



PCT

(43) 国際公開日
2008年7月17日 (17.07.2008)(10) 国際公開番号
WO 2008/084733 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 9/16 (2006.01) D06C 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/075258
- (22) 国際出願日: 2007年12月28日 (28.12.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-001702 2007年1月9日 (09.01.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本テックス株式会社 (SHIN NIHON TEX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9291604 石川県鹿島郡中能登町能登部 下59部15番地 Ishikawa (JP). 朝陽貿易株式会社 (ASAHI TRADING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010047 東京都千代田区内神田2丁目2番1号 Tokyo (JP). 株式会社三井物産戦略研究所 (MITSUI GLOBAL

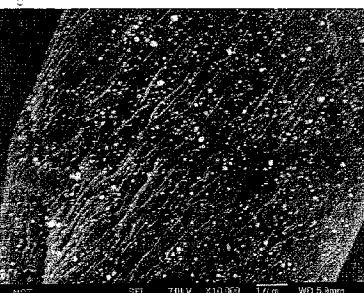
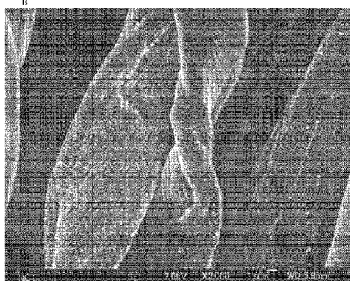
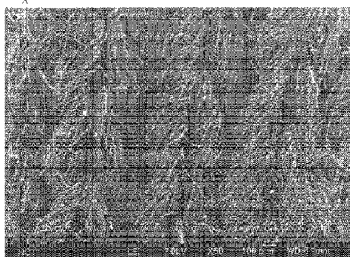
STRATEGIC STUDIES INSTITUTE) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 武司 (KIMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒9291604 石川県鹿島郡中能登町能登部 下59部15番地 新日本テックス株式会社内 Ishikawa (JP).
- (74) 代理人: 石川泰男 (ISHIKAWA, Yasuo); 〒1050014 東京都港区芝2丁目17番11号 パーク芝ビル2F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF CARBONIZED CLOTH, AND CARBONIZED CLOTH PRODUCED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 炭素化布帛の製造方法およびこれにより得られた炭素化布帛



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a carbonized fiber cloth by carbonizing a raw fiber cloth under heating, wherein the raw fiber cloth is a woven fabric, a knitted fabric or a woven and knitted fabric composed of a cellulose fiber yarn. The method comprises the steps of: rolling-up the raw fiber cloth and placing a roll of the cloth in a heat-resistant cylindrical container so that the roll of the raw fabric cloth is surrounded by the cylindrical container in a semi-hermetic state under an oxidizing atmosphere; continuously heating the heat-resistant cylindrical container having the roll of the raw fiber cloth contained therein in a heating furnace to a final heating temperature ranging from 750 to 1000°C; and retaining the roll of the cloth at the final heating temperature for a predetermined time period. The method enables to produce a carbonized cloth having excellent electromagnetic wave absorption ability, electric or dielectric property, heat resistance and the like and also having excellent mechanical strength and flexibility in a relatively simple and economically advantageous manner.

(57) 要約: セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布を原料繊維布帛とし、これを加熱炭素化して炭素化繊維布帛を製造する方法であって、原料繊維布帛を巻物状態として耐熱性筒状体に装填して、当該筒状体により原料繊維布帛を酸化性雰囲気下に半密封状態で囲繞し、この原料繊維布帛の巻物が装填された耐熱性筒状体を、加熱炉内に配して加熱し、750°C~1000°Cの最終加熱温度領域まで連続して昇温し、最終加熱温度にて所定時間保持することを特徴とする炭素化布帛の製造方法である。これにより、電磁波吸収能、電気的特性ないし誘電特性、耐熱性等に優れ、また機械的強度および柔軟性に優れた炭素化布帛を比較的容易にかつ経済的に製造することができる。

WO 2008/084733 A1



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

炭素化布帛の製造方法およびこれにより得られた炭素化布帛

技術分野

[0001] 本発明は、炭素化布帛の製造方法およびこれにより得られた炭素化布帛に関するものである。詳しく述べると本発明は、機械的強度、柔軟性、耐薬品性、耐洗濯強度等に優れるためにハンドリングが容易であり、かつ電磁波吸収能、電気的特性ないし誘電特性、耐熱性、臭気吸着性等に優れるため各種の用途に応用できる炭素化布帛を、セルロース系繊維布帛を原料として、歩留まり良くかつ経済的に製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、その比弾性率、比強度が、他の繊維に比べて大きく、また、化学的、熱的にも安定であるので、従来、各種構造用複合材の素材として、またその電気的特徴、振動減衰性、X線透過性等の優れた特徴を生かして各種工業材料の複合材の素材としても広く用いられている。

[0003] このような構造用複合材に用いられる炭素繊維としては、今日、その大部分がポリアクリロニトリル系繊維を原料として製造されたPAN系のものである。PAN系炭素繊維は、既に高分子量化している有機合成繊維を原料とするため、原料繊維そのものの強度および伸度が十分なものであるため、製造工程における機械的取り扱いが容易であるが、原料中に窒素分が多く、炭化過程における重量損失が多い。また、ピッチ類を原料として製造されたピッチ系のものも実用化されている。ピッチ系炭素繊維は、一般にPAN系のものよりも、弾性率、熱伝導度及び導電性が高いという特徴を有し、原料コスト的にも有利であるが、ピッチ系繊維においては、その強度が発現されるのは炭化過程においてであって、それに至るまでのピッチ繊維や不融化繊維の状態では機械的強度が非常に小さくかつ非常に脆いものであるため、製造工程における取り扱いが難しく高度な技術が必要とされるために、製造コストが高くなるという欠点を有している。

[0004] また、PAN系、ピッチ系のいずれの炭素繊維も、良く知られるように、高い剛性を有

する反面、破断伸度が小さく、屈折に弱いという問題点を有している。さらに、PAN系、ピッチ系のいずれの炭素繊維も、一般に非常に細いフィラメントやトウの形で製造されるため、各種の用途に用いる上でのハンドリング性に難点がある。このため、これらの炭素繊維は、布帛ないしシート状に加工して提供することが望ましいが、上記したように破断伸度が小さく、屈折に弱いという特性を有するため、一般的な繊維のように、紡糸、織編加工することが難しく、炭素繊維を一方向に引き揃え、これに各種樹脂を含浸させて構造を安定化させたプリプレグという形態へと加工されているのが現状である。このようにして得られるプリプレグは、比較的組織が単純で密度の粗いものであり、また成形時における曲面追従性が低い、あるいは曲面成形時に糸束の目づれが起こりやすいといった欠点を有している。また、含浸樹脂の影響によって、炭素繊維の各種の機能性の低下、例えば、複合構造材とする上でのマトリックスとの接着性の低下、導電性および熱伝導性の低下、燃焼時における有害物質の発生等の問題が生じ、炭素繊維本来の特性を活かしきれず、応用用途を限定するものとなっていた。

[0005] ところで、上記したような広く実用化されているPAN系、ピッチ系の炭素繊維以外に、各種の有機高分子を原料として炭素化繊維を得ようとする試みは、従来より行われている。例えば、レーヨンを中心とするセルロース系繊維を原料として炭素化繊維を得る方法もその1つである。

[0006] なお、セルロース系繊維の場合、PAN系、ピッチ系の場合とは異なり、炭素化処理時の加熱によって、熔融することなく、面相炭化するものであるため、その製造プロセスとしても当然異なるものが必要とされる。

[0007] 例えば、特許文献1においては、ビスコースレーヨン等のセルロース系繊維を、不活性雰囲気下に300° F(約146°C)～500° F(約260°C)の温度範囲で加熱し、500° Fとなるまで所定時間かけて加熱し、部分炭素化することによって、固有繊維密度および引張強度の良好な半導性の炭素化繊維を得ることが開示されている。

[0008] また、特許文献2においては、レーヨン繊維を、100°Cから450°Cまで約10°C/時～約50°C/時のゆっくりした昇温速度で、次いで、900°Cまで約100°C/時以上の昇温速度で、さらに実質的なグラファイト化が起こるまで約3000°Cに加熱することに

よって、布状の柔軟な繊維状グラファイトを製造することが開示されている。

- [0009] 特許文献1および2に示される技術においては、例えば、窒素ガスを流しながら不活性雰囲気下でゆっくりと昇温し、セルロースの分解反応を確実に行うものであるが、この分解反応は発熱反応であるために原料繊維中に熱が蓄積されやすく、いわゆる暴走反応を起こしやすいため、これを防止する上で、不活性雰囲気下で、その処理に非常に長時間を要するものとなる。また、炭素化焼成工程においては、熱分解が進むにつれて、繊維には大きな構造変化が引き起こされ、繊維には収縮が生じるが、収縮に伴う大きな応力が構造弱部に集中し、炭素化焼成時に構造弱部での破損や破壊が起こり、結果的に、得られる炭素化繊維の機械的特性を低下させてしまうものであった。さらに、長時間の加熱によるエネルギーの消費とともに、窒素ガス等の不活性ガスを長時間流しつづける必要があるために、製造コストの増大を招くものであった。
- [0010] さらに、特許文献3においては、セルロース系繊維布をリン酸等の酸溶液に浸漬し、乾燥して溶媒を除去した後、酸化雰囲気中で約100～350℃で加熱することで、セルロース系物質を部分的かつ選択的分解して、恒久的に脱水された熱処理物質を得、その後、酸化を防止しながら当該物質を炭素化温度に加熱して炭素化し、さらに炭素化された物質を、窒素ガスで浄化された電気炉で加熱してグラファイト化する技術が開示されている。
- [0011] 特許文献3に記載される技術は、セルロース系繊維が大気中の湿度と平衡する通常約5～20％程度の水分を含有しており、この水分は加熱によって脱水するが、冷却において非常に短い時間で水分は再吸収されること、そして吸収された水分は、繊維物質の個々のフィラメント上にタール状の表面析出物の形成を促進し可撓性炭素質繊維物質の製造を妨害し、これらのタール状析出物は、更なる熱分解において分解し、その結果、個々のフィラメントが他のフィラメント、特に交差関係にある他のフィラメントと粘着してしまい、その結果脆く、弱い製品ができてしまうため、上記したように、最初に完全に脱水されたセルロース系繊維を得ることで、これを解消しようというものである。
- [0012] 特許文献3に示されるようなリン酸等の酸を用いた脱水による構造変化を行う方法

以外に、金属塩化物を用いるもの、あるいは特許文献4に示されるように、臭化マグネシウム等の臭化金属物およびチオ尿素、硫酸アンモニウム等の窒素化合物を用い不活性雰囲気下で加熱して、難燃化する方法も知られている。

[0013] しかしながら、特許文献3に示されるような酸溶液、特許文献4に示されるような臭化金属物、あるいは金属塩化物処理等の薬剤を使用してセルロース系繊維の前処理を行う方法は、セルロース系繊維の不燃化に要する加熱時間の短縮化は図れるものの、固相である繊維体という不均一系繊維における処理となるため、繊維表面の分子と、内部の分子では反応性が異なるものとなり、極端な場合、薬剤は固体の内部に到達する事ができず、内部の分子はまったく反応できない。このため、その変性は、繊維の各部位で不均一な分布を持ったものとなり、結果的に得られる炭素化繊維においてもその特性が繊維の各部位において不均一なものとなる。

[0014] さらに、特許文献3に示されるような酸溶液にセルロース系繊維が曝されることで、原料繊維強度が低下し、結果的に得られる炭素化繊維の強度等も低下してしまう虞れがあった。また、金属塩化物や特許文献4に示されるように臭化金属物などを用いて、ハロゲン置換により難燃化した場合、炭素化処理時に有毒なガスの発生する虞れがあった。

[0015] また、セルロース系炭素繊維の機械的強度を高めるため、原料繊維にケイ素化合物を含浸させた後、炭素化処理を行うことも知られている(例えば、特許文献5～7参照。)。

[0016] すなわち、オルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物の有機溶媒溶液中にセルロース系原料繊維を浸漬し、その後、120～300℃で0.4～2時間加熱、18～30℃に0.050～0.2時間冷却、変形度0～－10%で上記条件で再度加熱、300～400℃の区間での変形度－25～＋30%をもって180～600℃に加熱して炭素化、および－10～＋25%の変形度をもって900～2800℃でグラファイト化する方法(特許文献5)、ケイ素含有の含水セルロース繊維を、さらにアンチピリン溶液に浸漬し、空气中100～150℃にて熱処理し、さらに不活性ガス雰囲気中300～900Paの真空圧で150℃から300～600℃へゆるやかな温度上昇で炭素化し、その後不活性ガス雰囲気中で1000～2000℃で熱処理する方法(特許文献6)、また、有機ケイ素化

合物の有機溶媒溶液中にセルロース系原料繊維を浸漬し、10℃/分～60℃/分の昇温速度で250℃～350℃までの温度範囲にする初期段階、2℃/分～10℃/分の昇温速度で350℃～500℃までの温度範囲にする中間段階、5℃/分～40℃/分の昇温速度で500℃～750℃に昇温する最終段階を含む(その後、1000℃～2800℃の範囲の高温熱処理に付すことができる。)熱処理を行う方法(特許文献7)が知られている。

[0017] このようにケイ素化合物を含浸させて得られた炭素化繊維は、確かに、その機械的強度の向上が望まれるものの、繊維の柔軟性という面では満足のいくレベルのものとはならず、また、炭素化繊維中にはケイ素分が残留しているため、繊維の熱的、電気的あるいは化学的特性といった面からは、あまり良好なものが期待できないものであった。

[0018] ところで、セルロース系繊維の炭素化処理としては、従来、特許文献1～6にも記載されているように、セルロース系繊維系を「かせ」状態で加熱炉内に入れてバッチ式で行うか、あるいは繊維系を加熱炉内に配したローラ等の間を引き回しながら通過させて連続式で行う方法が知られているが、炭素化処理後に製織等して布帛とすることは、PAN系、ピッチ系の炭素繊維の場合と同様に、非常に困難である。

[0019] さらに、原料としてセルロース系繊維布帛を用い、これをそのまま炭素化処理して炭素化繊維布帛を得ようとする試みもなされている。例えば、特許文献8の実施例中には、リン酸溶液処理後の原料布帛を2枚の黒鉛板に挟持し、パッキングボックス中に埋め非酸化性雰囲気下で1週間の時間をかけて900℃で炭素化することが示されている。また、前記特許文献7においては、所定の温度ゾーンを複数有する連続炉を用いて原料布帛を連続的に処理する方法も示されている。

[0020] しかしながら、特許文献8のように黒鉛板間に挟持して炭素化する方法は、効率が悪く大量生産に適しないものであり、さらに、製造時に原料布帛面全体に押圧力が常時加わるため炭素化時における布帛の収縮にうまく追従させることができず、布帛の部分的な破損等をもたらしたり、また圍繞雰囲気に比較的曝されやすい黒鉛板の外周側ではどうしても布帛が酸化燃焼しやすく、所期の製品となる部分の面積がかなり小さくなる傾向もある。

[0021] また、特許文献7に示されるような連続炉を用いる方法は、製造装置が非常に大がかりなものとなり、また不活性雰囲気を形成するために例えば、窒素等のガスを導入するといった処理も必要である。さらに、所定の昇温パターンで加熱するために、ある特定の温度ゾーンでは、いくつもの搬送ロール、転向ロール等を配置し、原料布帛をこれらの間に掛け渡した上で引き出す操作が必要であり、炭素化途中において非常に破断伸度が小さく、屈折に弱い布帛を連続して炉内を通過させるためには、非常に微妙な張力調整が必要となるため、操作が高度なものとなり、また、一端布帛が破断してしまうと完全に操作を中断する必要があるため、効率が悪く、製造歩留まりも悪いものとなるものであった。

[0022] このように、従来、セルロース系繊維を原料とした炭素化繊維布帛の製造は、その製造効率が低く、また得られる炭素化繊維布帛としても十分な特性を有するものが得られていないのが現状であった。

[0023] なお、特許文献1～8における関連記載部分は、その関連により本明細書中に組み入れられる。

特許文献1:米国特許第3053775号明細書

特許文献2:米国特許第3107152号明細書

特許文献3:米国特許第3305315号明細書

特許文献4:特開昭58-13722号公報

特許文献5:ロシア特許第2045472号明細書

特許文献6:ロシア特許第2047674号明細書

特許文献7:米国特許第6967014号明細書

特許文献8:国際公開WO00/49213号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0024] 従って、本発明は、機械的強度および柔軟性に優れた炭素化布帛を比較的容易にかつ経済的に製造することのできる炭素化布帛の製造方法を提供することを課題とする。本発明はまた、機械的強度、柔軟性、耐薬品性、耐洗濯強度等に優れるためにハンドリングが容易であり、かつ電磁波吸収能、電気的特性ないし誘電特性、耐

熱性、臭気吸着性等に優れるため各種の用途に好適に応用できる炭素化布帛、およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0025] 上記課題を解決する本発明は、セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布を原料繊維布帛とし、これを加熱炭素化して炭素化繊維布帛を製造する方法であって、原料繊維布帛を巻物状態として耐熱性筒状体に装填して、当該筒状体により原料繊維布帛を酸化性雰囲気下に半密封状態で囲繞し、この原料繊維布帛の巻物が装填された耐熱性筒状体を、加熱炉内に配して加熱し、750～1000℃の最終加熱温度領域まで連続して昇温し、最終加熱温度にて所定時間保持することを特徴とする炭素化布帛の製造方法である。
- [0026] 本発明はまた、加熱昇温工程途中において、原料繊維布帛の囲繞雰囲気を原料繊維布帛の熱分解により発生する出ガスにより酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気へと置換するものである炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0027] 本発明はまた、前記耐熱性筒状体の内容積は、原料繊維布帛の巻物の見掛け容積の1.001倍～2.0倍であることを特徴とする炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0028] 本発明はさらに、金属、または黒鉛ないしグラファイト製のものであり、原料繊維布帛の巻物は、当該耐熱性筒状体の内面に非接触状態で収納されるものである炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0029] 本発明はまた、前記耐熱性筒状体は、その内径が15～50cmのものである炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0030] 本発明はさらに、常温域から750～1000℃の最終加熱温度領域までの昇温が、50～200℃／時間の昇温速度にて行われることを特徴とする炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0031] 本発明はさらに、加熱開始から最終温度での加熱終了までの総合加熱保持時間が10～50時間であることを特徴とする炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0032] 本発明はさらに、加熱により発生する出ガスは、加熱炉外部に導出され、加熱炉外部において燃焼されるものである炭素化布帛の製造方法を示すものである。

- [0033] 本発明の炭素化布帛の製造方法においてはまた、セルロース系繊維糸が天然セルロース系繊維糸である炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0034] 本発明はさらに、セルロース系繊維糸が綿糸である炭素化布帛の製造方法を示すものである。
- [0035] 上記課題を解決する本発明はまた、セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布を原料繊維布帛とし、これを加熱炭素化して炭素化繊維布帛を製造する方法であって、原料繊維布帛を巻物状態として耐熱性筒状体に装填して、当該筒状体により原料繊維布帛を酸化性雰囲気下に半密封状態で囲繞し、この原料繊維布帛の巻物が装填された耐熱性筒状体を、加熱炉内に配して加熱し、750～1000℃の最終加熱温度領域まで連続して昇温し、最終加熱温度にて所定時間保持することを特徴とする製造方法により得られた炭素化布帛である。
- [0036] 本発明はまた、加熱昇温工程途中において、原料繊維布帛の囲繞雰囲気が原料繊維布帛の熱分解により発生する出ガスにより酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気へと置換されるものである製造方法により得られた炭素化布帛を示すものである。
- [0037] 本発明はまた、前記炭素化布帛が、面方向において体積固有抵抗 $0.6 \sim 1.5 \Omega \text{ cm}$ 、カンチレバーソフトネステスターにより測定される炭素化布帛の剛軟度と原料繊維布帛の剛軟度との比（炭素化布帛の剛軟度／原料繊維布帛の剛軟度）が $1.2 \sim 0.8$ であることを特徴とする炭素化布帛を示すものである。

発明の効果

- [0038] 本発明の炭素化布帛の製造方法においては、セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布を原料として用い、これを巻物状態として耐熱性筒状体に装填し、当該筒状体により原料繊維布帛を酸化性雰囲気下に半密封状態で囲繞し、この原料繊維布帛の巻物が装填された耐熱性筒状体を、加熱炉内に配して加熱し、750～1000℃の最終加熱温度領域まで連続して昇温し、最終加熱温度にて所定時間保持するという処理を行うことで、原料布帛に酸溶液、ハロゲン化合物あるいはケイ素化合物などを使用した前処理等を特に施すことなく、比較的単純な熱処理操作のみで、機械的強度および柔軟性に優れた炭素化布帛を経済的に製造することのできるものである。また、このような構成をとることにより、加熱昇温工程途中において、原料

繊維布帛の囲繞雰囲気原料繊維布帛の熱分解により発生する出ガスにより酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気へと置換されるため、不活性ガス導入のために装置構成を複雑化させたり、また長時間にわたる不活性ガスの消費等を行うことなく、炭素化過程における原料繊維布帛の燃焼を抑制し安定して炭素化させることが可能となる。さらに、連続炉におけるように、加熱炭素化途中で、非常に脆くなった布帛を搬送のために引張るという高度な操作を行う必要もなく、その操作性も良好な製造方法となる。

[0039] なお、原料繊維布帛を巻物状態として、炭素化处理すると、熱分解時に発生するタール状析出物の影響により、積層された布帛界面相互で炭素化された繊維相互が燃焼固着してしまい、炭素化处理後に層間剥離できない塊状体となってしまうということが、当業者であれば観念的に思い浮かぶところであるが、本発明者が見出した上記したような所期の条件下で処理を行うと、このような現象は発生することなく、原料繊維布帛の状態をほぼそのまま残した状態で炭素化でき、連続した布帛状態に容易に展開し得るものとして製造可能となったものである。

[0040] 加えて、このようにして得られる本発明に係る炭素化繊維布帛は、上記したように優れた機械的強度および柔軟性、さらに良好な耐薬品性および耐洗濯強度を有するゆえにハンドリング性に優れるという点のみならず、非常に特異な、電気的特性ないし誘電特性、臭気吸着性等を有しており、各種の用途に好適に用いることができるものである。殊に、本発明におけるように、750～1000℃の最終加熱温度にて炭化して得られたものは、驚くべきことに、非常に広範囲な周波数帯域に対して卓越した電磁波吸収特性を発揮するものであり、電磁波吸収体として多方面に使用されることが期待できるものである。

[0041] なお、詳細な機構は明らかではないが、前記したように本発明に係る炭素化繊維布帛が卓越した電磁波吸収特性を示すのは、原料繊維布帛における撚糸ないし織編構造を引き継いで、炭素化繊維布帛において炭素が多配向性を持って分布し、かつマクロおよびミクロ的な一種のハニカム構造が秩序正しく組織内に形成されるため、多方向からの電磁波を捕捉できかつ電磁波吸収による発熱を良好に放散できるためではないかと思われる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1A]は、実施例で得られた炭素化繊維布の電子顕微鏡写真(倍率50倍)である。

[図1B]は、実施例で得られた炭素化繊維布の電子顕微鏡写真(倍率3000倍)である。

[図1C]は、実施例で得られた炭素化繊維布の電子顕微鏡写真(倍率10000倍)である。

[図2]は、実施例で得られた炭素化繊維布のTG-DTAチャートである。

[図3]は、実施例で得られた炭素化繊維布のラマンスペクトルチャートである。

発明を実施するための最良の形態

[0043] 以下、本発明を実施形態に基づき、詳細に説明する。

[0044] 本発明において、原料としては、セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布が用いられる。

[0045] 本発明の出発原料となるセルロース系繊維としては、綿、麻(リネン麻、ラミー麻、マニラ麻、サイザル麻、ジュート麻、ケナフ、ヘンプ等各種のものを含む)、絹、その他、竹、こうぞ、みつまた等の植物性および動物性の天然セルロース繊維でも、ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨンといったレーヨン繊維、ビスアセテート、トリアセテートといったアセテート繊維等の再生ないし半合成セルロース繊維でも構わない。

[0046] 出発原料として、好ましいものの1つは、綿である。綿繊維はアオイ科の植物である綿を栽培し、開花後子房の胚珠の表皮細胞が伸長して形成された長い綿毛(リント)を回収して得る。木綿繊維はグルコースが鎖状に連結したセルロース(線維素)が主成分であり、この繊維は自然界で得られる最も純粋なセルロースである(乾燥時には88～96%)。木綿繊維の断面は中空であり、生の時は円形であるが、乾燥すると扁平になり、このことにより天然撚りを生ずる。綿は、従来の炭素繊維の原料である再生セルロースとは形態が異なり、立体的な積層構造になっており、これを炭素化して得られた炭素化繊維は、綿の持つ特徴、すなわち、木綿繊維の構造上の特性である二重セルロース層が残存し、柔軟性、強度、吸着性に富む素材となる。

[0047] 綿のセルロース繊維はミセル状の構造を持ち、セルロース分子が一定の排列をした結晶部分と不規則に集合した非結晶部分からなり、結晶部分はお互いの結合に関

与して繊維間の結合を担い、結晶部分と非結晶部分の混在によって、木綿繊維特有の強度や弾力性が決定づけられている。木綿の繊維は、全体的に捩れがあるが、外からクチクラ層(ワックスなどからなる)、セルロース第1層、セルロース第2層の3層からなる。第1層のセルロースは全て結晶化されており、第2層では結晶と非結晶が混在している。中央には断面積比が3~4%のルーメンと言う中空部がある。これを炭化すると、クチクラ層は燃焼し、セルロース層が露出する。炭素化綿の表面には繊維の束が明確に現れており、クラチラ層は完全に分解除去されている。炭化したセルロースは繊維方向に整列しており、ロープのような構造をなしている。各繊維の束にはところどころに隙間が出来ており、この隙間は空間的に下層の炭化したセルロースに繋がっていると考えられる。高率の吸着性を示す理由は恐らく、繊維中の結晶部分と非結晶部分とが混在する構造上の特徴、繊維間の配位などが関与しているものと考えられる。このように、綿が持つ自然の捩れが、炭素化繊維を製造した場合にそのまま維持され、しなやかさや加工のし易さ、さらには強度をそのまま維持するものと考えられる。

[0048] また、機械的強度等に優れた炭素化繊維を製造する上で好ましい出発原料としては、レーヨン繊維を挙げることができる。

[0049] 原料の布帛の織り方、編み方としては、特に限定されるものではなく、例えば、平織り、綾織り、縹子織り等の織り方、横編、縦編等によるシングルニット、ダブルニット等の編み方、あるいはこれらの組合せ等の各種のものが用いられ得るが、このうち、得られる、炭素化布帛の良好な機械的強度および柔軟性、また繊維の多方向的配向性などといった面からは、編物であることが望ましい。

[0050] また、原料の布帛を構成する糸としては、単繊維糸であっても複数の繊維の捻糸であってもよいが、捻糸であることが、得られる炭素化布帛の良好な機械的強度および柔軟性、また繊維の多方向的配向性などといった面から望ましい。

[0051] さらに糸の太さとしては、用いる繊維の種類によっても左右され、特に限定されるものではないが、例えば、綿糸の場合、番手10~100番程度、また、レーヨン繊維等の長繊維の場合、5000~10000デニール程度であることが望ましい。

[0052] また原料布帛の厚さとしても、用いる繊維の種類によっても左右され、特に限定され

るものではないが、例えば、綿布帛の場合、厚さが0.05～50mm、好ましくは、0.05～30mm程度のものであることが望ましい。

[0053] 本発明の製造方法においては、このような原料布帛は、特に前処理を施すことなく、そのまま使用することができるが、必要に応じて、付着した異物等を除去する目的の上で、水洗および乾燥処理を施すことは可能である。また、従来公知の、リン酸等酸溶液、オルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物、臭化マグネシウム等のハロゲン化物、チオ尿素、硫酸アンモニウム等の窒素化合物等を用いた難燃化等を目的とする前処理は、本発明の製造方法の作用効果を著しく阻害しない範囲内において適用することは可能である。

[0054] 本発明の製造方法においては、このようなセルロース系繊維の織布、編布または織編布からなる原料繊維布帛をまず巻物状態として耐熱性筒状体に装填する。

原料繊維布帛の巻物は、芯材を用いてあるいは芯材を用いることなく、適当な方法により所定長さの布帛を捲回することによって行われるが、この捲回の際の張力としては、均一に布帛を捲回することができ、かつ布帛組織に過剰な応力が加わっていないものであれば特に限定されるものではない。

[0055] また、一つの巻物の太さとしては、加熱炉において炭素化を行った場合に、巻物の外周側と中心部側とで大きな温度分布差が生じると、均一に炭素化された布帛を得ることが困難となるため、極端に大きな巻物とすることは好ましくなく、加熱炉の性能にもよるが、例えば、直径50cm以内、より好ましくは、8～40cm程度、特に16～20cmとすることが好ましい。なお、一つの巻物に捲かれる原料布帛の長さとしては、その布帛の厚さによっても大きく変わってくるが、例えば、10～50m程度、代表的には25m前後である。

[0056] なお、巻物を作成する上で芯材を用いる場合、この芯材は紙等の可燃性のものとするとも、鉄管等の不燃性のものとするとも可能である。巻物の外周側と中心部側とで均一な加熱を行うために、好ましくは、鉄等の芯材を用いることが望ましい。

[0057] 次いで、このような原料繊維布帛の巻物は、耐熱性筒状体に装填される。

[0058] この耐熱性筒状体を構成する素材としては、炭素化処理の温度に耐え得るものであれば特に限定されるものではなく、例えば、鉄あるいは鋼などの各種鉄合金、タン

グステン等の各種金属、黒鉛ないしグラファイト等により構成することができるが、好ましくは、良好な熱伝導性を有し発熱体となって筒状体内部に収納された原料繊維布帛の巻物を良好に加熱することのできる金属製のもの、例えば、鉄ないし鋼製であることが望ましい。筒状体の形状としては、特に限定されるものではないが、巻物の形状に合わせて通常は円筒管とされる。

[0059] また、この耐熱性筒状体の内容積は、この内部に収納された原料繊維布帛が加熱されることによって熱分解して発生するガスによって、装填当初に存在している空気等の酸素含有ガスが追放され、原料繊維布帛圍繞雰囲気等を容易に非酸化性雰囲気へと置換しかつこれを良好に維持できるように、装填された原料繊維布帛の巻物の容積になるべく近いものであることが望ましく、例えば、前記耐熱性筒状体の内容積は、原料繊維布帛の巻物の見掛け容積の1.001倍～2.0倍程度であることが望ましい。

[0060] さらに、この前記耐熱性筒状体は、前記したように、加熱時に装填された巻物の外周側と中心部側とで大きな温度分布差が生じないように大ききとすることが望ましく、例えば、その内径が15～50cm、より好ましくは20～40cmのものであることが望ましい。

[0061] なお、原料繊維布帛の巻物の耐熱性筒状体への装填は、加熱炭素化当初は、原料繊維布帛を酸化性雰囲気下に保持するために、通常は、大気中において行なえばよい。

[0062] また、原料繊維布帛の巻物を耐熱性筒状体に装填した際に、耐熱性筒状体の内壁面に原料繊維布帛が接触していると、加熱炭素化した際に巻物の外周面近傍部が、接触した耐熱性筒状体より過剰に熱を受け燃焼してしまったり、焼き付いてしまう等の不具合が発生する虞れがあるために、原料繊維布帛の巻物を当該耐熱性筒状体の内面に非接触状態で収納することが望ましい。このように非接触状態で収納するためには、例えば、不燃性あるいは燃焼性の緩衝材によって原料繊維布帛の巻物外周を被覆したり、あるいは、巻物の中心に配された芯材の両端部を、耐熱性筒状体の両端閉塞部材の中心部位に係止するといった態様を取るによって行うことができる。

- [0063] なお、耐熱性筒状体の両端部は、原料繊維布帛の巻物が装填された後に閉鎖されるが、耐熱性筒状体内部に当初存在する空気等の酸化性ガスおよび原料繊維布帛の熱分解により発生する出ガスが、耐熱性筒状体の外部へと導出される程度の通気性は確保された半密封状態とする必要がある。このためには、例えば、耐熱性筒状体の適当な部位、例えば、耐熱性筒状体の両端閉塞部材に、通気孔、通気溝の通気路等を設けると共に、過剰な外部との換気が生じないように、この通気路近傍部に、耐熱性多孔質部材、例えば、グラスウール、カーボンファイバーウール等の耐熱性ファイバーウール、多孔質セラミックス、アスベスト等を配する。
- [0064] 次いで、この原料繊維布帛の巻物が酸化性雰囲気下に半密封状態で装填された耐熱性筒状体を、加熱炉内に配して加熱する。
- [0065] 加熱炉としては、温度制御可能な熱処理炉であれば特に限定されるものではないが、例えば、電熱炉、ガス炉、コークス炉等を用いることができる。
- [0066] また、本発明においては、原料繊維布帛の巻物は耐熱性筒状体に装填された状態にあるため、加熱炉の容積としては、炉の内部で極端な温度分布が生じないものである限り、比較的制限がなく、例えば、前記耐熱性筒状体を1本ないし複数本、例えば、1本～ 10^3 本程度、好ましくは1本～ 10^2 本程度、より好ましくは5本～10本程度収納可能なものを用いることができる。
- [0067] なお、使用される加熱炉には、原料繊維布帛の熱分解により発生する可燃性の出ガスを系外へと排気し、排気路が設けられている。加熱炉より系外に導出された出ガスは、例えば、空気等の酸素含有ガスと混合して燃焼チャンバーへと導き燃焼させることにより処理する。あるいは、出ガスを水等の適当な溶媒中へと捕捉し、その後に分離処理することも、もちろん可能である。
- [0068] そして、本発明の製造方法においては、その後は、加熱炉にて、所定の昇温条件にて750～1000℃の最終加熱温度領域まで連続して昇温し、最終加熱温度にて所定時間保持するという比較的単純な操作により炭素化布帛の製造することができる。
- [0069] 一般に、セルロース系繊維は大気中の湿度と平衡する通常約5～20%程度の水分を含有しており、この水分は加熱によって脱水するが、冷却において非常に短い時間で水分は再吸収されること、そして吸収された水分は、繊維物質の個々のフィラ

メント上にタール状の表面析出物の形成を促進し可撓性炭素質繊維物質の製造を妨害し、これらのタール状析出物は、更なる熱分解において分解し、その結果、個々のフィラメントが他のフィラメント、特に交差関係にある他のフィラメントと粘着してしまい、その結果脆く、弱い製品ができてしまう。

[0070] 本発明においては、加熱炉において加熱が開始されると、当初、原料布帛は酸化性雰囲気下にあるために、セルロースの分子鎖構造を迅速に変化させて脱水させ、その後において強靱で柔軟な繊維構造を形成することができるようになる。

[0071] そして、セルロース繊維の熱分解が進み出ガスが発生すると、この出ガスによって、耐熱性筒状体内の酸素は耐熱性筒状体外部へと追放され、原料布帛を囲繞する雰囲気は非酸化性雰囲気へと変換される。このため、発生した出ガスおよび熱分解による発熱によって原料布帛が燃焼するということが起こらず、安定して炭素化が進行する。

[0072] さらに、熱分解ないし炭素化が進行するにつれて、布帛には収縮が生じるが、本発明においては、原料布帛が巻物状態で収納されているため、布帛にはその収縮の程度に応じて適度な張力が安定して加わることになる。このため炭素化した繊維中において、炭素原子の配向等が進行するものと思われ、得られる炭素化布帛は十分な機械的強度とともに良好な柔軟性を有するものとなる。

[0073] 最終的加熱温度は、得ようとする炭素化繊維の特性によって変動するが、本発明においては、良好な誘電的特性を示し卓越した電磁波吸収特性を発揮する炭素化繊維布帛を得るために、750～1000℃の温度、より好ましくは、800～1000℃の温度とする。また最終温度での保持時間としては、特に限定されるものではないが、例えば、10～50時間程度、好ましくは10～30時間、より好ましくは12～20時間程度である。

[0074] 本発明の炭素化布帛の製造方法において、昇温条件としては、特に限定されるものではないが、例えば、常温域から750～1000℃の最終加熱温度領域までの昇温が、50～200℃／時間程度、好ましくは80～150℃／時間程度とすることができる。なお、その操作性を容易とする上では、常温域から750～1000℃の最終加熱温度領域までの昇温を一定速度で行うことが好ましいが、途中で昇温速度を変えて多

段的に昇温することも可能である。例えば常温域から250～450℃の温度領域まで昇温およびその後の750～1000℃の最終加熱温度領域までの昇温条件としては、それぞれ、50～200℃／時間および50～200℃／時間とした上で250～450℃の温度領域においては所定時間定温を保持するないし10℃／時間以下の昇温速度とするとといった態様、あるいは、常温域から250～450℃の温度領域まで昇温およびその後の750～1000℃の最終加熱温度領域までの昇温条件を、それぞれ、80～150℃／時間および100～200℃／時間程度とするとといった態様などが例示できる。

[0075] 一定昇温速度で加熱することができれば、その温度制御は非常に容易なものとなる。さらに、本発明においては、このような一定昇温速度にて加熱することによって、比較的短時間にて所期の特性を有する炭素化布帛を得ることができる。

[0076] なお、本発明とは直接は関係はないが、良好な導電的特性を発揮する炭素化繊維布帛を得ようとする場合には、より高温域、例えば、1000～1600℃の温度、好ましくは、1200～1400℃の温度とすることが望ましい。一方、絶縁性でかつ良好な吸臭ないし吸着特性を発揮する炭素化繊維布帛を得ようとする場合、より低温域、例えば、400～750℃の温度、好ましくは、400～600℃の温度とすることが望ましい。

[0077] さらに、本発明により製造した炭素化繊維布帛あるいは最終加熱温度を750～1000℃として製造した炭素化繊維布帛を、さらに1000℃～3000℃の温度で加熱すると、得られる炭素繊維のグラファイト化が進行し、得られる繊維の剛性は高まって複合構造材的用途へと使用できる炭素繊維布帛とすることが可能である。なお、このグラファイト化処理は、前記最終加熱温度へと加熱後、連続昇温して行うことも、あるいは一端冷却した後行うことも可能である。

[0078] 本発明において、このように最終温度までの所期の加熱処理を行った後の冷却条件は特に限定されるものではないが、自然冷却で良く、例えば、－10～－100℃／時間程度、より好ましくは、－20～－60℃／時間程度の降温条件となる。その後、得られた炭素化繊維布帛は、必要に応じて、端部裁断、巻き返し等の整形処理を行って製品とすることができる。

[0079] このようにして得られる本発明に係る炭素化繊維布帛は、十分な機械的強度を有すると共に、原料布帛と遜色のない柔軟性を有しており、かつ炭素繊維を使用してそ

れを織製して織布、編布または織編布とするのではなく、炭素化焼成前の出発原料として、セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布を用いることにより、出発原料の糸自体が柔らかく自由な方向性を持っているため、剛直な炭素繊維を織ったものと比較し、繊維が面方向に揃っておらず、厚さ方向にも十分に配合するために、面方向のみならず、厚さ方向においても、電気伝導性ないし誘電特性、熱伝導性、圧縮強度等に優れたものとなる。

[0080] 代表的な特性としては、炭素化布帛が面方向において体積固有抵抗 $0.6 \sim 1.5 \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $0.7 \sim 1.0 \Omega \text{cm}$ 、引張強度が 1.5N 以上、より好ましくは、 2.0N 以上、カンチレバーソフトネステスターにより測定される炭素化布帛の剛軟度と原料繊維布帛の剛軟度との比(炭素化布帛の剛軟度/原料繊維布帛の剛軟度)が $1.2 \sim 0.8$ 、より好ましく $1.1 \sim 0.9$ である。なお引張強度としては当然にその値が高いものが望ましく、また布帛の厚さ等によっても変動するものであるので、その上限値としては、特に限定されるものではないが、例えば、 50N 程度の強度までのものを比較的容易に得ることができる。

[0081] また特に限定されるものではないが、本発明の炭素化繊維布帛は、代表的には、厚さが $0.001 \sim 30 \text{mm}$ 、単位面積当りの質量が $20 \sim 200 \text{g/m}^2$ であるものとすることが、その特性およびハンドリング性の上から望ましい。

その他の特性としては、特に限定されるものではないが、例えば、空気中での燃焼開始温度が 600°C 以上、ラマン分光分析法で測定されるDバンド(1350cm^{-1})とGバンド(1590cm^{-1})の比(D/G)が、 $1.0 \sim 1.4$ である。

実施例

[0082] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例に記載の特性の測定方法としては次のような条件にて測定した。

[0083] <厚さ、単位面積当りの質量>

厚さは、マイクロメーターにより測定した。

単位面積当りの質量は、JIS L 1018に規定されるところに従って測定した。

[0084] <引張強度>

JIS L 1018 カットスリップ法に準拠して測定した。なお、測定条件としては、引張速度20cm/分、つかみ間隔20cm、試料幅5cm、試験機:定速伸張形とした。

[0085] <剛軟度>

JIS L1018 A法(45°カンチレバー法)に準拠して、カンチレバーソフトネステスター(型式:CAN-45)により測定した。

[0086] <面方向導電性>

得られた試験片を、四探針式低抵抗率計(ロレスタGP、三菱化学製)を用いて表面9箇所抵抗(Ω)を測定し、同抵抗計により体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)に換算し、平均値を算出した。

[0087] <ラマン分光分析>

堀場ジョバンイボン製LabRam800を用い、アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定した。

[0088] <TG燃焼温度>

マックサイエンス製TG-DTAを用い、空気を0.1リットル/分の流速で流通させながら、10°C/分の速度で昇温し、燃焼挙動を測定した。燃焼時にTGは減量を示し、DTAは発熱ピークを示すので、発熱ピークのトップ位置を燃焼開始温度と定義した。

[0089] <電磁波吸収特性>

KEC法(社団法人関西電子工業振興センターにて開発)により100MHz~1000MHzの周波数における電磁波シールド効果を測定した(試験室の温湿度:20°C、40%RH)。測定は電磁波の発信部と受信部を10mm離間させるとともに、その間に測定試料(30mm×30mm)を介在させた状態で、発信部から受信部に向け電磁波を照射し、測定試料により入射エネルギーがどれだけ遮蔽されるかにつき、電界シールド、磁界シールドの両面において測定することとした。

[0090] [実施例1]

(製造条件)

以下の条件により炭素化繊維布帛を調製した。

[0091] 原材料として、長さ20m×幅115mm×厚さ6mmの綿ニット(ダブルニット、木村織

物株式会社製)の巻物(巻物径17cm)を用いた。なお、この綿ニットのカンチレバーソフトネステスターにより測定される剛軟度は、ウェール方向:28mm、コース方向:17mmであった。これを大気中にて、耐熱性筒状体としての鉄製円筒(直径21cm)に装填して、半密封状態で囲繞し、これを加熱炉内に配して以下の加熱条件にて加熱して、炭素化繊維布帛を製造した。

[0092] 加熱条件:室温($15^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$) $\sim 900^{\circ}\text{C}$ 昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$

総合加熱保持時間 15時間

冷却: 自然冷却

[0093] (結果)

得られた炭素化繊維布帛の表面性状を電子顕微鏡を用いて観察した。得られた結果を図1A(倍率50倍)、図1B(倍率3000倍)、図1C(倍率10000倍)に示す。

[0094] また、得られた炭素化繊維布帛の物性は以下の通りであった。

[0095] 体積固有抵抗: $0.79 \Omega \text{cm}$

引張強度: ウェール方向3.81N、コース方向2.02N

カンチレバーソフトネステスターにより測定される剛軟度: ウェール方向27mm、コース方向18mm

厚さ:4mm

単位面積当りの質量: $61.2 \text{g}/\text{m}^2$

空気中での燃焼開始温度: 631°C

D/G比:1.2

[0096] なお、図2に、空気中での燃焼開始温度を求めたTG-DTAチャート、図3に、D/G比を求めたラマンスペクトルチャートを示す。

[0097] また、電磁波吸収特性を調べた結果は、表1の通りであった。

[表1]

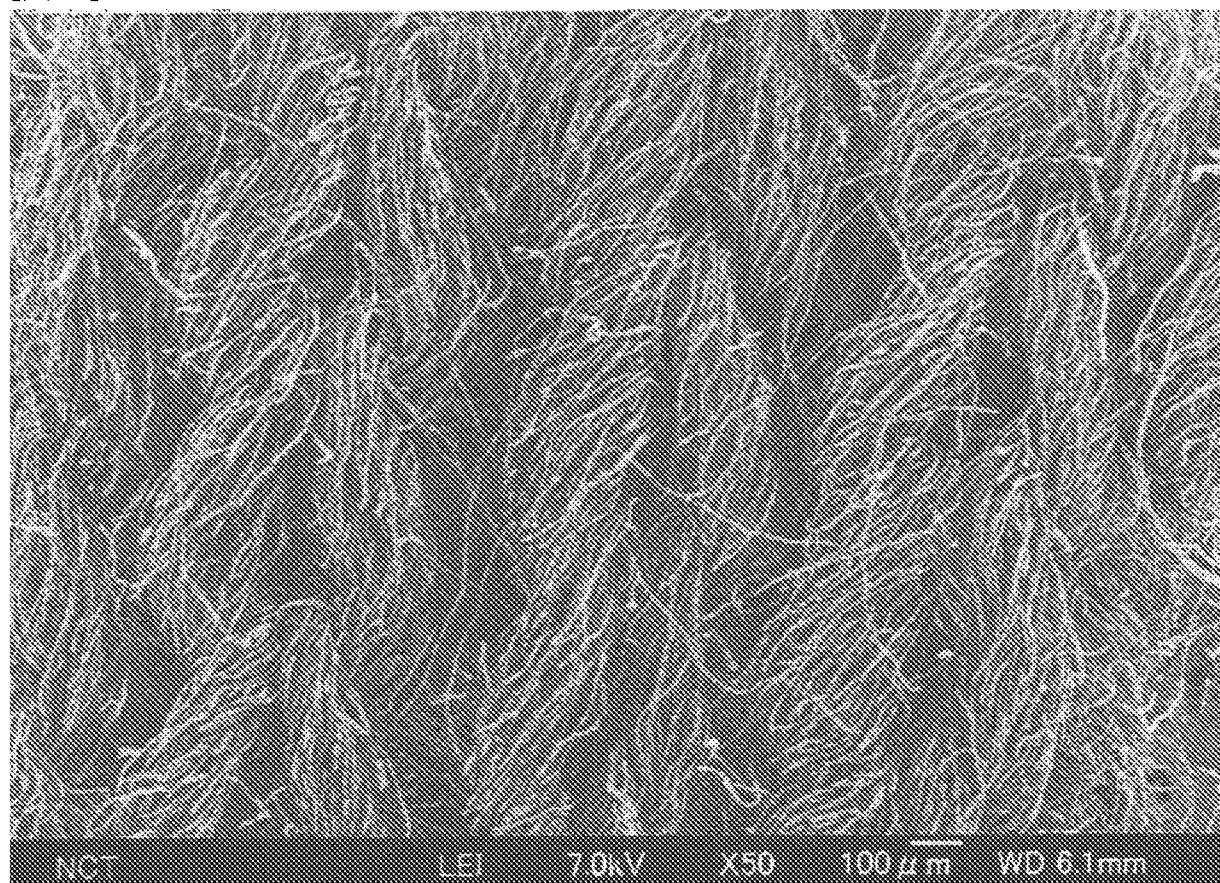
電磁波シールド効果測定結果						
周波数 (MHz)	100	200	300	500	700	1000
電界シールド遮蔽率(%)	97.5	95.6	94.1	92.0	91.0	89.2
磁界シールド遮蔽率(%)	7.7	9.8	15.9	23.3	30.0	44.4

請求の範囲

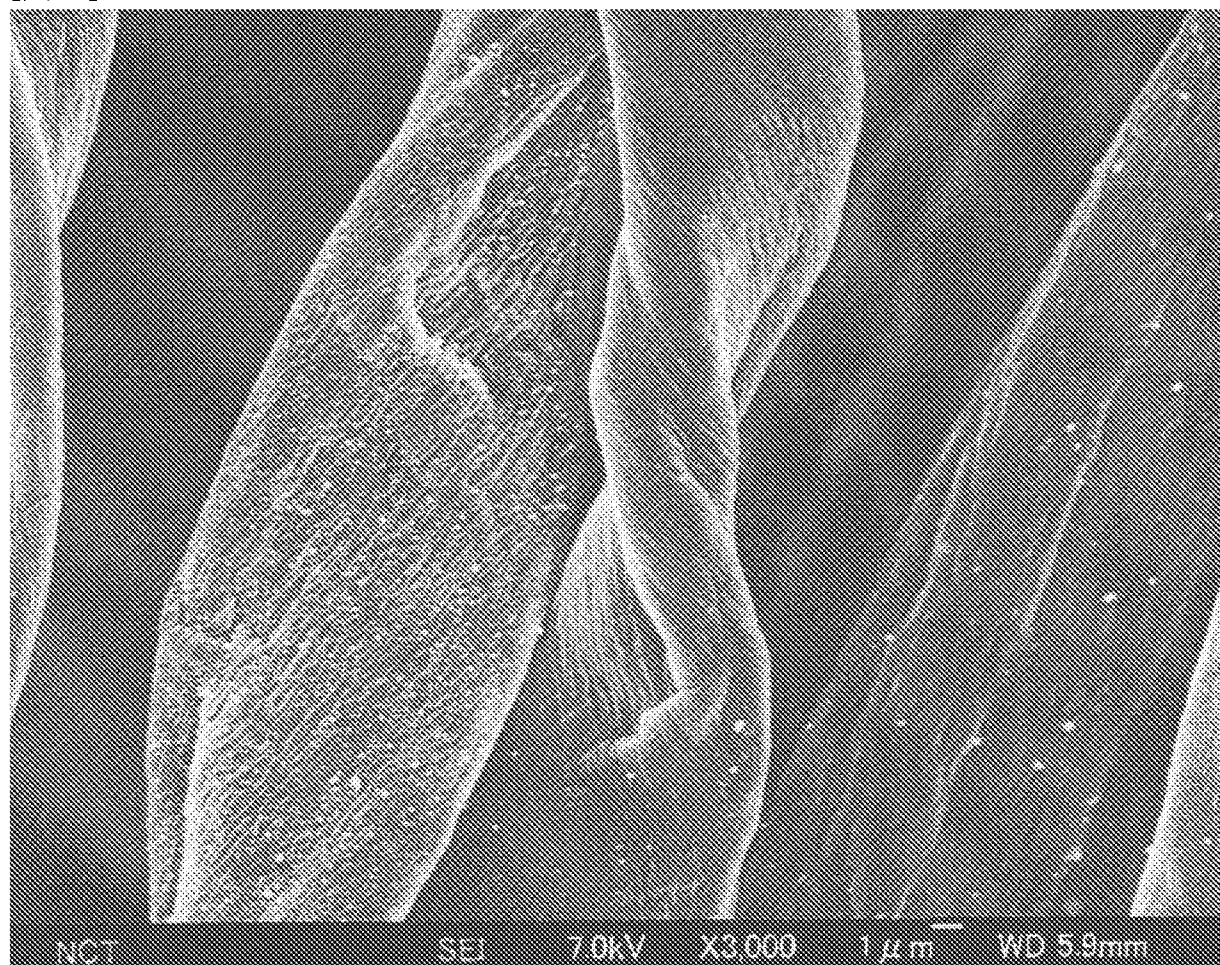
- [1] セルロース系繊維の糸からなる織布、編布または織編布を原料繊維布帛とし、これを加熱炭素化して炭素化繊維布帛を製造する方法であつて、
原料繊維布帛を巻物状態として耐熱性筒状体に装填して、当該筒状体により原料繊維布帛を酸化性雰囲気下に半密封状態で囲繞し、
この原料繊維布帛の巻物が装填された耐熱性筒状体を、加熱炉内に配して加熱し、
750℃～1000℃の最終加熱温度領域まで連続して昇温し、最終加熱温度にて所定時間保持することを特徴とする炭素化布帛の製造方法。
- [2] 加熱昇温工程途中において、原料繊維布帛の囲繞雰囲気が、原料繊維布帛の熱分解により発生する出ガスにより酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気へと置換されるものである請求項1に記載の炭素化布帛の製造方法。
- [3] 前記耐熱性筒状体の内容積は、原料繊維布帛の巻物の見掛け容積の1.001倍～2.0倍であることを特徴とする請求項1に炭素化布帛の製造方法。
- [4] 前記耐熱性筒状体は、金属、または黒鉛ないしグラファイト製のものであり、原料繊維布帛の巻物は、当該耐熱性筒状体の内面に非接触状態で収納されるものである請求項1に記載の炭素化布帛の製造方法。
- [5] 前記耐熱性筒状体は、その内径が15～50cmのものである請求項1に記載の炭素化布帛の製造方法。
- [6] 常温域から750～1000℃の最終加熱温度領域までの昇温が、50～200℃／時間の昇温速度にて行われることを特徴とする請求項1に記載の炭素化布帛の製造方法。
- [7] 加熱開始から最終温度での加熱終了までの総合加熱保持時間が10～50時間であることを特徴とする請求項1に記載の炭素化布帛の製造方法。
- [8] 加熱により発生する出ガスは、加熱炉外部に導出され、加熱炉外部において燃焼されるものである請求項1に記載の炭素化布帛の製造方法。
- [9] 請求項1～8のいずれか1つに記載の製造方法により得られたことを特徴とする炭素化布帛。

- [10] 前記炭素化布帛は、面方向において体積固有抵抗 $0.6 \sim 1.5 \Omega \text{ cm}$ 、カンチレバーソフトネステスターにより測定される炭素化布帛の剛軟度と原料繊維布帛の剛軟度との比(炭素化布帛の剛軟度／原料繊維布帛の剛軟度)が $1.2 \sim 0.8$ であることを特徴とする請求項9に記載の炭素化布帛。

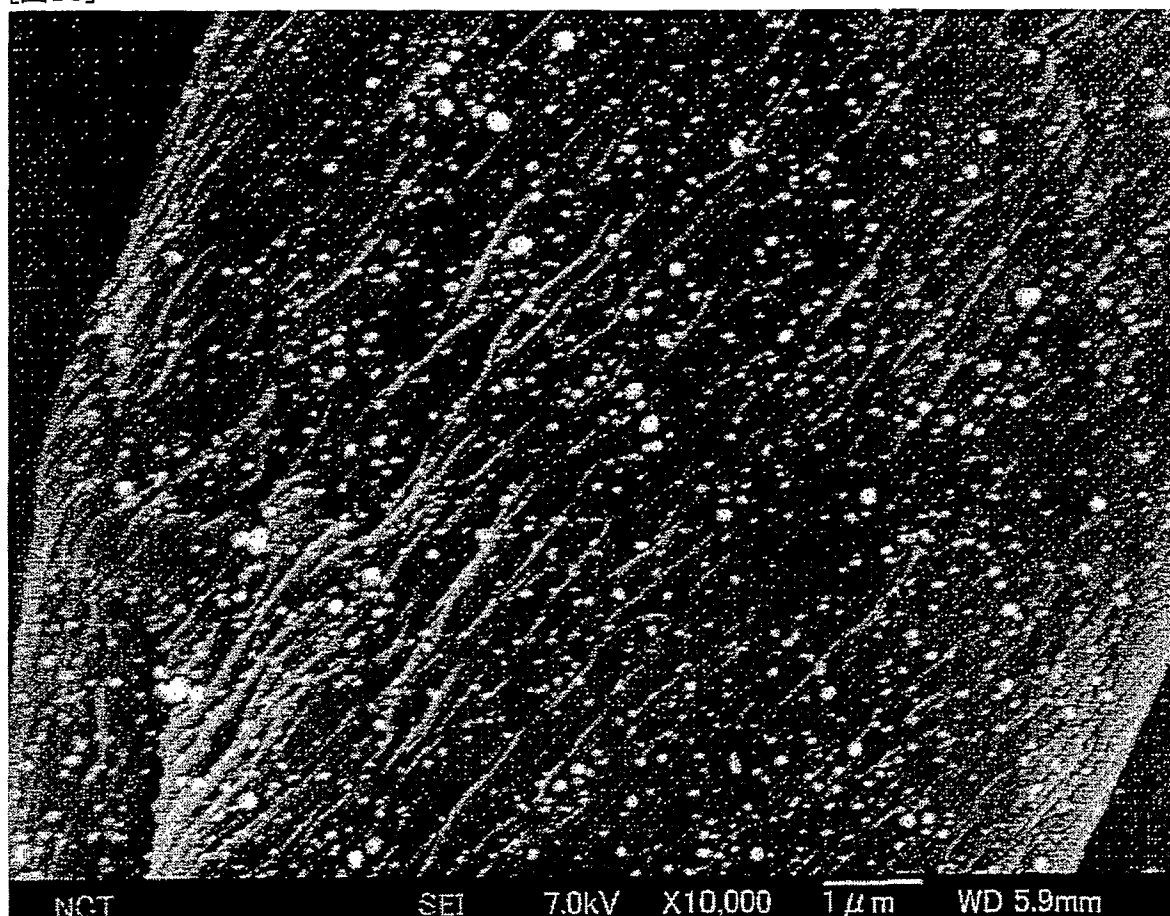
[図1A]



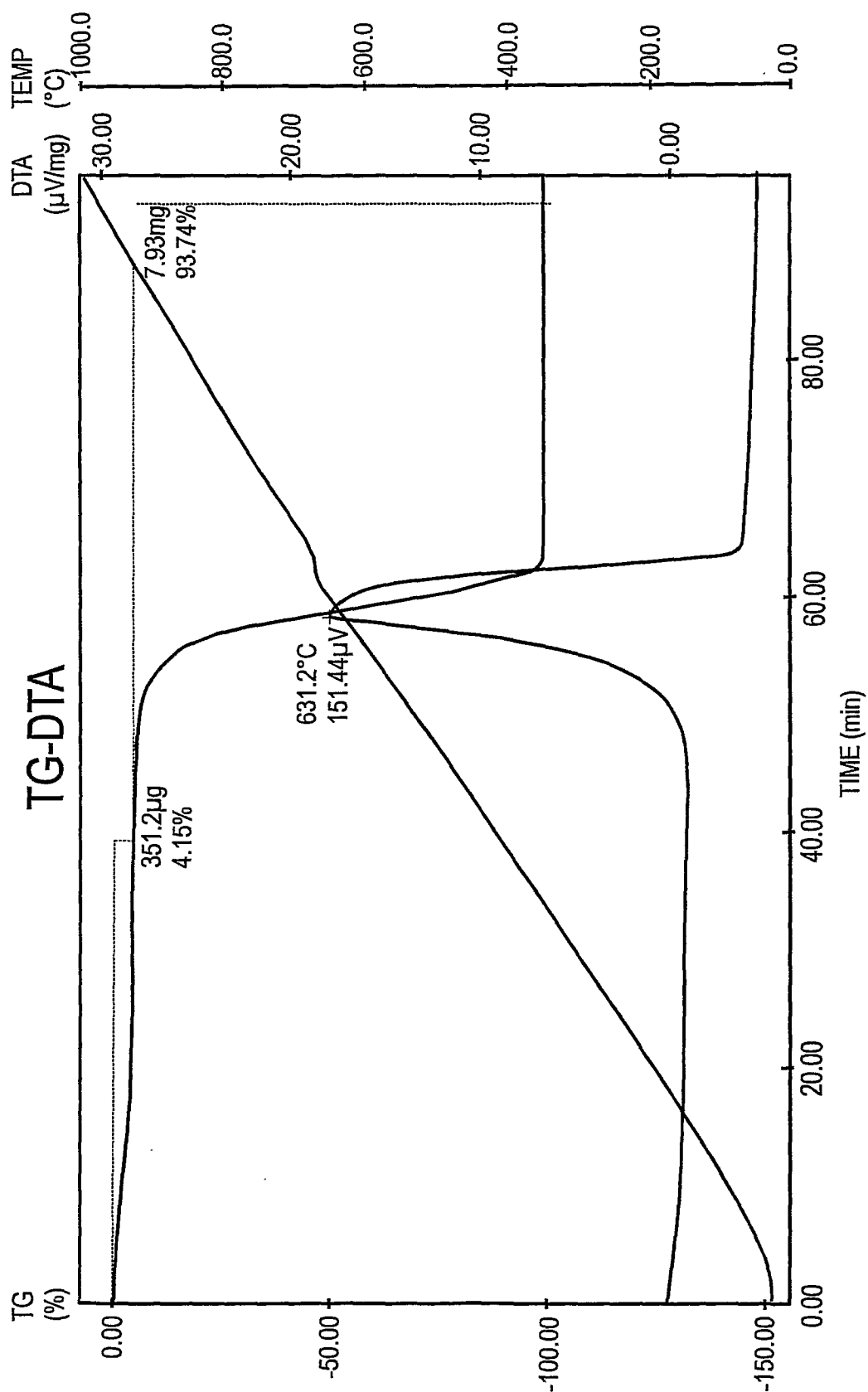
[図1B]



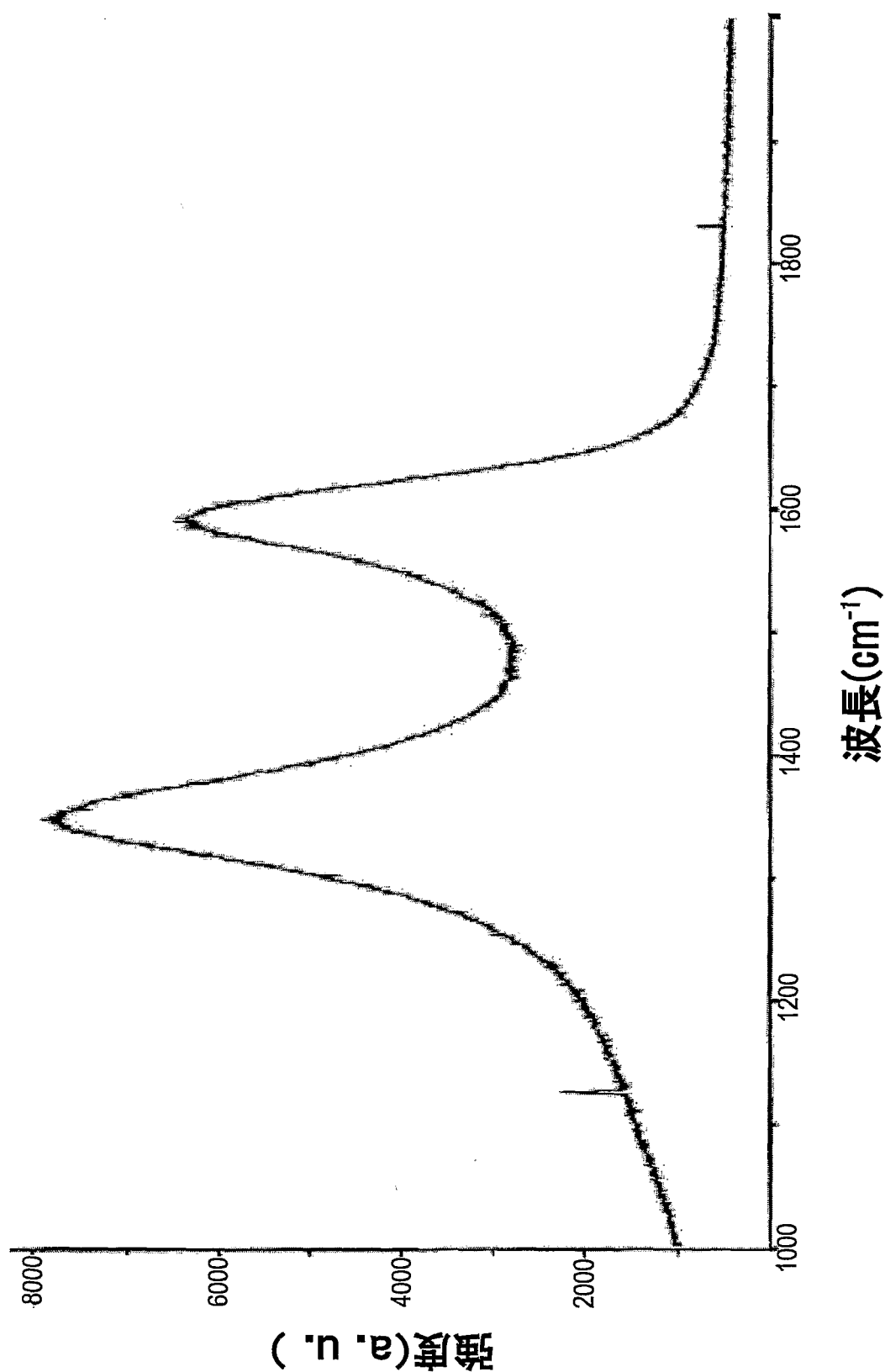
[図1C]



[図 2]



[図 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/075258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F9/16(2006.01) i, D06C7/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F9/08-9/32, D06C7/00-7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-16699 A (Kabushiki Kaisha Ruveru), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims (Family: none)	9, 10 1-8
X A	JP 2001-234435 A (Tokai Senko Kabushiki Kaisha), 31 August, 2001 (31.08.01), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	9, 10 1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2008 (03.03.08)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2008 (18.03.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D01F9/16(2006.01)i, D06C7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D01F9/08-9/32, D06C7/00-7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2 0 0 6 - 1 6 6 9 9 A (株式会社ルヴェール)、 2 0 0 6 . 0 1 . 1 9、特許請求の範囲 (フアミリーなし)	9、10 1-8
X A	J P 2 0 0 1 - 2 3 4 4 3 5 A (東海染工株式会社)、 2 0 0 1 . 0 8 . 3 1、特許請求の範囲、0008 (フアミリーなし)	9、10 1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.03.2008

国際調査報告の発送日

18.03.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3474