可能である。C N T 導入炭素纖維材料を作るために用いられる処理は、C N T s に略均一な長さ及び分布をもたらして、改質しようとする炭素纖維材料一面に均一に有用な性質を与える。更に、本明細書に開示された処理は、巻き取り可能な寸法のC N T 導入炭素纖維材料の生成に適している。

【0012】

本開示は、1つには、C N T 導入炭素纖維材料を作るための処理に対してもなされる。本明細書に開示された処理は、炭素纖維材料に対して標準的なサイジング溶液を塗布する前に、又はその代わりに、新たに生成される新生炭素纖維材料に適用される。或いは、本明細書に開示された処理は、市販の炭素纖維材料、例えば、既に表面にサイジング剤が塗布された炭素トウを利用することができる。このような実施形態においては、以下で更に説明されるように、バリア・コーティング及び／又は遷移金属粒子は、間接的な導入をもたらす中間層として機能するが、サイジング剤は、炭素纖維材料と合成されたC N T s を直接接触させるために除去される。追加のサイジング剤を、C N T の合成後、所望により炭素纖維材料に塗布することができる。

【0013】

本明細書に開示されたプロセスにより、トウ、テープ、織物及び他の3次元織物構造体の巻き取り可能な長さに沿って、長さ及び分布が均一なカーボン・ナノチューブの連続的な生成が可能となる。様々なマット、織物及び不織布等は、本発明のプロセスにより機能化されるが、これに加え元となるトウ、ヤーン等からも高規則構造を生み出すことも、これら母材をC N T で機能化した後で可能である。例えば、C N T 導入織物は、C N T 導入炭素纖維トウから作り出すことができる。

【0014】

本明細書では、用語「炭素纖維材料」とは、その基本構成成分として炭素纖維を有するあらゆる材料をいう。前記用語は、纖維、フィラメント、ヤーン、トウ、テープ、織物及び不織布、プライ(plies)、マット等を包含する。

【0015】

本明細書では、用語「巻き取り可能な寸法」とは、炭素纖維材料をスプール(spool)又はマンドレル(mandrel)に巻き取っておくことが可能な、長さの限定されない、炭素纖維材料の有する少なくとも1つの寸法をいう。「巻き取り可能な寸法」の纖維材料は、本明細書に記載されるように、C N T 導入のためのバッチ処理又は連続処理のいずれかの使用を示す少なくとも1つの寸法を有する。市販の巻き取り可能な寸法の纖維材料の1つとしては、800テックス(1テックス=1 g / 1,000 m)又は620ヤード/ポンドの寸法を有するA S 4 12 k炭素纖維のトウ(Grafil, Inc., Sacramento, CA)が挙げられる。特に、工業用の炭素纖維のトウは、例えば、5、10、20、50及び100ポンド(高重量のスプール用で、通常、3 k / 12 Kのトウ)のスプールで入手されるが、より大きなスプールには特注を必要とする場合もある。本発明の処理は、5~20ポンドのスプールで容易に行われるが、より大きなスプールの使用も可能である。更に、例えば、100ポンド又はそれよりも大きい極めて長大な巻き取り長を、取り扱いが容易な寸法、例えば、50ポンドのスプール2つに分割する前処理工程を組み込むこともできる。

【0016】

本明細書では、用語「カーボン・ナノチューブ」(单数ではC N T、複数ではC N T s)とは、単層カーボン・ナノチューブ(S W N T s)、二層カーボン・ナノチューブ(D W N T s)、多層カーボン・ナノチューブ(M W N T s)を含むフラーレン群からなる多数の円筒形状の炭素同素体のうちのすべてをいう。C N T s は、フラーレン様構造により閉塞されるか、又は開口端を有していてもよい。C N T s には、他の物質を封入するもの

10

20

30

40

50

が含まれる。

【0017】

本明細書で、「長さが均一」という場合、反応器で成長するCNTsの長さについて言及するものである。「均一な長さ」は、約1ミクロンから約500ミクロンの範囲内にあるCNT長さに関して、CNTsが、CNTの全長の±約20%又はそれ未満の許容誤差を伴う長さを有するということを意味する。極めて短い長さ、例えば、1~4ミクロン等では、この誤差は、CNTの全長の±約20%から±約1ミクロンまでの範囲内、即ち、CNTの全長の約20%よりも若干大きくなる。

【0018】

本明細書で、「分布が均一」とは、炭素繊維材料におけるCNTの密度に一貫性のあることをいう。「均一な分布」は、炭素繊維材料におけるCNTsの被覆率が、±10%の許容誤差範囲にあることを意味するが、この場合、CNTsの被覆率とは、CNTsで被覆される繊維の表面積の割合として定義される。これは、直径8nmの5層CNTでは、1平方マイクロメートル当たり±1500のCNTsに相当する。この形状ではCNTsの内部空間を充填可能と仮定している。

【0019】

本明細書では、用語「導入する(*infused*)」とは結合されることを意味し、用語「導入(*infusion*)」とは結合処理を意味する。このような結合には、直接共有結合、イオン結合、-相互作用、及び/又はファン・デル・ワールス力の介在による物理吸着等が含まれ得る。例えば、ある実施形態では、CNTsは炭素繊維材料に直接結合される。結合は、例えば、CNTが、バリア・コーティング及び/又はCNTsと炭素繊維材料間に配置された介在する遷移金属ナノ粒子を介して炭素繊維材料へ導入する等、間接的であってもよい。本明細書に開示されたCNT導入炭素繊維材料において、カーボン・ナノチューブは、上述したように直接的又は間接的に炭素繊維材料に「導入する」ことが可能である。CNTを炭素繊維材料に導入させる具体的な方法は、「結合モチーフ(*bonding motif*)」と呼ばれる。

【0020】

本明細書では、用語「遷移金属」とは、周期表のdブロックにおけるあらゆる元素又はその合金をいう。また、用語「遷移金属」には、卑遷移金属元素の塩形態(例えば、酸化物、炭化物、窒化物等)も含まれる。

【0021】

本明細書では、用語「ナノ粒子」若しくはNPs(複数ではNPs)、又はその文法的な均等物とは、球の等価直径が約0.1から約100μmの間のサイズの粒子をいうが、NPsは球形である必要はない。遷移金属NPsは、特に、炭素繊維材料上におけるCNTを成長させる触媒として機能する。

【0022】

本明細書では、用語「サイジング剤(*sizing agent*)」、「繊維サイジング剤(*fiber sizing agent*)」、又は単に「サイジング(*sizing*)」とは、炭素繊維を完全な状態で保護するか、複合材料における炭素繊維及びマトリックス材間の界面相互作用を高めるか、及び/又は、炭素繊維の特定の物理的性質を変える及び/又は高めるためのコーティングとして炭素繊維の製造において用いられる材料を総称するものである。ある実施形態では、炭素繊維材料に導入したCNTsが、サイジング剤として作用する。

【0023】

本明細書では、用語「マトリックス材(*matrix material*)」とは、ランダム配列を含む特定の配列にCNT導入炭素繊維材料を整える働きをすることができるあらゆるバルク材をいう。マトリックス材にとって、CNT導入炭素繊維材料の存在は、CNT導入炭素繊維材料の物理的及び/又は化学的性質のいくつかの態様が得られるという点で有益である。

【0024】

本明細書では、用語「材料滞留時間」とは、巻き取り可能な寸法のガラス繊維材料に沿

10

20

30

40

50

った各ポイントが、本明細書に記載されるC N T導入処理の間、C N Tの成長状態に晒される時間をいう。この定義には、多層C N Tの成長チャンバーを用いる場合の材料残留時間が含まれる。

【0025】

本明細書では、用語「ラインスピード」とは、本明細書に記載されるC N T導入処理により、巻き取り可能な寸法のガラス纖維材料を送り込むことができるスピードをいい、この場合、ラインスピードは、C N Tの(1つの又は複数の)チャンバー長を材料残留時間で除して算出される速度である。

【0026】

ある実施形態において、本発明は、カーボン・ナノチューブ(C N T)が導入した炭素纖維材料を含む組成物を提供する。C N T導入炭素纖維材料には、巻き取り可能な寸法の炭素纖維材料、炭素纖維材料の周囲に形状に合わせて配置されたバリア・コーティング、及び炭素纖維材料に導入されたカーボン・ナノチューブ(C N T s)が含まれる。炭素纖維材料への導入には、炭素纖維材料に対する個々のC N T sの直接結合又は遷移金属N P、バリア・コーティングを介した間接的な結合、又は、両者の結合モチーフが含まれ得る。

10

【0027】

理論に拘束されるものではないが、C N T形成触媒として機能する遷移金属N P sは、C N T成長の核構造を形成することにより、C N T成長に触媒作用を及ぼす。一つの実施形態において、C N T形成触媒は、バリア・コーティングに固定されて、炭素纖維材料の基部に留まり、炭素纖維材料の表面に導入する。このような場合、当該技術分野でよく観察されるように、遷移金属ナノ粒子触媒により当初形成された核構造は、触媒をC N T成長の前縁(leading edge)に沿って移動させなくても、連続的な無触媒有核C N T成長には十分である。このような場合、N P sは、炭素纖維材料へのC N Tの付着点として機能する。また、バリア・コーティングの存在により、更なる間接的な結合モチーフとなる。例えば、C N T形成触媒は上述したようにバリア・コーティング内に固定されるが、炭素纖維材料とは表面で接触しない。このような場合、バリア・コーティングがC N T形成触媒と炭素纖維材料間に配置されて積層構造となる。いずれにしても、形成されるC N T sは、炭素纖維材料に導入する。ある実施形態において、バリア・コーティングの中には、C N T形成触媒を、成長するナノチューブの前縁になおも従わせるものもあろう。このような場合には、その結果として、炭素纖維材料、又は、任意的に、バリア・コーティングに対するC N T sの直接結合となる。カーボン・ナノチューブと炭素纖維材料間に形成される実際の結合の種類にかかわらず、導入したC N Tは強固であり、これによりC N T導入炭素纖維材料がカーボン・ナノチューブの性質及び/又は特徴を示すことが可能となる。

20

【0028】

かさねて理論に拘束されるものではないが、C N T sが炭素纖維材料上に成長するとき、高温及び/又は反応チャンバー内に存在する残留酸素及び/又は水分は、炭素纖維材料にダメージを与える。更に、炭素纖維材料そのものは、C N T形成触媒自身との反応によりダメージを受ける。これは、炭素纖維材料が、C N T合成のために用いられる反応温度で触媒に対する炭素原料として作用することである。このような過量の炭素は、炭素原料ガスの制御導入を阻害すると共に、炭素を過度に担持させることにより触媒を被毒化する働きさえする。本発明で用いられるバリア・コーティングは、炭素纖維材料上のC N T合成を容易にするために用いられる。理論に拘束されるものではないが、コーティングは、熱分解に対する遮熱層を提供するか、又は、炭素纖維材料を高温環境に晒すことを抑制する物理的障壁となり得る。選択的に又は追加的に、コーティングは、C N T形成触媒と炭素纖維材料間の接触表面積を最小化するか、又は、C N T成長温度で炭素纖維材料をC N T形成触媒に晒すことを抑制する。

30

【0029】

40

50

CNT導入炭素繊維材料を有する組成物はCNTsが略均一な長さで提供される。本明細書に記載された連続処理の場合、CNT成長チャンバーにおける炭素繊維材料の残留時間は調節されて、CNTの成長、及び最終的にはCNTの長さを制御する。これにより、成長するCNTsの特定の性質を制御する手段が提供される。また、CNTの長さは、炭素原料ガス及びキャリアガスの流量並びに反応温度の調節を介しても制御される。CNTの性質は、例えば、CNTsを作るために用いられる触媒のサイズを制御することにより、更なる制御が可能となる。例えば、1nmの遷移金属ナノ粒子触媒は、特にSWNTsを提供するために用いられる。より大きな触媒は、主にMWNTsを作るために用いられる。

【0030】

10

更に、用いられるCNT成長処理は、前もって形成されたCNTsを溶媒溶液中に懸濁又は拡散して炭素繊維材料に手作業で塗布する処理において発生し得るCNTsの束化及び/又は凝集を回避しつつ、炭素繊維材料に均一に分布したCNT導入炭素繊維材料を提供する上で有用である。このように凝集したCNTsは、炭素繊維材料に弱く結合する傾向にあり、CNT特有の性質は、仮に結合したとしても、かすかにしか現れない。ある実施形態において、被覆率、即ち被覆される繊維の表面積の百分率として表される最大分布密度は、直径約8nmの5層CNTsを想定すると、約55%もの高率となる。この被覆率は、CNTsの内部空間を「充填可能な(fillable)」空間とみなして算出される。分布/密度の値は、表面における触媒の拡散を変化させると共に、ガス組成及び処理速度を制御することにより、様々な値とすることができます。所定のパラメータに関しては、概して、全繊維表面で約10%以内の被覆率が達成される。密度が高くなりCNTsが短くなると、機械的性質の向上にとって有用となるのに対し、密度の増大が好ましいことに変わりはないが、密度が低くなりCNTsが長くなると、熱的性質及び電気的性質の向上にとって有用となる。密度が低くなるのは、より長いCNTsが成長したときであるが、これは、触媒の粒子収量を低下させるより高温かつより急速な成長によるものである。

20

【0031】

CNT導入炭素繊維材料を有する本発明の組成物には、例えば、カーボンフィラメント、炭素繊維ヤーン、炭素繊維トウ、カーボンテープ、炭素繊維ブレード(carbon fiber b raid)、炭素織物(woven carbon fabric)、不織炭素繊維マット、炭素繊維プライ(carbon fiber ply)、及び他の3次元織物構造体が含まれる。カーボンフィラメントには、約1ミクロンから約100ミクロンまでの直径を有する高アスペクト比の炭素繊維が含まれる。炭素繊維トウは、一般的にフィラメントを密に結合した束であり、通常は撫り合わされてヤーンとなる。

30

【0032】

ヤーンには、撫り合わされたフィラメントを密に結合した束が含まれる。ヤーンにおける各フィラメントの直径は、比較的均一である。ヤーンは、1000リニアメーターのグラム重量として示される「テックス(tex)」、又は10,000ヤードのポンド重量として示されるデニール(denier)により、通常は、約200テックスから約2000テックスまでの標準的なテックス範囲で表される様々な重量を有する。

【0033】

40

トウには、撫り合わされていないフィラメントを緩く結合した束が含まれる。ヤーンと同様に、トウにおけるフィラメントの直径は、概して均一である。また、トウも様々な重量を有し、テックス範囲は、通常、200テックスから2000テックスの間となる。それらは、しばしば、例えば、12Kトウ、24Kトウ、48Kトウ等のトウ内にある数千のフィラメントで特徴付けられる。

【0034】

カーボンテープは、織物として組まれるか、又は、不織の扁平なトウを示す材料である。カーボンテープは、様々な幅を持ち、通常リボンに類似する両面構造である。本発明のプロセスでは、テープの一面又は両面におけるCNTの導入が両立可能である。CNT導入テープは、平らな基材表面上の「カーペット(carpet)」或いは「フォレスト」に似て

50

いる。更に、本発明のプロセスは、テープの巻き取りを機能させるために、連続的なモードで実施できる。

【0035】

炭素繊維ブレードは、繊維が高密度に詰め込まれたロープ状構造を示す。このような構造は、例えば、ヤーンから組まれる。編み上げ構造は中空部分を含んでもよく、あるいは、別のコア材料の周囲に組まれてもよい。

【0036】

ある実施形態において、多数の一次炭素繊維材料の構造体は、織物又はシート状構造体に組織化される。これらには、前述のテープに加えて、例えば、炭素織物、不織炭素繊維マット及び炭素繊維プライが含まれる。このような高い規則構造は、元となるトウ、ヤーン、フィラメント等から、既に母繊維に導入させた CNTs を組み込んで作られる。或いは、このような構造体は、本明細書に記載された CNT 導入処理のための基材として機能する。

10

【0037】

炭素繊維には、繊維の生成に用いられる前駆体（そのいずれもが本発明に使用可能）、即ち、レーヨン、ポリアクリロニトリル（PAN）及びピッチ（pitch）に基づいて3種類に分類される。セルロース系材料であるレーヨン前駆体から作られる炭素繊維は、炭素含有量が比較的低い約 20 % であり、繊維が低強度かつ低剛性の傾向にある。ポリアクリロニトリル（PAN）前駆体は、約 55 % の炭素含有量をもつ炭素繊維を提供する。PAN 前駆体に基づく炭素繊維は、表面欠陥が最小であるため、他の炭素繊維前駆体に基づく炭素繊維よりも概して高い引張強度を有する。

20

【0038】

石油アスファルト、コールタール及びポリ塩化ビニルに基づくピッチ前駆体もまた、炭素繊維を生成するために用いられる。ピッチは、比較的低コストで炭素収率が高いが、既知のバッチ処理における不均一性という問題がある。

【0039】

炭素繊維材料への導入に有用な CNTs には、単層 CNTs、二層 CNTs、多層 CNTs 及びこれらの組み合わせたものが含まれる。用いられるべき的確な CNTs は、CNT 導入炭素繊維の用途によって決まる。CNTs を、熱的及び / 又は電気的伝導性用途或いは絶縁体用に用いることができる。ある実施形態では、導入炭素ナノチューブは、単層ナノチューブである。ある実施形態では、導入炭素ナノチューブは、多層ナノチューブである。ある実施形態では、導入炭素ナノチューブは、単層ナノチューブと多層ナノチューブの組み合わせである。単層ナノチューブと多層ナノチューブの特徴的な性質には、その繊維の最終用途のために、ナノチューブのうちどちらの種類を合成するかを決定付ける相違がある。例えば、単層ナノチューブは、半導体又は金属であるが、多層ナノチューブは金属である。

30

【0040】

CNTs は、例えば、機械的強度、低～中程度の電気抵抗率、高熱伝導度等の特有の性質を、CNT 導入炭素繊維材料に与える。例えば、ある実施形態では、カーボン・ナノチューブ導入炭素繊維材料の電気抵抗率は、母材の炭素繊維材料の電気抵抗率よりも低い。より一般的に言えば、得られた CNT 導入繊維がこれらの特徴を示す程度は、カーボン・ナノチューブによる炭素繊維被覆の範囲及び密度の関数となる。直径 8 nm の 5 層 MWNT を想定すると、0～55 % の繊維のあらゆる繊維表面積が被覆される（この場合も、この計算は CNTs の内部空間を充填可能とみなしている）。この数字は、CNTs の直径が小さくなると低くなり、CNTs の直径が大きくなると高くなる。55 % の表面積被覆率は、約 15,000 CNTs / μ^2 に相当する。更に、CNT の性質は、前述のように、CNT の長さに左右される形で炭素繊維材料に付与される。導入した CNTs の長さは、約 1 ミクロンから約 500 ミクロンの範囲（1 ミクロン、2 ミクロン、3 ミクロン、4 ミクロン、5 ミクロン、6 ミクロン、7 ミクロン、8 ミクロン、9 ミクロン、10 ミクロン、15 ミクロン、20 ミクロン、25 ミクロン、30 ミクロン、35 ミクロン、40 ミクロン）である。

40

50

クロン、45ミクロン、50ミクロン、60ミクロン、70ミクロン、80ミクロン、90ミクロン、100ミクロン、150ミクロン、200ミクロン、250ミクロン、300ミクロン、350ミクロン、400ミクロン、450ミクロン、500ミクロン、及びこれらの中間の全ての値など)において様々である。また、CNTsは、例えば、約0.5ミクロン等、長さを約1ミクロン未満にすることもできる。また、CNTsは、例えば、510ミクロン、520ミクロン、550ミクロン、600ミクロン、700ミクロン及びこれらの中間の全ての値等、500ミクロンよりも長くすることもできる。

【0041】

本発明の組成物は、約1ミクロンから約10ミクロンまでの長さを有するCNTsを組み込むことができる。このようなCNTの長さはせん断強度を向上する用途に有用である。CNTsは、約5ミクロンから約70ミクロンの長さを有してよい。このようなCNT長さは、CNTsが纖維方向に配列されている場合には、引張強度を向上する用途に有用である。また、CNTsは、約10ミクロンから約100ミクロンの長さを有してもよい。このようなCNTの長さは機械的性質同様、電気的/熱的性質を向上するのに有用である。また、本発明に用いられるプロセスは、約100ミクロンから約500ミクロンの長さを有するCNTsを提供できるが、これは電気的及び熱的性質の向上するうえでも有益である。このようなCNT長さの制御は、様々なラインスピード及び成長温度と相まって、炭素原料ガス及び不活性ガスの流量を変化させることで容易に達成される。

【0042】

ある実施形態において、巻き取り可能な長さのCNT導入炭素纖維材料を含有する組成物には、CNTsの長さが異なる様々な均一領域がある。例えば、せん断強度特性を高めるためには、CNT導入炭素纖維材料のうちの均一により短いCNT長を備えた第1の領域を、そして、電気的又は熱的性質を高めるために、同一の巻き取り可能な材料のうちの均一により長いCNT長を備えた第2の領域を有することが好ましい。

【0043】

炭素纖維材料にCNTを導入させるための本発明のプロセスにより、CNTの長さを均一に、かつ、連続処理で制御することが可能となり、これによって、巻き取り可能な炭素纖維材料は、CNTsを用いて高速の官能基化が可能となる。5秒から300秒の材料滞留時間で、長さ3フィートのシステムの連続処理におけるラインスピードを、約0.5フィート/分から約36フィート/分以上のあらゆる範囲とすることが可能である。選択されるラインスピードは、以下で更に説明されるように、様々なパラメータによって決まる。

【0044】

ある実施形態において、約5秒から約30秒の材料残留時間により、約1ミクロンから約10ミクロンの長さを有するCNTsが生成される。また、ある実施形態では、約30秒から約180秒の材料残留時間により、約10ミクロンから約100ミクロンの長さを有するCNTsが生成される。また、更なる実施形態では、約180秒から約300秒の材料残留時間により、約100ミクロンから約500ミクロンの長さを有するCNTsが製造される。当業者であれば、これらの範囲がおよそのものであり、また、CNTの長さが、反応温度、並びに、キャリア及び炭素原料の濃度及び流量により調節可能であることを認識するであろう。

【0045】

本発明のCNT導入炭素纖維材料には、バリア・コーティングが含まれる。バリア・コーティングには、例えば、アルコキシシラン、メチルシロキサン、アルモキサン、アルミニナノ粒子、スピンドルガラス(spin on glass)及びガラスナノ粒子が含まれる。後述されるように、CNT形成触媒は、未硬化のバリア・コーティング材に加えられて、その後、共に炭素纖維材料に塗布される。他の実施形態において、バリア・コーティング材は、CNT形成触媒の配置前に炭素纖維材料に加えられる。バリア・コーティング材は、この後、CVD成長のために炭素原料にCNT形成触媒を晒すのに十分な薄さである。ある実施形態では、その厚さは、CNT形成触媒の有効径未満か、それと略等しい。ある実施形態では、バリア・コーティングの厚さは、約10nmから約100nmの範囲である。

10

20

30

40

50

また、バリア・コーティングは、10 nm未満であり、1 nm、2 nm、3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm及びこれらの中間の値等が含まれる。

【0046】

理論に拘束されるものではないが、バリア・コーティングは、炭素繊維材料とCNTsの中間層として機能し、CNTsを炭素繊維材料に機械的に導入させる働きをする。このような機械的な導入は、炭素繊維材料にCNTsの性質をなす付与しつつ、炭素繊維材料がCNTsを組織化するための基盤として機能する強固なシステムを更に提供する。また、バリア・コーティングを含むことの利点は、水分に晒されることからくる化学的ダメージ、及び/又は、CNT成長促進のために用いられる温度で炭素繊維材料を加熱することからくるあらゆる熱的ダメージから、炭素繊維材料を直接保護するという点にある。

【0047】

本明細書に開示された導入CNTsは、従来の炭素繊維「サイジング剤(sizing)」の代替品として効果的に機能する。導入CNTsは、従来のサイジング剤よりも一層強固であり、複合材料中の繊維-マトリックス間界面を改善し、より一般的には、繊維-繊維間界面を改善することができる。実際、CNT導入炭素繊維材料の性質が、炭素繊維材料の性質に加えて導入CNTsの性質を組み合わせたものであるという点で、本明細書に開示されたCNT導入炭素繊維材料は、それ自体が複合材料である。従って、本発明の実施形態は、炭素繊維材料に所望の性質を与える手段を提供するが、その手段によらなければ、炭素繊維材料には、このような性質が欠如しているか、又は不十分である。炭素繊維材料は、特定用途の必要性を満たすために調整又は設計される。サイジング剤として作用するCNTsは、疎水性のCNT構造により水分の吸収から炭素繊維材料を保護する。また、疎水性のマトリックス材は、以下で更に例示されるように、疎水性のCNTsと良好に相互作用して繊維-マトリックス間の相互作用を向上させる。

【0048】

前述の導入CNTsを有する炭素繊維材料が、有益な性質を付与されるにもかかわらず、本発明の組成物は、「従来の」サイジング剤を更に含むことができる。このようなサイジング剤には、多様な種類及び機能があり、例えば、界面活性剤、静電気防止剤、潤滑剤、シロキサン、アルコキシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、でんぶん、及びこれらの組み合わせが含まれる。このような二次的なサイジング剤は、CNTs自体を保護するために、又は導入CNTsの存在により繊維へ付与することができない更なる性質を提供するために、補助的に用いることができる。

【0049】

本発明の組成物には、CNT導入炭素繊維材料で複合材料を形成するためのマトリックス材が更に含まれる。このようなマトリックス材には、例えば、エポキシ、ポリエステル、ビニルエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フェノールホルムアルデヒド、及びビスマレイミドが含まれる。本発明に有用なマトリックス材には、既知のマトリックス材のいかなるものも含まれる(Mel M. Schwartz, Composite Materials Handbook (2d ed. 1992)参照)。より一般的には、マトリックス材には、樹脂(ポリマー)、熱硬化性及び熱可塑性の両プラスチック、金属、セラミック、並びにセメントが含まれる。

【0050】

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

10

20

30

40

50

【0051】

マトリックス材として有用な金属には、例えば、アルミニウム6061、アルミニウム2024、及び713アルミニウム・ブレーズ(aluminium braze)等のアルミニウム合金が含まれる。マトリックス材として有用なセラミックには、カーボン・セラミック(例えば、リチウムアルミノケイ酸塩等)、酸化物(例えば、アルミナやムライト等)、窒化物(例えば、窒化ケイ素等)、及び炭化物(例えば、炭化ケイ素)が含まれる。マトリックス材として有用なセメントには、炭化物ベースのセメント(炭化タングステン、炭化クロム及び炭化チタン)、耐火セメント(タングステントリア(tungsten-thoria)及び炭酸バリウム-ニッケル(barium-carbonate-nickel))、クロム-アルミニウム、ニッケル-マグネシア、及び鉄-炭化ジルコニアが含まれる。前述のマトリックス材のいかなるものも、単独で、又は組み合わせて用いることができる。10

【0052】

図1～6は、本明細書に記載されたプロセスにより作られた炭素繊維材料のTEM及びSEM画像を示す。これらの材料を作るための手順は、以下及び実施例I～IIIにおいて詳述される。図1及び図2は、夫々、連続処理においてAS4炭素繊維上に作られた多層カーボン・ナノチューブ及び2層カーボン・ナノチューブのTEM画像を示す。図3は、CNT形成ナノ粒子触媒が機械的に炭素繊維材料の表面に導入した後に、バリア・コーティング内部から成長するCNTsの走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図4は、炭素繊維材料上で目標長さ約40ミクロンの20%以内まで成長したCNTsの長さ分布の一貫性を明示するSEM画像を示す。図5は、CNT成長に対するバリア・コーティングの効果を明示するSEM画像を示す。密集し、整然と並んだCNTsがバリア・コーティングを塗布した所に成長し、バリア・コーティングが施されていない所にはCNTは成長していない。図6は、炭素繊維の全域で約10%以内のCNT密度の均一性を明示する炭素繊維上のCNTsの低倍率SEM画像を示す。20

【0053】

CNT導入炭素繊維材料は、無数の用途に用いられる。例えば、短CNT導入炭素繊維は、推進用途に用いられる。米国特許第4,072,546号には、推進剤の燃焼率を向上するためのグラファイト繊維の使用について述べられている。短炭素繊維に導入されたCNTsの存在は、そのような燃焼率を更に改善することができる。また、CNT導入炭素繊維材料は、難燃剤にも用いられる。例えば、CNTsは、CNT導入炭素繊維材料の層でコーティングされている材料の燃焼を遅らせる保護炭化層を形成できる。30

【0054】

CNT導入導電性炭素繊維は、超電導体用電極の製造に用いることができる。超電導繊維の生産において、一つには繊維材料と超電導層の熱膨張係数の違いにより、担体繊維に超電導層を適切に接着させることは難しい。この技術において、もう一つの難しさが、CVDプロセスによるその繊維のコーティング中に生じる。例えば、水素ガス又はアンモニア等の反応ガスは、繊維表面を攻撃するか又は炭素繊維材料上に望ましくない炭化水素化合物を形成し、超電導層の良好な接着を更に難しくさせる可能性がある。バリア・コーティングを備えたCNT導入炭素繊維材料は、この技術におけるこれら前述した課題を克服できる。40

【0055】

CNT導入炭素繊維材料は、耐摩耗性が要求される用途に用いることができる。米国特許第6,691,393号には、炭素繊維摩擦材料の耐摩耗性が述べられている。そのような炭素繊維摩擦材料は、例えば、自動車のブレーキディスクに用いられる。他の耐摩耗性用途は、例えば、ゴム製Oリングやガスケット・シールが挙げられる。

【0056】

(0066)

CNTsの有効表面積が大きいことで、CNT導入炭素繊維材料は水をろ過する用途や他の抽出処理(例えば、水からの有機油の分離等)に有効となる。CNT導入炭素繊維材料は、地下水、水貯蔵施設、又は家庭やオフィス用のインライン(in-line)フィルタ50

から有機毒を除去するために用いられる。

【0057】

油田技術において、CNT導入炭素繊維は、掘削装置、例えば、パイプベアリング、配管補強材、及びゴム製Oリング等の製品に有用である。更に、前述されたように、CNT導入炭素繊維を抽出処理に用いることもできる。貴重な石油鉱床を含む地層において、このような抽出特性を適用することにより、それを適用しないと扱い難い地層からCNT導入炭素繊維材料を用いて石油を抽出することが可能となる。例えば、CNT導入炭素繊維材料を用いて、相当量の水及び/又は砂が存在する地層から石油を抽出することができる。また、CNT導入炭素繊維材料は、これを用いなければ、高沸点のため抽出が困難となる重油の抽出にも有用である。有孔配管システムと併せて、例えば、有孔配管に上塗りされたCNT導入炭素繊維材料による前記重油のウィッキング(wicking)を真空系等と動作可能に結び付けて、重油層又はオイルシェール層から高沸点留分を連続的に除去することができる。更に、当業者に知られているように、このような処理を、従来の熱的又は触媒作用的なクラッキング法と共に、又はその代わりに用いることもできる。

【0058】

CNT導入炭素繊維材料は、航空宇宙及び弾道学上の用途において構造要素を強化できる。構造体(例えば、ミサイルのノーズコーン、翼端)、主要構造部品(例えば、フラップ及びエアロフォイル(aerofoil)、プロペラ及びエアブレーキ、小型飛行機の胴体、ヘリコプターのシェル(shell)及びローターブレード)、航空機の補助的な構造部品(例えば、フロア、ドア、シート、空調装置)、並びに、補助タンク及び航空機のモーター部品にとって、CNT導入炭素繊維によりもたらされる構造の強化は有益である。その他の多くの用途においても構造強化がなされるが、これには、例えば、掃海艇の船体、ヘルメット、レードーム(radome)、ロケット・ノズル、担架、及びエンジン構成部品が含まれる。建造物及び建築物において、屋外機能の構造的な強化には、柱、ペディメント(pediments)、ドーム、コーニス(cornices)、及び型枠が含まれる。同様に、建造物の内部構造において、例えば、ブラインド、衛生陶器、窓枠等にとっても、全てCNT導入炭素繊維材料の使用は有益である。

【0059】

海洋産業において、強化される構造には、ボートの船体、ストリンガー(stringer)及び甲板が含まれる。また、CNT導入炭素繊維材料は、大規模運輸業では、例えば、トレーラー壁面の大型パネル、鉄道車両の床板、トラックの運転室、車体外部鋳造品(external body molding)、バスの車体、及び貨物コンテナにも用いられる。自動車用途において、CNT導入炭素繊維材料は、トリミング(trimming)、シート、及び計器盤等の内部部品に用いられる。車体パネル、開口部、車体底面部、並びに、フロント及びリアモジュール等の外部構造の場合、CNT導入炭素繊維材料の使用は、全て有益である。アクスル及びサスペンション、燃料及び排気システム、並びに、電気及び電子部品等の自動車のエンジルーム及び燃料機械エリアの部品でも、全て、CNT導入炭素繊維材料が利用可能である。

【0060】

CNT導入炭素繊維材料の他のアプリケーションには、橋梁構造物、強化コンクリート製品(例えば、ダウエルバー、鉄筋、ポストテンション(post-tensioning)及びプレストレス(pre-stressing)テンドン、定置の骨組み(stay-in-place framework))、電力送電及び配電構造物(例えば、電柱、送電塔及び腕金)、幹線道路の安全装置及び沿道機能(例えば、標識支柱、ガードレール、標柱及び支柱、遮音壁)、並びに、地方自治体における導管や貯蔵タンク等が含まれる。

【0061】

また、CNT導入炭素繊維材料は、様々なレジャー用具、例えば、水上及び雪上スキー、カヤック、カヌー及びパドル、スノーボード、ゴルフクラブのシャフト、ゴルフ用手押しカート、釣竿、並びにスイミングプールにも用いられる。他の消費財及び事務機器には、歯車、鍋、住宅、ガス耐圧瓶、家庭用電化製品(例えば、洗濯機、皿洗い機ドラム、ド

ライヤー、ごみ処理機、空調装置、及び加湿器)の構成要素が含まれる。

【0062】

また、CNT導入炭素繊維の電気的性質は、様々なエネルギー及び電気的用途に影響を与える。例えば、CNT導入炭素繊維材料は、風力タービンブレード、太陽光利用システム、電子回路の筐体(例えば、ノート型パソコン、携帯電話、コンピューター・キャビネット等であり、この場合、このようなCNT導入材料は、例えば、EMI遮蔽に利用される)に用いられる。他の用途には、電力線、冷却機、照明用ポール、回路基板、配電盤、ラダーレール(ladder rail)、光ファイバー、建造物に組み込まれた機能(例えば、データ回線、コンピュータ端子箱等)及び事務機器(例えば、コピー機、キャッシュレジスター、郵便機器等)が含まれる。

10

【0063】

ある実施形態において、本発明はCNT導入の連続処理を提供するが、この処理には、(a)巻き取り可能な寸法の炭素繊維材料の表面にカーボン・ナノチューブ形成触媒を配置すること、及び(b)炭素繊維材料上にカーボン・ナノチューブを直接合成して、これにより、カーボン・ナノチューブ導入炭素繊維材料を形成すること、が含まれる。長さ9フィートのシステムの場合、処理のラインスピードは毎分約1.5フィートから毎分約10.8フィートの範囲となる。本明細書に記載されたプロセスにより達成されるラインスピードは、短時間で商業的に妥当な量のCNT導入炭素繊維材料を形成可能にする。例えば、毎分3.6フィートのラインスピードでは、独立した5つのトウ(1トウ当たり20ポンド)を同時に処理するように設計されたシステムの場合、CNT導入炭素繊維(繊維上に5重量%超のCNTsが導入する)の量は、1日の製造量で100ポンド以上に及ぶ。このシステムは、成長ゾーンを繰り返すことにより、一度に、又はより高速に大量のトウを製造するように構成されている。また、CNTsの製造工程の中には、当該技術分野で知られているように、連続運転モードを阻む極低速なものがある。例えば、当該技術分野で知られている標準的なプロセスにおいて、CNT形成触媒の低減工程を実施するのに1~12時間かかる。また、CNT成長自体にも時間がかかり、例えば、CNT成長に数10分を必要とするため、本発明において実現される高速のラインスピードは不可能となる。本明細書に記載されたプロセスは、このような速度を制限する工程を克服する。

20

【0064】

本発明のCNT導入炭素繊維材料の形成プロセスは、前もって形成されたカーボン・ナノチューブの懸濁液を繊維材料に塗布しようとする場合に生じるCNTの絡み合いを回避できる。即ち、前もって形成されたCNTsは炭素繊維材料に結合しないため、CNTsは束になって絡みやすくなる。その結果、炭素繊維材料への付着力の弱いCNTsが不均一に分布する。しかし、本発明のプロセスは、必要に応じて、成長密度を低減することにより、炭素繊維材料の表面で高均一に絡み合ったCNTマットを提供できる。低密度で成長したCNTsは、最初に炭素繊維材料に導入する。このような実施形態において、繊維は、垂直配列を生じさせるほどには高密度に成長しない。その結果、炭素繊維材料表面で絡み合ったマットとなる。これとは対照的に、前もって形成されたCNTsを手作業で塗布する場合、炭素繊維材料上のCNTマットの分布及び密度を確実に均一にすることはできない。

30

【0065】

図7は、本発明の具体例に従ってCNT導入炭素繊維材料を生成するプロセス700のフローチャートを示す。

【0066】

プロセス700には、少なくとも以下の工程が含まれる。

工程701：炭素繊維材料の官能基化。

工程702：官能基化された炭素繊維材料へのバリア・コーティング及びCNT形成触媒の塗布。

工程704：カーボン・ナノチューブの合成に十分な温度に達するまでの炭素繊維材料の加熱。

40

50

工程 706：触媒含有炭素纖維における CVD を介した CNT 成長の促進。

【0067】

工程 701において、炭素纖維材料は官能基化され、纖維の表面潤湿を促進すると共に、バリア・コーティングの付着を向上させる。

【0068】

炭素纖維材料にカーボン・ナノチューブを導入するため、カーボン・ナノチューブは、バリア・コーティングで形状に合わせてコーティングされた炭素纖維材料上で合成される。一つの実施形態において、これは、工程 702 のように、まず炭素纖維材料をバリア・コーティングで形状に合わせてコーティングし、その後、バリア・コーティング上にナノチューブ形成触媒を配置することにより達成される。ある実施形態において、バリア・コーティングは、触媒配置前に、部分的に硬化されてもよい。これにより、CNT 形成触媒と炭素纖維材料との表面接触を許容する等、触媒を受け入れてバリア・コーティング内への組み込みが可能となる表面がもたらされる。このような実施形態では、バリア・コーティングは、触媒を組み込んだ後、十分に硬化される。ある実施形態において、バリア・コーティングは、CNT 形成触媒の配置と同時に炭素纖維材料全体にコーティングされる。CNT 形成触媒及びバリア・コーティングが適切に配置されたなら、バリア・コーティングは十分に硬化される。

【0069】

ある実施形態において、バリア・コーティングは、触媒の配置前に十分に硬化される。このような実施形態では、十分に硬化したバリア・コーティングを施した纖維材料は、プラズマで処理され、触媒を受容するために表面を調整する。例えば、硬化したバリア・コーティングを有するプラズマ処理された炭素纖維材料は、CNT 形成触媒の配置が可能な粗面化した (roughened) 表面をもたらす。バリア・コーティングの表面を「粗面化 (roughing)」するプラズマ処理は、このようにして触媒の配置を容易にする。粗度は、通常、ナノメートル単位である。プラズマ処理工程において、深さ及び直径がナノメートル単位のクレーター (crater) 又は窪みが形成される。このような表面改質は、限定するものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素及び水素等、種々の異なる 1 以上のガスをプラズマに用いて可能となる。ある実施形態では、またプラズマによる粗面化は、炭素纖維材料そのものに直接行われる。これにより、炭素纖維に対するバリア・コーティングの付着が容易になる。

【0070】

更に後述されるように、また図 7 を併用して、触媒は、遷移金属ナノ粒子を含んで構成される CNT 形成触媒を含有する溶液として調整される。合成されたナノチューブの直径は、前述のように、金属粒子のサイズに関係する。ある実施形態では、CNT 形成遷移金属ナノ粒子触媒を含有する工業用の分散液を利用して希釈せずに使用され、他の実施形態では、触媒を含有する工業用の分散液は希釈される。このように溶液を希釈するか否かは、前述のように、成長させようとする CNT の所望の密度及び長さによって決まる。

【0071】

図 7 に例示の実施形態に関して、カーボン・ナノチューブの合成は、化学蒸着 (CVD) 処理に基づいて示されており、高温で生じる。具体的な温度は触媒の選択に応じて変化するが、通常は、約 500 ~ 約 1000 の範囲である。従って、工程 704 には、カーボン・ナノチューブの合成を促進する前記範囲における温度まで炭素纖維材料を加熱することが含まれる。

【0072】

次に、工程 706において、触媒含有炭素纖維材料上で CVD により促進されるナノチューブ成長が実施される。CVD 処理は、例えば、炭素含有原料ガス (例えば、アセチレン、エチレン、及び / 又はエタノール) により進められる。CNT 合成処理では、主要なキャリアガスとして、通常、不活性ガス (窒素、アルゴン、ヘリウム) が用いられる。炭素原料は、混合物全体の約 0 % から約 15 % の範囲で供給される。CVD 成長のための略

不活性環境は、成長チャンバーから水分及び酸素を除去して用意される。

【0073】

CNTの合成処理において、CNTsは、CNT形成遷移金属ナノ粒子触媒の部位で成長する。強プラズマ励起電界の存在を任意に用いて、ナノチューブの成長に影響を与えることができる。即ち、成長は、電界方向に従う傾向がある。プラズマ・スプレーの配置及び電界を適切に調節することにより、垂直配列の（即ち、炭素纖維材料に対して垂直な）CNTsが合成され得る。一定の条件下では、プラズマがない場合であっても、密集したナノチューブは、成長方向を垂直に維持して、カーペット又はフォレストに似た高密度配列のCNTsになる。

【0074】

炭素纖維材料上に触媒を配置する工程は、溶液のスプレー、若しくは溶液の浸漬コーティングによるか、又は、例えば、プラズマ処理を用いた気相蒸着により可能である。方法の選択は、バリア・コーティングに適用される方法と連係してなされる。このように、ある実施形態では、触媒を溶媒に溶かして溶液を形成した後、触媒は、その溶液を用いて、スプレー若しくは浸漬コーティングすることにより、又はスプレー及び浸漬コーティングの組み合わせにより、バリア・コーティングが施された炭素纖維材料に塗布される。単独で、又は組み合わせて用いられるいづれかの方法は、1回、2回、3回、4回、あるいは何回でも使用され、CNT形成触媒で十分均一にコーティングされた炭素纖維材料を提供する。浸漬コーティングが使用される場合、例えば、炭素纖維材料は、第1の浸漬槽において、第1の滞留時間、第1の浸漬槽内に置かれる。第2の浸漬槽を使用する場合、炭素纖維材料は、第2の滞留時間、第2の浸漬槽内に置かれる。例えば、炭素纖維材料は、浸漬の形態及びラインスピードに応じて約3秒から約90秒の間、CNT形成触媒の溶液にさらされる。スプレー又は浸漬コーティングを用いて、CNT形成触媒ナノ粒子が略単分子層である、約5%未満から約80%の表面被覆率の触媒表面密度を備えた炭素纖維材料を処理する。ある実施形態では、炭素纖維材料上におけるCNT形成触媒のコーティング処理は、単分子層だけを生成すべきである。例えば、CNT形成触媒の積層上におけるCNT成長は、CNTの炭素纖維材料への導入度を損なうことがある。他の実施形態では、蒸着技術、電解析出技術、及び当業者に知られている他の処理（例えば、遷移金属触媒を、有機金属、金属塩又は気相輸送を促進する他の組成物として、プラズマ原料ガスへ添加すること等）を用いて、遷移金属触媒を炭素纖維材料上に配置する。

【0075】

本発明のプロセスは連続処理となるように設計されるため、巻き取り可能な炭素纖維材料は、一連の槽で浸漬コーティングを施すことが可能である（この場合、浸漬コーティング槽は空間的に分離されている）。新生炭素纖維が新たに生成されている連続処理において、CNT形成触媒の浸漬又はスプレーは、炭素纖維材料にCNT形成触媒を塗布して硬化、又は部分的に硬化させた後の第1段階である。バリア・コーティング及びCNT形成触媒の適用は、新たに形成された炭素纖維材料のために、サイジング剤の適用に代えて行われるものである。他の実施形態において、CNT形成触媒は、バリア・コーティングの後、他のサイジング剤の存在下で、新たに形成された炭素纖維に塗布される。このようなCNT形成触媒及び他のサイジング剤の同時適用であっても、CNT形成触媒を炭素纖維材料のバリア・コーティングと表面接触させて供給し、CNTの導入を確実にすることができる。

【0076】

使用される触媒溶液は、遷移金属ナノ粒子であってよいが、これは、前述したように、dプロックの遷移金属であればいかなるものでもよい。加えて、ナノ粒子には、dプロック金属の入った元素形態又は塩形態の、合金や非合金の混合物、及びそれらの混合物が含まれる。このような塩形態には、限定するものではないが、酸化物、炭化物及び窒化物が含まれる。限定されない例示的な遷移金属NPsには、Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au及びAg、並びにそれらの塩及び混合物が含まれる。ある実施形態において、バリア・コーティングの配置と同時に、CNT形成触媒を炭素纖維材料に直接に塗布

10

20

30

40

50

或いは導入することにより、このようなC N T 形成触媒は炭素纖維上に配置される。この遷移金属触媒の多くは、例えば、Ferrotec Corporation (Beford, NH) 等の様々なサプライヤーから市販されており容易に入手できる。

【 0 0 7 7 】

C N T 形成触媒の全体にわたって均一な分散を可能とするいかなる共通溶媒にも、炭素纖維材料にC N T 形成触媒を塗布するために用いられる触媒溶液が含まれる。このような溶媒には、限定するものではないが、水、アセトン、ヘキサン、イソプロピルアルコール、トルエン、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン (T H F) 、シクロヘキサン、又はC N T 形成触媒ナノ粒子の適切な分散系を生成するために制御された極性を有する他のいかなる溶媒、が含まれる。C N T 形成触媒の濃度は、触媒対溶媒で、およそ1 : 1 から1 : 1 0 0 0 0 の範囲内である。このような濃度は、バリア・コーティング及びC N T 形成触媒が同時に適用されるときにも用いられる。10

【 0 0 7 8 】

ある実施形態において、炭素纖維材料は、C N T 形成触媒の配置後、約5 0 0 ~ 1 0 0 0までの温度で加熱されて、カーボン・ナノチューブを合成する。この温度での加熱は、C N T 成長のための炭素原料の導入前に、又は略同時に行われる。

【 0 0 7 9 】

ある実施形態において、本発明により提供されるプロセスには、炭素纖維材料からサイジング剤の除去、炭素纖維材料全体にわたる形状に合わせたバリア・コーティングの塗布、纖維材料へのC N T 形成触媒の塗布、炭素纖維材料の少なくとも5 0 0 までの加熱、そして、炭素纖維材料上へのカーボン・ナノチューブの合成が含まれる。ある実施形態において、C N T 導入処理の工程には、炭素纖維材料からのサイジング剤の除去、炭素纖維材料へのバリア・コーティングの塗布、炭素纖維へのC N T 形成触媒の塗布、C N T 合成温度までの前記纖維の加熱、及び触媒含有炭素纖維材料におけるC V D 促進のC N T 成長が含まれる。従って、工業用の炭素纖維材料が使用される場合、C N T 導入炭素纖維を構成するための処理には、炭素纖維材料上にバリア・コーティング及び触媒を配置する前に、炭素纖維材料からサイジング剤を除去する個別の工程が含まれる。20

【 0 0 8 0 】

カーボン・ナノチューブの合成工程には、同時係属の米国特許出願第2 0 0 4 / 0 2 4 5 0 8 8号に開示され、参照により本明細書に組み込まれるものを受け、カーボン・ナノチューブを形成するための多数の技術が含まれる。本発明の纖維上におけるC N T s 成長は、限定するものではないが、微小共振器 (micro-cavity) 、熱又はプラズマ助長C V D 技術、レーザー・アブレーション、アーク放電、及び高圧一酸化炭素 (H i P C O) 等の、当該技術分野において知られている技術により可能となる。C V D の間、特に、C N T 形成触媒が配置され、バリア・コーティングが施された炭素纖維材料が直接用いられる。ある実施形態において、従来のいかなるサイジング剤もC N T 合成前に除去可能である。ある実施形態において、アセチレンガスは、イオン化されて、C N T 合成のための低温炭素プラズマジェットを形成する。プラズマは触媒を有する炭素纖維材料に導入される。このように、ある実施形態では、炭素纖維材料におけるC N T s の合成には、(a) 炭素プラズマを形成すること、及び(b) 炭素纖維材料に配置された触媒に炭素プラズマを導入すること、が含まれる。成長するC N T s の直径は、前述のように、C N T 形成触媒のサイズにより決定される。ある実施形態において、サイジングされた纖維基材は約5 5 0 ~ 約8 0 0 に加熱され、C N T 合成を容易にする。C N T s の成長を開始するために、処理ガス (例えば、アルゴン、ヘリウム又は窒素) 及び炭素含有ガス (例えば、アセチレン、エチレン、エタノール又はメタン) の2つのガスが反応器 (reactor) に流し込まれる。C N T s は、C N T 形成触媒の部位で成長する。3040

【 0 0 8 1 】

ある実施形態において、C V D 成長はプラズマで助長される。プラズマは、成長処理中に電界を与えることにより生成される。この条件下で成長したC N T s は電界の方向に従50

う。従って、反応器の配置を調節することにより、垂直配向のカーボン・ナノチューブが、円筒状の纖維の周囲に放射状に成長する。ある実施形態では、纖維の周囲に放射状に成長させるために、プラズマは必要とされない。明確な面を有する炭素纖維材料（例えば、テープ、マット、織物、パイル（pile）等）に対して、触媒は片面又は両面に配置され、それに対応して、CNTsも片面又は両面で成長する。

【0082】

前述のように、CNT合成は、巻き取り可能な炭素纖維材料を官能基化する連続処理を行うのに十分な速度で行われる。以下に例示されるように、このような連続的な合成は、多くの装置構成により容易になる。

【0083】

ある実施形態において、CNT導入炭素纖維材料は、「オール・プラズマ（all plasma）」処理で構成される。オール・プラズマ処理には、前述のように、プラズマによる炭素纖維材料の粗面化が含まれ、これにより纖維表面の潤湿特性を向上させ、より形状に合うような（conformal）バリア・コーティングをもたらすと共に、アルゴン又はヘリウムをベースとしたプラズマ中の酸素、窒素、水素等の特定の反応ガス種を用いて官能基化された炭素纖維材料を使用することにより、機械的連結或いは化学的接着を介したコーティングの接着性を向上させる。

【0084】

バリア・コーティングの施された炭素纖維材料は、更なる多数のプラズマ介在工程を経て、最終的なCNT導入製品を形成する。ある実施形態において、オール・プラズマ処理には、バリア・コーティングが硬化した後の第2の表面改質が含まれる。これは、炭素纖維材料のバリア・コーティング表面を「粗面化」して、触媒の配置を容易にするプラズマ処理である。前述のように、表面改質は、限定するものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、水素、及び窒素等の種々の異なる1以上のガスからなるプラズマを用いて実現できる。

【0085】

表面改質後、バリア・コーティングが施された炭素纖維材料は触媒の塗布へと進む。これは、纖維上にCNT形成触媒を配置するためのプラズマ処理である。CNT形成触媒は、前述のように、通常、遷移金属である。遷移金属触媒は、磁性流体、有機金属、金属塩、又は気相輸送を促進する他の組成物の形態で、前駆体としてプラズマ原料ガスに添加される。触媒は、真空も不活性雰囲気も必要とせず、周囲環境の室温で塗布可能である。ある実施形態では、炭素纖維材料が触媒の塗布前に冷却される。

【0086】

オール・プラズマ処理を継続すると、カーボン・ナノチューブの合成がCNT成長反応器で生じる。これは、プラズマ助長化学蒸着を用いることで実現されるが、ここでは、炭素プラズマが、触媒を含む纖維にスプレーされる。カーボン・ナノチューブの成長は高温（触媒にもよるが、通常は約500～1000の範囲）で発生するので、触媒を含む纖維は炭素プラズマに晒される前に加熱される。導入処理のために、炭素纖維材料は、それが軟化するまで任意に加熱されてもよい。加熱後、炭素纖維材料は炭素プラズマを受ける状態になっている。炭素プラズマは、例えば、炭素を含むガス（例えば、アセチレン、エチレン、エタノール等）を、ガスのイオン化が可能な電界中に通すことにより発生する。この低温炭素プラズマは、スプレーノズルにより炭素纖維材料に導入される。纖維材料は、プラズマを受けるために、例えば、スプレーノズルから約1センチメートル以内等、スプレーノズルにごく近接してもよい。ある実施形態においては、加熱器は、炭素纖維材料の上側のプラズマ・スプレーに配設され、炭素纖維材料を高温に維持する。

【0087】

連続的なカーボン・ナノチューブ合成の別の構成には、カーボン・ナノチューブを炭素纖維材料で直接合成・成長させるための専用の矩形反応器が含まれる。その反応器は、カーボン・ナノチューブを備えた纖維を生成するための連続的なインライン処理用に設計される。ある実施形態において、CNTsは、化学蒸着（「CVD」）処理により、大気圧

10

20

30

40

50

かつ約 550 から約 800 の範囲の高温で、マルチゾーン反応器 (multi-zone reactor) 内で成長する。合成が大気圧で生じるということは、纖維上に CNT を合成するための連続処理ラインに反応器を組み込むことを容易にする一因である。このようなゾーン反応器を用いた連続的なインライン処理と整合する別の利点は、CNT の成長が秒単位で発生するというものであり、当該技術分野で標準的な他の手段及び装置構成における分単位 (又はもっと長い) とは対照的である。

【0088】

様々な実施形態による CNT 合成反応器には、以下の特徴が含まれる。

【0089】

(矩形に構成された合成反応器)

10

当該技術分野で知られている標準的な CNT 合成反応器は横断面が円形である。これには、例えば、歴史的理由 (研究所では円筒状の反応器がよく用いられる) 及び利便性 (流体力学は円筒状の反応器にモデル化すると容易であり、また、加熱器システムは円管チューブ (石英等) に容易に対応する)、並びに製造の容易性等の多くの理由がある。本発明は、従来の円筒形状から脱却して、矩形横断面を有する CNT 合成反応器を提供する。脱却の理由は以下の通りである。1. 反応器により処理される多数の炭素纖維材料は、例えば、形状が薄いテープやシート状等相対的に平面的であるので、円形横断面では反応器の容積を効率的に使用していない。この非効率性は、円筒状の CNT 合成反応器にとって、例えば、以下の a) 乃至 c) 等、いくつかの欠点となる。a) 十分なシステムバージの維持；反応器の容積が増大すれば、同レベルのガスバージを維持するためにガス流量の増大が必要になる。これは、開放環境における CNTs の大量生産には非効率なシステムとなる。b) 炭素原料ガス流の増大；前記 a) のように、不活性ガス流を相対的に増大させると、炭素原料ガス流を増大させる必要がある。容積 12K の炭素纖維トウは、矩形横断面を有する合成反応器の全容積に対して 2000 分の 1 の容積であることを考慮されたい。同等の円筒状の成長反応器 (即ち、矩形横断面の反応器と同様に平坦化された炭素纖維材料を収容する幅を有する円筒状の反応器) では、炭素纖維材料は、チャンバー容積の 17,500 分の 1 の容積である。CVD 等のガス蒸着処理 (gas deposition processes) は、通常、圧力及び温度だけで制御されるが、容積は蒸着の効率に顕著な影響を与える。矩形反応器の場合、それでもなお過剰な容積が存在する。この過剰容積は無用の反応を促進してしまうが、円筒状反応器は、その容積が約 8 倍もある。このように競合する反応が発生する機会が増加することにより、所望の反応が有効に生じるには、円筒状反応器チャンバーでは遅くなってしまう。このような CNT 成長の減速は連続処理の開発には問題となる。矩形反応器の構成には、矩形チャンバーの高さが低いことを利用することで、反応器の容積が低減され、これにより容積比を改善して反応をより効率的にできるという 1 つの利点がある。本発明のある実施形態において、矩形合成反応器の全容積は、合成反応器を通過中の炭素纖維材料の全容積に対してわずか約 3000 倍に過ぎない。また、ある実施形態では、矩形合成反応器の全容積は、合成反応器を通過中の炭素纖維材料の全容積に対してわずか約 4000 倍に過ぎない。また、更なる実施形態では、矩形合成反応器の全容積は、合成反応器を通過中の炭素纖維材料の全容積に対して約 10,000 倍未満である。加えて、円筒状反応器を使用した場合、矩形横断面を有する反応器と比較すると、同じ流量比をもたらすためには、より大量の炭素原料が必要である点に注目されたい。当然のことながら、実施形態の中には、合成反応器が、矩形ではないが比較的矩形に類似する多角形状で表される横断面を有し、円形横断面を有する反応器に対して反応器の容積を同様に低減するものがある。c) 問題のある温度分布；相対的に小径の反応器が用いられた場合、チャンバー中心からその壁面までの温度勾配はごく僅かである。しかし、例えば、工業規模の生産に用いられる等、サイズが増大した場合、温度勾配は増加する。このような温度勾配により、炭素纖維材料基材の全域で製品品質にばらつきを生じることになる (即ち、製品品質が半径位置の関数として変化する)。この問題は、矩形横断面を有する反応器を用いた場合に殆ど回避される。特に、平面状基材が用いられた場合、反応器の高さを、基材の上方向のスケールサイズとして一定に維持できる。反応器の頂部及び底部間の温

20

30

40

50

度勾配は基本的にごく僅かであるため、生じる熱的な問題や製品品質のばらつきは回避される。2. ガス導入：当該技術分野では、通常、管状炉が使用されるが、一般的なCNT合成反応器は、ガスを一端で導入し、それを反応器に通して他端から引き出す。本明細書に開示された実施形態の中には、ガスが、反応器の中心、又は対象とする成長ゾーン内において、反応器の両側面、又は、反応器の天板及び底板の、いずれかを介して、対称的に導入されるものがある。これにより、流入する原料ガスがシステムの最も高温の部分（CNT成長が最も活発な場所）に連続的に補充されるので、全体のCNT成長速度が向上する。このような一定のガス補充は、矩形のCNT反応器により示される成長速度の増加にとって重要な側面である。

【0090】

10

(ゾーン分け)

比較的低温のパージゾーンを備えるチャンバーが矩形合成反応器の両端に従属する。出願人は、高温ガスが外部環境（即ち、反応器の外部）と接触すると、炭素纖維材料の分解が増加すると断定した。低温パージゾーンは、内部システム及び外部環境間の緩衝となるものを提供する。当該技術分野で知られている標準的なCNT合成反応器の構成では、通常、基材を慎重に（かつ緩やかに）冷却することが必要とされる。本矩形CNT成長反応器の出口にある低温パージゾーンは、連続的なインライン処理で必要とされるような短時間の冷却を実現する。

【0091】

20

(非接触、ホットウォール型、金属製反応器)

ある実施形態において、金属製、特にステンレス鋼製のホットウォール型反応器が使用される。このことは、金属、特にステンレス鋼は炭素が析出（即ち、煤及び副生成物の形成）し易いため、常識に反するように考えられる。従って、大部分のCNT反応器の構造には、炭素の析出が少なく、また、石英が洗浄しやすく、試料の観察が容易であることから、石英反応器が使用されている。しかしながら、出願人は、ステンレス鋼上における煤及び炭素析出物の増加は、より着実、より高速、より効率的、かつ、より安定的にCNTを成長させるということに気付いた。理論に拘束されるものではないが、大気の影響と連動して、反応器内で生じるCVD処理では拡散が制限されることを示している。即ち、触媒に「過度に供給される（overfed）」、つまり、過量の炭素が（反応器が不完全真空下で作動していると仮定した場合よりも）その相対的に高い分圧により反応器システム内で得られる。結果として、開放型システム（特に清浄なもの）では、過量の炭素が触媒粒子に付着してCNTsの合成能力を低下させる。ある実施形態において、反応器が、金属製の反応器ウォールに煤が析出して「汚れて（dirty）」いる場合に、矩形反応器を意図的に作動させる。炭素が反応器のウォール上の単分子層に一度析出すると、炭素は、それ自身を覆って容易に析出する。利用可能な炭素には、この機構により「回収される（withdrawn）」ものがあるので、残りの炭素原料（ラジカル型）が、触媒を被毒させない速度で触媒と反応する。既存のシステムが「清浄に」作動した場合、連続処理のために開放状態であれば、成長速度が低下してCNTsの生産量はかなり小さくなる。

【0092】

30

CNT合成を、前述のように「汚れて」いる状態で実施するのは概して有益であるが、それでも、装置のある部位（例えば、ガスマニホールド及びガス入口）は、煤が閉塞状態を引き起こした場合、CNTの成長処理に悪影響を与える。この問題に対処するために、CNT成長反応チャンバーの当該部位を、例えば、シリカ、アルミナ又はMgO等の煤抑制コーティングで保護してもよい。実際には、装置のこれらの部位は、煤抑制コーティングで浸漬コーティングが施される。INVAR（商標名）は、高温におけるコーティングの適切な接着性を確実にすると同様のCTE（熱膨張係数）を有し、重要なゾーンにおける煤の著しい堆積を抑制するので、例えば、INVAR等の金属がこれらのコーティングに用いられる。

【0093】

40

(触媒低減及びCNT合成の組み合わせ)

50

本明細書に開示されたC N T 合成反応器において、触媒低減及びC N T 成長のいずれもが反応器内で生じる。低減工程は、個別の工程として実施されると、連続処理に用いるものとして十分タイムリーに行われなくなるため、これは重要である。当該技術分野において知られている標準的なプロセスにおいて、還元工程の実施には、通常1～12時間かかる。本発明によれば、両工程は1つの反応器内で生じるが、これは、少なくとも1つには、円筒状反応器を用いる当該技術分野では標準的となっている反応器の端部ではなく、中心部に炭素原料ガスが導入されることによるものである。還元処理は、纖維が加熱ゾーンに入ったときに生じる；この時点までに、ガスには、触媒と反応して（水素ラジカルの相互作用により）酸化還元を引き起こす前にウォールと反応して冷える時間がある。低減が生じるのは、この移行領域である。システム内で最も高温の等温ゾーンでC N T の成長は起こり、反応器の中心近傍におけるガス入口の近位で最速の成長速度が生じる。

10

【0094】

ある実施形態において、緩くまとめられた（loosely affiliated）炭素纖維材料（例えば、炭素トウ）が使用される場合、連続処理には、トウのストランド（strand）及び／又はフィラメントを広げる工程が含まれる。トウは、巻き取られていないときに、例えば、真空ベースの開纖システム（vacuum-based fiber spreading system）を用いて開纖される（spread）。サイジングされた比較的堅い炭素纖維を使用する場合、トウを「軟化」して開纖し易くするために、更に加熱することができる。個々のフィラメントを含んで構成される開纖纖維（spread fiber）は、バラバラに広げられてフィラメントの全表面積を十分にさらすようにしてよく、これにより、トウが、次の処理工程でより効率的に反応することが可能となる。このような開纖により、3 kトウの直径を約4インチ～約6インチに近づけることができる。開纖されたトウは、前述のようにプラズマシステムで構成される表面処理工程を経る。バリア・コーティングが塗布され粗面化された後、開纖纖維は、C N T 形成触媒浸漬槽を通過する。その結果、纖維表面で放射状に分布した触媒粒子を有する炭素トウ纖維となる。触媒を含んだトウ纖維は、その後、前述のように、例えば、矩形チャンバー等の適切なC N T 成長チャンバーに入るが、ここでは、大気圧C V D又はP E - C V D処理を介した流れが、毎秒数ミクロンもの高速度でC N T sを合成するために用いられる。トウ纖維は、こうして放射状に配列されたC N T sを備えて、C N T 成長反応器を出る。

20

【0095】

ある実施形態において、C N T 導入炭素纖維材料は、更に別の処理工程を経ることもできるが、それは、ある実施形態においては、C N T sを官能基化するために用いられるプラズマ処理である。C N T sの更なる官能基化は、特定の樹脂への接着力を促進するために用いられる。このように、実施形態の中には、本発明が、官能基化されたC N T sを有するC N T 導入炭素纖維材料を提供するものがある。

30

【0096】

巻き取り可能な炭素纖維材料の連続処理の一部として、最終製品にとって利点となる追加的なサイジング剤を塗布するために、C N T 導入炭素纖維材料がサイジング剤の浸漬槽を更に通過してもよい。最終的にウェットワインディング（wet winding）が必要であれば、C N T 導入炭素纖維材料は、樹脂槽を経てマンドレル又はスプールに巻かれる。その結果得られた炭素纖維材料／樹脂の組み合わせは、C N T sを炭素纖維材料上に固着し、これにより、取り扱い及び複合材料の製造をより容易くする。ある実施形態において、C N T 導入は、フィラメント・ワインディング（filament winding）を向上させるために用いられる。このように、例えば、炭素トウ等の炭素纖維上に形成されるC N T sは、樹脂槽を経て、樹脂含浸処理されたC N T 導入炭素トウを生成する。樹脂含浸後、炭素トウは、デリバリー・ヘッド（delivery head）により、回転するマンドレルの表面上に位置付けられる。その後、トウは、既知の方法による正確な幾何学的パターンでマンドレルに巻かれる。

40

【0097】

前述のワインディング処理により、パイプ、チューブ、又は雄型を介して特徴的に製造

50

されるような他の構造体がもたらされる。しかし、本明細書に開示されるワインディング処理から作られる構造体は、従来のフィラメント・ワインディング処理から作られるものとは異なる。具体的には、本明細書に開示されるプロセスにおいて、その構造体は、CNT導入トウを含む複合材料から作られる。このため、このような構造体にとって、CNT導入トウによりもたらされる強度の向上等は有益となるであろう。

【0098】

ある実施形態において、巻き取り可能な炭素繊維材料上においてCNTsを導入させる連続処理により、毎分約0.5フィート～毎分約36フィートのラインスピードが可能となる。CNT成長チャンバーが、長さ3フィートで、750の成長温度で稼動するこの実施形態において、例えば、長さが約1ミクロン～約10ミクロンのCNTsを製造するために、毎分約6フィート～毎分約36フィートのラインスピードで処理が行われる。また、例えば、長さが約10ミクロン～約100ミクロンのCNTsを製造するために、毎分約1フィート～毎分約6フィートのラインスピードで処理が行われる。長さが約100ミクロン～約200ミクロンのCNTsを製造するためには、毎分約0.5フィート～毎分約1フィートのラインスピードで処理が行われる。CNTの長さは、ラインスピード及び成長温度のみに関係しているだけでなく、炭素原料ガス及び不活性ガスのいずれの流量もまたCNTの長さに影響を与える。例えば、高速のラインスピード（毎分6フィート～毎分36フィート）で、不活性ガス中の炭素原料が1%未満からなる流量により、長さが1ミクロン～約5ミクロンのCNTsが得られる。高速のラインスピード（毎分6フィート～毎分約36フィート）で、不活性ガス中の炭素原料が約1%を上回る流量の場合には、5ミクロン～約10ミクロンの長さを有するCNTsが得られる。

10

【0099】

ある実施形態においては、複数の炭素材料は同時に処理過程を通過できる。例えば、複数のテープ、トウ、フィラメント、ストランド等が並行して処理過程を通過する。こうして、炭素繊維材料の既製の繊維スプールは幾つでも並行に処理過程を通過して、処理が終わると再度巻き取られる。並行して通過して巻き取られる炭素繊維材料の数には、1、2、3、4、5、6、最大でCNT成長反応チャンバーの幅に収まるいかなる数が含まれてよい。更に、複数の炭素繊維材料が処理過程を通過する場合、回収スプール数は、処理開始時のスプール数よりも少くなり得る。このような実施形態において、ストランド、トウ等は、当該炭素繊維材料をより高い規則構造の炭素繊維材料（例えば、織物等）に結合する更なる処理を経て送り出される。また、連続処理には、例えば、CNT導入短繊維マットの形成を容易にする後処理チョッパー（post processing chopper）を組み込みこむことができる。

20

【0100】

ある実施形態において、本発明のプロセスにより、炭素繊維材料上に第1種カーボン・ナノチューブの第1の量を合成することが可能となるが、この場合、第1種カーボン・ナノチューブは、炭素繊維材料の少なくとも1つの性質（第1性質）を変化させるために選択される。次に、本発明のプロセスにより、炭素繊維材料上に第2種カーボン・ナノチューブの第2の量を合成することが可能となるが、この場合、第2種カーボン・ナノチューブは、炭素繊維材料の少なくとも1つの性質（第2性質）を変化させるために選択される。

30

【0101】

ある実施形態において、CNTsの第1の量及び第2の量は異なる。この場合、CNTの種類の変化を伴うこともあり、伴わないこともある。このように、CNTの種類がたとえ変化しないままであっても、CNTsの密度を変化させて用いることにより、元の炭素繊維材料の性質を変化させることができる。CNTの種類には、例えば、CNTの長さ及び層数が含まれる。ある実施形態において、第1の量及び第2の量は同一である。この場合に、巻き取り可能な材料の2つの異なる長さに沿って異なる性質が求められれば、例えば、CNTの長さ等、CNTの種類を変化させることができる。例えば、より長いCNTsは電気的/熱的な用途に有用であるのに対し、より短いCNTsは機械的強化の用途に

40

50

有効である。

【0102】

炭素纖維材料の性質の変化に関する前述の考察を踏まえると、第1種カーボン・ナノチューブ及び第2種カーボン・ナノチューブが、ある実施形態においては同一であるのに対し、第1種カーボン・ナノチューブ及び第2種カーボン・ナノチューブは、他の実施形態においては異なるということもあり得る。同様に、第1性質及び第2性質が、ある実施形態では同一となり得る。例えば、EMI遮蔽特性は、CNTsの第1の量及び種類、及びCNTsの第2の量及び種類により対処される有益な性質であるが、この性質の変化の割合は、異なる量、及び/又は種類のCNTsが使用された場合、それを反映して異なることもあり得る。最後に、ある実施形態において、第1性質及び第2性質が異なることもある。これもCNTの種類の変化を反映する。例えば、第1性質が、より短いCNTsによりもたらされる機械的強度である一方、第2性質が、より長いCNTsによりもたらされる電気的/熱的性質である。当業者であれば、異なるCNT密度、CNT長さ、及びCNTsの層数（例えば、単層、2層及び多層等）を用いることで、炭素纖維材料の性質を調整できることを認識するであろう。

10

【0103】

ある実施形態において、本発明のプロセスにより、炭素纖維材料上に第1の量のカーボン・ナノチューブが合成され、この第1の量により、カーボンチューブ導入炭素纖維材料が炭素纖維材料自体の有する第1群の性質とは異なる第2群の性質を示すことが可能となる。即ち、炭素纖維材料の1以上の性質（例えば、引張強度等）を変化させることができ量の選択である。第1群の性質及び第2群の性質は、同一の性質のうち少なくとも1つを含むことができ、このように炭素纖維材料の既存の性質の強化を示す。ある実施形態においては、CNTの導入により、炭素纖維材料自体の有する第1群の性質の中には含まれない第2群の性質がカーボン・ナノチューブ導入炭素纖維材料に与えられる。

20

【0104】

ある実施形態では、第1の量のカーボン・ナノチューブは、カーボン・ナノチューブ導入炭素纖維材料の引張強度、ヤング率、せん断強度、剛性率、じん性（toughness）、圧縮強度、圧縮係数、密度、EM吸収率・反射率、音響透過率、電気伝導度、及び熱伝導度からなる群より選択される少なくとも1つの値が、炭素纖維材料自体が有する同一の性質の値と異なるように選択される。

30

【0105】

引張強度には、3つの異なる大きさ、即ち、1) 材料の歪が弾性変形から塑性変形（その結果、材料の永久的な変形が生じる）に変化する応力を評価する降伏強度、2) 引張荷重、圧縮荷重又はせん断荷重を受けたとき、材料が耐え得る最大応力を評価する終局強度、及び、3) 破断点における応力-歪線図上での応力の座標を評価する破壊強度、が含まれる。複合材料のせん断強度は、纖維方向に対して垂直に荷重がかけられた場合に材料が破壊する応力を評価する。圧縮強度は、圧縮荷重がかけられた場合に材料が破壊する応力を評価する。

【0106】

多層カーボン・ナノチューブは、特に、63GPaの引張強度を達成しており、今までに測定された材料の中で最も高い引張強度を有する。更に、理論計算によれば、CNTsには約300GPaの引張強度も可能であることが示されている。従って、CNT導入炭素纖維材料は、元となる炭素纖維材料と比較して大幅に上回る終局強度を有することが見込まれる。前述のように、引張強度の増加は、炭素纖維材料における密度及び分布と同様に用いられるCNTsの正確な性質によって決まる。CNT導入炭素纖維材料では、例えば、引張特性において2~3倍増加することが示されている。例示的なCNT導入炭素纖維材料は、元の官能基化されていない炭素纖維材料の3倍ものせん断強度と、2.5倍もの圧縮強度を有する。

40

【0107】

ヤング率は等方性弾性材料の剛性の1つの尺度である。それは、フックの法則が有効な

50

応力範囲において、1軸歪に対する1軸応力の比率として定義される。これは、実験的に、材料サンプルについて行われる引張試験中に形成される応力-歪線図の傾きから決定される。

【0108】

電気伝導度又は特定の伝導性は、電流を伝導する材料の性能についての1つの尺度である。C N Tのキラリティ(chirality)に関連している、例えば、撓度(degree of twist)等の特定の構造的なパラメータを有するC N T sは、伝導性が高く、従って金属特性を示す。C N Tのキラリティに関して、広く認められている命名方式(M.S.Dresselhaus, et al. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, CA pp.750-760, (1996))が、当業者により正式なものとして承認されている。このように、例えば、C N T sは、2つのインデックス(n, m)で相互に識別される(ここで、 n と m は、六方晶のグラファイトが円筒の表面上で巻かれて端部同士を接合した場合にチューブとなるように、六方晶のグラファイトの切断及び巻き方を表す整数である)。2つのインデックスが同じである場合($m = n$)、得られるチューブは、「アームチェア」(又は $n - n$)型であるといわれているが、これは、チューブがC N T軸に対して垂直に切断されたときに、六角形の辺のみが露出し、そのチューブ端部の周辺に沿ったパターンが、 n 回繰り返されるアームチェアのアームと座部に似ているからである。アームチェアC N T s、特にS W N T sは、金属的であり、非常に高い電気伝導度及び熱伝導度を有している。更に、このようなS W N T sは非常に高い引張強度を有している。

【0109】

撓度に加えて、C N Tの直径もまた電気伝導度に影響を与える。前述のように、C N Tの直径は、サイズが制御されたC N T形成触媒ナノ粒子の使用により制御可能である。また、C N T sは、半導体材料としても形成される。多層C N T s(M W N T s)における伝導度はより複雑である。M W N T s内の層間反応は、個々のチューブ一面に、電流を不均一に再分布させる。対照的に、金属単層ナノチューブ(S W N T s)の様々な部位においては電流に変化はない。また、カーボン・ナノチューブは、ダイヤモンド結晶及び面内(in-plane)グラファイトシートと比較して、非常に高い熱伝導度を有する。

【0110】

C N T導入炭素繊維材料にとって、C N T sの存在は前述の性質の点で有益であるだけでなく、本処理において軽量な材料も提供できる。このように低密度かつ高強度の材料は、換言すれば、強度重量比がより高いことができる。当然のことながら本発明の様々な実施形態の働きに実質的に影響を与えない変更も、本明細書で提供された本発明の定義内に含まれる。従って、以下の実施例は、本発明を例示するものであって限定するものではない。

実施例1

【0111】

本実施例は、熱伝導度及び電気伝導度の向上を目的とする連続処理において、炭素繊維材料に、どのようにしてC N T sを導入させるかを示す。

【0112】

本実施例では、繊維へのC N T sの担持量を最大にすることが目的である。炭素繊維基材として、テックス値800である34~700の12k炭素繊維トウ(Grafil Inc., Sacramento, CA)が導入される。この炭素繊維トウにおける個々のフィラメントは、直径が約7μmである。

【0113】

図8は、本発明の例示的な実施形態によるC N T導入繊維材料を生成するためのシステム800を表している。システム800には、炭素繊維材料の繰り出し及びテンショナー(tensioner)ステーション805、サイジング剤除去及び繊維開織器(fiber spreader)ステーション810、プラズマ処理ステーション815、バリア・コーティング塗布ステーション820、空気乾燥ステーション825、触媒塗布ステーション830、溶媒フラッシュオフ(flash-off)ステーション835、C N T導入ステーション840、繊維

10

20

30

40

50

束化ステーション 845、及び炭素纖維巻き取りボピン 850 が、図示のように相互に関連して含まれる。

【0114】

繰り出し及びテンショナーステーション 805 には、繰り出しボピン 806 及びテンショナー 807 が含まれる。繰り出しボピンにより、炭素纖維材料 860 は処理にまわされるが、纖維には、テンショナー 807 により張力がかけられる。本実施例に関して、炭素纖維は毎分 2 フィートのラインスピードで処理される。

【0115】

纖維材料 860 は、サイジング剤除去加熱器 865 及び纖維開纖器 870 を含むサイジング剤除去及び纖維開纖器ステーション 810 に送られる。このステーションで、纖維 860 上のあらゆるサイジング剤が除去される。通常、纖維からサイジング剤を燃焼させて除去される。この目的のために、例えば、赤外線ヒーター、マッフル炉、及び他の非接触加熱処理等、様々な加熱手段のいかなるものも用いられる。また、サイジング剤の除去は、化学的に達成することもできる。纖維開纖器は纖維を個々のフィラメントに開纖する。開纖纖維には、例えば、水平な均一直径のバー (flat, uniform-bar) の上下で、或いは、可変の直径のバーの上下で、或いは、放射状に広がる溝及び混練 (kneading) ローラーを備えたバーの上、振動を生じるバーの上等で、纖維を引き出すといった、様々な技術及び装置が用いられる。開纖は、より多くの纖維表面積を晒すことにより、例えば、プラズマの適用、バリア・コーティングの塗布、触媒の塗布といった下流の工程の効果を高める。

10

20

【0116】

多数のサイジング剤除去加熱器 865 が、段階的、同時的なサイジング除去及び開纖を可能にする纖維開纖器 870 全体に配置される。繰り出し及びテンショナーステーション 805、並びに、サイジング剤除去及び纖維開纖器ステーション 810 は、纖維産業で一般的に使用されており、当業者であれば、それらの設計及び使用に熟知しているであろう。

【0117】

サイジング剤を燃焼させるために必要な温度及び時間は、(1) サイジング剤、及び(2) 炭素纖維材料 860 の商業的供給源 / 特性に応じて変化する。炭素纖維材料上の従来のサイジング剤は、約 650 で除去される。この温度で、サイジング剤の完全燃焼を確実にするため 15 分間を要する。温度をこの燃焼温度以上にすると、燃焼時間を短縮することができる。特定の市販製品のサイジング剤を燃焼させるための最低温度は、熱重量分析を用いて決定される。

30

【0118】

サイジング剤除去に必要なタイミングによっては、サイジング剤除去加熱器を、必ずしも、CNT 導入に固有の処理に含めなくともよく、むしろ、除去は独立して(例えば、並行して) 行われてよい。この方法において、サイジング剤のない炭素纖維材料の在庫が、サイジング剤除去加熱器を含まない CNT 導入纖維製造ラインで使用するために集積されて巻き取られている。サイジング剤のない纖維は、その後、繰り出し及びテンショナーステーション 805 で巻き取られる。この製造ラインは、サイジング剤除去を含むものよりも高速に運転される。

40

【0119】

サイジングされていない纖維 880 は、プラズマ処理ステーション 815 へ送られる。本実施例に関して、大気中プラズマ処理が、開纖した炭素纖維材料より 1 mm 離れた距離から「流れに沿った」形で利用される。ガス状の原料はヘリウム 100 % で構成される。

【0120】

プラズマ強化纖維 885 は、バリア・コーティング塗布ステーション 820 へ送られる。例示的な本実施例に関して、シロキサンベースのバリア・コーティング溶液が、浸漬コーティングの構成に用いられる。その溶液は、体積で 40 倍の希釈率により「Accuglass (登録商標) T-11 スピンオンガラス」(Honeywell International Inc., Morristown,

50

NJ) をイソプロピルアルコールで希釈したものである。炭素纖維材料上のバリア・コーティングの厚さは約 40 nm である。バリア・コーティングは、周囲環境の室温で塗布される。

【0121】

バリア・コーティングが施された炭素纖維 890 は、ナノスケールのバリア・コーティングの部分的硬化のために、空気乾燥ステーション 825 に送られる。空気乾燥ステーションは、開纖した炭素纖維全体に加熱した空気の流れを送る。用いられる温度は、100 ~ 約 500 の範囲である。

【0122】

空気乾燥後、バリア・コーティングが施された炭素纖維 890 は、触媒塗布ステーション 830 に送られる。本実施例において、酸化鉄ベースの CNT 形成触媒溶液が、浸漬コーティングの構成に用いられる。その溶液は、体積で 200 倍の希釈率により「EEH-1」(Ferrotec Corporation, Bedford, NH) をヘキサンで希釈したものである。炭素纖維材料上には、触媒コーティングの単分子層が得られる。希釈する前の「EEH-1」は、3 ~ 15 体積% の範囲のナノ粒子濃度を有する。酸化鉄ナノ粒子は、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の組成物からなり、直径が約 8 nm である。

【0123】

触媒含有炭素纖維材料 895 は、溶媒フラッシュオフステーション 835 へ送られる。溶媒フラッシュオフステーションは、開纖した炭素纖維全体に空気の流れを送る。本実施例では、触媒含有炭素纖維材料に残った全てのヘキサンをフラッシュオフするために、室温の空気が用いられる。

【0124】

溶媒フラッシュオフの後、触媒含有纖維 895 は、最後に CNT 導入ステーション 840 に送られる。本実施例では、12 インチの成長ゾーンを備えた矩形反応器を用いて、大気圧での CVD 成長を用いる。全ガス流の 98.0% は不活性ガス(窒素)であり、残りの 2.0% は、炭素原料(アセチレン)である。成長ゾーンは、750 に保持される。前述の矩形反応器に関して、750 は、相対的に高い成長温度であり、考え得る最速の成長速度がもたらされる。

【0125】

CNT の導入後、CNT 導入纖維 897 は、纖維束化ステーション(fiber bundler station) 845 で再び束化される。この工程は、ステーション 810 で行われた開纖工程を実質的に逆転にすることで、纖維の個々のストランドを再結合する。

【0126】

束化された CNT 導入纖維 897 は、貯蔵のために、巻き取り纖維ボビン 850 の周囲に巻き取られる。CNT 導入纖維 897 は、長さ約 50 μm の CNTs を担持しており、その後、熱伝導度及び電気伝導度が向上された複合材料に使用可能な状態となる。

【0127】

前述の工程の中には、環境隔離のために、不活性雰囲気或いは真空中で行われるものがあることに注目されたい。例えば、炭素纖維材料のサイジング剤を燃焼している場合、纖維は環境隔離されて、ガス放出を阻止すると共に、水分からのダメージを抑制する。便宜上、システム 800 において、環境隔離は、製造ラインの最初の炭素纖維材料の繰り出し及び張力調整、及び、製造ラインの最後の纖維巻き取りを除いて、全ての工程に提供される。

実施例 2

【0128】

本実施例は、機械的性質、特に界面特性(例えば、せん断強度等)の向上を目的とする連続処理において、炭素纖維材料に、どのようにして CNTs を導入させるかを示す。この場合、纖維上により短い CNTs を担持させることが目的である。本実施例において、炭素纖維基材として、サイジングされていない、テックス値 793 である 34 ~ 700 の 12 k 炭素纖維トウ(Grafil Inc., Sacramento, CA) が導入される。この炭素纖維トウ

10

20

30

40

50

における個々のフィラメントは、直径が約 7 μm である。

【 0 1 2 9 】

図 9 は、本発明の例示的な実施形態による CNT 導入纖維を生成するためのシステム 900 を表しており、システム 800 で説明されたものと同一のステーション及び処理を多く含んでいる。システム 900 には、炭素纖維材料の繰り出し及びテンショナーステーション 902、纖維開纖器ステーション 908、プラズマ処理ステーション 910、触媒塗布ステーション 912、溶媒フラッシュオフステーション 914、第 2 の触媒塗布ステーション 916、第 2 の溶媒フラッシュオフステーション 918、バリア・コーティング塗布ステーション 920、空気乾燥ステーション 922、第 2 のバリア・コーティング塗布ステーション 924、第 2 の空気乾燥ステーション 926、CNT 導入ステーション 928、纖維束化ステーション 930、及び、炭素纖維材料巻き取りボビン 932 が、図示のように相互に関連して含まれる。 10

【 0 1 3 0 】

炭素纖維材料の繰り出し及びテンショナーステーション 902 には、繰り出しボビン 904 とテンショナー 906 が含まれる。繰り出しボビンにより、炭素纖維材料 901 は処理にまわされるが、纖維には、テンショナー 906 により張力がかけられる。本実施例に関して、炭素纖維は毎分 2 フィートのラインスピードで処理される。

【 0 1 3 1 】

纖維材料 901 は、纖維開纖器ステーション 908 に送られる。この纖維は、サイジングされずに製造されているので、サイジング剤除去処理は、纖維開纖器ステーション 908 の一部として組み込まれていない。纖維開纖器は、纖維開纖器 870 で説明した方法と同様に、纖維を個々の要素に開纖する。 20

【 0 1 3 2 】

纖維材料 901 は、プラズマ処理ステーション 910 に送られる。この実施例に関して、大気中プラズマ処理が、開纖した炭素纖維材料より 12 mm 離れた距離から「流れに沿った」形で利用される。ガス状の原料は、不活性ガス流全体（ヘリウム）の 1.1 % の量の酸素を含んでいる。炭素纖維材料の表面における酸素含有量の制御は、後のコーティングの接着性を高める効果的な方法であり、ひいては、炭素纖維複合材料の機械的性質の向上にとって好ましいものである。 30

【 0 1 3 3 】

プラズマ強化纖維 911 は、触媒塗布ステーション 912 へ送られる。本実施例において、酸化鉄ベースの CNT 形成触媒溶液が、浸漬コーティングの構成に用いられる。その溶液は、体積で 200 倍の希釈率により「EEH-1」(Ferrotec Corporation, Bedford, NH) をヘキサンで希釈したものである。炭素纖維材料上には、触媒コーティングの単分子層が得られる。希釈する前の「EEH-1」は、3 ~ 15 容量 % の範囲のナノ粒子濃度を有する。酸化鉄ナノ粒子は、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の組成物からなり、直径が約 8 nm である。 30

【 0 1 3 4 】

触媒含有炭素纖維材料 913 は、溶媒フラッシュオフステーション 914 へ送られる。溶媒フラッシュオフステーションは、開纖した炭素纖維全体に空気の流れを送る。本実施例では、触媒含有炭素纖維材料に残った全てのヘキサンをフラッシュオフするために、室温の空気が用いられる。 40

【 0 1 3 5 】

溶媒フラッシュオフの後、触媒含有纖維 913 は、触媒塗布ステーション 912 と同一の触媒塗布ステーション 916 に送られる。溶液は、体積で 800 倍の希釈率により「EEH-1」をヘキサンで希釈したものである。本実施例に関して、多数の触媒塗布ステーションを含む構成を用いて、プラズマ強化纖維 911 における触媒の被覆を最適化する。

【 0 1 3 6 】

触媒含有炭素纖維材料 917 は、溶媒フラッシュオフステーション 914 と同一の溶媒フラッシュオフステーション 918 へ送られる。 50

【0137】

溶媒フラッシュオフの後、触媒含有炭素繊維材料917はバリア・コーティング塗布ステーション920に送られる。本実施例において、シロキサンベースのバリア・コーティング溶液が、浸漬コーティングの構成に用いられる。その溶液は、体積で40倍の希釈率により「Accuglass(登録商標)T-11スピンドルガラス」(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)をイソプロピルアルコールで希釈したものである。炭素繊維材料上において得られるバリア・コーティングの厚さは約40nmである。バリア・コーティングは、周囲環境の室温で塗布される。

【0138】

バリア・コーティングが施された炭素繊維921は、バリア・コーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション922へ送られる。空気乾燥ステーションは、開織した炭素繊維全体に加熱した空気の流れを送る。用いられる温度は、100～約500の範囲である。

10

【0139】

空気乾燥後、バリア・コーティングが施された炭素繊維921は、バリア・コーティング塗布ステーション920と同一のバリア・コーティング塗布ステーション924に送られる。溶液は、体積で120倍の希釈率により「Accuglass(登録商標)T-11スピンドルガラス」をイソプロピルアルコールで希釈したものである。本実施例に関して、多数のバリア・コーティング塗布ステーションを含む構成を用いて、触媒含有繊維917におけるバリア・コーティングの被覆率を最適化する。

20

【0140】

バリア・コーティングを施した炭素繊維925は、バリア・コーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション922と同一の空気乾燥ステーション926へ送られる。

【0141】

空気乾燥後、バリア・コーティングが施された炭素繊維925は、最後にCNT導入ステーション928に送られる。本実施例では、12インチの成長ゾーンを備えた矩形反応器を用いて、大気圧でのCVD成長を利用する。全ガス流の97.75%は不活性ガス(窒素)であり、残りの2.25%は、炭素原料(アセチレン)である。成長ゾーンは、650に保持される。前述の矩形反応器に関して、650は、相対的に低い成長温度であり、より短いCNTの成長の制御を可能とする。

30

【0142】

CNTの導入後、CNT導入繊維929は、繊維束化ステーション930で再び束化される。この工程は、ステーション908で行われた開織工程を実質的に逆転にすることでき、繊維の個々のストランドを再結合する。

【0143】

束化されたCNT導入繊維931は、貯蔵のために、巻き取り繊維ボビン932の周囲に巻き取られる。CNT導入繊維929は、長さ約5μmのCNTsを担持しており、その後、機械的性質が向上された複合材料に使用可能な状態となる。

【0144】

40

本実施例において、炭素繊維材料は、バリア・コーティング塗布ステーション920及び924の前に、触媒塗布ステーション912及び916を通過する。このコーティングの順序は、実施例1に図示される順序とは逆になっており、これにより炭素繊維基材に対するCNTsの固定を向上させることができる。CNT成長処理中、バリア・コーティング層はCNTsにより基材から持ち上げられ、これにより、(触媒NPの接合を介して)炭素繊維材料とのより直接的な接触を可能にする。熱的/電気的性質ではなく、機械的性質の向上を目的としているので、順序が逆となるコーティング構成は好ましい。

【0145】

上述の工程の中には、環境隔離のために、不活性雰囲気あるいは真空中で行われるものがあることに注目されたい。便宜上、システム900において、環境隔離は、製造ライン

50

の最初の炭素纖維材料の繰り出し及び張力調整、及び、製造ラインの最後の纖維巻き取りを除いて、全ての工程に提供される。

実施例 3

【 0 1 4 6 】

本実施例は、機械的性質、特に界面特性（層間せん断等）の向上を目的とする連続処理において、炭素纖維材料に、どのように CNTs を導入させるかを示す。

【 0 1 4 7 】

本実施例では、纖維上により短い CNTs の担持させることが目的である。本実施例において、炭素纖維基材として、サイジングされていない、テックス値 793 である 34 ~ 700 の 12 k 炭素纖維トウ (Grafil Inc., Sacramento, CA) が導入される。この炭素纖維トウにおける個々のフィラメントは、直径が約 7 μm である。

10

【 0 1 4 8 】

図 10 は、本発明の例示的な実施形態による CNT 導入纖維を生成するためのシステム 1000 を表しており、システム 800 で説明されたステーション及び処理と同一のものを多く含んでいる。システム 1000 には、炭素纖維材料の繰り出し及びテンショナーステーション 1002、纖維開纖器ステーション 1008、プラズマ処理ステーション 1010、コーティング塗布ステーション 1012、空気乾燥ステーション 1014、第 2 のコーティング塗布ステーション 1016、第 2 の空気乾燥ステーション 1018、CNT 導入ステーション 1020、纖維束化ステーション 1022、及び炭素纖維材料巻き取りボビン 1024 が、図示のように相互に関連して含まれる。

20

【 0 1 4 9 】

繰り出し及びテンショナーステーション 1002 には、繰り出しボビン 1004 とテンショナー 1006 が含まれる。繰り出しボビンは、炭素纖維材料 1001 を処理に送るが、纖維には、テンショナー 1006 により張力がかけられる。本実施例に関して、炭素纖維は毎分 5 フィートのラインスピードで処理される。

【 0 1 5 0 】

纖維材料 1001 は、纖維開纖器ステーション 1008 に送られる。この纖維は、サイジングされずに製造されているので、サイジング剤除去処理は、纖維開纖器ステーション 1008 の一部として組み込まれていない。纖維開纖器は、纖維開纖器 870 で説明した方法と同様に、纖維を個々の要素に開纖する。

30

【 0 1 5 1 】

纖維材料 1001 は、プラズマ処理ステーション 1010 に送られる。この実施例に関して、大気中プラズマ処理が、開纖した炭素纖維材料より 12 mm 離れた距離から「流れに沿った」形で利用される。ガス状の原料は、不活性ガス流全体 (ヘリウム) の 1.1 % の量の酸素を含んでいる。炭素纖維材料の表面における酸素含有量の制御は、後のコーティングの接着性を高める効果的な方法であり、それ故、炭素纖維複合材料の機械的性質の向上にとって好ましいものである。

【 0 1 5 2 】

プラズマ強化纖維 1011 は、コーティング塗布ステーション 1012 へ送られる。本実施例において、酸化鉄ベースの CNT 形成触媒溶液、及びバリア・コーティング材が、単一の「ハイブリッド」溶液中で混合され、浸漬コーティングの構成に用いられる。「ハイブリッド」溶液には、体積比で、1 の「EEH-1」、5 の「Accuglass (登録商標) T-11 スピンオンガラス」、24 のヘキサン、24 のイソプロピルアルコール、及び 146 のテトラヒドロフランが含まれる。このような「ハイブリッド」コーティングを採用すると、高温における纖維分解の影響をなくす点で有益である。理論に拘束されるものではないが、炭素纖維の分解は、(CNTs の成長には不可欠な温度に等しい) 高温における触媒 NPs の焼結により増大する。このような影響は、各触媒 NPs 自体をバリア・コーティングで覆うことにより制御することができる。熱的 / 電気的性質ではなく、機械的性質の増大が目的とされているので、炭素纖維ベースの材料を完全な状態で維持することは好ましく、このため、「ハイブリッド」コーティングを採用してもよい。

40

50

【0153】

触媒を含有し、バリア・コーティングを施された炭素纖維材料1013は、バリア・コーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション1014へ送られる。空気乾燥ステーションは、開纖した炭素纖維全体に加熱した空気の流れを送る。用いられる温度は、100～約500の範囲である。

【0154】

空気乾燥後、触媒及びバリア・コーティングを含有する炭素纖維1013は、コーティング塗布ステーション1012と同一のコーティング塗布ステーション1016へ送られる。同一の「ハイブリッド」溶液が用いられる（体積比で、1の「EEH-1」、5の「Accuglass（登録商標）T-11スピノンガラス」、24のヘキサン、24のイソプロピルアルコール、及び146のテトラヒドロフラン）。本実施例に関して、多数のコーティング塗布ステーションを含む構成を用いて、プラズマ強化纖維1011上の「ハイブリッド」コーティングの被覆率を最適化する。

10

【0155】

触媒及びバリア・コーティングを含有する炭素纖維1017は、バリア・コーティングを部分的に硬化させるために、空気乾燥ステーション1014と同一の空気乾燥ステーション1018に送られる。

【0156】

空気乾燥後、触媒及びバリア・コーティングを含有する炭素纖維1017は、最後にCNT導入ステーション1020に送られる。本実施例では、12インチの成長ゾーンを備えた矩形反応器を用いて、大気圧でのCVD成長を利用する。全ガス流の98.7%は不活性ガス（窒素）であり、残りの1.3%は、炭素原料（アセチレン）である。成長ゾーンは、675に保持される。前述の矩形反応器に関して、675は、相対的に低い成長温度であり、より短いCNTの成長の制御を可能とする。

20

【0157】

CNTの導入後、CNT導入纖維1021は、纖維束化ステーション1022で再び束化される。この工程は、ステーション1008で行われた開纖工程を実質的に逆転することで、纖維の個々のストランドを再結合する。

【0158】

束化されたCNT導入纖維1021は、貯蔵のために、巻き取り纖維ボビン1024の周囲に巻き取られる。CNT導入纖維1021は、長さ約2μmのCNTsを担持しており、その後、機械的性質が向上された複合材料に使用可能な状態となる。

30

【0159】

上述の工程の中には、環境隔離のために、不活性雰囲気あるいは真空中で行われるものがあることに注目されたい。便宜上、システム1000において、環境隔離は、製造ラインの最初の炭素纖維材料の繰り出し及び張力調整、及び、製造ラインの最後の纖維巻き取りを除いて、全ての工程に提供される。

【0160】

当然のことながら、前述の実施形態は単に本発明の具体例にすぎず、当業者であれば、本発明の範囲から逸脱しない限りは、前述の実施形態の多くの変形例を考え出すことができる。例えば、本明細書において、数々の具体的な詳細が、本発明の例示の実施形態の説明及び理解を完全にするために提供されている。しかしながら、当業者であれば、本発明の1以上の詳細がなくても、又は他の処理、材料、構成要素等を用いて本発明を実施でき得ることを認識するであろう。

40

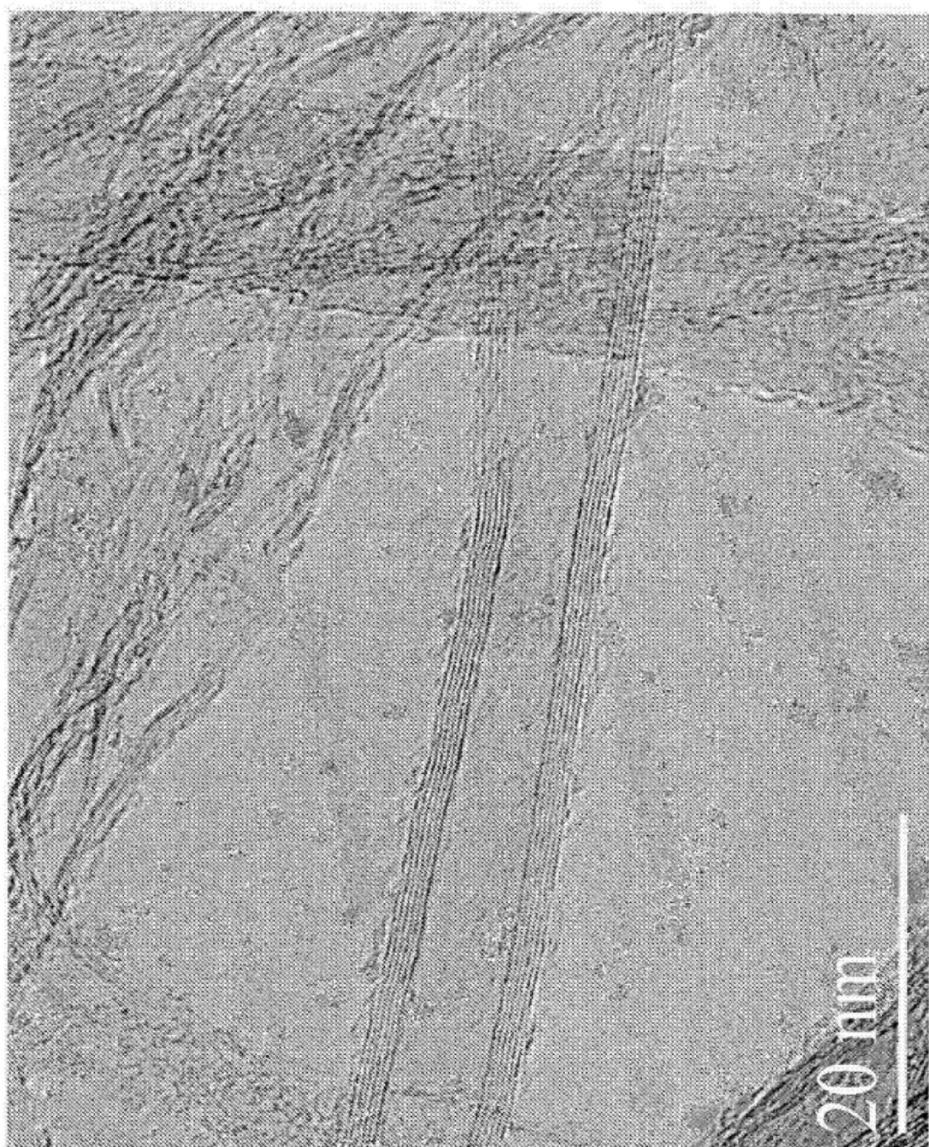
【0161】

また、場合によっては、周知の構造、材料、又は工程を図示しないか、又は詳細に説明しないことにより、例示の実施形態の態様が曖昧になることを避けている。当然のことながら図面に図示された様々な実施形態は例示であり、必ずしも一定の縮尺で描かれたものではない。本明細書全体にわたって「一実施形態」又は「1つの実施形態」又は「ある実施形態（実施形態の中には）」についての言及は、特定の機能、構造、材料、又は（複数

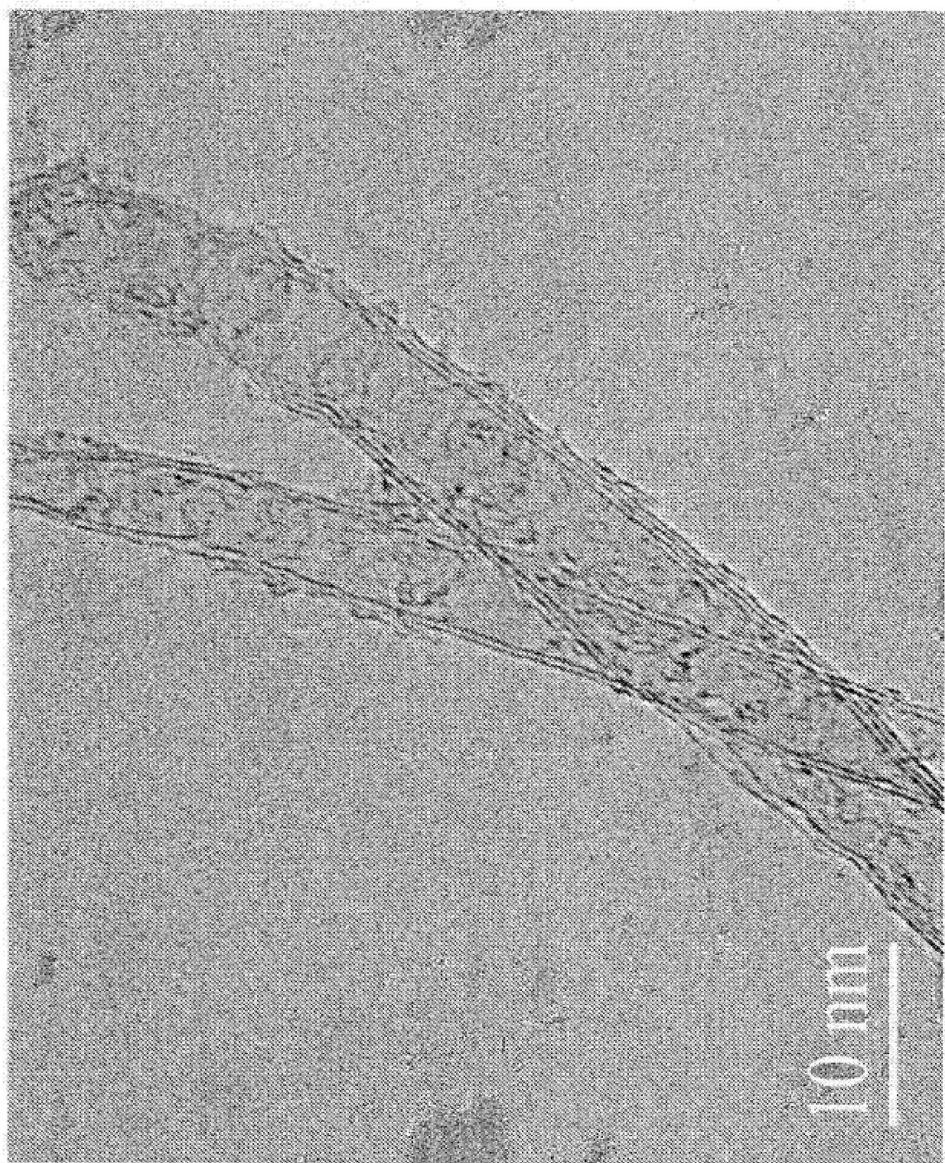
50

の)実施形態と関連して記載した特徴は、本発明の少なくとも1つの実施形態には含まれるが、必ずしも全ての実施形態に含まれるものではない、ということを意味する。従って、本明細書の全体にわたって様々な箇所で見られる表現「1つの実施形態において」、「一実施形態において」又は「ある実施形態において」は、必ずしも全て同じ実施形態について言及しているものとのとは限らない。更に、特定の機能、構造、材料、又は特徴は、1以上の実施形態においてあらゆる適切な方法により組み合わせることができる。従って、このような変形は、以下の特許請求の範囲及びその同等物の範囲内に含まれるものとなる。

【図1】



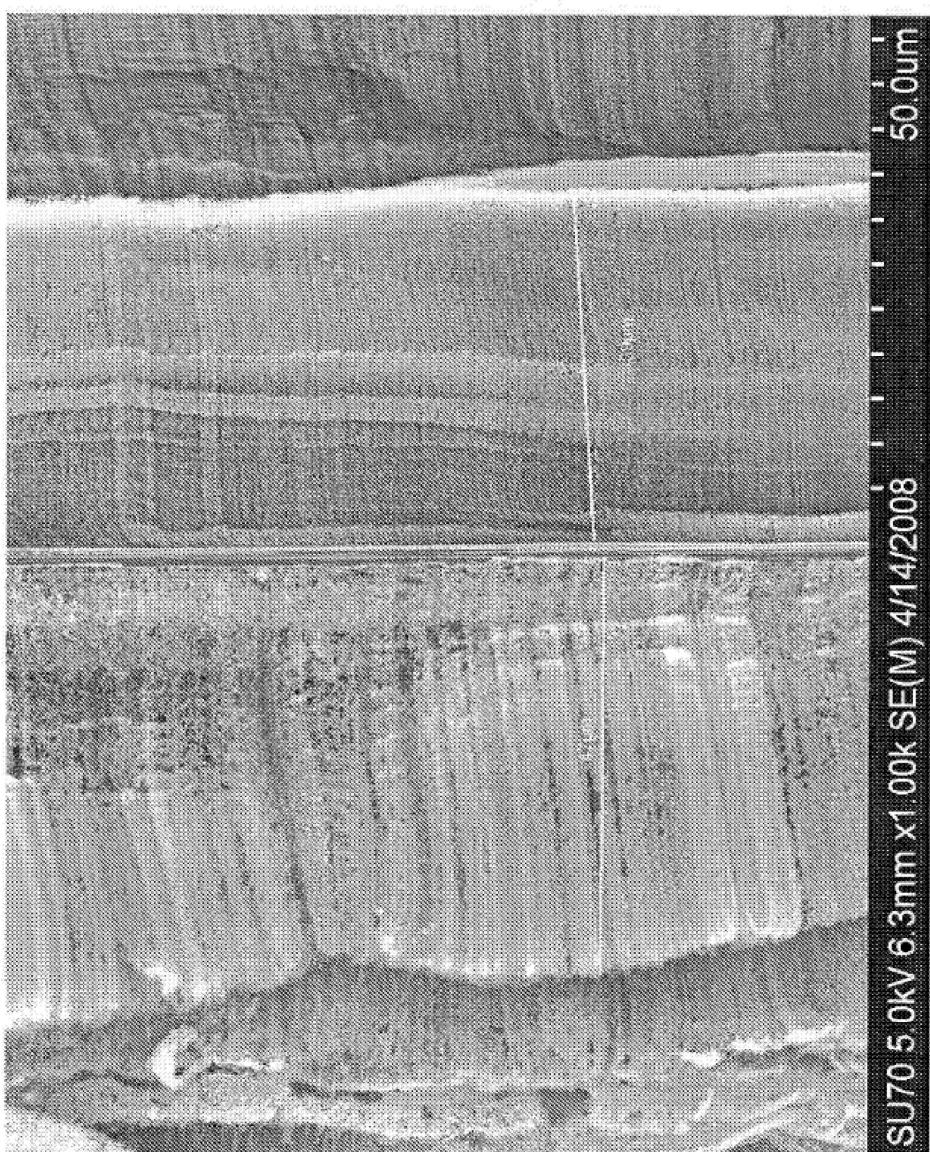
【図2】



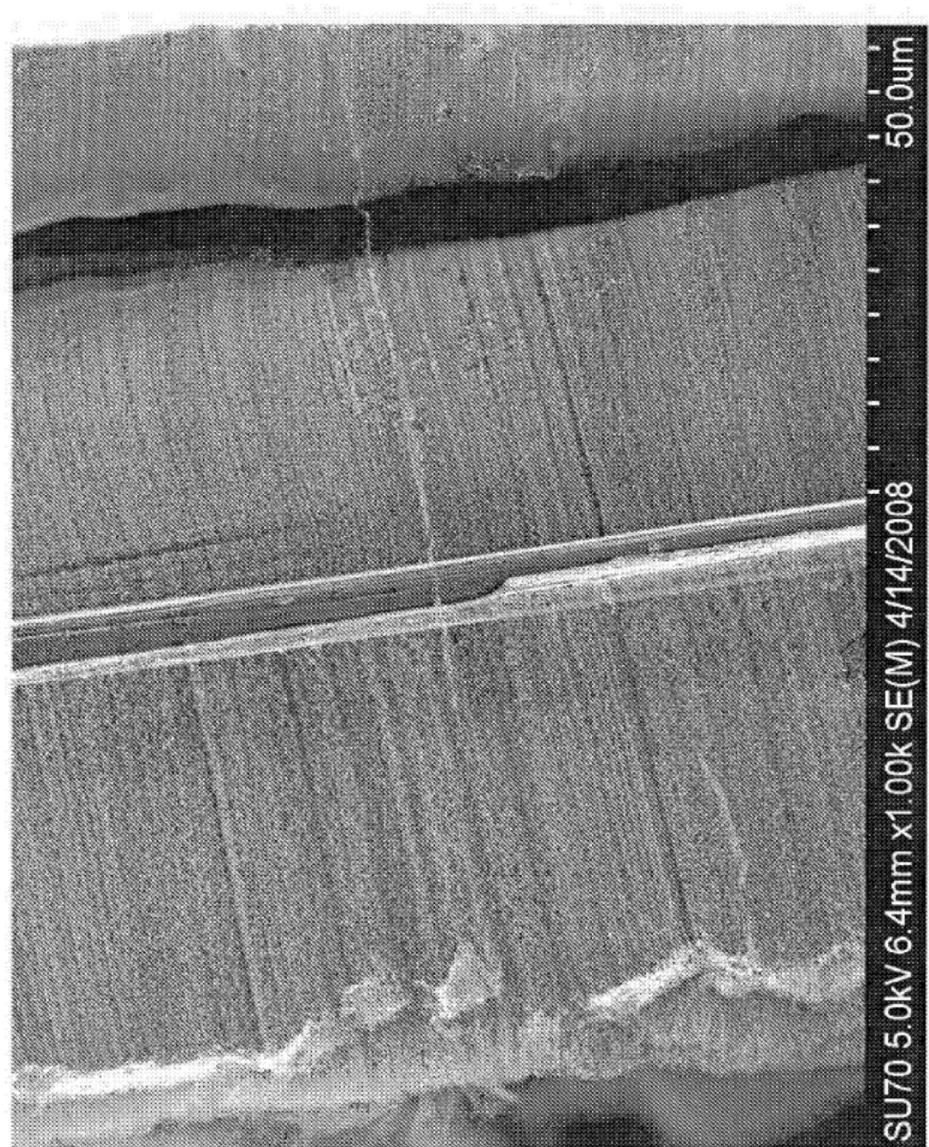
【図3】



【図4】



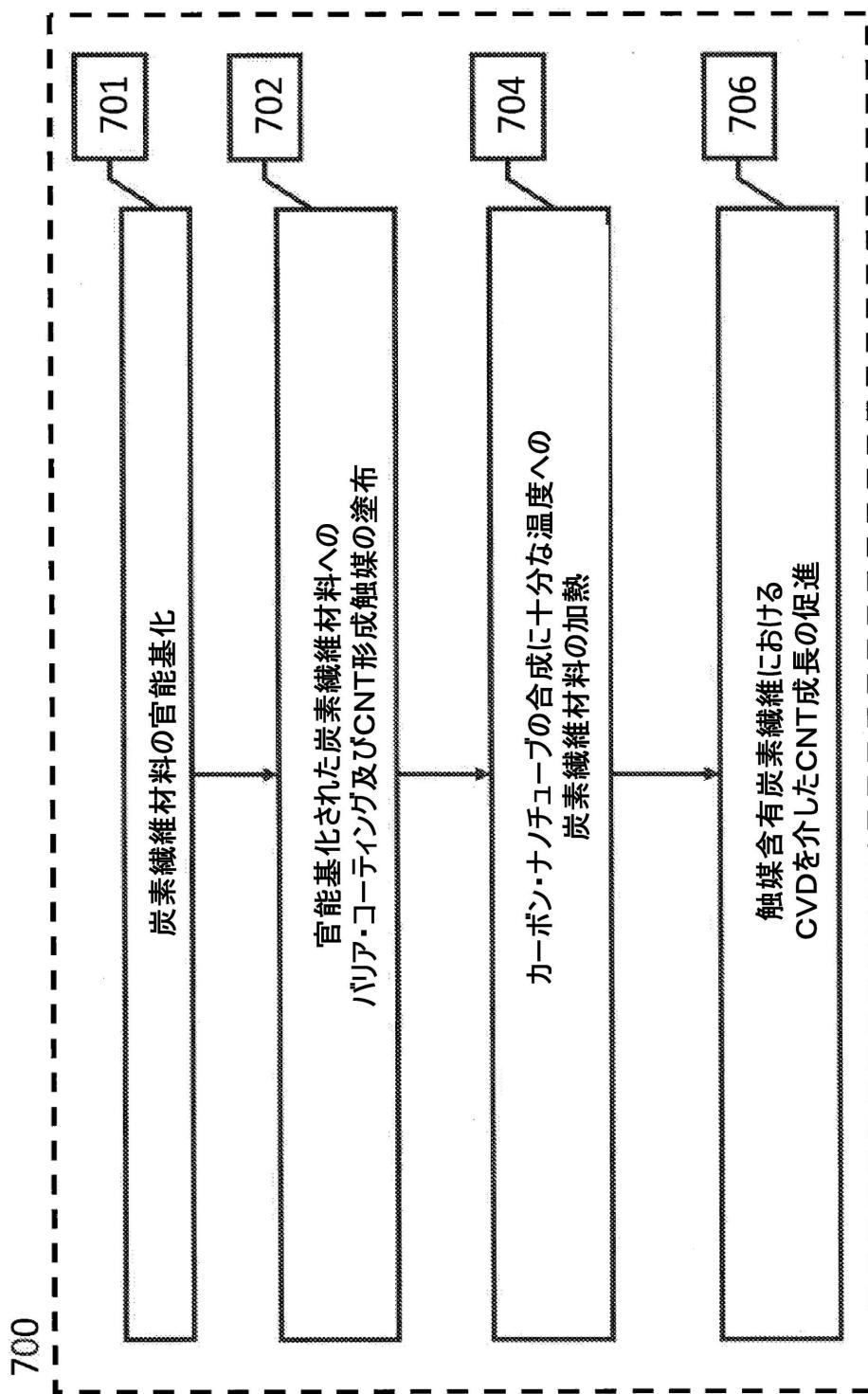
【図5】



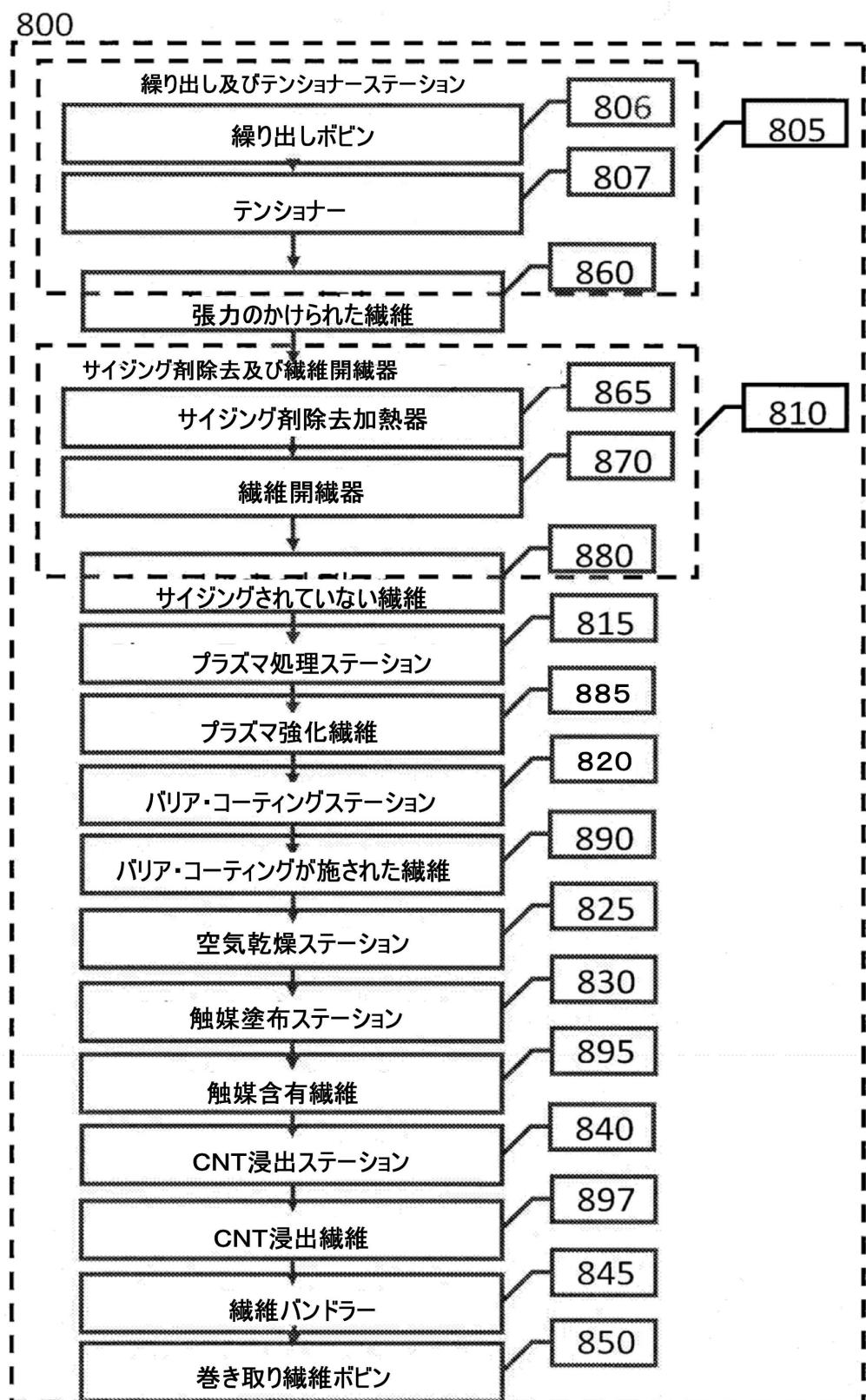
【図6】



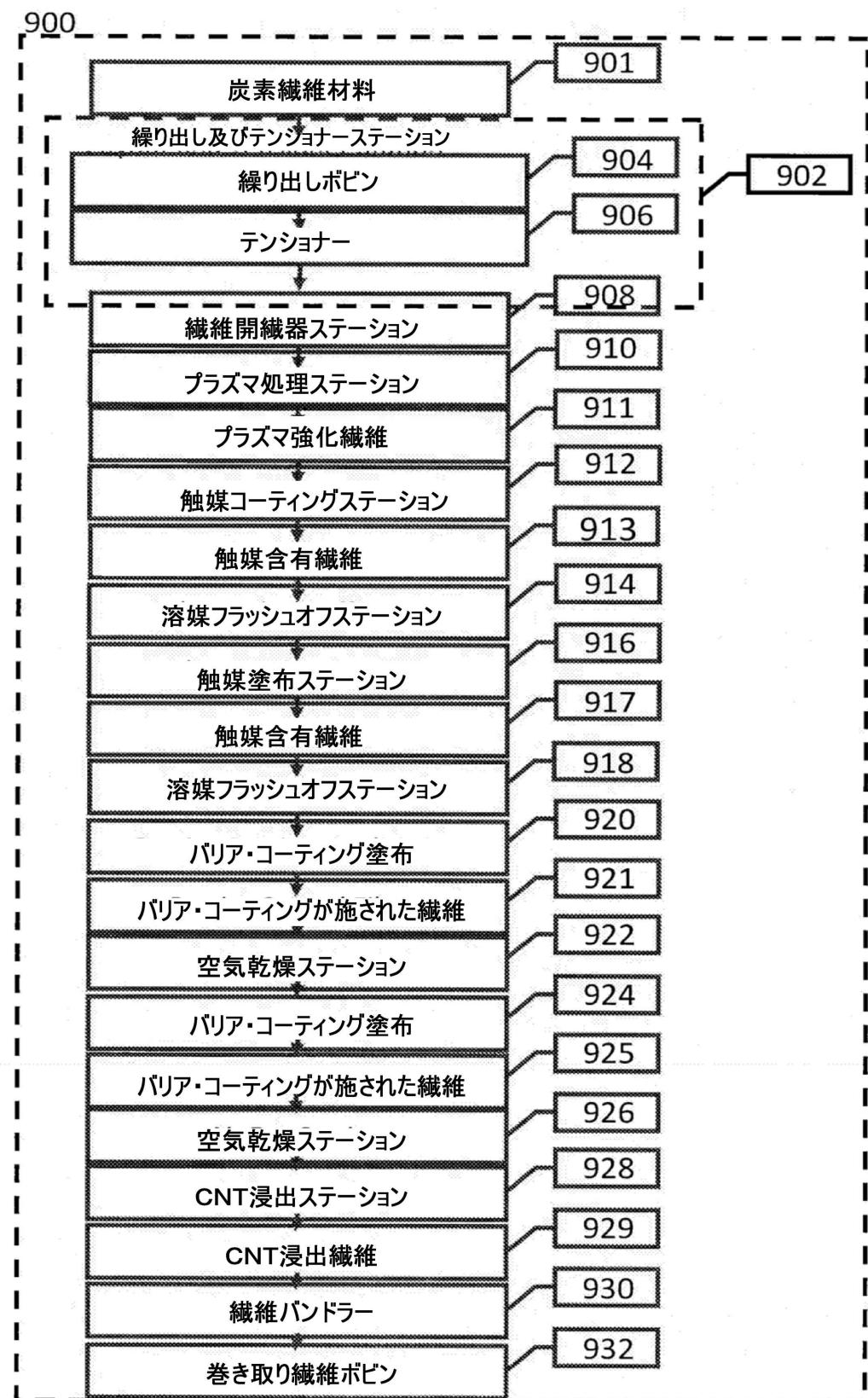
【図7】



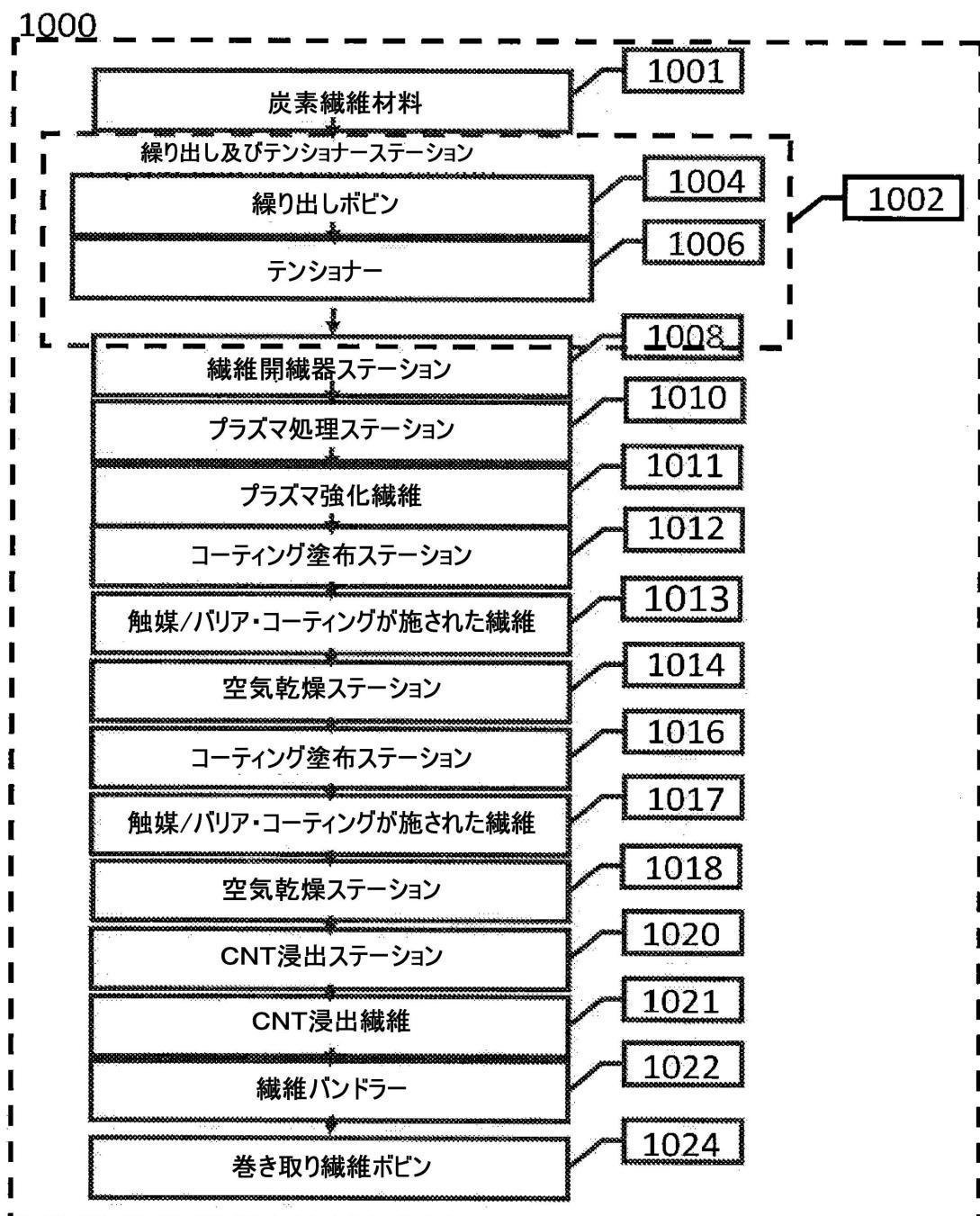
【図8】



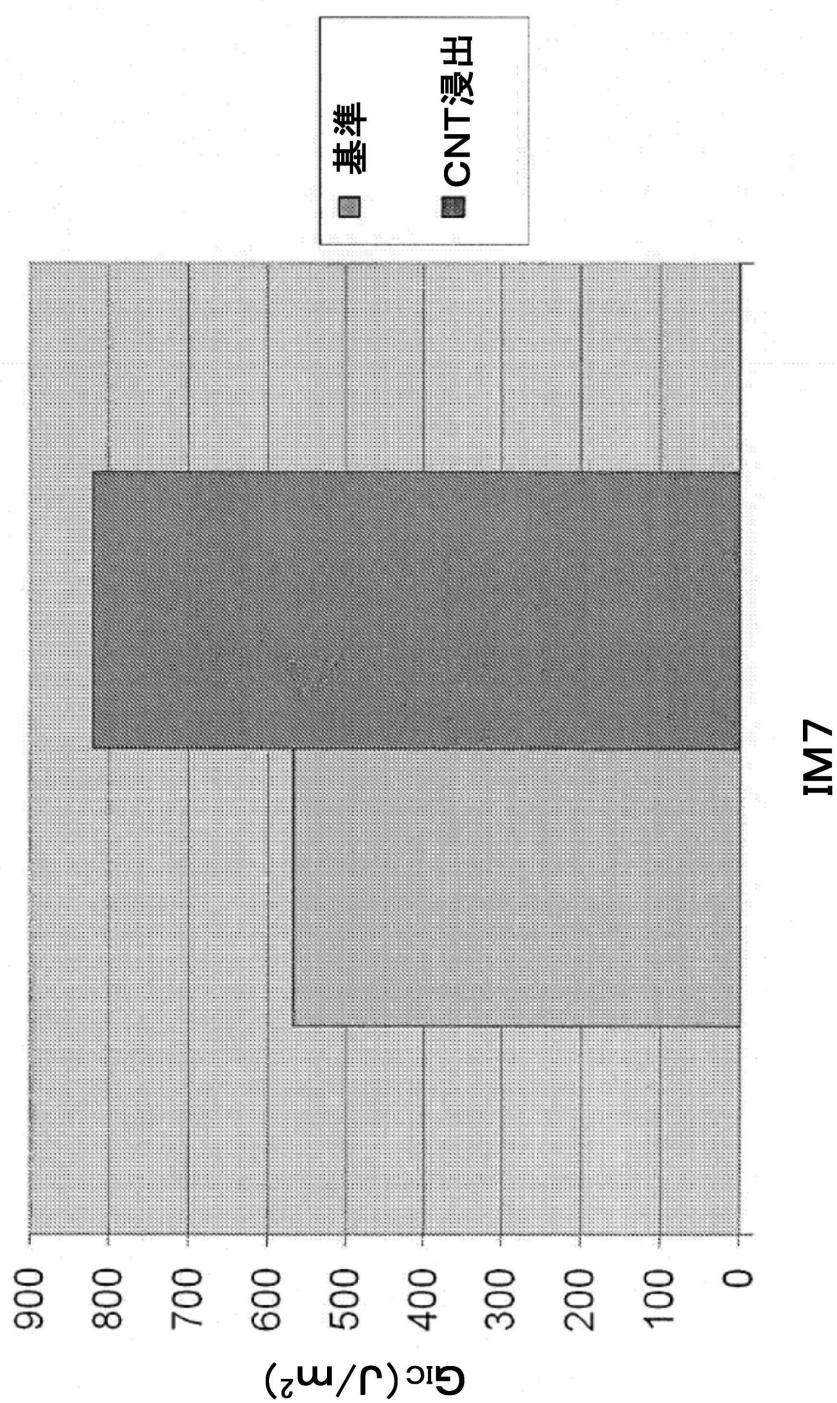
【図9】



【図10】



【図 11】

層間破壊じん性 (G_{IC})

フロントページの続き

(74)代理人 100087505
弁理士 西山 春之

(74)代理人 100154106
弁理士 荒木 邦夫

(74)代理人 100096769
弁理士 有原 幸一

(74)代理人 100107319
弁理士 松島 鉄男

(74)代理人 100114591
弁理士 河村 英文

(74)代理人 100167025
弁理士 池本 理絵

(74)代理人 100168642
弁理士 関谷 充司

(74)代理人 100168608
弁理士 梶 大樹

(72)発明者 シャー, ツアシャー, ケー.
アメリカ合衆国、メリーランド州 21044、コロンビア、リバー ラン 6417

(72)発明者 ガードナー, スレイド, エイチ.
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94306、パロ アルト、ピーオーボックス 60412

(72)発明者 アルベーディング, マーク, アール.
アメリカ合衆国、メリーランド州 21057、グレン アーム、シャロン ドライブ 5607

(72)発明者 マレキー, ハリー, シー.
アメリカ合衆国、メリーランド州 21009、アビンドン、メドウ バレイ ドライブ 330
4

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特表2005-538026 (JP, A)
特開2009-021038 (JP, A)
特表2009-537339 (JP, A)
国際公開第2008/153609 (WO, A1)
韓国登録特許第10-0829001 (KR, B1)
国際公開第2007/136613 (WO, A1)
米国特許出願公開第2009/0220409 (US, A1)
米国特許出願公開第2009/0192241 (US, A1)
米国特許出願公開第2009/0081383 (US, A1)
米国特許出願公開第2009/0286079 (US, A1)
特表2007-515364 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0068387 (US, A1)
特表2008-523254 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0020734 (US, A1)
特許第3972674 (JP, B2)
特許第4107475 (JP, B2)
特表2009-535530 (JP, A)
特表2012-522142 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 B	1 1 / 1 6		
B 2 9 B	1 5 / 0 8	-	1 5 / 1 4
C 0 1 B	3 1 / 0 0	-	3 1 / 1 4
C 0 8 J	5 / 0 4	-	5 / 1 0
C 0 8 J	5 / 2 4		
D 0 1 F	9 / 0 8	-	9 / 3 2
D 0 6 M	1 0 / 0 0	-	1 1 / 8 4
D 0 6 M	1 6 / 0 0		
D 0 6 M	1 9 / 0 0	-	2 3 / 1 8