



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D01F 11/12, 9/14	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/41678 (43) Date de publication internationale: 24 septembre 1998 (24.09.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00504 (22) Date de dépôt international: 12 mars 1998 (12.03.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/03083 14 mars 1997 (14.03.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): MESSIER-BUGATTI [FR/FR]; Zone Aéronautique Louis Bréguet, F-78140 Velizy Villacoublay (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PARMENTIER, Philippe [FR/FR]; 146, rue Louis Beckert, F-69100 Villeurbanne (FR). FONTARNOU, Véronique [FR/FR]; 4, rue Frédéric Mistral, F-69330 MEYZIEU (FR). OUVRY, Ludovic [FR/FR]; 3, route de Genas, F-69680 Chassieu (FR). (74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ACTIVATED CARBON FIBRE TEXTURE (54) Titre: PROCEDE DE REALISATION D'UNE TEXTURE ACTIVEE EN FIBRES DE CARBONE (57) Abstract The invention concerns a carbon precursor cellulose fibre texture impregnated with a composition containing at least a mineral constituent with a function promoting cellulose dehydration, and subjected to thermal treatment, consisting in a rise in temperature at a rate ranging between 1 and 15 °C/minute followed by a stage at a temperature between 350 and 500 °C, and followed by a step of washing the texture. An activated carbon fibre texture is directly obtained with a specific surface area not less than 600 m²/g, without subsequent activating treatment at higher temperature. (57) Abrégé Une texture en fibres de matériau cellulosique précurseur de carbone est imprégnée par une composition contenant au moins un constituant minéral ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, et soumise à un traitement thermique. Celui-ci consiste en une montée en température à une vitesse comprise entre 1 et 15 °C/min suivie d'un palier à une température comprise entre 350 °C et 500 °C, et est suivi d'une étape de lavage de la texture. On obtient directement une texture activée en fibres de carbone ayant une surface spécifique au moins égale à 600 m²/g, sans traitement ultérieur d'activation à température plus élevée.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Procédé de réalisation d'une texture activée en fibres de carbone.

Domaine de l'invention

La présente invention concerne la réalisation de textures activées en fibres de carbone.

5 De telles textures sont notamment utilisables pour la filtration de fluides, par exemple le traitement d'effluents gazeux ou liquides.

Arrière-plan de l'invention

On connaît divers procédés de réalisation de textures en fibres de carbone à partir d'une texture en fibres cellulosiques qui est imprégnée par une
10 composition liquide contenant un constituant ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, avant d'être traitée thermiquement à une température suffisante pour transformer les fibres cellulosiques essentiellement en fibres de carbone.

Ces constituants promoteurs de la déshydratation de la cellulose sont
15 connus également comme agents d'ignifugation de la cellulose. Ils permettent une carbonisation du précurseur cellulosique avec un meilleur rendement et une cinétique plus rapide.

La réalisation d'une texture activée en fibres de carbone comprend ensuite un traitement d'activation de la texture en fibres de carbone par l'action
20 d'un gaz oxydant, par exemple dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou air, à une température supérieure à 500°C, typiquement 600°C à 1 000 °C, c'est-à-dire une température supérieure à celle de la carbonisation. Une technique d'activation d'un tissu de carbone dans un four est décrite dans le document FR-A-2 741 363.

Il pourra aussi être fait référence aux documents "Database WPI, Derwent Publications Ltd.", Londres, 4B, n° AN96-299 267 (TW-A-274 567),
25 n° AN77-52947Y (JP-A-52-070121), n° AN85-287 343 (JP-A-60-198 166), n° AN83-49756K (JP-A-57-167716) et "Patents Abstracts of Japan", vol. 4, n° 38 (C-004) (JP-A-55-010472) qui décrivent l'activation de textures en fibres de
30 carbone préalablement obtenues par carbonisation d'un précurseur cellulosique auquel a été ajouté un promoteur de déshydratation de la cellulose (chlorure d'ammonium, acide phosphorique, chlorure de zinc, ...).

Ces techniques d'activation requièrent un traitement thermique spécifique. Elles ont un rendement massique global relativement faible, par
35 rapport à la texture en fibres cellulosiques, le traitement d'activation ayant pour

effet de créer un réseau microporeux par élimination de carbone. Le prix de revient est très élevé, les textures en fibres de carbone supports d'activation étant elles-mêmes coûteuses. De plus, l'activation affecte de façon importante les qualités mécaniques des fibres de carbone, et l'on observe que les documents cités ci-avant ne font, d'une façon générale, pas état des propriétés mécaniques des fibres de carbone activées.

Objets et résumé de l'invention

La présente invention a pour but de fournir un procédé permettant l'obtention de textures activées en fibres de carbone, à partir de fibres en précurseur de carbone de type cellulosique de façon plus économique et avec un rendement beaucoup plus élevé que dans l'art antérieur.

L'invention a aussi pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir des textures activées en fibres de carbone ayant une bonne tenue mécanique et conservant une souplesse élevée autorisant leur mise en forme, par exemple par drapage.

Conformément à l'invention, un procédé de réalisation d'une texture activée en fibres de carbone, comprenant les étapes qui consistent à fournir une texture en fibres de matériau cellulosique, précurseur de carbone, imprégner la texture par une composition contenant au moins un constituant minéral ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, et effectuer un traitement thermique de la texture imprégnée à une température suffisante pour provoquer la transformation du précurseur cellulosique essentiellement en carbone et obtenir une texture en fibres de carbone, est caractérisé en ce que le traitement thermique consiste en une montée en température à une vitesse moyenne comprise entre 1 et 15°C/min suivie d'un palier à une température comprise entre 350°C et 500°C, et est suivi d'une étape de lavage de la texture, de sorte que l'on obtient directement une texture activée en fibres de carbone, ayant une surface spécifique au moins égale à 600 m²/g, sans traitement ultérieur d'activation à température plus élevée.

Ainsi, l'invention est remarquable en ce que les phases de carbonisation et d'activation sont réalisées en un seul traitement thermique, à une température modérée et aboutissent à une texture activée ayant une surface spécifique très élevée. De plus, le rendement mesuré par le rapport entre la masse de texture activée et la masse de texture en fibres cellulosiques de départ est supérieur à 30 %, typiquement entre 35 % et 45 %, donc élevé. En outre,

comme cela ressort des exemples donnés plus loin, il est possible d'obtenir des textures activées en fibres de carbone conservant une excellente tenue mécanique.

La durée du palier du traitement thermique est de préférence au plus
5 égale à 1 h.

Le traitement thermique est réalisé sous atmosphère inerte ou partiellement oxydante. Le matériau cellulosique précurseur de carbone constituant les fibres de la texture de départ est choisi parmi les rayonnes, la
10 fibranne, les celluloses à solvant, le coton et les fibres libériennes, de préférence parmi les rayonnes textiles et la fibranne.

Avantageusement encore, la composition liquide d'imprégnation de la texture en fibres de matériau cellulosique contient au moins un constituant minéral et des charges solides, celles-ci étant par exemple choisies parmi
l'antimoine, le fer, le titane et le silicium.

15 Avantageusement encore, les étapes de traitement thermique et de lavage sont réalisées en continu, grâce à la bonne tenue mécanique de la texture

Brève description des dessins

Des modes de réalisation du procédé seront décrits ci-après à titre
20 indicatif, mais non limitatif. Il sera fait référence aux dessins annexés qui illustrent :

- figures 1A, 1B, 1C : une représentation très schématique d'une installation industrielle permettant la mise en oeuvre du procédé ; et

- figure 2 : une courbe illustrant le profil de température du four de
25 traitement thermique de la figure 1B.

Description détaillée de modes préférés de réalisation

Le procédé peut être mis en oeuvre sur différentes textures fibreuses, notamment des fils, câbles, tissus, nappes de fils unidirectionnelles ou multidirectionnelles, feutres, mats, tricotés, feuilles, films, ...

30 La texture fibreuse de départ est en fibres en précurseur de carbone de type cellulosique, par exemple en multifilaments de rayonne, en filé de fibres de viscose (fibranne), en fibres ou filaments de cellulose à solvant, en fibres de coton ou encore en fibres libériennes.

Comme cela ressortira d'exemples donnés plus loin, il est préférable,
35 pour obtenir une texture activée en fibres de carbone présentant une bonne

tenue mécanique, d'utiliser des fibres précurseur en un matériau cellulosique présentant un faible degré d'orientation et un faible taux de cristallinité. On choisira alors plutôt des fibres de rayonne textile ou de fibranne.

La texture en fibres cellulosiques est imprégnée par une composition
5 contenant au moins un constituant ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose. De tels constituants sont bien connus en eux-mêmes et sont au moins, pour certains, aussi utilisés comme agents d'ignifugation de la cellulose. On pourra utiliser un ou plusieurs constituants minéraux choisis parmi l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4),
10 l'acide chlorhydrique (HCl), le phosphate diammonique $((NH_4)_2HPO_4)$, le phosphate de sodium (Na_3PO_4), le sulfate de potassium (K_2SO_4), le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), tout sel de phosphore ou de bore, ..., d'une façon générale des acides de Lewis ou de Brönsted.

Un mélange de plusieurs constituants pourra avoir un effet bénéfique
15 sur la tenue mécanique de la texture finale obtenue, s'ils sont choisis pour promouvoir la déshydratation de la cellulose à différents moments du traitement thermique et, par conséquent, font que la réaction est moins violente.

Différentes charges solides pourront être ajoutées à la composition d'imprégnation afin de constituer des impuretés qui favorisent le développement
20 du réseau microporeux lors du traitement thermique. On pourra par exemple utiliser des particules d'antimoine, de fer, de titane, de silicium. Ces hétéroatomes se placent entre et/ou au sein des unités structurales du carbone lors de la formation du réseau carboné, augmentant ainsi la microporosité.

La teneur en constituant(s) catalyseur(s) de la déshydratation de la
25 cellulose dépend de la nature des constituants. Elle est choisie, d'une façon générale, suffisamment élevée, pour engendrer une grande surface spécifique dans la texture activée, mais sans être excessive, ce qui conduirait à une texture fragile (cassante) et rigide.

Le traitement thermique comprend une première phase de montée
30 progressive en température, suivie d'un palier.

La montée en température doit être suffisamment rapide, pour obtenir une surface spécifique importante, mais sans vitesse excessive pour réaliser une dégradation ménagée de la cellulose et obtenir une texture activée finale ayant une bonne tenue mécanique. La vitesse moyenne de montée en

température est comprise entre 1 et 15°C/min, l'augmentation de température n'étant pas nécessairement linéaire dans le temps.

Le palier à la température finale de traitement thermique permet de compléter la dégradation de la cellulose. Il est important toutefois de ne pas dépasser une valeur maximale au-delà de laquelle un risque de fermeture des microporosités a été observé. La température finale de traitement est comprise entre 350°C et 500°C.

Le traitement thermique (montée en température et palier) est réalisé sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, ou partiellement inerte. Dans ce dernier cas, pourront être présents de l'oxygène de l'air, du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau ou d'autres agents oxydants, notamment engendrés par la décomposition du ou des constituants de la composition d'imprégnation. Dans la plage de température du traitement thermique, l'air, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau éventuellement présents participent à la décomposition de la cellulose, mais ne se comportent pas comme oxydants directs du carbone et n'ont pas de fonction d'agents d'activation, comme ce serait le cas à des températures beaucoup plus élevées.

Le lavage final de la texture activée est réalisé de préférence immédiatement après le traitement thermique pour éviter une obstruction des microporosités créées, obstruction pouvant provenir de la cristallisation d'un excès de constituants de la composition d'imprégnation dans les micropores, la cinétique de dissolution de ces cristaux étant très lente.

Le lavage effectué à l'eau peut comprendre une première phase de solubilisation du ou des constituants de la composition d'imprégnation présents en excès sur la texture finale, puis une deuxième phase de rinçage. Le lavage permet d'éliminer non seulement des phases résiduelles de la composition d'imprégnation, mais aussi des produits de dégradation du matériau cellulosique précurseur de carbone.

Des exemples particuliers de mise en oeuvre du procédé seront maintenant décrits.

Exemple 1

On utilise des échantillons de tissu de rayonne constituée d'une viscose multifilament, contenant moins de 0,03 % d'ensimage. Le tissu est obtenu à partir de fils de 190 tex tissés en contexture 15 x 15 (15 fils par cm en chaîne et en trame).

Le tissu est étuvé à 120°C pendant 1 h en étuve ventilée puis refroidi 1/2 h en dessiccateur. La masse surfacique du tissu est alors égale à 530 g/m².

Un échantillon de tissu est ensuite trempé dans une solution aqueuse d'acide phosphorique à 200 g/l, pendant 2 h, puis est égoutté à plat sur une grille pendant au moins 24 h. La teneur en acide sur le tissu est de 17 %, mesurée par le rapport entre la masse d'acide phosphorique pur sur le tissu et la masse du tissu sec avant imprégnation.

Le tissu imprégné est enroulé sur lui-même et disposé dans une nacelle en céramique qui est introduite dans un tube en quartz d'un four de traitement thermique.

Un traitement thermique est effectué sous un flux d'azote de 10 l/h à pression atmosphérique. Le traitement comprend une montée en température à une vitesse d'environ 10°C/min jusqu'à 400°C suivie d'un palier de 30 min à cette température.

Après refroidissement, le tissu est lavé afin d'éliminer des produits de dégradation des phases celluloses du précurseur initial et/ou excès d'additif acide. Le lavage est réalisé par circulation d'eau distillée pendant 5 h et le tissu lavé est séché sous air à 160°C pendant 2 h.

Le tissu activé en fibres de carbone finalement obtenu présente les caractéristiques remarquables suivantes :

- une surface spécifique élevée : environ 1 000 m²/g,
- une masse surfacique d'environ 350 g/cm² après séchage,
- une résistance mécanique à la rupture en traction de bon niveau, environ 1 daN/cm, tant en sens trame qu'en sens chaîne,
- un diamètre moyen de pores égal à environ 0,6 nm,
- un volume total de pores d'environ 0,6 cm³/g,
- un taux de carbone de 80 % environ, et
- un rendement moyen de 40%, obtenu par mesure du rapport entre le poids de tissu activé en fibres de carbone obtenu et le poids du tissu de rayonne étuvé et séché (un tel rendement est plus du double de celui obtenu avec des procédés de l'art antérieur évoqué en tête de la description dans lesquels une activation à température élevée est réalisée après carbonisation).

L'exemple ci-dessus est repris dans la première ligne A du tableau 1 ci-après.

Exemples 2 à 12

On procède comme dans l'exemple 1, mais en faisant varier la concentration de la solution d'acide phosphorique, ou les conditions du traitement thermique (vitesse de montée de température, température de palier, 5 durée du palier, addition éventuelle de vapeur d'eau dans l'atmosphère sous laquelle le traitement thermique est réalisé).

Les exemples 2 à 12 sont repris dans les lignes B à L du tableau 1.

Dans ce tableau, la "teneur acide" est le rapport entre la masse d'acide pur fixé sur le tissu après imprégnation et la masse du tissu sec avant 10 imprégnation le "rendement" est le poids du tissu activé de carbone lavé et séché par rapport au poids du tissu de rayonne étuvé et séché, et la résistance en traction est celle mesurée en sens trame ou chaîne sur le tissu activé de carbone obtenu.

Tableau 1

Tissu activé	Teneur acide %	Traitement thermique	Rendement %	Surface spécifique m ² /g	Résistance en traction daN/cm
A	17	10°C/min 400°C, 1/2 h	40,7	1040	0,9
B	17	10°C/min 500°C, 1/2 h	39,5	690	0,8
C	17	10°C/min 600°C, 1/2 h	42,3	260	1
D	17	10°C/min 400°C, 1/2 h + vapeur d'eau à 31 % vol.	39,4	985	0,45
E	17	10°C/min 500°C, 1/2 h + vapeur d'eau à 31 % vol.	36,5	930	0,85
F	17	1°C/min 400°C, 1/2 h	42,5	870	2,6
G	17	6°C/min 400°C, 1/2 h	41,6	910	0,55
H	17	15°C/min 400°C, 1/2 h	33,7	1070	0,3
I	17	20°C/min 400°C, 1/2 h	40,4	1065	(cassant)
J	25,5	10°C/min 400°C, 1 h	40,3	1280	(cassant)
K	25,5	1°C/min 400°C, 1 h	41,6	1095	0,76
L	34	10°C/min 400°C, 1 h	39,7	1660	(très cassant)

Les résultats constatés montrent que le taux d'acide fixé sur le tissu de rayonne doit de préférence rester dans une certaine limite, faute de quoi la résistance du tissu activé de carbone devient faible, voire nulle. De même, le traitement thermique doit être relativement modéré, en termes de vitesse de montée en température, ainsi que de température et durée de palier. On note aussi que la température de palier ne doit pas excéder 500°C si l'on veut garantir une surface spécifique relativement élevée, en tout cas supérieure à 600 m²/g.

En outre, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère sous laquelle le traitement thermique est réalisé permet d'augmenter la surface spécifique.

5 Exemple 13

On réalise un traitement semi-continu sur un tissu de rayonne au moyen de l'installation montrée très schématiquement sur les figures 1A, 1B et 1C.

10 On part d'une bande de tissu de rayonne textile 10 (figure 1A) à base viscose dévidée d'une bobine 12. Le tissu contient moins de 0,03 % d'ensimage, a une laize de 1 000 mm et une masse surfacique à sec d'environ 530 g/m².

Après séchage par passage sur des rouleaux chauffants 14 à une température d'environ 120°C, le tissu est imprégné, en utilisant la technique du foulardage, par une composition contenant un mélange d'acide phosphorique
15 pur (18 % en poids), de phosphate de sodium (2 % en poids) et de borate de sodium (1,5 % en poids), le reste étant de l'eau. Le tissu est véhiculé dans un bac 16 contenant cette composition, puis est exprimé entre deux rouleaux 18 appliqués l'un contre l'autre avec une pression réglée à environ 2 bars. La vitesse de défilement de la bande de tissu est d'environ 0,5 m/min. Le tissu
20 imprégné est séché à une température de 30°C à 85°C, par exemple par passage sur des rouleaux chauffants 20, afin d'éliminer l'eau de la composition d'imprégnation puis passe dans un système de traction 21 de type oméga avant d'être enroulé sur une bobine 22 pour être stocké pendant environ 24 h.

Le tissu imprégné est repris de la bobine 22 au moyen d'un système
25 de traction 24 de type oméga (figure 1B) et passe dans un pantin 26 permettant de garantir une tension constante pendant tout le processus.

Le tissu traverse une boîte d'étanchéité 32 et une boîte d'évacuation d'effluents 34 situées devant l'entrée d'un four 30 de traitement thermique. En sortie du four, le tissu traverse une boîte d'évacuation d'effluents 36 et une boîte
30 d'étanchéité 38.

Les boîtes d'étanchéité 32, 38 sont traversées par un flux transversal d'azote en surpression. La boîte d'évacuation d'effluents 34 est fixée sur la paroi amont du four et a sa paroi traversée par une canne 35a permettant notamment l'alimentation du volume interne du four par de l'azote, le traitement thermique
35 étant réalisé sous atmosphère neutre. La boîte d'évacuation d'effluents 36 est

fixée sur la paroi aval du four 30. Les boîtes 34 et 36 présentent des sorties 34a, 36a pour l'évacuation des effluents gazeux. Des écrans 40, laissant le passage à la bande de tissu, sont prévus à l'entrée et à la sortie du four 30 pour limiter le rayonnement thermique vers l'extérieur.

5 Dans le four 30, le tissu défile à l'intérieur d'un tube de quartz 30a en reposant sur une échelle 30b également en quartz. La longueur utile du tube de quartz est d'environ 1,3 m. Le four 30 présente plusieurs zones de chauffage, par exemple quatre zones successives I, II, III, IV et le chauffage est commandé de manière que le tissu parvienne à une température d'environ 400°C, environ
10 40 min après l'entrée dans le four, après montée progressive en température, et reste à cette température pendant environ 30 min avant sortie du four. La figure 2 montre le profil de température dans le four en fonction du temps de séjour. La vitesse de montée en température jusqu'au palier de 400°C est d'environ 10°C/min.

15 En sortie de la boîte d'étanchéité 38, le tissu passe sur un rouleau 42 (figure 1C) associé à une jauge de contrainte, permettant de mesurer la tension sur le tissu.

Le tissu parvient ensuite à un poste de lavage comprenant un bac 50 partagé en deux compartiments amont et aval 50a, 50b. Avant d'entrer dans le
20 compartiment 50a, le tissu est arrosé par de l'eau permutée au moyen de buses 52 à jet plat, qui alimentent le compartiment 50a, dans lequel l'excès de constituants de la composition d'imprégnation encore présents sur le tissu peut être solubilisé. Le tissu passe ensuite dans le compartiment 50b où il est rincé par de l'eau déminéralisée projetée sur le tissu au moyen de buses 54 situées en
25 sortie du compartiment 50b, au-dessus de celui-ci.

Le tissu lavé passe dans un système de traction 56 de type oméga, dans lequel il est également exprimé, avant d'être séché à une température d'environ 120°C par passage entre deux plaques radiantés 58. La vitesse d'entraînement par le système de traction 56 est choisie légèrement supérieure à
30 celle imposée par le système de traction 24, pour tenir compte du retrait du tissu lors de la carbonisation.

Cet exemple est repris à la ligne M du tableau 2 ci-dessous. On obtient un tissu activé en fibres de carbone ayant une surface spécifique d'environ 1 000 m²/g et une résistance à la rupture en traction, tant en chaîne
35 qu'en trame, d'environ 1 daN/cm.

Exemples 14 à 16

On procède comme dans l'exemple 13, mais en faisant varier différents paramètres : la teneur en acide phosphorique, la vitesse de montée en température et la durée du palier du traitement thermique.

Les exemples 14 à 16 sont repris dans les lignes N à P du tableau 2. Dans ce tableau, la teneur en acide phosphorique est le rapport entre la masse d'acide pur fixé sur le tissu après imprégnation et la masse du tissu sec avant imprégnation et la résistance en traction exprime la résistance à rupture en traction en sens chaîne.

Tableau 2

Tissu activé	Teneur en H_3PO_4 %	Traitement thermique	Surface spécifique m^2/g	Résistance en traction daN/cm
M	17	10°C/min 400°C, 1/2 h	1 000	1
N	1 à 7	10°C/min 400°C, 1/2 h	150 à 250	5,2
O	17	0,01 à 0,1°C/min 400°C, 1/2 h	200	1,1
P	17	10°C/min 400°C, 2 à 12 h	170 à 130	0,9

Les résultats obtenus avec les tissus N montrent qu'une faible quantité d'acide phosphorique n'est pas suffisante pour créer une microporosité substantielle. En se référant également aux tissus J, K, L du tableau 1, on peut considérer que la teneur en acide phosphorique doit de préférence être comprise entre 10 et 22 %. On note qu'une faible quantité d'acide phosphorique se traduit par une augmentation de la résistance mécanique : la structure du carbone est fermée, ce qui va à l'encontre du souci de créer un réseau poreux.

Les résultats obtenus avec les tissus O montrent qu'une très faible vitesse de montée en température ne permet pas non plus d'obtenir une porosité satisfaisante. L'observation des résultats obtenus avec les tissus F, G, H, I du tableau 1 indique que la vitesse moyenne de montée en température doit être comprise entre 1 et 15°C/min, de préférence entre 1 et 10°C/min, si l'on ne veut pas pénaliser la tenue mécanique (tissu I).

Les résultats obtenus avec les tissus P montrent qu'un palier de trop longue durée conduit à une quasi-fermeture de la microporosité développée précédemment. C'est pourquoi il est préférable de limiter la durée du palier à au plus 1 h.

- 5 Pour l'interprétation des résultats du tableau 2 en ce qui concerne la surface spécifique, il est utile de noter que les carbones à précurseurs cellulosiques présentent "naturellement" (sans activation) une surface spécifique de 50 à 150 m²/g pour des traitements thermiques de carbonisation à des températures inférieures à 1 300°C. Par conséquent, avec les tissus N, O, P, il
- 10 n'est pas observé d'activation très significative au-delà de cette microporosité "naturelle".

Exemples 17 à 20

- On procède comme dans l'exemple 13, mais en utilisant différents
- 15 produits d'imprégnation du tissu de rayonne, respectivement de l'acide phosphorique, un mélange d'acide phosphorique et de borate de sodium, du chlorure d'ammonium et du phosphate diammonique.

- Les résultats obtenus sont repris dans les lignes Q à T du tableau 3. Les teneur indiquées en % représentent les rapports entre la masse de produit
- 20 d'imprégnation pur fixé sur le tissu et la masse de tissu sec avant imprégnation.

Tableau 3

Tissu activé	Constituant de la composition d'imprégnation	Surface spécifique m ² /g	Résistance en traction daN/cm
Q	H ₃ PO ₄ (17 %)	1 005	0,7
R	H ₃ PO ₄ (17 %) + Na ₂ B ₄ O ₇ (1,5 %)	1 020	2,7
S	NH ₄ Cl (25 %)	350	3,1
T	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (20 %)	540	0,9

5 L'acide phosphorique, outre son faible coût, a l'avantage de présenter trois fonctions acides pour promouvoir la déshydratation de la cellulose et, par rapport à NH₄Cl et (NH₄)₂HPO₄, de demander une moindre teneur en vue de l'obtention de la porosité désirée.

10 Avec NH₄Cl et (NH₄)₂HPO₄, une teneur sensiblement plus importante est nécessaire pour obtenir une surface spécifique du même ordre que celle obtenue avec H₃PO₄.

Aussi, l'utilisation d'acide phosphorique, éventuellement en mélange avec d'autres constituants, sera préférée, sans toutefois exclure d'autres constituants minéraux connus comme promoteurs de la déshydratation de la cellulose.

15

Exemples 21 à 25

20 Il est procédé comme dans l'exemple 13, mais en utilisant différents précurseurs cellulosiques, respectivement : une rayonne I de type textile qui contient naturellement des additifs tels que de l'aluminium et du dioxyde de titane dans sa structure, celle-ci étant une structure cristalline très désorientée, une rayonne II intermédiaire entre rayonne textile et rayonne technique, une rayonne III technique, du type de celles utilisées pour les renforts de pneumatiques, une rayonne IV de type "cellulose à solvant" et une fibranne V couramment utilisée dans l'industrie textile. Les résultats obtenus sont indiqués dans les lignes U à Y

25 du tableau 4.

Tableau 4

Tissu activé	Type de précurseur	Surface spécifique m ² /g	Résistance en traction daN/cm
U	Rayonne I	1 310	1,5
V	Rayonne II	1 010	3,1
W	Rayonne III	1 145	(rigide et cassant)
X	Rayonne IV	750	(cassant)
Y	Fibranne V	1 030	0,2 (souple)

Ces résultats montrent que l'on utilisera de préférence des
5 précurseurs de type rayonne textile et fibranne si l'on veut obtenir une tenue
mécanique satisfaisante (tissus U, V et Y).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une texture activée en fibres de carbone, comprenant les étapes qui consistent à fournir une texture en fibres de matériau
5 cellulosique précurseur de carbone, imprégner la texture par une composition contenant au moins un constituant minéral ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, et effectuer un traitement thermique de la texture imprégnée à une température suffisante pour provoquer la transformation du précurseur cellulosique essentiellement en carbone, et obtenir une texture en
10 fibres de carbone,

caractérisé en ce que le traitement thermique consiste en une montée en température à une vitesse comprise entre 1 et 15°C/min suivie d'un palier à une température comprise entre 350°C et 500°C, et est suivi d'une étape de lavage de la texture, de sorte que l'on obtient directement une texture activée en fibres
15 de carbone ayant une surface spécifique au moins égale à 600 m²/g, sans traitement ultérieur d'activation à température plus élevée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée du palier du traitement thermique est au plus égale à 1 h.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2,
20 caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé sous atmosphère inerte.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé sous atmosphère partiellement oxydante.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caracté-
25 risé en ce que le matériau cellulosique précurseur de carbone est choisi parmi les rayennes, la fibranne, les celluloses à solvant, le coton et les fibres libériennes.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
30 caractérisé en ce que le matériau cellulosique précurseur de carbone est choisi parmi les rayennes textiles et la fibranne.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la composition liquide d'imprégnation de la texture en fibres de matériau cellulosique contient au moins un constituant minéral et des
35 charges solides.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les charges solides sont choisies parmi l'antimoine, le fer, le titane et le silicium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les étapes de traitement thermique et de lavage sont
5 réalisées sur la texture fibreuse en continu.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le lavage est réalisé à l'eau et comprend une première phase de solubilisation d'un excès éventuel de constituant de la composition d'imprégnation et une deuxième phase de rinçage.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'imprégnation de la texture en fibres de matériau cellulosique est réalisée avec une composition contenant au moins de l'acide phosphorique, de manière que la masse d'acide phosphorique pur fixée sur la texture soit comprise entre 10 % et 22 % de la masse de la texture à l'état sec.

1/2

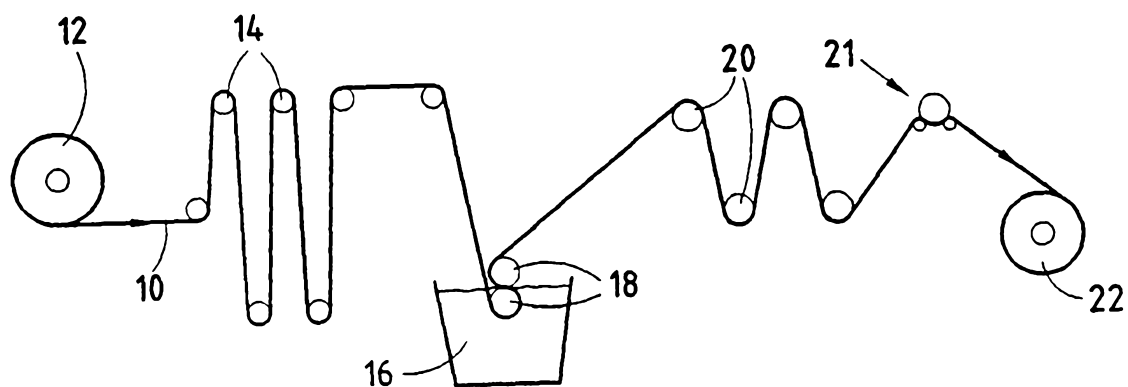


FIG.1A

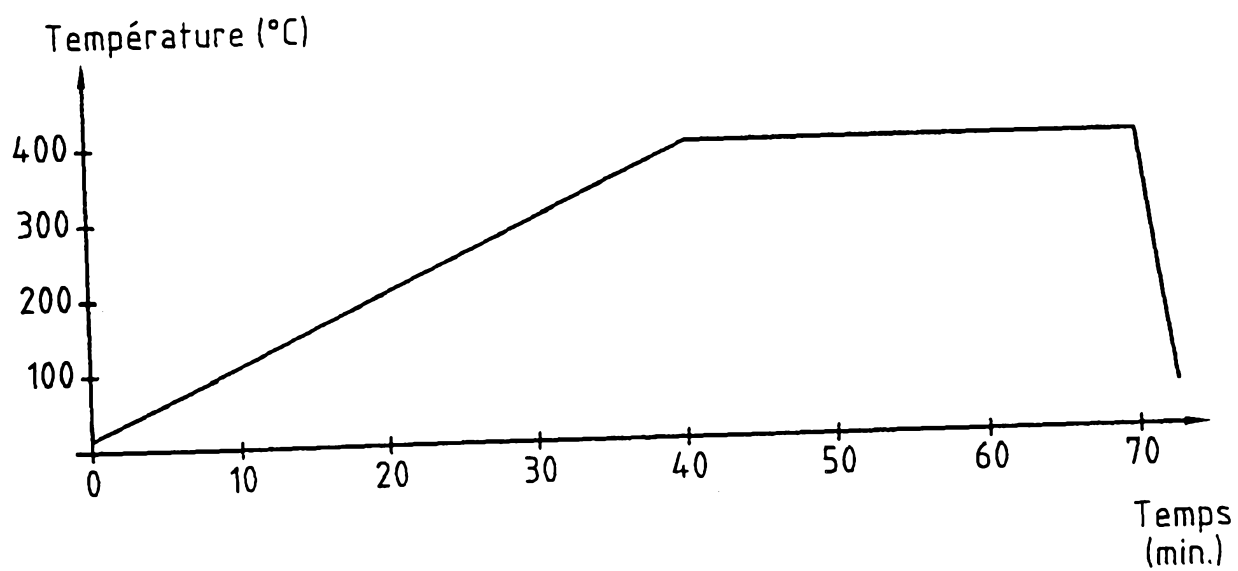


FIG.2

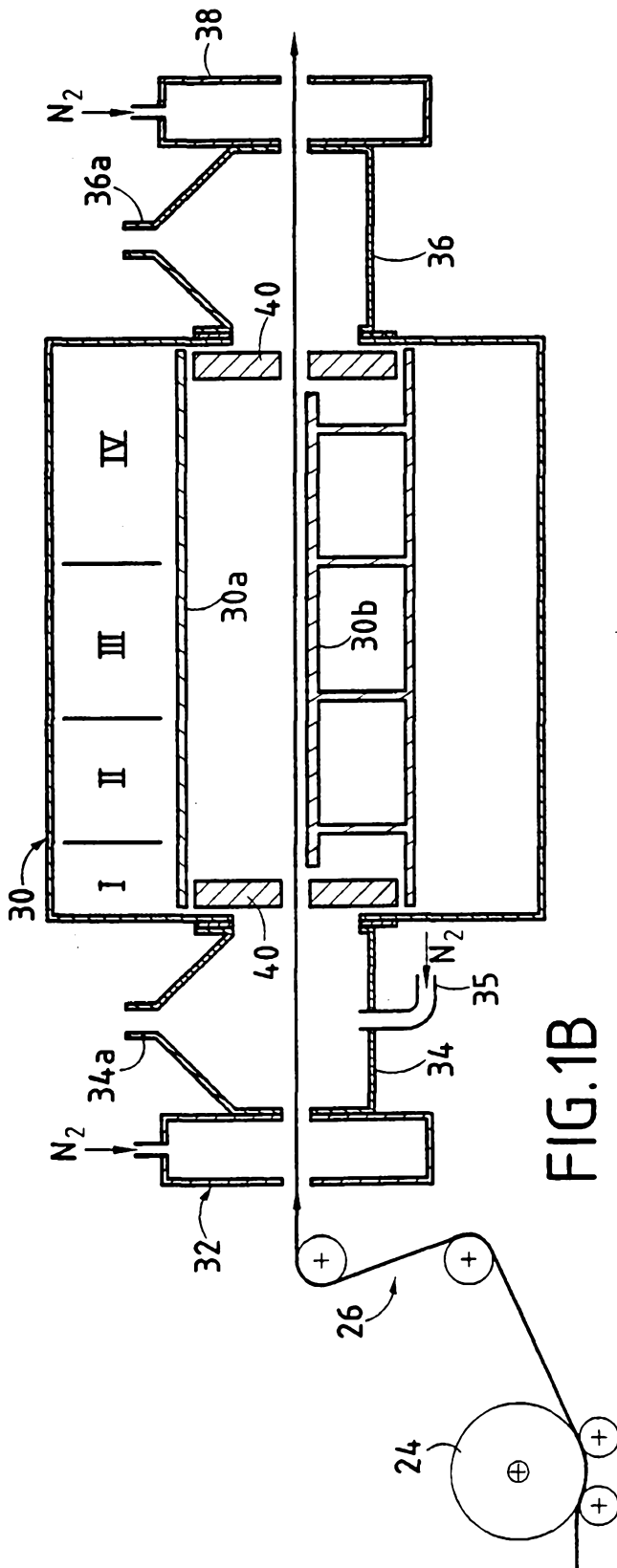


FIG. 1B

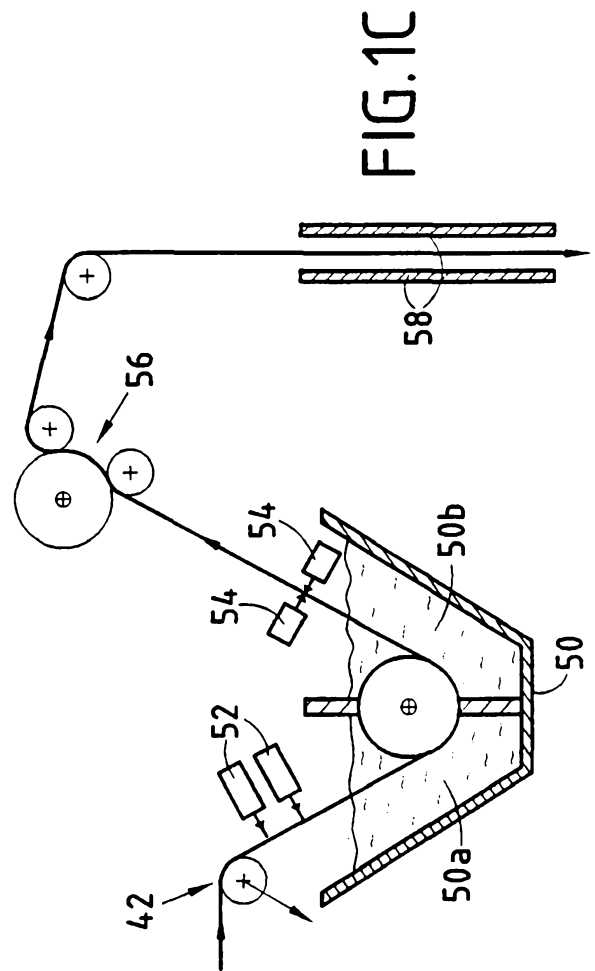


FIG. 1C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D01F11/12 D01F9/14

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)

IPC 6 D01F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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
A	US 3 441 378 A (ROSTISLAV DIDCHENKO) 29 April 1969 see claims 1,4,7,8 ---	1,3,5,6, 11
A	DATABASE WPI Week 9630 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-299267 XP002048919 & TW 274 567 A (HWANG B. ET AL.) , 21 April 1996 see abstract --- -/--	1,3,5,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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

29 June 1998

Date of mailing of the international search report

09/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00504

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 7730 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-52947y XP002048920 & JP 52 070 121 A (TOYO SPINNING CO.) , 10 June 1977 see abstract ---	1
A	DATABASE WPI Week 7812 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-22845a XP002048921 & JP 53 014 831 A (TOYOB0.) , 9 February 1978 see abstract ---	1,5,11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 38 (C-004), 27 March 1980 & JP 55 010472 A (TAKEDA CHEM. IND.), 24 January 1980, see abstract ---	1,3,5,6
A	& DATABASE WPI Week 8010 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-17255c & JP 55 010 472 A (...) see abstract ---	1,3,5,6
A	DATABASE WPI Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-436057 XP002048922 & CN 1 115 796 A (LIU Z.) , 31 January 1996 see abstract ---	1,5,11
A	DATABASE WPI Week 8546 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-287343 XP002048924 & JP 60 198 166 A (TOYOB0) , 7 October 1985 see abstract ---	1,3,5
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/FR 98/00504

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 8321 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-49756k XP002048925 & JP 57 167 716 A (TOYOB0) , 15 October 1982 see abstract ---	1,3,5
A	DATABASE WPI Week 7714 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-24525y XP002048926 & JP 52 025 120 A (TOYO SPINNING CO.) , 24 February 1977 see abstract ---	1,4,5
A	DATABASE WPI Week 8923 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-169593 XP002069733 & JP 01 111 022 A (IBIDEN CO.) , 27 April 1989 see abstract -----	1,3-8

Information on patent family members

PCT/FR 98/00504

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family member(s)

Publication
date

US 3441378	A	29-04-1969	DE	1671178 A	27-01-1972
			GB	1179324 A	28-01-1970

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. de Internationale No

PCT/FR 98/00504

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D01F11/12 D01F9/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 441 378 A (ROSTISLAV DIDCHENKO) 29 avril 1969 voir revendications 1,4,7,8 ---	1,3,5,6, 11
A	DATABASE WPI Week 9630 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-299267 XP002048919 & TW 274 567 A (HWANG B. ET AL.) , 21 avril 1996 voir abrégé --- -/--	1,3,5,6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juin 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bellingen, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/FR 98/00504

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 7730 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-52947y XP002048920 & JP 52 070 121 A (TOYO SPINNING CO.) , 10 juin 1977 voir abrégé ---	1
A	DATABASE WPI Week 7812 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-22845a XP002048921 & JP 53 014 831 A (TOYOB0.) , 9 février 1978 voir abrégé ---	1,5,11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 38 (C-004), 27 mars 1980 & JP 55 010472 A (TAKEDA CHEM. IND.), 24 janvier 1980, voir abrégé	1,3,5,6
A	& DATABASE WPI Week 8010 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-17255c & JP 55 010 472 A (...) voir abrégé ---	1,3,5,6
A	DATABASE WPI Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-436057 XP002048922 & CN 1 115 796 A (LIU Z.) , 31 janvier 1996 voir abrégé ---	1,5,11
A	DATABASE WPI Week 8546 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-287343 XP002048924 & JP 60 198 166 A (TOYOB0) , 7 octobre 1985 voir abrégé ---	1,3,5
	--- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/FR 98/00504

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 8321 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-49756k XP002048925 & JP 57 167 716 A (TOYOB0) , 15 octobre 1982 voir abrégé ---	1,3,5
A	DATABASE WPI Week 7714 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-24525y XP002048926 & JP 52 025 120 A (TOYO SPINNING CO.) , 24 février 1977 voir abrégé ---	1,4,5
A	DATABASE WPI Week 8923 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-169593 XP002069733 & JP 01 111 022 A (IBIDEN CO.) , 27 avril 1989 voir abrégé -----	1,3-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 98/00504

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3441378 A	29-04-1969	DE 1671178 A GB 1179324 A	27-01-1972 28-01-1970
