

碳纤维表面处理专利技术分析

王海晶

(国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心, 广东 广州 510000)

摘要: 统计并分析了碳纤维表面处理技术在国内外专利的申请情况, 介绍和展望了该领域专利发展状况。

关键词: 碳纤维; 表面处理; 等离子体; 电化学; 气相; 液相

中图分类号: TS195.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2017)07-0009-03

随着碳纤维在汽车、机械设备、航空航天领域应用的迅速增长, 其需求量也在不断地增加。碳纤维表面处理技术的研究在碳纤维的应用和技术改进中起着至关重要的作用, 碳纤维的表面处理技术是制备碳纤维增强材料的重要方法之一, 常采用的处理方法分为电化学氧化法、液相氧化法、气相氧化法、等离子体处理法、表面涂层改性法等 5 种方法。

本文分析所用的专利数据源于国家知识产权局专利局提供的国内外专利数据库中筛选出的关于碳纤维表面处理技术领域的专利文献。

图 1 分析了碳纤维表面处理方法的技术演进路线。

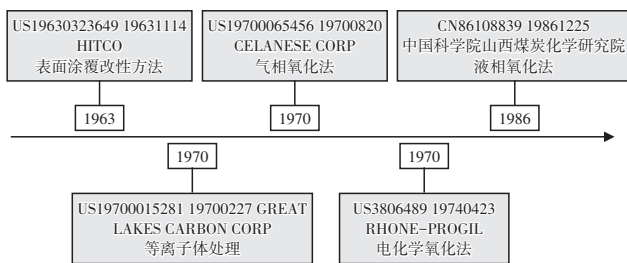


图 1 碳纤维表面处理方法的技术演进路线

从图 1 可知, 碳纤维表面处理技术从 20 世纪 60 年代就已经开始了, US19630323649 为首件用表面涂层改性方法处理碳纤维表面的申请; US19700015281 为首件涉及用等离子体处理碳纤维表面的申请; US19700065456 为首件涉及用气相氧化法处理碳纤维表面的方法; US3806489 为首件涉及用电化学氧化法处理碳纤维表面的申请; CN86108839 为首件涉及用液相氧化法处理碳纤维表面的申请。

碳纤维表面处理方法的申请人主要为大公司和研究院, 最初的碳纤维表面处理方法的专利申请主要集中在美国, 首件中国专利申请的申请人是中国科学院山西煤炭化学研究院, 内容为采用液相氧化法处理碳

纤维表面。

1 碳纤维表面处理技术专利的申请统计

1.1 专利申请量

图 2 给出了全球碳纤维表面处理技术随年份的发展情况。

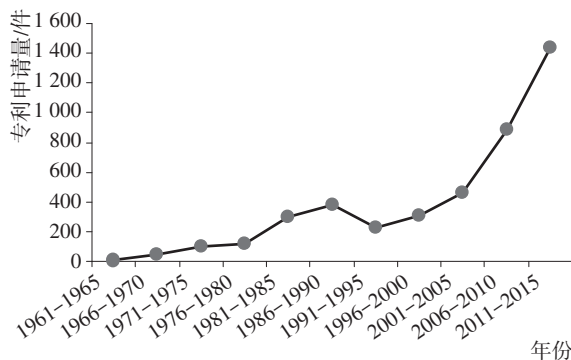


图 2 全球碳纤维表面处理技术的专利申请量分布图

由图 2 可知, 进入 20 世纪以来, 全球碳纤维表面处理技术的研究与应用大致分为三个阶段: 第一阶段(1961—1980 年)平稳发展阶段。此阶段对碳纤维表面处理技术的研究还处于萌芽阶段, 专利申请的数量较平稳, 在 1961—1965 年期间专利申请仅有 5 件, 首件涉及用表面涂层改性方法处理碳纤维表面的专利申请在此阶段产生, US19630323649 是由发明人 Gutzeit Carlos L 在 1963 年 11 月 14 日提出的, 该专利申请人位于美国加州加迪纳市的 HITCO 碳纤维复合材料公司(是 SGL 集团的附属碳公司); 在 1966—1970 年期间专利申请量为 43 件, 在此期间的碳纤维表面处理方法由表面涂层改性方法发展到等离子体及气相氧化法, 首件涉及用等离子体处理碳纤维表面的专利申请为 US19700015281, 是由 John Cecil Goan 等人在 1970 年 2 月 27 日提出, 该申请人是位于美国德克萨斯州阿瑟港市的大湖碳素公司(GREAT LAKES CARBON CORP); 首件涉及用气相氧化法处理碳纤维表面方法的专利申请是 US19700065456, 是由 Melvin L. Druin

收稿日期: 2017-05-11; 修回日期: 2017-05-22

作者简介: 王海晶(1988-), 研究实习生, 硕士研究生, 主要研究领域为纺织品抗皱整理及碳纤维应用, E-mail: 751364486@qq.com。

等人在1970年8月20日提出,申请人是塞拉尼斯(CELANESE CORP)公司,是一家具有近90年历史的全球性集化工、纤维和工程塑料为一体的公司。在1971—1975年期间专利申请量增加到100件,相对于1966—1970年期间专利申请量有明显的增加,在此期间新产生了一种碳纤维表面处理办法——电化学氧化法,US3806489是由Jean-Philippe Rieux等人在1973年5月24日在法国提出的,申请人来自法国的RHONE-PROGIL公司,直到1976—1980年,期间专利申请量增长到118件。

第二阶段(1981—2000年)是第一增长期。此阶段关于碳纤维表面处理技术的专利申请量处于稳步增长状态,在表面涂覆改性方法、等离子体、气相氧化法及电化学氧化方法的基础上不断地研究和改进,直到1986年12月25日由中国科学院山西煤炭化学研究院提出了一种碳纤维表面处理的新方法——液相氧化法,CN86108839是采用液相介质对碳纤维表面进行氧化处理的方法,这是首件中国专利申请,从此中国在该领域的专利申请不断增长。在1981—2000年期间的碳纤维表面处理方法的专利申请量共1144件,中国专利申请量仅为33件,主要是采用气相氧化法、液相氧化法及电化学氧化法处理碳纤维表面,相关申请人主要集中在研究所、高校。

第三阶段(2001年至今)为第二增长期。此阶段关于碳纤维表面处理技术的专利申请量迅猛增长,在2001—2005年期间专利申请量为462件,到2006—2010年期间专利申请量已经增长到884件,与上个五年相比增长了近乎100%,到2011—2015年期间关于碳纤维表面处理方法的专利申请量已经达到1436件,在此期间中国的专利申请量达到1144件。由此可见,中国对于碳纤维表面处理的研究也在不断增长,主要原因是碳纤维具有比强度高、比模量高、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异性能,现已广泛应用于汽车、机械设备、航天、航空等高科技领域。因此,对碳纤维表面处理方法的专利申请量呈现快速增长趋势。

1.2 专利申请国家分布

图3是全球碳纤维表面处理技术专利申请量位于前十位的国家分布情况。

由图3可知,日本在碳纤维表面处理技术的专利量最多,中国位居第二,中国的专利申请量自2001年后迅速增长。虽然中国对碳纤维的表面处理技术的研究起步晚于西方国家,但是发展很快,已然超过美国和德国等早期就对碳纤维表面处理的,美国排第三,德国排第四。

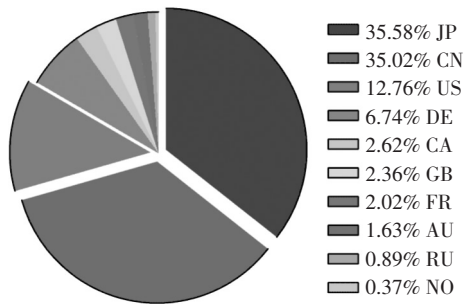


图3 碳纤维表面处理方法的专利申请国家分布图

1.3 专利申请人分布

图4为全球碳纤维表面处理技术的申请人分布情况。

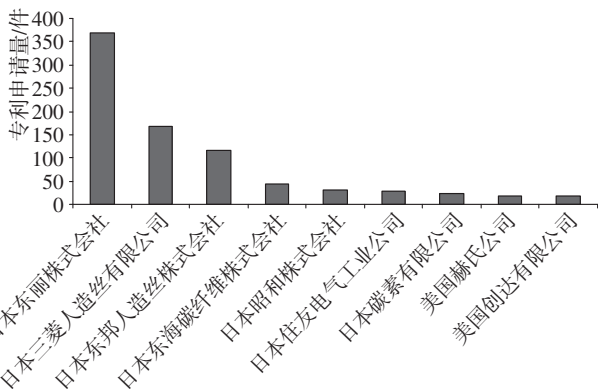


图4 全球碳纤维的表面处理技术的专利申请人分布图

由图4可知,巨头企业主要集中日本,且前九家的企业中仅有两家是美国公司,日本显然已成为碳纤维表面处理技术专利申请量的大国,其中日本东丽的专利申请量最多。

1.4 国内申请人

图5为国内碳纤维表面处理技术的申请人分布情况。

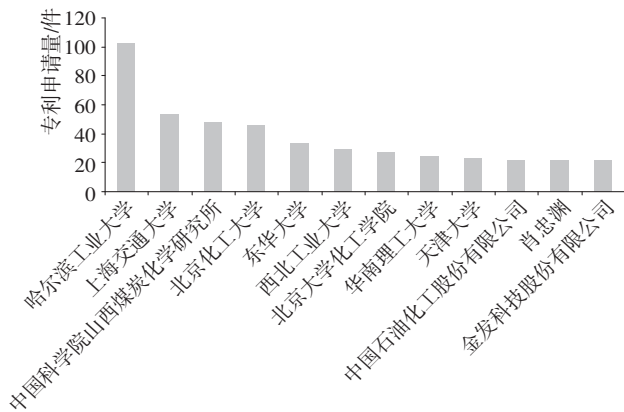


图5 我国碳纤维表面处理技术的专利申请人分布图

由图5显示了我国碳纤维表面处理技术领域专利

申请量位于前十二位的申请人,从中可以看出,在前十位的申请人中有一所研究所、两个公司和一个申请人,专利申请主要集中在高校。其中,哈尔滨工业大学的专利申请量最多,上海交通大学其次,中国科学院山西煤炭化学研究所位于第三位。另外,中国石油化工股份有限公司、肖忠渊及金发科技股份有限公司在该领域的专利申请量持平。

中国科学院山西煤炭化学研究所是我国最早研究碳纤维表面处理方法的企业。早在1986年12月25日由贺福等人在国内首次提出了关于用液相氧化法处理碳纤维表面的专利申请(CN86108839)。中国科学院山西煤炭化学研究所还涉及用气相氧化法及表面涂覆改性法处理碳纤维表面的专利申请。

申请量最多的哈尔滨工业大学,其对碳纤维表面处理方法中表面涂覆改性方法研究比较深入,首次在2006年12月29日申请了一件关于表面涂覆改性方法处理碳纤维表面的专利CN200610151216,该专利公开了用碳化硅表面涂层改性碳纤维方法,以获得工艺简单易于操作的碳纤维复合材料。在2014年12月26日申请了一项新专利CN201410828189,公开了一种在超临界甲醇中碳纤维表面接枝六亚甲基四胺的方法,使基团在碳纤维上分布均匀,从而提高改性后的碳纤维与树脂的结合强度。

1.5 碳纤维的5种处理方法的专利申请量

图6为全球碳纤维5种表面处理方法的申请量的分布情况。

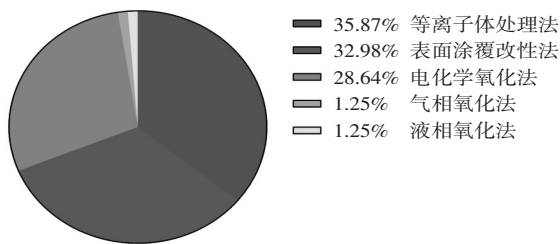


图6 碳纤维的5种表面处理方法专利申请量分布图

由图6可知,碳纤维5种表面处理方法专利申请量占前三位的是表面涂覆改性方法、等离子体处理法和电化学氧化法。

2 结语

通过对碳纤维表面处理技术国内外专利申请情况进行统计和分析,可以看出,国外的研究主要集中在日本东丽、三菱、东邦等公司,国内则主要集中在高校,如哈尔滨工业大学和上海交通大学。国内近年来虽在本领域有较为快速的发展,但是专利申请人大部分都是外国公司,可见在该领域外国企业具有较强的专利布局意识,与此同时,外国企业进入市场竞争也对本土企业带来了一定的激励作用。因此,在现有的碳纤维表面处理技术的基础上进一步改进或突破现有的碳纤维表面处理方法,发现优于现有碳纤维表面处理的技术,申请专利布局,以掌握自主研发技术。

参考文献:

- [1] 李艳,徐卫平,张兴龙.碳纤维表面处理的研究进展[J]. 化纤与纺织技术,2013,42(3):22-25.
- [2] 王成忠,杨小平,于运花,等.XPS, AFM研究沥青基碳纤维电化学表面处理过程的机制[J].复合材料学报,2002,19(5):28-32.
- [3] BOGOEVA-GACEVA G, MADER E, HAUSSLER L, *et al.* Characterization of the surface and interphase of plasma-treated HM carbon fibres[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1997, 28(5): 445-452.
- [4] BISMARCK A, RICHTER D, WUERTZ C, *et al.* Adhesion: Comparison between physico-chemical expected and measured adhesion of oxygen-plasma-treated carbon fibers and polycarbonate[J]. Journal of Adhesion, 2000, 73(1): 19-42.
- [5] 马云娇.碳纤维表面处理工艺改进研究[D].北京:北京化工大学,2013.

Analysis of Patent Technology on Carbon Fiber Surface Treatment

WANG Hai-jing

(Patent Examination Cooperation Center of the Patent Office, Sipo, Guangdong, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The patent applications of carbon fiber surface treatment technology at home and abroad were analyzed. The development of the patent in this field was introduced and prospected.

Key words: carbon fiber; surface treatment; plasma; electrochemistry; gas phase; liquid phase

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告