

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-507100

(P2015-507100A)

(43) 公表日 平成27年3月5日(2015.3.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6M 11/74 (2006.01)	DO6M 11/74	4 F 0 7 2
DO6M 11/42 (2006.01)	DO6M 11/42	4 L 0 3 1
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 C F C	
DO6M 101/40 (2006.01)	CO8J 5/24 C F F	
	DO6M 101:40	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-545258 (P2014-545258)	(71) 出願人	508322897
(86) (22) 出願日	平成24年12月6日 (2012.12.6)		トウホウ テナックス ユーロッパ ゲゼ
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月8日 (2014.7.8)		ルシャフト ミット ベシュレンクテル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/074649		ハフツング
(87) 国際公開番号	W02013/083696		Toho Tenax Europe G
(87) 国際公開日	平成25年6月13日 (2013.6.13)		mbH
(31) 優先権主張番号	11192309.0		ドイツ連邦共和国 ヴッパターナル カジ
(32) 優先日	平成23年12月7日 (2011.12.7)		ノシュトラッセ 19-21
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Kasinostrasse 19-21
			, D-42103 Wuppertal
			, Germany
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された導電率を有する複合材料のための炭素繊維

(57) 【要約】

本発明は、金属被覆を有する炭素繊維フィラメントからなる、導電性を備えた炭素繊維に関し、その際に、この炭素繊維フィラメントは、導電性ナノ粒子を含有する、少なくとも1つのポリマーの結合剤をベースとする、前記金属被覆上に存在する調製物を有し、およびその際にそれぞれ金属被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、前記金属被覆の濃度は、8～25質量%でありかつ前記カーボンナノチューブの濃度は、0.1～1質量%である。本発明は、さらに、当該繊維の製造法ならびに炭素繊維フィラメントからなる炭素繊維を含む、繊維強化された複合材料と、その際に前記炭素繊維フィラメントは、金属で被覆されているものとし、およびポリマーをベースとするマトリックスとに関し、その際に前記複合材料中の繊維体積割合は、45～70Vol%であり、および前記複合材料は、さらに少なくとも部分的にマトリックス中に分散されている導電性ナノ粒子を含有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属被覆を有する炭素繊維フィラメントからなる、導電性を備えた炭素繊維であって、

- この炭素繊維フィラメントが導電性ナノ粒子を含有する、少なくとも 1 つのポリマーの結合剤をベースとする、前記金属被覆上に存在する調製物を有し、および
- それぞれ金属被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、前記金属被覆の濃度が 8 ~ 25 質量%でありかつ導電性ナノ粒子の濃度が 0.1 ~ 1 質量%であることを特徴とする、前記炭素繊維。

【請求項 2】

前記導電性ナノ粒子の濃度が、金属被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、0.1 ~ 0.5 質量%であることを特徴とする、請求項 1 記載の炭素繊維。 10

【請求項 3】

導電性ナノ粒子がカーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の炭素繊維。

【請求項 4】

前記金属被覆の濃度が 10 ~ 25 質量%であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の炭素繊維。

【請求項 5】

前記金属被覆を構成する金属が銅であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の炭素繊維。 20

【請求項 6】

改善された導電率を有する複合材料のための炭素繊維の製造法であって、次の方法工程：

- a) 炭素繊維フィラメントからなる炭素繊維を準備する工程、
- b) 金属を金属被覆の形でフィラメント上に析出させるための被覆プロセスを実施する工程、
- c) 調製物を、金属被覆を備えたフィラメント上に施す工程、その際にこの調製物は、導電性ナノ粒子を含有するものとし、を含む、前記方法。

【請求項 7】

前記方法工程 a) ~ c) を、次々と連続的プロセスで実施することを特徴とする、請求項 6 記載の方法。 30

【請求項 8】

前記方法工程 b) は、電気めっきプロセスであることを特徴とする、請求項 6 または 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記方法工程 b) において析出される金属は、銅であることを特徴とする、請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記調製物を施す方法工程 c) は、炭素繊維フィラメントが導電性ナノ粒子を含有する水性分散液で含浸される含浸工程であることを特徴とする、請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 11】

前記分散液は、さらに少なくとも 1 つのエポキシ樹脂および / または少なくとも 1 つのポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

炭素繊維フィラメントからなる炭素繊維と、その際に当該炭素繊維フィラメントは、金属で被覆されているものとし、ポリマーをベースとするマトリックスを含む繊維強化された複合材料であって、その際に当該複合材料における炭素繊維の体積割合は、30 ~ 70 vol % である、前記の繊維強化された複合材料において、この複合材料がさらに、少なくとも部分的にマトリックス中に分散されている導電性ナノ 50

粒子を含有することを特徴とする、前記の繊維強化された複合材料。

【請求項 1 3】

前記複合材料中の金属の濃度が複合材料中に含まれる炭素繊維の質量に対して、2.5 ~ 30 質量%の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 2 記載の繊維強化された複合材料。

【請求項 1 4】

前記複合材料中の導電性ナノ粒子の濃度が0.04 ~ 0.65 質量%の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 2 または 1 3 記載の繊維強化された複合材料。

【請求項 1 5】

前記導電性ナノ粒子がカーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項 1 2 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の繊維強化された複合材料。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化された複合材料において改善された導電率をもたらす、導電性を備えた炭素繊維に関する。さらに、本発明は、改善された導電率を有する繊維強化された複合材料に関する。

【0002】

繊維強化された複合材料の導電率を改善するために、金属被覆を備えている炭素繊維を使用することは、公知である。この種の繊維およびその製造は、例えば欧州特許出願公開第0149763号明細書A中に記載されている。ニッケル被覆を有する商業的に入手可能な炭素繊維は、当該繊維を用いて製造された複合材料において、改善された導電率をもたらす。しかし、ニッケル被覆された炭素繊維をベースとする当該複合材料は、比重が高いという欠点を示し、この比重は、良好な導電率の達成に必要とされるニッケル割合に基づくものであり、繊維質量に対して30 ~ 40 質量%の高さにある。さらに、ニッケル被覆された炭素繊維を使用することは、健康の危険性および安全性リスクのゆえに問題である。

20

【0003】

炭素繊維をベースとする複合材料の導電率を改善するための他の選択可能な方法によれば、例えば銅からなる平らな金属網状組織は、例えば格子またはメッシュの形で前記複合材料上に取り付けられ、および/または前記複合材料中に組み込まれる。材料として、しばしば銅またはアルミニウムが使用される。それによって、ニッケル被覆された炭素繊維をベースとする複合材料に比べて金属網状組織の延伸方向での良好な導電率において、より低い比重を実現させることができる。しかし、前記導電率は、金属網状組織の延伸に対して垂直では、すなわち複合材料の厚さ方向では不十分である。さらに、当該金属網状組織のドレープ性は、湾曲した幾何学的形状を有する構造部材の製造の際にはしばしば要求を満たさない。

30

【0004】

同様に、複合材料の導電率を改善するために、カーボンナノチューブ(“carbon nanotubes”(CNT)、Nanotubes)を含有する系調製物を有する炭素繊維を使用することは、公知である。ナノチューブを含有する調製物を有する繊維をベースとする熱硬化性樹脂のポリマー複合材料を製造する方法は、例えばWO 2010/007163中に開示されている。米国特許第2010/0260998号明細書は、ナノ粒子を含有する調製物のための配合に関連し、かつナノ粒子が分散されている調製物が備えられている繊維に関連する。

40

【0005】

米国特許第2010/0104868号明細書には、複数の成分からなる被覆を有するハイブリッド繊維が開示されており、その際にこの被覆は、電気泳動プロセスによるか、または電気めっきプロセスによる、ナノ粒子と金属の同時の析出によって製造される。この同時の析出により、ナノ粒子が金属中に運び込まれかつ金属によって取り囲まれ、これ

50

ら双方が繊維表面上に付着し、その結果、金属構造体が得られる。その表面上にナノ粒子を含有する金属層が施されている炭素繊維は、WO 2011/000394中にも開示されている。

【0006】

公知の手段により、繊維複合材料の導電率の改善が達成されるとしても、炭素繊維で強化された複合材料の導電率に関連して、さらなる改善の要望がある。

【0007】

したがって、本発明の課題は、強化繊維によって製造された複合材料の改善された導電率をもたらす強化繊維を提供することである。同じく、本発明の課題は、改善された導電率を有する複合材料を提供することである。

【0008】

この課題は、金属被覆を有する炭素繊維フィラメントからなる、導電性を備えた炭素繊維であって、前記炭素繊維フィラメントが導電性ナノ粒子を含有する、少なくとも1つのポリマーの結合剤をベースとする、前記金属被覆上に存在する調製物を有し、およびそれぞれ金属被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、前記金属被覆の濃度が8～25質量%でありかつ導電性ナノ粒子の濃度が0.1～1質量%であることを特徴とする、前記炭素繊維によって解決される。

【0009】

このようなやり方で被覆された炭素繊維を用いると、認容可能な比重と同時に、ニッケル被覆された炭素繊維をベースとする、公知の複合材料に比べて約25%まで減少される、改善された導電率を有する複合材料が得られることが判明した。さらに、殊に体積導電率、すなわち複合材料の厚さ方向の導電率は、例えば導電率の改善のために銅網状組織が嵌め込まれている公知の複合材料に比べて、本質的に高められうることが見い出された。

【0010】

本発明による導電性を備えた炭素繊維は、通常の炭素繊維系をベースとすることができ、すなわち短繊維フィラメントからなる系であっても、エンドレスフィラメントからなる系であってもよい。系がエンドレスフィラメントからなる場合には、フィラメントの数は、特に3000～48000本のフィラメントの範囲内、特に有利に6000～24000本のフィラメントの範囲内にあることができる。同様に、200～32000texの範囲内の系の線密度(Titer)を有する系が好ましく、および400～16000texの範囲内の系の線密度を有する当該系が特に好ましい。炭素繊維の機械的性質に関連して、すなわち当該炭素繊維の強度およびモジュールに関連して、通常の炭素繊維を使用することができる。同様に、炭素繊維は、ピッチ前駆体、ポリアクリルニトリル前駆体、リグニン前駆体またはビスコース前駆体から取得された系をベースとすることができる。

【0011】

金属被覆を形成する金属は、ニッケル、コバルト、銅、白金、錫、カドミウム、亜鉛、銀、金等またはこれらの金属の少なくとも2つの合金であることができる。様々な金属が異なる層で炭素繊維フィラメント上に塗布されていてもよい。好ましくは、金属被覆を形成する金属は、銅である。

【0012】

本発明による炭素繊維の良好な導電率のためには、金属被覆が均一で連続的にフィラメント表面を覆うことが重要である。金属被覆の通常の厚さは、0.01～0.5μmの範囲内にある。本発明の範囲内で、金属被覆の濃度は、10～25質量%であるのが好ましい。特に有利には、金属被覆の濃度は、金属被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、10～20質量%の範囲内にある。この種の金属濃度の場合、一面で炭素繊維の良好な取扱いが保証されており、他面、低い比重の際に高い導電率を有する複合材料が製造されうる。

【0013】

導電性ナノ粒子は、例えば、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノロッド、

10

20

30

40

50

カーボンナノリング、カーボンナノカロット、フラーレン、カーボンナノバッド、グラフェンであってもよいし、または特に0.4～100nmの範囲内の直径を有する、遷移金属からなるナノ粒子であってもよい。好ましくは、前記調製物中に含有されている導電性ナノ粒子は、単一壁または多重壁であってもよいカーボンナノチューブである。導電性ナノ粒子は、決定的に、複合材料の導電率の改善に共に作用する。殊に、前記導電性ナノ粒子は、本発明による導電性を備えた炭素繊維で製造された複合材料の体積導電率の改善をもたらす。本発明による炭素繊維を有する複合材料を製造する際に、導電性ナノ粒子は、少なくとも部分的に調製物からマトリックス材料中に移動し、そこで分散し、かつこうして導電率の改善をもたらすことが判明した。好ましい実施態様において、導電性ナノ粒子の濃度は、金属被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、0.1～0.5質量%である。

10

【0014】

金属被覆した炭素繊維上に存在する調製物は、少なくとも1つのポリマー結合剤をベースとし、この結合剤中には、導電性ナノ粒子が埋設されている。少なくとも1つのポリマー結合剤に関連して、通常、炭素繊維の調製に使用される成分、例えば熱硬化性樹脂のポリマーに反応する樹脂または熱可塑性ポリマーを使用することができる。特に、前記調製物は、少なくとも1つのエポキシ樹脂および/または少なくとも1つのポリウレタン樹脂を含む。本発明による炭素繊維と一緒に複合材料に加工されるマトリックス材料の種類および性状を展望すると、前記調製物は、微細粒子の形で存在していてもよい、さらなる成分、例えば熱硬化性樹脂のポリマーに反応する、さらなる樹脂または熱可塑性成分、例えばポリアミド、ポリヒドロキシエーテルまたは熱可塑性ポリウレタン樹脂を含有することができる。

20

【0015】

また、本発明は、改善された導電率を有する複合材料のための本発明による導電性を備えた炭素繊維の製造法に関し、この方法は、次の方法工程を含む：

- a) 炭素繊維フィラメントからなる炭素繊維を準備する工程、
- b) 金属を金属被覆の形でフィラメント上に析出させるための被覆プロセスを実施する工程、
- c) 調製物を、金属被覆を備えたフィラメント上に施す工程、その際にこの調製物は、導電性ナノ粒子を含有するものとする。

30

【0016】

本発明による方法は、例えば、未処理の炭素繊維に最初に金属被覆を備えさせ、および被覆後にとりわけポビン上に巻き取る、2工程法として実施されうる。次に、後の方法工程において、金属被覆を備えた炭素繊維は、例えばポリマーの結合剤ならびに導電性ナノ粒子の水性分散液を含有する調製浴に通すことができる。

【0017】

しかし、好ましくは、金属被覆および調製物の施与は、連続的プロセスで直接に連続して行われ、すなわち方法工程a)～c)は、次々と連続的プロセスで実施される。その際に、被覆プロセスは、金属をフィラメント上に析出させるために、洗浄工程および乾燥工程を含むことができ、これらの工程は、被覆または金属の析出に先行するかまたは被覆または金属の析出に続く。

40

【0018】

金属を金属被覆の形で炭素繊維のフィラメント上に析出させるための被覆プロセスは、有利に電気めっきプロセスである。金属被覆を炭素繊維上に施すためのこの種の電気めっきプロセスは、例えば欧州特許出願公開第0149763号明細書A中またはY. X. Gan "Electrolytic Metallic Coatings for Carbon Fibers", Materials and Manufacturing Processes, 第9巻, No. 2, 263-280, 1994, Marcel Dekker Inc. の論文に記載されており、当該文献の開示内容は、参照のために本明細書に援用される。

50

【 0 0 1 9 】

方法工程 b) において被覆として施される金属は、先に述べた金属または金属合金であることができる。特に、方法工程 b) において、銅は、炭素繊維のフィラメント上に施される。この場合、銅は、有利に硫酸銅を含有する水性電解浴から、錯形成剤としての酒石酸塩の添加下に塗布される。特に、電解浴を離れかつ金属被覆を備えた炭素繊維は、過剰の電解質およびルーズに付着する物質を除去するために、洗浄され、かつ引き続き乾燥機中で乾燥される。

【 0 0 2 0 】

本発明による方法における方法工程 c) に応じて、金属被覆した炭素繊維上に前記調製物を施すために、公知の手段を使用することができる。例えば、前記調製物は、金属被覆した炭素繊維を、導電性ナノ粒子を含有するポリマーの結合剤の溶解液または溶液で含浸することによって、施されうる。好ましくは、前記調製物を施す方法工程 c) は、炭素繊維フィラメントがポリマーの結合剤および導電性ナノ粒子を含有する水性分散液で含浸される含浸工程である。特に、前記調製物中に含まれる導電性ナノ粒子は、カーボンナノチューブである。

10

【 0 0 2 1 】

前記含浸に続いて、今や調製物を備えた炭素繊維が乾燥される。これに関して、100 ~ 160 の範囲内の乾燥温度は、特に好適であることが証明された。

【 0 0 2 2 】

本発明による導電性を備えた炭素繊維を用いて、低い比重と同時に、高い導電率および殊に高い体積導電率を有する、複合材料または複合材料素子が製造されうる。従って、本発明は、炭素繊維フィラメントからなる導電性を備えた炭素繊維（その際に炭素繊維フィラメントは、金属で被覆されている、すなわち金属被覆を有する）と、ポリマーをベースとするマトリックスとを含む繊維強化された複合材料であって、当該複合材料における炭素繊維の体積割合は、30 ~ 70 Vol % である、前記の繊維強化された複合材料にも関し、当該の繊維強化された複合材料は、この複合材料がさらに、少なくとも部分的にマトリックス中に分散されている導電性ナノ粒子を含有することによって特徴付けられている。

20

【 0 0 2 3 】

ポリマーをベースとするマトリックスは、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂からなるマトリックスであることができる。特に、ポリマーをベースとするマトリックスは、エポキシ樹脂マトリックスであるが、しかし、このエポキシ樹脂マトリックスは、複合材料のために、通常の添加剤、例えば複合材料の衝撃強さを高めるための熱可塑性粒子を含有していてもよい。

30

【 0 0 2 4 】

好ましい実施態様において、複合材料中の金属の濃度は、複合材料中に含まれる炭素繊維の質量に対して、2.5 ~ 30 質量 % の範囲内にある。さらなる好ましい実施態様において、複合材料中の導電性ナノ粒子の濃度は、0.04 ~ 0.65 質量 % の範囲内にある。複合材料中の金属の濃度が複合材料中に含まれる炭素繊維の質量に対して、2.5 ~ 30 質量 % の範囲内にありかつ複合材料中の導電性ナノ粒子の濃度が0.04 ~ 0.65 質量 % の範囲内にある複合材料は、特に好ましい。有利には、導電性ナノ粒子は、カーボンナノチューブである。

40

【 0 0 2 5 】

本発明をあとに述べる図および実施例ならびに比較例につき説明する。これに加えて、本発明の範囲内で次の分析法および測定法が適用される。

【 0 0 2 6 】

炭素繊維のフィラメント上での金属被覆の濃度ならびに導電性ナノ粒子の濃度：

炭素繊維のフィラメント上での金属被覆の濃度ならびに導電性ナノ粒子の濃度は、EN ISO 10548を用いて算出される。

【 0 0 2 7 】

50

その際に、最初に、EN ISO 10548の方法Aに従って、ソックスレー抽出を用いて、調製物は、炭素繊維から除去される。さらに、抽出物を窒素雰囲気下で熱重量分析することにより、導電性ナノ粒子の濃度は、測定される。

【0028】

調製物を導電性炭素繊維から除去した後に、EN ISO 10548の方法Bに従って、硫酸/過酸化水素混合物での湿式化学的酸化により、炭素繊維上の金属被覆は、除去され、および炭素繊維残留物の乾燥後の再計量により、金属被覆の濃度は、算出される。

【0029】

導電率を算出するための試験体用積層物の製造：

前記積層物の製造は、EN 2565に記載された方法A（湿式塗布法）に準拠して行われた。炭素繊維層の製造のために、炭素繊維系は、巻取幅を制限するための側方の棒材を備えた、2個の平行する、巻取板の側方で向かい合っている型を有する巻取板上に一定の糸応力下に巻き取られた。この巻取り中に、炭素繊維系は、予熱された樹脂（樹脂系RTM6、Hexcel社）で含浸された。この含浸は、ローラーでの含浸により行われ、その際に塗布すべき樹脂量は、ドクターブレードにより調節された。前記板は、目標の大きさとしての、層1枚当たり約300 g/m²の繊維の単位面積当たりの質量で巻き取った。さらに、前記層の数は、試験体の意図した厚さから生じ、その際に意図した樹脂含量は、40容量%であった。

【0030】

後続の処理の際に、0°方向で一方向に配置された炭素繊維を有する、向かい合っている面の上に配置された、2つの積層物構造体は、180°で2時間、10バールの圧力下でオートクレーブ中で硬化された。過剰の樹脂を吸収するための吸収布の使用ならびに内部応力を軽減するために可使時間の達成後に巻取り板の前面で積層物構造体を切開することは、CFK試験板のEN 2565で要求された品質を達成するためのさらなる手段であり、その際に全ての工程は、完成した積層物の樹脂割合ができるだけ40 ± 4容量%である程度に互いに調整されるべきである。

【0031】

得られた積層物から、導電率を算出するための試験体が切り出される。さらに、前記積層物から、検鏡試片および走査電子顕微鏡写真を作製するための試験体ならびに繊維体積割合および金属被覆の濃度を算出するための試験体を取り出された。

【0032】

導電率の測定：

導電率の測定は、DIN EN ISO 3915に準拠して電気抵抗を測定することにより行われた。

【0033】

製造された積層物から、そのつど140 × 10 mmの寸法の3つの試験体を準備した。図1に示したように、試験体1上に、200 mm²のそれぞれの面積を有する3つの接触面2、3、4の印を付けた。

【0034】

電氣的接点を改善するために、引き続き、接触面2、3、4で試験体の厚さから順次に出発厚さの5%がフライス盤を用いて除去された。こうして処理された接触面2、3、4上に、約10 μmの厚さの層の銀接触面を施し、そのようなわけで、これらの接触面の厚さを厚さ測定用ダイヤルゲージで定めた。

【0035】

電気抵抗Rを図2aおよび2b中の測定点に従って、DIN EN ISO 3915において要求された四極法を用いて、電圧抵抗ミリアンペア計5（例えば、Keithley型式2000）で測定した。

【0036】

オームセンチメートル[cm]で表わされた比電気抵抗率を、次の方程式に従って算出した：

10

20

30

40

50

【数 1】

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} [\Omega \text{ cm}], \quad (\text{I})$$

【0037】

上記式中、

ρ = 比電気抵抗率 [Ω cm]、

R = 測定された抵抗率 [Ω cm]、

A = 試験体の厚さ × 幅 [cm²]、

L = 11.5 cm (= 測定用トングの間隔、すなわち測定すべき抵抗しだいである、試験体に沿った距離)。

10

【0038】

導電率 [S/m] は、比電気抵抗率の逆数から算出される：

【数 2】

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [\text{S/m}] \quad (\text{II})$$

20

【0039】

図 2 a に示された測定配置 1、すなわち複数の電極が接触面 2、3 上、試験体の両端部上、および同じ試験体の本体表面上に存在する測定配置 1 により算出された導電率は、試験体の繊維方向での導電率に対する基準である。これに反して、図 2 b に示された測定配置 2、すなわち複数の電極が接触面 2、4 上、試験体の両端部上、および異なる試験体の本体表面上に存在する測定配置 2 により算出された導電率は、試験体の繊維方向に対して横方向、すなわち厚さ方向での導電率に対する基準、ひいては体積導電率に対する基準である。

30

【0040】

複合材料における繊維体積割合および金属被覆の濃度：

複合材料における純粋な炭素繊維の体積割合ならびに試験体における当該炭素繊維の質量は、EN ISO 10548、方法 B に従って、硫酸 / 過酸化水素を用いる抽出により算出される。

【0041】

さらなる工程において、試験体中に含まれている銅の質量は、こうして得られた、銅をイオン形で含有する抽出物から、電解質量分析により測定することにより算出される。複合材料中に含まれる純粋な炭素繊維の質量に対する、複合材料中の金属の濃度は、試験体中に含まれる炭素繊維の質量でもたらされる。

40

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】製造された積層物を示す略図。

【図 2 a】他の実施態様の製造された積層物を示す略図。

【図 2 b】他の実施態様の製造された積層物を示す略図。

【実施例】

【0043】

実施例 1：

800 tex の糸の線密度および 12000 本のフィラメントを有する未処理の乾燥した炭素繊維フィラメント糸を準備した。この炭素繊維フィラメント糸を、Y. X. Gan “Electrolytic Metallic Coatings for Carb

50

on Fibers", Materials and Manufacturing Processes, Vol. 9, No. 2, 263 - 280, 1994, Marcel Dekker Inc. の論文に記載された電気めっき法に従って銅で被覆した。この方法を $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 80 g、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 g、 K_2CO_3 30 g および H_2O 1 リットルの電解質浴の組成の際に、酒石酸ナトリウムカリウムを添加しながら、23 に温度調節された硫酸銅浴を用いて実施した。未処理の炭素繊維フィラメント系を、電気めっき浴の外側に配置された、第1の陰極ローラー上に案内し、引き続き電気めっき浴の内側で第1の可動の広幅ロール（黄銅ロッド）上に案内し、その際に前記浴中に存在する銅陽極に導いて通過させた。引き続き、既に部分的に金属被覆を備えた炭素繊維フィラメント系を、電気めっき浴の外側に配置された第2の陰極ローラー上に案内し、その後再度、電気めっき浴中で可動の広幅ロールを介して、電気めっき浴の内部の銅陽極に導いて通過させた。糸速度は、0.3 m / 分であった。前記陰極および銅陽極に接続された電圧源によって、15 V の電圧を準備した。

10

【0044】

金属被覆の施与後に、銅を備えた炭素繊維フィラメント系を、水を含む水浴に通過させて導き、過剰の電解質を洗い流した。引き続き、被覆された炭素繊維フィラメント系を乾燥機に通過させた。

【0045】

乾燥後に、被覆された炭素繊維フィラメント系を、調製物の施与のために、固体成分としてポリウレタン樹脂組成物、ならびに多重壁カーボンナノチューブを含む水性分散液を有する浴に通過させて導いた。この分散液の固体割合は、5 質量%であった。前記浴は、23 の温度に温度調節されていた。

20

【0046】

前記調製物浴中に含まれている分散液を、2つの出発分散液を1つに合わせることで得た。第1の出発分散液は、180 ~ 185 の軟化範囲を有する、ポリエステルをベースとするポリウレタン樹脂（Vondic 1230 NE、Dainippon Ink & Chemicals 社）を、水性分散液として含んでいた。第1の出発分散液を、固体含量に関連して、1 質量%の固体含量が生じる程度に希釈した。

【0047】

第2の出発分散液は、カーボンナノチューブ5 質量%で変性されている、ポリエステルをベースとするウレタンポリマーからなる、約26 質量%の固体含量を有していた。第2の出発分散液を、当該出発分散液の固体含量に関連して、4 質量%の固体濃度が生じる程度に希釈した。

30

【0048】

第1の出発分散液と第2の出発分散液とを、生じる分散液の固体含量、すなわち一方の側の、ポリエステルのベースとするポリウレタン樹脂（Vondic 1230 NE）対他方の側の、ポリエステルのベースとするウレタンポリマーおよびカーボンナノチューブが20 : 80 の比で存在する程度に調合した。

【0049】

前記調製物の水性分散液を含む浴の通過後に、今や調製物も備えた糸を150 の温度で乾燥させた。

40

【0050】

得られた、調製物および銅被覆を備えた炭素繊維系は、それぞれ銅被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、13.14 質量%の銅含量および0.13 質量%のカーボンナノチューブ濃度を有していた。炭素繊維の調製物割合は、3.51 質量%であった。

【0051】

実施例 2 :

実施例 1 と同様に行った。実施例 1 とは異なり、陰極および銅陽極に4.5 V の電圧を印加した。

50

【 0 0 5 2 】

調製物の施与のために、第 1 の出発分散液として、第 1 のエポキシ樹脂 H 1 および第 2 のエポキシ樹脂 H 2 を含む、エポキシ樹脂組成物を有する分散液を使用し、その際に前記樹脂の H 1 対 H 2 の質量比率は、1 . 2 であった。第 1 のエポキシ樹脂 H 1 は、約 2 0 0 0 m m o l / k g のエポキシ価および 9 0 0 g / m o l の平均分子量 M_N を有しかつ室温で固体であり、第 2 のエポキシ樹脂 H 2 は、約 5 4 0 0 m m o l / k g のエポキシ価および 7 0 0 g / m o l 未満の平均分子量 M_N を有しかつ室温で液状である。第 1 の出発分散液を 2 . 2 質量 % の樹脂割合に希釈した。

【 0 0 5 3 】

第 2 の出発分散液は、6 0 : 3 0 : 1 0 の比のポリヒドロキシエーテル対カーボンナノチューブ対界面活性剤からなる固体の含量約 6 . 2 質量 % を有していた。また、第 2 の出発分散液を 2 . 2 質量 % の固体の含量に希釈した。

10

【 0 0 5 4 】

第 1 の出発分散液と第 2 の出発分散液とを、生じる分散液の固体の含量、すなわち一方では、H 1 と H 2 、ならびに他方では、ポリヒドロキシエーテルとカーボンナノチューブと界面活性剤が 5 0 : 5 0 の比で存在する程度に調合した。

【 0 0 5 5 】

得られた、調製物および銅被覆を備えた炭素繊維系は、それぞれ銅被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、1 1 . 4 5 質量 % の銅含量および 0 . 2 7 質量 % のカーボンナノチューブ濃度を有していた。炭素繊維の調製物割合は、2 . 1 質量 % であった。

20

【 0 0 5 6 】

実施例 3 :

実施例 2 と同様に行った。実施例 2 とは異なり、第 1 の出発分散液を 1 . 5 質量 % の濃度に希釈した。

【 0 0 5 7 】

第 1 の出発分散液と第 2 の出発分散液とを、生じる分散液の固体の含量、すなわち一方では、H 1 と H 2 、ならびに他方では、ポリヒドロキシエーテルとカーボンナノチューブと界面活性剤が 5 0 : 5 0 の比で存在する程度に調合した。

【 0 0 5 8 】

得られた、銅被覆および調製物を備えた炭素繊維系は、それぞれ銅被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、1 0 . 7 質量 % の銅含量および 0 . 1 2 質量 % のカーボンナノチューブ濃度を有していた。炭素繊維の調製物割合は、0 . 9 4 質量 % であった。

30

【 0 0 5 9 】

比較例 1 :

実施例 1 による炭素繊維系上に、実施例 1 の記載と同様の銅被覆を施し、ならびに引き続き調製物を施した。しかし、実施例 1 とは異なり、調製物浴は、実施例 2 の記載と同様のエポキシ樹脂組成物を有する第 1 の出発分散液だけを含有していた。前記分散液の固体濃度は、4 . 3 質量 % であった。

【 0 0 6 0 】

得られた、調製物および銅被覆を備えた炭素繊維系は、銅被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、1 3 . 2 2 質量 % の銅含量を有していた。炭素繊維の調製物割合は、2 . 8 1 質量 % であった。

40

【 0 0 6 1 】

実施例 4 ~ 6 および比較例 2 ~ 5 :

実施例 1 ~ 3 により製造された炭素繊維系および比較例 1 により製造された炭素繊維系から、前記方法に従って積層物および試験体を製造し、これらの積層物または試験体に対して材料特性、例えば殊に導電率を算出した (実施例 4 ~ 6 、比較例 2) 。さらに、次の配置を有する対応する積層物を製造しかつ試験した。

【 0 0 6 2 】

比較例 3 : 強化繊維として、ナノ粒子なしのポリウレタン樹脂をベースとする調製物を

50

有する標準炭素繊維を使用した（Tenax HTS 40 F 13 12 K、Toho Tenax Europe GmbH社）。

【0063】

比較例4：強化繊維として、ポリウレタン樹脂をベースとする調製物を有する標準炭素繊維を使用した（Tenax HTS 40 F 13 12 K、Toho Tenax Europe GmbH社）。積層物の製造の際に、 73 g/m^2 の単位面積当たりの質量を有する、タイプAstrostrike CU015の銅織布（Astrostrike社）を前記積層物の表面の1つ上に貼り合わせた。前記表面上には、試験体の繊維方向での導電率を測定するための接触面が存在した（測定配置1、図2a）。

【0064】

比較例5：強化繊維として、ニッケル被覆およびポリウレタンをベースとする調製物を有する、商業的に入手可能な炭素繊維を使用した（Tenax HTS 40 A 23 12 K、Toho Tenax Europe GmbH社）。調製物は、ナノ粒子を含有していなかった。ニッケル被覆された炭素繊維は、ニッケル被覆および調製物を備えた炭素繊維の質量に対して、約30質量%のニッケル濃度を有していた。

【0065】

得られた積層物の性質は、第1表および第2表に記載されている。

【0066】

【表 1】

第 1 表 :

	積層物の 層の数	FVA [%] 1)	積層物の比重 [g/cm ³]	積層物の厚さ [mm]	金属被覆の濃度 (未処理の C 繊維 に対して)	積層物中の CNT 濃度 2)
実施例 4	8	41.89	1.61	2.1927	15.66	0.07
実施例 5	8	52.36	1.58	2.1865	13.2	0.20
実施例 6	8	54.54	1.62	3.1122	12.1	0.09
比較例 2	8	47.23	1.54	2.3292	15.66	./.
比較例 3	8	65.15	1.56	2.0238	./.	./.
比較例 4	8	64.12	1.60	2.0161	n.a. 3)	./.
比較例 5	14	45.98	2.01	2.4581	45	./.

1) FVA = 積層物中の繊維容量割合 [%]

3) CNT = カーボンナノチューブ

3) n.a.; C U 織布の使用

【 0 0 6 7 】

【表 2】

第 2 表 :

	比抵抗 [Ω*cm]		導電率 [S/m]		比導電率 [%] (標準 C 繊維に対する)		比導電率 [%] (標準 C 繊維 + FVA60 容量 % に対する)	
	測定配置 1	測定配置 2	測定配置 1	測定配置 2	測定配置 1	測定配置 2		
実施例 4	0.0020	0.0023	51243	42981	205	224	320	349
実施例 5	0.0021	0.0022	46792	44650	188	233	233	290
実施例 6	0.0027	0.0034	37405	29317	484	566	550	642
比較例 2	0.0027	0.0030	36984	32861	148	171	205	237
比較例 3	0.0040	0.0052	24945	19169	100	100	100	100
比較例 4	0.0004	0.0026	238158	37966	955	198	970	201
比較例 5	0.0001	0.0002	748454	610490	3000	3185	4251	4513

【符号の説明】

【0068】

1 試験体、 2、3、4 接触面、 R 電気抵抗

10

20

30

40

【図 1】

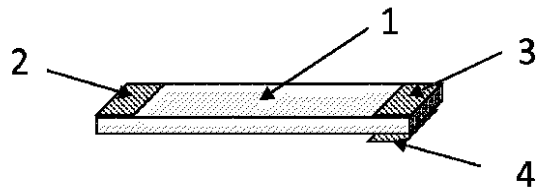


Fig. 1

【図 2 b】

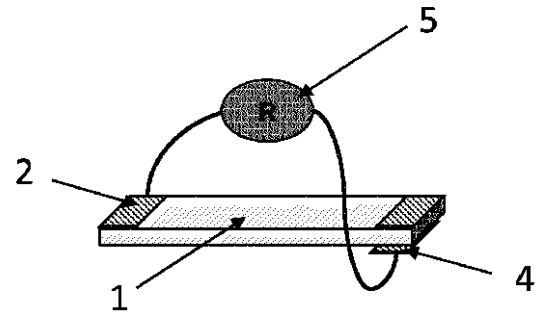


Fig. 2b

【図 2 a】

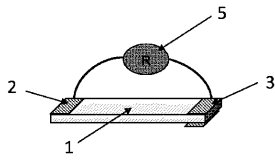


Fig. 2a

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/074649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. D06M11/74 B82Y30/00 C08J5/24 C08K7/24 D06M11/83 D06M15/55 D06M15/564 D06M23/08 ADD. D06M101/40 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) D06M B82Y C08J C08K 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/007163 A1 (NANOCYL SA [BE]; UNIV LEUVEN KATH [BE]; MEZZO LUCA [IT]; GODARA AJAY []) 21 January 2010 (2010-01-21) cited in the application paragraphs [0016] - [0017]; examples 4-5; table 1 -----	1-15
A	EP 0 149 763 A2 (TOHO BESLON CO [JP]) 31 July 1985 (1985-07-31) cited in the application page 1; examples 1-3 -----	1-15
A	US 2010/104868 A1 (LEE SANG BOK [KR] ET AL) 29 April 2010 (2010-04-29) cited in the application paragraphs [0051] - [0060], [0063] - [0072] -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 15 August 2013		Date of mailing of the international search report 26/08/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Menard, Claire

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/074649

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010007163 A1	21-01-2010	CN 102099403 A EP 2300517 A1 JP 2011528056 A KR 20110041469 A US 2011200755 A1 WO 2010007163 A1	15-06-2011 30-03-2011 10-11-2011 21-04-2011 18-08-2011 21-01-2010
EP 0149763 A2	31-07-1985	NONE	
US 2010104868 A1	29-04-2010	JP 2010106354 A US 2010104868 A1	13-05-2010 29-04-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/074649

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. D06M11/74 B82Y30/00 C08J5/24 C08K7/24 D06M11/83 D06M15/55 D06M15/564 D06M23/08 ADD. D06M101/40 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D06M B82Y C08J C08K Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/007163 A1 (NANOCYL SA [BE]; UNIV LEUVEN KATH [BE]; MEZZO LUCA [IT]; GODARA AJAY []) 21. Januar 2010 (2010-01-21) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0016] - [0017]; Beispiele 4-5; Tabelle 1	1-15
A	EP 0 149 763 A2 (TOHO BESLON CO [JP]) 31. Juli 1985 (1985-07-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 1; Beispiele 1-3	1-15
A	US 2010/104868 A1 (LEE SANG BOK [KR] ET AL) 29. April 2010 (2010-04-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0051] - [0060], [0063] - [0072]	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. August 2013		26/08/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Menard, Claire

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/074649

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2010007163	A1	21-01-2010	CN	102099403 A	15-06-2011
			EP	2300517 A1	30-03-2011
			JP	2011528056 A	10-11-2011
			KR	20110041469 A	21-04-2011
			US	2011200755 A1	18-08-2011
			WO	2010007163 A1	21-01-2010

EP 0149763	A2	31-07-1985	KEINE		

US 2010104868	A1	29-04-2010	JP	2010106354 A	13-05-2010
			US	2010104868 A1	29-04-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, JP, 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, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ズィルケ ヴィッツェル

ドイツ連邦共和国 ヴッパタール ルイーゼンシュトラッセ 5 6

(72)発明者 ベアント ヴォールマン

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ エリカシュトラッセ 9

(72)発明者 ズィルケ シュテュースゲン

ドイツ連邦共和国 ノイス ヴィートシュトラッセ 8

Fターム(参考) 4F072 AB10 AB24 AC16 AD23 AD43 AF01 AH03 AH31 AL11

4L031 AA27 AB04 BA02 BA04 BA33 BA34 CB11 DA15