(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-209507
(P2009-209507A)
(43)公開日　平成21年9月17日(2009.9.17)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
D04H 1/42	(2006.01)	D04H	1/42	E	4G146
D01F 9/145	(2006.01)	D01F	9/145		4L037
D04H 1/46	(2006.01)	D04H	1/46	Z	4L047
C01B 31/02	(2006.01)	C01B	31/02	101Z	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2008-232296 (P2008-232296)
(22)出願日　平成20年9月10日 (2008.9.10)
(31)優先権主張番号　特願2008-26360 (P2008-26360)
(32)優先日　平成20年2月6日 (2008.2.6)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号
(74)代理人　100099678
弁理士　三原　秀子
(72)発明者　佐野　弘樹
山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内
(72)発明者　原　寛
山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

Ｆターム(参考)　4G146 AA01 AB06 AC02A AC02B AC23B AC26B AD19 AD36 BA23 BB05 BC03 BC34B

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ピッチ系炭素繊維フェルト及び炭素繊維含有断熱材

(57)【要約】
【課題】耐久性に優れた断熱材材料に適した炭素繊維フェルトを提供する。
【解決手段】メソフェーズピッチを用い、平均繊維径、繊維径分布、平均繊維長を制御したピッチ系炭素繊維フェルト、及びこれを用いた炭素繊維含有断熱材。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
メソフェーズピッチを原料とし、平均繊維径が１０～２０μｍであり、平均繊維径に対する繊維径分散の百分率（ＣＶ値）が５～１５であり、平均繊維長が２０～４００ｍｍであるピッチ系炭素繊維フェルト。
【請求項２】
平均繊維径が１０～１５μｍである請求項１に記載のピッチ系炭素繊維フェルト。
【請求項３】
メソフェーズピッチをメルトブロー法により繊維化し、次いで不融化及び炭化することにより得た炭素繊維ランダムマットを、ニードルパンチによりフェルト化することを特徴とする請求項１～２のいずれか１項に記載の炭素繊維フェルトの製造方法。
【請求項４】
請求項１～２のいずれか１項に記載のピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部と炭化物５０～１０００重量部とが複合していることを特徴とする炭素繊維含有断熱材。
【請求項５】
炭化物が熱硬化性樹脂由来のものであることを特徴とする請求項４に記載の炭素繊維含有断熱材。
【請求項６】
請求項１～２のいずれか１項に記載のピッチ系炭素繊維フェルトを熱硬化性樹脂に含浸し、熱硬化性樹脂を硬化させ成形体を得た後、成形体を５００～２２００℃で熱処理してフェルトと炭化物との複合体を得ることを特徴とする請求項４に記載の炭素繊維含有断熱材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ピッチ系炭素繊維フェルトの繊維径及び繊維径分布を規定した炭素繊維含有断熱材に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
高性能の炭素繊維はポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）を原料とするＰＡＮ系炭素繊維と、一連のピッチ類を原料とするピッチ系炭素繊維に分類できる。炭素繊維は強度・弾性率、耐熱性、耐久性が通常の合成高分子に比較して著しく高いという特徴を利用し、様々な用途に用いられ、例えば各種の補強材や断熱材などとして使用されている。補強材としては、例えば、プラスチックの補強材として用いることにより、航空・宇宙用途、建築・土木用途、スポーツ・レジャー用途、電子・電気用品用途などの構成材料として広く用いられている。しかし、プラスチックを含む組成物である以上、耐火性については限界があり、用途が限定されている。
【０００３】
断熱材としては、例えば、半導体や機能性セラミックスなどの分野において、真空炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉、Ｃ／Ｃコンポジット焼成炉、金属処理炉などの高温処理炉の断熱材用充填材として使用されている。特許文献１には、高温処理炉の断熱材用充填材として、耐熱性にすぐれるメソフェーズピッチを用いたピッチ系炭素繊維フェルトが提案されている。
【０００４】
これらピッチ系炭素繊維フェルトを用いた断熱材は、ピッチ系炭素繊維フェルトをそのまま断熱材として用いる方法（特許文献１）と、ピッチ系炭素繊維よりなるウェブやフェルト、マット、クロス等に熱硬化性樹脂やピッチ等を含浸させ、これを加熱硬化させたのち、真空下又は不活性ガス雰囲気下で焼成する方法がある（特許文献２）。これらの方法はウェブやフェルトを連続的に処理できるので、生産性に優れた方法である。
【０００５】

【特許文献１】特開平５－１９５３９６号公報
【特許文献２】特開平７－４１３７２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
これら断熱材は高温状態という過酷な条件で使用されていることから、高い耐久性が求められている。中でも、充填材であるピッチ系炭素繊維フェルトが高温下でも酸化劣化しにくく、かつ複合材とした状態でも酸化劣化しにくいことが求められている。耐久性に優れる高温処理炉用が求められているという観点から、高温化でも酸化劣化しにくいピッチ系炭素繊維フェルト及びこれを用いた炭素繊維含有断熱材を提供することを本発明の目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、強度に優れた断熱材を作成するための優れた充填材であるピッチ系炭素繊維フェルト及びこれを含んだ断熱材を提供することを鑑み、繊維長分布及び平均繊維径を制御したピッチ系炭素繊維フェルトを用いた断熱材が、断熱性に優れるだけではなく耐久性に優れたものとなることを見出し本発明に到達した。
【０００８】
即ち本発明はメソフェーズピッチを原料とし、平均繊維径が１０～２０μｍであり、平均繊維径に対する繊維径分散の百分率（ＣＶ値）が５～１５であり、平均繊維長が２０～４００ｍｍであるピッチ系炭素繊維フェルト、およびその製造方法である。
【０００９】
更に、本発明は前述のピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部と炭化物５０～１０００重量部とが複合していることを特徴とする炭素繊維含有断熱材、およびその製造方法を包含する。
【発明の効果】
【００１０】
本発明のピッチ系炭素繊維フェルトは、ピッチ系炭素繊維の平均繊維径、繊維径分布、平均繊維長を適切な範囲に制御したものであり、これを用いた炭素繊維含有断熱材は断熱性に優れるだけでなく耐久性に優れたもの、すなわち耐酸化性に優れたものになる。これにより本発明のピッチ系炭素繊維フェルトから、高温処理炉用断熱材が好適に提供できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
以下に、本発明の実施の形態について順次説明する。
本発明のピッチ系炭素繊維フェルトを構成する炭素繊維の平均繊維径は１０～２０μｍであることが必要である。平均繊維径が１０μｍ未満の場合には、単位重量当りの炭素繊維の本数が多くなり、比表面積が大きくなる。比表面積がある程度の数値を超えると、酸化による劣化を受ける面積が大きくなり耐酸化性に劣ることになる。また、平均繊維径が細いことから、少量の劣化でも炭素繊維の強度に大きく影響することになり、耐酸化性に劣ることになる。更に、ピッチ系炭素繊維フェルトの状態にした時、フェルト内部の空隙が小さく、フェルトが密な状態になるため樹脂と複合化する際に、樹脂がフェルト内部にまで浸透しにくく、複合材の内部に空隙が発生しやすくなり、空隙にたまった空気がきっかけで高温時の酸化劣化が促進されることになる。この効果は、複合する樹脂の粘度が高いほど、顕著に現れる。逆に平均繊維径が２０μｍを超えると、単位重量当りの繊維の本数がかなり減るため、ピッチ系炭素繊維フェルトの目付けムラが発生しやすくなり、耐酸化性や強度が均一でなくなる。平均繊維径はより好ましくは１０～１５μｍである。
【００１２】
なお、平均繊維径に対する繊維径分散の百分率として求められるＣＶ値は、５～１５であることが必要である。ＣＶ値が５を下回ると、繊維径が非常に均等になるため、繊維と

繊維の間に入り込む繊維径が低いフィラーが減ることになり、ピッチ系炭素繊維フェルトの嵩密度が上がりにくくなり、ピッチ系炭素繊維フェルトの強度が低下する。また、ＣＶ値が１５を超えると、繊維径の分布が広くなる事を意味し、耐酸化性の低い細い繊維径を多く含むことになる。ＣＶ値を制御する方法として特に限定は無いが、メルトブロー法においては紡糸時の粘度をある程度高くすることで、紡糸時の延伸効果を一定に制御できるようになり、繊維径が揃うすなわちＣＶ値を制御することができる。

【００１３】

本発明のピッチ系炭素繊維フェルトを構成する炭素繊維の平均繊維長は２０～４００ｍｍであることが必要である。平均繊維長が２０ｍｍより短いと、ピッチ系炭素繊維同士の交絡が減りピッチ系炭素繊維フェルトの強度が低くなる。逆に平均繊維長が４００ｍｍより大きくなると、ピッチ系炭素繊維フェルトの嵩密度が小さくなり、耐火性が低下する傾向になる。本発明においてはメルトブロー法によりピッチ系炭素繊維前駆体ウェブを得、これをクロスラップして積層ウェブを得る。この積層ウェブ間の交絡による強度を得るには、平均繊維長がある程度短いほうが望ましい。この積層ウェブ間の交絡を得るのに好適な繊維長の下限は２０ｍｍであり、好ましくは４０ｍｍであり、さらに好ましくは６０ｍｍである。繊維長の上限は４００ｍｍであり、好ましくは１５０ｍｍである。以上の理由を総合して考えると、炭素繊維の平均繊維長は４０～１５０ｍｍである事が好適である。平均繊維長を制御する方法として特に限定は無いが、メルトブロー法においては紡糸時の粘度をある程度高くすることで、紡糸時の延伸効果が高くなり繊維長が長くなる傾向がある。

【００１４】

以下本発明のピッチ系炭素繊維フェルトの好ましい製造法について述べる。

本発明で用いられるピッチ系炭素短繊維の原料としては、例えば、ナフタレンやフェナントレンといった縮合多環炭化水素化合物、石油系ピッチや石炭系ピッチといった縮合複素環化合物等が挙げられる。その中でもナフタレンやフェナントレンといった縮合多環炭化水素化合物が好ましく、特にメソフェーズピッチが好ましい。メソフェーズピッチのメソフェーズ率としては少なくとも９０％以上、より好ましくは９５％以上、更に好ましくは９９％以上である。なお、メソフェーズピッチのメソフェーズ率は、溶融状態にあるピッチを偏光顕微鏡で観察することで確認出来る。

【００１５】

更に、原料ピッチの軟化点としては、２３０℃以上３４０℃以下が好ましい。不融化処理は、軟化点よりも低温で処理する必要がある。このため、軟化点が２３０℃より低いと、少なくとも軟化点未満の低い温度で不融化処理する必要があり、結果として不融化に長時間を要するため好ましくない。一方、軟化点が３４０℃を超えると、紡糸に３４０℃を超える高温が必要となり、ピッチの熱分解を引き起こし、発生したガスで糸に気泡が発生するなどの問題を生じるため好ましくない。軟化点のより好ましい範囲は２５０℃以上３２０℃以下、更に好ましくは２６０℃以上３１０℃以下である。なお、原料ピッチの軟化点はメトラー法により求めることが出来る。原料ピッチは、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。組み合わせる原料ピッチのメソフェーズ率は少なくとも９０％以上であり、軟化点が２３０℃以上３４０℃以下であることが好ましい。

【００１６】

メソフェーズピッチを溶融紡糸した後、不融化、焼成を経て最後にニードルパンチすることによってピッチ系炭素繊維フェルトとする。

【００１７】

本発明における紡糸方法には、特に制限はないが、所謂溶融紡糸法を適応することができる。具体的には、口金から吐出したメソフェーズピッチをワインダーで引き取る通常の紡糸延伸法、熱風をアトマイジング源として用いるメルトブロー法、遠心力を利用してメソフェーズピッチを引き取る遠心紡糸法などが挙げられる。中でも、紡糸直後に繊維同士が絡み合ってウェブ状となり、フェルト化する際に工程上有利であることから、メルトブロー法を用いるのが好ましい。

【００１８】
本発明では、ピッチ系炭素繊維前駆体を形成する紡糸ノズルの形状はどのようなものであっても良い。通常真円状のものが使用されるが、適時楕円などの異型形状のノズルを用いても何ら問題ない。ノズル孔の長さ（ＬＮ）と孔径（ＤＮ）の比（ＬＮ／ＤＮ）としては、２～２０の範囲が好ましい。ＬＮ／ＤＮが２０を超えると、ノズルを通過するメソフェーズピッチに強いせん断力が付与され、繊維断面にラジアル構造が発現する。ラジアル構造の発現は、高温処理の過程で炭素繊維断面に割れを生じさせることがあり、機械特性の低下を引き起こすことがあるため好ましくない。一方、ＬＮ／ＤＮが２未満では、原料ピッチにせん断を付与することが出来ず、結果として配向が低いピッチ系炭素繊維前駆体となる。このため、耐熱性を十分に上げることが出来ず、断熱材として好ましくない。機械強度と熱伝導性の両立を達成するには、メソフェーズピッチに適度のせん断を付与する必要がある。このため、ノズル孔の長さ（ＬＮ）と孔径（ＤＮ）の比（ＬＮ／ＤＮ）は２～２０の範囲が好ましく、更には３～１２の範囲が特に好ましい。

【００１９】
紡糸時のノズルの温度、メソフェーズピッチがノズルを通過する際のせん断速度、ノズルからブローされる風量、風の温度等についても特に制約はなく、安定した紡糸状態が維持できる条件、即ち、メソフェーズピッチのノズル孔での溶融粘度が５～２５Ｐａ・ｓの範囲にあれば良い。

【００２０】
ノズルを通過するメソフェーズピッチの溶融粘度が５Ｐａ・ｓ未満の場合、溶融粘度が低すぎて溶融状態にあるメソフェーズピッチに均一なドラフトがかかりにくくなり、ＣＶ値が大きくなる傾向にある。一方、メソフェーズピッチの溶融粘度が２５Ｐａ・ｓを超える場合、メソフェーズピッチに強いせん断力が付与され、高温で処理する際に配列がすすみやすく、ピッチ系炭素繊維が割れやすくなる。メソフェーズピッチに付与するせん断力を適切な範囲にせしめ、かつ繊維形状を維持するためには、ノズルを通過するメソフェーズピッチの溶融粘度を制御する必要がある。このため、メソフェーズピッチの溶融粘度を５～２５Ｐａ・ｓの範囲にするのが好ましく、更には５～２０Ｐａ・ｓの範囲にすることが好ましい。

【００２１】
本発明のピッチ系炭素繊維フェルトは、平均繊維径（Ｄ１）が１０～２０μｍ以下であることを特徴とするが、ピッチ系炭素繊維フェルトの平均繊維径の制御は、ノズルの孔径を変更する、あるいはノズルからの原料ピッチの吐出量を変更する、あるいはドラフト比を変更することで調整可能である。ドラフト比の変更は、１００～４００℃に加温された毎分１００～２００００ｍの線速度のガスを細化点近傍に吹き付けることによって達成することができる。吹き付けるガスに特に制限は無いが、コストパフォーマンスと安全性の面から空気が望ましい。

【００２２】
ピッチ系炭素繊維前駆体は、金網等のベルトに捕集されピッチ系炭素繊維前駆体ウェブとなる。その際、ベルト搬送速度により任意の目付量に調整できるが、必要に応じ、クロスラップ等の方法により積層させてもよい。ピッチ系炭素繊維前駆体ウェブの目付量は生産性及び工程安定性を考慮して、１５０～１０００ｇ／ｍ^{2}が好ましい。
ノズル孔から出糸されたピッチ繊維は、１００～３５０℃に加温された毎分１００～１００００ｍの線速度のガスを細化点近傍に吹き付けることによって短繊維化される。吹き付けるガスは空気、窒素、アルゴンを用いることができるが、コストパフォーマンスの点から空気が好ましい。

【００２３】
このようにして得られたピッチ系炭素繊維前駆体ウェブは、公知の方法で不融化処理し、ピッチ系不融化繊維ウェブにする。不融化は、空気、或いはオゾン、二酸化窒素、窒素、酸素、ヨウ素、臭素を空気に添加したガスを用いた酸化性雰囲気下で実施できるが、安全性、利便性を考慮すると空気中で実施することが望ましい。また、バッチ処理、連続処

理のどちらでも処理可能であるが、生産性を考慮すると連続処理が望ましい。不融化処理は１５０～３５０℃の温度で、一定時間の熱処理を付与することで達成される。より好ましい温度範囲は、１６０～３４０℃である。昇温速度は１～１５℃／分が好適に用いられ、連続処理の場合は任意の温度に設定した複数の反応室を順次通過させることで、上記昇温速度を達成できる。昇温速度のより好ましい範囲は、生産性及び工程安定性を考慮して、３～９℃／分である。

【００２４】

ピッチ系不融化繊維ウェブは、６００～１５００℃の温度で、真空中、或いは窒素、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスを用いた非酸化性雰囲気中で炭化処理され、ピッチ系炭素繊維ウェブになる。炭化処理は、コスト面を考慮して、常圧かつ窒素雰囲気下での処理が望ましい。また、バッチ処理、連続処理のどちらでも処理可能であるが、生産性を考慮すれば連続処理が望ましい。

【００２５】

ピッチ系炭素繊維ウェブのフェルト化処理に用いる手法として特に制限はないが、ニードルパンチ処理，ウオータージェット処理等の交絡を増やす手段あるいは接着剤により繊維間を固定する方法等の接着手段などがあるが、操作が簡便であることや、効率的に処理できることから、ニードルパンチ処理が好ましい。フェルト化の際にニードルパンチを行う場合、ニードルパンチ密度は、３～１２０パンチ／ｃｍ^2 であることが好ましい。ニードルパンチ密度が３パンチ／ｃｍ^2 未満と少ない場合、得られるフェルトの強度が低く、寸法安定性，ハンドリング性が悪くなる。逆に１２０パンチ／ｃｍ^2 とフェルト化処理を多くしすぎると、炭素繊維の損傷が多くなり、フェルト強度が低下し好ましくない。より好ましくは１０～４０パンチ／ｃｍ^2 である。

【００２６】

ピッチ系炭素繊維フェルトの嵩密度は、用途に応じて選択でき、１～３０ｋｇ／ｍ^{3}であることが好ましい。嵩密度が高いと、断熱性が低下する傾向があり、嵩密度が低いと、耐火性が低下する傾向がある。

【００２７】

ピッチ系炭素繊維フェルトの厚みは、用途によって選択すればよく、特に限定されないが、例えば、１～１００ｍｍ、好ましくは５～５０ｍｍ程度である。

【００２８】

断熱材の製造方法に特に制限は無いが、ピッチ系炭素繊維フェルトを熱硬化性樹脂に含浸し、熱硬化性樹脂を硬化させ成形体を得た後、成形体を５００～２２００℃で熱処理してフェルトと炭化物との複合体を得る方法が挙げられる。具体的には、炭素繊維フェルトにフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸し、通常、加圧成型した後に、１００～２５０℃程度で熱硬化して成形体を得、次いで、炭化処理を行なうことによって炭素繊維含有断熱材を得ることができる。この時の炭化処理の温度は８００℃以上２０００℃以下が好ましい。

【００２９】

断熱材はピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部に対し、炭化物５０～１０００重量部含む。ここでの炭化物は上述の熱硬化性樹脂の炭化処理によって得られた成分を意味する。炭化物が５０重量部を下回る場合、ピッチ系炭素繊維フェルトの空隙が少ないことを意味し、すなわちピッチ系炭素繊維フェルトの嵩密度が高いことになり、断熱性の低下を招く。逆に炭化物が１０００重量部を上回る場合、断熱材のほとんどが熱硬化性樹脂由来の炭化物で、耐酸化性の期待できるピッチ系炭素繊維フェルトが少ないことになり、望ましくない。好ましくはピッチ系炭素繊維フェイルと１００重量部に対し、炭化物１００～７００重量部である。炭化物とピッチ系炭素繊維フェルトの重量比は、得られた複合物の重量から予め測定しておいたピッチ系炭素繊維フェルトの重量を差し引くことで、炭化物の重量を求め、そこから算出することができる。

【実施例】

【００３０】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。
なお、本実施例における各値は、以下の方法に従って求めた。
（１）ピッチ系炭素繊維の平均繊維径はフェルトから抜き取ったピッチ系炭素繊維をＪＩＳ　Ｒ７６０７に準じ、光学顕微鏡下でスケールを用いて６０本測定し、その平均値から求めた。
（２）ピッチ系炭素繊維の平均繊維長は、フェルトからピッチ系炭素繊維を抜き取り、定規で６０本測定し、その平均値から求めた。
（３）ピッチ系炭素繊維フェルトの耐久性を、ＴＧＡ（理学電機製、ＴＧ８１２０）で空気気流下で測定し、重量減少開始点を求めた。
（４）断熱材の引張強度は、大型特性試験装置（東洋ボールドウィン製、ＳＳ－２０７－５Ｐ）で測定した。
（５）フェノール系樹脂との複合材の断面は、走査型電子顕微鏡で１０００倍の倍率で観察し、空隙を確認した。
（６）断熱材の熱伝導率は、京都電子製ＱＴＭ－５００を用いプローブ法で求めた。
（７）炭化物とピッチ系炭素繊維フェルトの重量比は、得られた複合物の重量から予め測定しておいたピッチ系炭素繊維フェルトの重量を差し引くことで、炭化物の重量を求め、そこから算出した。

【００３１】
［実施例１］
縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。光学的異方性割合は１００％、軟化点が２８３℃であった。導入角α３５℃、吐出口の径Ｄ０．２ｍｍ、吐出口長さＬ２ｍｍ（Ｌ／Ｄ＝１０）のキャップを使用し、吐出口における光学異方性のピッチ温度３２７℃で、スリットから３５０℃の加熱空気を毎分５５００ｍの線速度で噴出させて、溶融ピッチを牽引して平均繊維径１２．０μｍのピッチ系繊維を作製した。この時の溶融ピッチの粘度は１８．２Ｐａ・Ｓ（１８２ｐｏｉｓｅ）であった。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付３８０ｇ／ｍ^{2}のピッチ系炭素繊維前駆体からなるピッチ系炭素繊維前駆体ウェブとした。
このピッチ系炭素繊維前駆体ウェブを空気中で１７０℃から２８５℃まで平均昇温速度３℃／分で昇温して不融化、更に８００℃、酸素濃度５０ｐｐｍの条件下で３０分間焼成を行った。得られたピッチ系炭素繊維ウェブをニードルパンチ密度１００パンチ／ｃｍ^{2}で処理を行い、ピッチ系炭素繊維フェルトを得た。
焼成後のピッチ系炭素繊維フェルト中のピッチ系ピッチ系炭素繊維の平均繊維径は１０．７μｍ、ＣＶ値が９．３、平均繊維長は１２０ｍｍであった。また、ＴＧＡによる重量減少開始点は５５０℃であった。

【００３２】
［実施例２］
実施例１において、加熱空気の線速度を毎分４５００ｍにした以外は同様の方法で、ピッチ系炭素繊維フェルトを作成した。
焼成後のピッチ系炭素繊維フェルト中のピッチ系炭素繊維の平均繊維径は１２．９μｍ、ＣＶ値が８．７、平均繊維長は９０ｍｍであった。また、ＴＧＡによる重量減少開始点は５５０℃であった。

【００３３】
［実施例３］
縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。光学的異方性割合は１００％、軟化点が２８３℃であった。導入角α３５℃、吐出口の径Ｄ０．２ｍｍ、吐出口長さＬ２ｍｍ（Ｌ／Ｄ＝１０）のキャップを使用し、吐出口における光学異方性のピッチ温度３３５℃で、スリットから３５５℃の加熱空気を毎分６０００ｍの線速度で噴出させて、溶融ピッチを牽引して平均繊維径１３．０μｍのピッチ系繊維を作製した。この時の溶融ピッチの粘度は１０．５Ｐａ・Ｓ（１０５ｐｏｉｓｅ）であった。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付４２０ｇ／ｍ^{2}のピッチ系炭素

繊維前駆体からなるピッチ系炭素繊維前駆体ウェブとした。
このピッチ系炭素繊維前駆体ウェブを空気中で１８０℃から３２０℃まで平均昇温速度５℃／分で昇温して不融化、更に８００℃、酸素濃度５０ｐｐｍの条件下で３０分間焼成を行った。得られたピッチ系炭素繊維ウェブをニードルパンチ密度１００パンチ／ｃｍ^{2}で処理を行い、ピッチ系炭素繊維フェルトを得た。
焼成後のピッチ系炭素繊維フェルト中のピッチ系炭素繊維の平均繊維径は１１．５μｍ、ＣＶ値が１０．７、平均繊維長は４０ｍｍであった。また、ＴＧＡによる重量減少開始点は５５０℃であった。

【００３４】

［実施例４］

縮合多環炭化水素化合物よりなるピッチを主原料とした。光学的異方性割合は１００％、軟化点が２８３℃であった。導入角α３５℃、吐出口の径Ｄ０．２ｍｍ、吐出口長さＬ２ｍｍ（Ｌ／Ｄ＝１０）のキャップを使用し、吐出口における光学異方性のピッチ温度３２７℃で、スリットから３５０℃の加熱空気を毎分５０００ｍの線速度で噴出させて、溶融ピッチを牽引して平均繊維径１３．０μｍのピッチ系繊維を作製した。この時の溶融ピッチの粘度は１８．２Ｐａ・Ｓ（１８２ｐｏｉｓｅ）であった。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、さらにクロスラッピングで目付３８０ｇ／ｍ^{2}のピッチ系炭素繊維前駆体からなるピッチ系炭素繊維前駆体ウェブとした。
このピッチ系炭素繊維前駆体ウェブを空気中で１７０℃から３３５℃まで平均昇温速度６℃／分で昇温して不融化、更に８００℃、酸素濃度３０ｐｐｍの条件下で３０分間焼成を行った。得られたピッチ系炭素繊維ウェブをニードルパンチ密度１６パンチ／ｃｍ^{2}で処理を行い、ピッチ系炭素繊維フェルトを得た。
焼成後のピッチ系炭素繊維フェルト中のピッチ系炭素繊維の平均繊維径は１１．２μｍ、ＣＶ値が９．１、平均繊維長は１５０ｍｍであった。また、ＴＧＡによる重量減少開始点は５５０℃であった。

【００３５】

［実施例５］

実施例１で作成したピッチ系炭素繊維フェルトを、フェノール樹脂（群栄化学（株）製、ＰＬ－２２１１、粘度０．１Ｐａ・ｓ）に浸漬させ、ロールプレスで圧縮し余分なフェノール樹脂を搾り出した後、２５０℃で成形体とし、８００℃で焼成した。更に、２０００℃で熱処理し、炭素繊維含有断熱材を得た。ピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部に対し、炭化物は４００重量部含まれていた。焼成体の断面を観察したところ、空隙は観察されなかった。断熱材の引張強度は０．７８ＭＰａ、熱伝導率は０．０５１Ｗ／ｍ・Ｋであった。２０００℃、酸素濃度２０ｐｐｍで２４時間処理した後の引張強度は０．７２ＭＰａであった。

【００３６】

［実施例６］

実施例４で作成したピッチ系炭素繊維フェルトを、フェノール樹脂（群栄化学（株）製、ＰＬ－２２１１、粘度０．１Ｐａ・ｓ）に浸漬させ、ロールプレスで圧縮し余分なフェノール樹脂を搾り出した後、２５０℃で成形体とし、８００℃で焼成した。更に、２０００℃で熱処理し、炭素繊維含有断熱材を得た。ピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部に対し、炭化物は４００重量部含まれていた。焼成体の断面を観察したところ、空隙は観察されなかった。断熱材の引張強度は０．７９ＭＰａ、熱伝導率は０．０４８Ｗ／ｍ・Ｋであった。２０００℃、酸素濃度２０ｐｐｍで２４時間処理した後の引張強度は０．７６ＭＰａであった。

【００３７】

［実施例７］

実施例４で作成したピッチ系炭素繊維フェルトを、フェノール樹脂（群栄化学（株）製、ＰＬ－４２２２、粘度０．５Ｐａ・ｓ）に浸漬させ、ロールプレスで圧縮し余分なフェノール樹脂を搾り出した後、２５０℃で成形体とし、８００℃で焼成した。更に、２００

０℃で熱処理し、炭素繊維含有断熱材を得た。ピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部に対し、炭化物は４００重量部含まれていた。焼成体の断面を観察したところ、空隙は観察されなかった。断熱材の引張強度は０．８３ＭＰａ、熱伝導率は０．０４９Ｗ／ｍ・Ｋであった。２０００℃、酸素濃度２０ｐｐｍで２４時間処理した後の引張強度は０．７８ＭＰａであった。

【００３８】

［比較例１］

実施例１において、紡糸時のピッチ温度を３４５℃にした他は同様の方法で、ピッチ系炭素繊維フェルトを作成した。この時の溶融ピッチの粘度は２．０Ｐａ・Ｓ（２０ｐｏｉｓｅ）であった。ピッチ系炭素繊維ウェブに不融化ムラによる焼け跡が観察された。焼成後のピッチ系炭素繊維フェルト中のピッチ系炭素繊維の平均繊維径は９．２μｍ、ＣＶ値が１８．４、平均繊維長は３０ｍｍであった。また、ＴＧＡによる重量減少開始点は５００℃であった。

【００３９】

［比較例２］

比較例１で作成したピッチ系炭素繊維フェルトを、フェノール樹脂（群栄化学（株）製、ＰＬ－２２１１、粘度０．１Ｐａ・ｓ）に浸漬させ、ロールプレスで余分なフェノール樹脂を搾り出した後、２５０℃で成形体とした後、８００℃で焼成した。更に、２０００℃で熱処理し、炭素繊維含有断熱材を得た。ピッチ系炭素繊維フェルト１００重量部に対し、炭化物は４００重量部含まれていた。焼成体の断面を観察したところ、２０μｍの空隙が観察範囲内に８個観察された。断熱材の引張強度は０．５２ＭＰａ、熱伝導率は０．０５１Ｗ／ｍ・Ｋであった。２０００℃、酸素濃度２０ｐｐｍで２４時間処理した後の引張強度は０．２１ＭＰａであった。

【００４０】

［比較例３］

実施例１において、加熱空気の線速度を毎分７０００ｍにした以外は同様の方法で、ピッチ系炭素繊維フェルトを作成した。

焼成後のピッチ系炭素繊維フェルト中のピッチ系炭素繊維の平均繊維径は９．１μｍ、ＣＶ値が１２．８、平均繊維長は６０ｍｍであった。また、ＴＧＡによる重量減少開始点は５００℃であった。

【００４１】

［比較例４］

比較例３で作成したピッチ系炭素繊維フェルトを、フェノール樹脂（群栄化学（株）製、ＰＬ－２２１１、粘度０．１Ｐａ・ｓ）に浸漬させ、ロールプレスで余分なフェノール樹脂を搾り出した後、２５０℃で成形体とした後、８００℃で焼成した。更に、２０００℃で熱処理し、炭素繊維含有断熱材を得た。焼成体の断面を観察したところ、２０μｍの空隙が観察範囲内に６個観察された。断熱材の引張強度は０．６１ＭＰａ、熱伝導率は０．０６４Ｗ／ｍ・Ｋであった。２０００℃、酸素濃度２０ｐｐｍで２４時間処理した後の引張強度は０．３７ＭＰａであった。

【００４２】

［比較例５］

比較例３で作成したピッチ系炭素繊維フェルトを、フェノール樹脂（群栄化学（株）製、ＰＬ－４４２２、粘度０．５Ｐａ・ｓ）に浸漬させ、ロールプレスで余分なフェノール樹脂を搾り出した後、２５０℃で成形体とした後、８００℃で焼成した。更に、２０００℃で熱処理し、炭素繊維含有断熱材を得た。焼成体の断面を観察したところ、２０μｍの空隙が観察範囲内に１９個観察された。断熱材の引張強度は０．６５ＭＰａ、熱伝導率は０．０６２Ｗ／ｍ・Ｋであった。２０００℃、酸素濃度２０ｐｐｍで２４時間処理した後の引張強度は０．２９ＭＰａであった。

【産業上の利用可能性】

【００４３】

本発明のピッチ系炭素繊維フェルトは断熱性に優れるだけでなく耐久性、なかでも耐酸化性に優れるので、樹脂と複合化し断熱材とした時に耐久性に優れたものとなる。これにより本発明のピッチ系炭素繊維フェルトは高温処理炉での使用に適した断熱材に活用できる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4L037 AT05 CS03 FA02 FA17 PC05 PF07 PP38 PS02 UA07
4L047 AA03 AB02 AB07 BA03 CB06 CC14 DA00