

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 543 982

②1 N° d'enregistrement national :

83 05792

⑤1 Int Cl³ : D 01 F 9/14.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 8 avril 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : TOHO BESLON CO., LTD.
— JP.

⑦2 Inventeur(s) : Osamu Yoshinari, Makoto Sugiyama et Hi-
deki Nakai.

⑦3 Titulaire(s) :

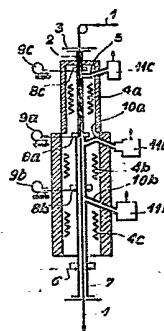
⑦4 Mandataire(s) : Société de Protection des Inventions.

⑤4 Procédé et appareil pour la production continue de fibres de carbone.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé et un
appareil pour la production continue de fibres de carbone.

Les fibres 1 circulant verticalement de haut en bas dans une
chambre 2 chauffée par des éléments chauffants 4a, 4b, 4c,
on introduit un gaz inerte dans le four par au moins deux
orifices d'entrée 6, 8b pour fermer des rideaux de gaz inerte et
éliminer les gaz de décomposition dégagés au cours du pas-
sage des fibres dans le four.

Application à la production de fibres de carbone à partir de
fibres de cellulose.



FR 2 543 982 - A1

D

La présente invention concerne un procédé de production continue de fibres de carbone et un appareil de carbonisation vertical pour l'application du procédé. L'invention concerne plus particulièrement un procédé

5 utilisant un four de carbonisation vertical à travers lequel un approvisionnement en fibres est guidé vers le bas et qui est muni dans la chambre de carbonisation d'au moins un orifice d'injection d'un gaz inerte pour former un rideau de gaz inerte, ainsi que d'un

10 autre orifice pratiqué au voisinage de cet orifice d'injection à travers lequel le gaz sort de la chambre de carbonisation, et un appareil pour produire des fibres de carbone conformément à ce procédé.

La production de fibres de carbone consiste en

15 général à préoxyder des fibres organiques (par exemple des fibres de polyacrylonitrile ou des fibres de cellulose) dans une atmosphère oxydante pour les rendre ignifuges, et à introduire les fibres préoxydées dans un four de carbonisation où elles sont carbonisées dans

20 une atmosphère de gaz inerte ou dans une atmosphère non oxydante à une température de 300°C ou davantage. Dans cette opération de carbonisation, les fibres organiques préoxydées sont thermiquement décomposées en fibres de carbone. La carbonisation est habituellement effectuée à

25 une température comprise entre 300 et 1500°C, parfois supérieure à 1500°C, et si nécessaire à la température de graphitisation de 2000°C ou davantage (voir brevets des U.S.A. n° 4 073 870 et n° 4 321 446).

Les fibres de carbone produites par le procédé

30 classique décrit ci-dessus ont une résistance et une ductilité très faibles en raison non seulement de défauts internes provenant de microvides mais aussi de défauts superficiels tels que des fissures. Par conséquent, pour produire des fibres de carbone à haute performance, on

35 doit minimiser la présence de défauts superficiels. Dans l'opération de carbonisation, les fibres préoxydées

libèrent divers produits de décomposition au fur et à mesure qu'elles sont carbonisées à des températures croissantes, et il est connu que la libération de la plupart des produits de décomposition s'effectue dans un intervalle de température de 300 à 900°C. Les produits de décomposition formés dans cet intervalle de température, par exemple HCN, NH₃, CO, H₂, H₂O, CO₂, CH₄ et des hydrocarbures saturés et insaturés en C₃ à C₇ de masses moléculaires plus élevées sont gazeux dans les conditions de températures adoptées. Cependant, dans un four de carbonisation vertical où des fibres préoxydées sont guidées vers le bas à travers une chambre de chauffage dans laquelle la température augmente de haut en bas, les produits de décomposition gazeux (désignés ci-après par gaz) sont emportés par le courant gazeux montant dans la zone à basse température du four où les hydrocarbures de masse moléculaire sont refroidis pour former un brouillard de goudron. Une partie des produits de décomposition qui se trouvent alors sous la forme d'un brouillard de goudron se dépose sur la surface interne de la paroi du four ou à la surface des fibres. Le brouillard de goudron collant présent sur la surface des fibres fixe des duvets fibreux flottant dans le four, et sa masse augmente au fur et à mesure du fonctionnement. Finalement il vient en contact avec la surface des fibres traversant le four et l'endommage ou obstrue partiellement le passage des fibres, perturbant ainsi l'écoulement uniforme du courant de gaz. Si le contact entre les fibres et le brouillard de goudron est extrêmement poussé, les filaments individuels se collent les uns aux autres et l'accumulation du brouillard de goudron à température élevée provoque des défauts de surface qui réduisent fortement la résistance et la ductilité de la fibre de carbone produite. En outre, des gaz de décomposition tels que H₂O, CO₂ et CO abaissent de manière appréciable la résistance des fibres lorsqu'ils

viennent en contact avec celles-ci dans la zone à haute température du four.

Un des buts de la présente invention est de fournir un procédé de production continue de fibres de
5 carbone à haute performance.

Un autre but de la présente invention est de fournir un appareil capable de produire en continu des fibres de carbone à haute performance.

La présente invention résulte d'études effectuées
10 pour mettre au point un procédé et un appareil efficaces pour l'élimination des gaz de décomposition (qui ont été produits à des températures comprises entre 300 et 900°C) d'un four de carbonisation vertical du type décrit ci-dessus, dans lequel des filaments préoxydés sont intro-
15 duits par le dessus et sont carbonisés au fur et à mesure qu'ils sont guidés dans une direction pratiquement verticale à travers le four.

Le but de la présente invention peut être atteint grâce à un procédé consistant à utiliser un four
20 de carbonisation vertical comportant une chambre de chauffage, à chauffer la chambre de telle manière que la température augmente progressivement de l'extrémité supérieure à l'extrémité inférieure de la chambre de chauffage, à introduire la fibre à carboniser par un
25 orifice d'entrée des fibres pratiqué à la partie supérieure de la chambre, à introduire un gaz inerte à partir d'un orifice d'entrée du gaz pratiqué à l'extrémité inférieure de la chambre pour maintenir l'atmosphère de la chambre non oxydante, à injecter un gaz inerte à
30 partir d'au moins une région située entre l'orifice d'entrée des fibres et l'orifice d'entrée du gaz pour former un rideau du gaz inerte en travers de la chambre de chauffage de manière à empêcher les gaz de décomposition formés dans la chambre de chauffage de monter, à
35 éliminer les gaz de décomposition avec le gaz inerte par au moins un orifice de sortie des gaz pratiqué à la

partie inférieure de chaque région d'injection des gaz, et à récupérer les fibres carbonisées par un orifice de sortie des fibres pratiqué dans la partie inférieure de la chambre de chauffage.

5 Le procédé de la présente invention peut s'effectuer en utilisant un appareil qui comprend :

- un four de carbonisation vertical comportant une chambre de chauffage pour carboniser les fibres, le four comprenant :

- 10 1) un orifice d'entrée des fibres à l'extrémité supérieure de la chambre,
- 2) un orifice de sortie des fibres, fermé, étanche à l'air, à la partie inférieure du four,
- 3) un orifice d'entrée du gaz inerte pratiqué sur la
15 paroi de la chambre et au-dessus de l'orifice de sortie des fibres,
- 4) au moins une partie d'injection du gaz inerte, pratiquée sur la paroi de la chambre, capable de former un rideau de gaz inerte en travers de la chambre de
20 chauffage, chaque partie d'injection étant pratiquée entre l'orifice d'entrée du gaz et l'orifice d'entrée des fibres,
- 5) au moins un orifice de sortie des gaz pratiqué à la partie inférieure de chaque partie d'injection du gaz
25 inerte, et
- 6) un élément chauffant capable de régler la température dans la chambre de chauffage de telle manière que la température augmente progressivement de l'extrémité supérieure à l'extrémité inférieure de la chambre de
30 chauffage.

La figure 1 est une section transversale schématique d'un mode de réalisation de l'appareil de la présente invention.

La figure 2 est une vue schématique agrandie
35 montrant les parties d'injection du gaz inerte, les orifices de sortie des gaz et la région avoisinante d'un

appareil conforme à un autre mode de réalisation de la présente invention ; et

La figure 3 est une section transversale schématique d'un appareil conforme à un autre mode de réalisation de la présente invention.

Lorsque des fibres préoxydées sont carbonisées par le procédé de la présente invention ou sont carbonisées dans l'appareil de la présente invention, l'écoulement des gaz de décomposition produits dans la zone à haute température dans la zone à température plus basse peut être empêché ou réduit, de sorte que le dépôt de brouillard de goudron sur la surface interne de la paroi ou sur la surface des fibres peut également être empêché ou réduit. En outre, il est également possible d'empêcher ou de réduire le contact des gaz de décomposition avec la surface des fibres carbonisées. Ainsi, on peut produire sur une durée prolongée des fibres de carbone ayant en permanence une qualité satisfaisante. L'appareil de la présente invention est utilisé efficacement pour carboniser des fibres préoxydées dans un intervalle de température d'environ 300 à 900°C, dans lequel la formation de gaz de décomposition thermiques est particulièrement sensible.

Comme exemple de fibres pouvant être traitées efficacement par le procédé ou par l'appareil de la présente invention, on citera des fibres préoxydées obtenues à partir de fibres acryliques ou cellulosiques qui donnent naissance à des gaz de décomposition thermique lorsqu'elles sont soumises à l'opération ordinaire de carbonisation. Ces fibres sont habituellement introduites dans la chambre de chauffage sous la forme d'un câble ou d'un écheveau constitué d'environ 100 à 500 000 filaments, ou sous la forme d'un tissu ou d'un non tissé. Un nombre quelconque de câbles ou d'écheveaux peut être guidé à travers un même four de chauffage simultanément. Lorsque les fibres sont fournies sous forme de câbles,

l'appareil de la présente invention est capable de porter l'espacement des câbles au double de la valeur admissible avec un appareil n'ayant ni partie d'injection de gaz inerte ni orifice de sortie du gaz sous la partie injection du gaz.

Le procédé et l'appareil de la présente invention sont décrits ci-dessous avec plus de détails en se référant aux dessins annexés. La figure 1 est une section transversale schématique d'un des modes de réalisation de l'appareil. Dans cette figure, les fibres 1 à traiter sont introduites dans une chambre de chauffage 2 pour carboniser les fibres. L'espace interne de la chambre de chauffage 2 sert à la fois de chambre de carbonisation et de passage pour les fibres. L'extrémité supérieure de la chambre de chauffage est munie d'un orifice d'entrée des fibres 3 et elle est ouverte à l'air. L'extrémité inférieure de la chambre de chauffage est munie d'un orifice de sortie des fibres 7 qui communique avec un mécanisme d'obturation (non représenté). La chambre de chauffage 2 est entourée d'éléments chauffants 4a, 4b et 4c.

A l'extrémité supérieure de la chambre de chauffage, un courant gazeux ascendant établit un joint évitant la pénétration de l'atmosphère dans la chambre. On préfère prévoir un orifice de sortie du gaz 5 au-dessous de l'orifice d'entrée des fibres 3 à la partie supérieure de la chambre. La fonction de cet orifice de sortie du gaz 5 est de maintenir une atmosphère de gaz inerte à l'intérieur de la chambre de chauffage 2 en déplaçant les gaz externes (par exemple l'air et la vapeur d'eau qui ont pénétré dans la chambre à travers l'orifice d'entrée des fibres en même temps que les fibres) avec le courant de gaz ascendant qui a été introduit dans la chambre par en-dessous. Lorsque le courant de gaz ascendant introduit dans le four par en-dessous est éliminé du système par l'orifice d'entrée des fibres 3, le gaz présent dans le four est refroidi

brusquement à l'orifice d'entrée 3 et dans la région avoisinante après quoi les gaz de décomposition présents dans le gaz du four forment un brouillard de goudron qui s'accumule à la surface des fibres ou à l'orifice

5 d'entrée des fibres en provoquant divers défauts tels que rupture des fibres ou adhérence entre les filaments. Ceci peut être évité de manière efficace en disposant l'orifice de sortie des gaz 5 entre l'orifice d'entrée des fibres 3 et le premier élément chauffant 4a placé

10 au-dessous de celui-ci. L'orifice de sortie des gaz 5 est disposé dans une position (c'est-à-dire à une distance de l'orifice d'entrée des fibres 3) telle que les deux buts indiqués ci-dessus sont réalisés : 1) la plus grande partie des gaz de décomposition présents dans la

15 chambre de chauffage sont éliminés du système par l'orifice de sortie 5, et 2) l'air présent dans le faisceau de fibres introduits dans la chambre de chauffage est presque complètement remplacé par un gaz inerte au moment où les fibres sont passées de l'orifice d'entrée des

20 fibres 3 à l'orifice de sortie du gaz 5. Si nécessaire, l'orifice d'entrée des fibres 3 peut être chauffé pour éviter l'accumulation d'un brouillard de goudron dans cette région.

L'extrémité inférieure de la chambre de chauffage

25 est munie d'un orifice de sortie des fibres 7 qui communique avec un mécanisme d'obturation (non représenté). Au-dessus de l'orifice de sortie des fibres 7 est placé un orifice d'entrée du gaz inerte 6. Le gaz inerte est habituellement fourni sous un débit de 0,02-0,50 Nm/sec

30 (calculé dans les conditions normales). La fibre préoxydée est envoyée dans la chambre de chauffage construite comme ci-dessus, où elle est carbonisée dans l'espace interne (chambre de carbonisation), puis récupérée à travers le mécanisme d'obturation à l'extrémité infé-

35 rieure. Le mécanisme d'obturation peut revêtir n'importe quelle forme appropriée, telle que joint liquide, joint

à rouleau ou rideau de gaz inerte. Les fibres sortant de la chambre de carbonisation sont soit enroulée sur un rouleau récepteur, soit envoyées en continue dans un autre four maintenu à une température plus élevée. Les
5 éléments chauffants 4a, 4b et 4c sont conçus de telle sorte que la température à l'intérieur de la chambre de chauffage augmente progressivement dans la direction du déplacement des fibres. Le courant de gaz inerte (qui n'est pas éliminé de la chambre) s'écoule dans la
10 chambre de chauffage dans le sens opposé au sens de déplacement des fibres.

Dans ce mode de réalisation de l'appareil de la présente invention, des parties d'injection de gaz inerte 8a et 8b sont prévues entre l'orifice d'entrée de gaz
15 inerte 6 au bas de la chambre de chauffage et l'orifice de sortie du gaz 5 dans la partie supérieure. Chacune des parties d'injection de gaz inerte peut être composée d'un orifice unique (habituellement sous la forme d'une fente allongée dans le sens horizontal), ou peut
20 comprendre plusieurs ouvertures en forme de fente disposées côte à côte horizontalement comme le montre la figure 2. La partie d'injection du gaz inerte peut être formée seulement sur une des faces opposées de la paroi de la chambre de chauffage, ou sur les deux parois comme
25 le montrent les figures 1 et 2. Une élimination plus efficace des gaz de décomposition peut être réalisée en disposant une autre partie d'injection 8c au-dessus et à proximité immédiate de l'orifice de sortie du gaz 5 comme le montre la figure 1. La figure 2 est une vue
30 schématique agrandie de parties d'injection du gaz inerte 8 et 8', des orifices de sortie du gaz 10 et 10' et de la région avoisinante.

Comme gaz inertes appropriés on citera par exemple l'hydrogène, l'argon, l'hélium et leurs mélanges.

35 Le gaz inerte est injecté par 8a et 8b après avoir été chauffé par les éléments de préchauffage 9a

et 9b (et 9c, si la partie d'injection 8c est également prévue) à la température du four ou à une température plus élevée mais non supérieure à la température du four de plus de 200°C. Le gaz inerte injecté dans la chambre

5 de chauffage à travers les parties d'injection du gaz inerte traverse la chambre de chauffage pour former un rideau de gaz inerte autour de chaque fibre, fournissant ainsi un écran contre le courant de gaz montant de la partie inférieure de la chambre de chauffage. Le gaz

10 interne montant auquel fait obstacle le rideau de gaz inerte est éliminé du système par les orifices de sortie du gaz 10a et 10b (et 5 lorsque 8c est prévu). L'intérieur de la chambre de chauffage est habituellement maintenu à une pression d'environ 2 à 100 mm de H₂O,

15 par exemple en reliant les orifices de sortie du gaz 10a, 10b et 5 à des soupapes de régulation de la pression 11a, 11b et 11c, la pression dans la chambre de chauffage peut être maintenue constante lorsque le gaz est éjecté par ces orifices de sortie. En conséquence,

20 l'air n'est pas entraîné dans la chambre par l'orifice d'entrée des fibres 3. Comme la ou les parties d'injection de gaz inerte, le ou les orifices de sortie du gaz peuvent être prévus dans une des faces opposées de la paroi de la chambre (comme dans la figure 1) ou dans

25 les deux parois (comme dans la figure 2). Dans le premier cas, le ou les orifices de sortie peuvent être formés au-dessous et à proximité immédiate de la partie d'injection du gaz inerte, ou être formés dans une région de la paroi de la chambre qui est du côté opposé de la paroi

30 où sont pratiqués les orifices d'injection et qui est au-dessous et à proximité immédiate des orifices d'injection. Les orifices de sortie du gaz sont de préférence pratiqués dans une position aussi proche que possible des orifices d'injection. Si les fibres devant

35 être carbonisées sont sous une forme ayant une grande densité (espacement du câble dans le cas d'un câble)

dans la chambre de chauffage, la disposition des orifices représentée à la figure 2 est appropriée, mais si la densité est faible, on peut utiliser n'importe quelle disposition.

5 Si l'on se réfère à la figure 2, le gaz inerte injecté par les parties d'injection 8, 8' vers les fibres 1 forme un rideau gazeux autour de chaque fibre obstruant l'écoulement de gaz ascendant, qui est éliminé du four par les orifices de sortie 10 et 10'. Au moins
10 une couche (habituellement plus d'une couche) de parties d'injection de gaz inerte se forme dans la chambre de chauffage, et il se forme un nombre de rideaux gazeux égal au nombre de couches des parties d'injection. Une couche de parties d'injection est formée habituellement
15 entre chacun des éléments chauffants 4a, 4b et 4c dans le four, et on forme de préférence au moins deux couches de portions d'injection. Le but de la présente invention est réalisé de manière satisfaisante par un nombre de couches de portions d'injection non supérieur
20 à cinq.

Habituellement, on envoie dans la chambre des fibres disposées dans un plan vertical. Lorsque les fibres sont envoyées dans la chambre sous forme de câbles, l'espacement des câbles (nombre de câbles par mè-
25 tre de largeur du plan de fibres) est habituellement de 50 à 400 câbles/m (à condition que l'on utilise des câbles de 1000 à 50000 filaments) et lorsque les fibres sont envoyées sous forme d'écheveaux, elles sont habituellement étalées à raison de 2.000.000 à 10.000.000
30 de deniers/m. Lorsque les fibres sont envoyées sous forme de tissu ou de non tissé d'un grammage non supérieur à 500 g/m^2 , elles peuvent être traitées efficacement dans l'appareil de la présente invention. Les fibres se déplacent à travers la chambre de chauffage
35 sous une tension qui est au moins suffisante pour les empêcher de venir au contact de la paroi de la chambre.

La tension va généralement de 1 à 600 mg/d, de préférence de 50 à 300 mg/d. La vitesse de déplacement des fibres dépend de la longueur de la chambre de chauffage et de la température dans cette chambre. La vitesse est

5 habituellement comprise entre 0,02 et 0,20 m/sec. Le gaz inerte est injecté sous un débit suffisant pour permettre au gaz ascendant d'être éliminé du four par les orifices de sortie du gaz de telle sorte que la concentration des produits de décomposition dans le

10 gaz ascendant soit de préférence réduite à moins d'environ 50 %. A cet effet, lorsque le gaz inerte est injecté des deux côtés des parois de la chambre dans lesquels des câbles sont disposés côte à côte, le débit du gaz inerte dans la direction perpendiculaire à la

15 surface des fibres est généralement de 0,3 à 3 Nm/sec, de préférence de 0,5 à 1,5 Nm/sec. Le gaz inerte est de préférence injecté dans un sens tel qu'il se forme un rideau gazeux horizontal dans la chambre de chauffage ; par conséquent, il est dirigé dans la chambre de chauffage soit horizontalement, soit dans une direction

20 légèrement descendante. Une partie du gaz inerte introduit est éliminée du four en même temps que les gaz de décomposition et le reste monte dans le four. Dans l'appareil de la présente invention, les fibres sont

25 carbonisées par chauffage à une température qui est élevée progressivement d'environ 300°C à une température ne dépassant pas environ 950°C, habituellement environ 900°C.

Lorsqu'on utilise l'appareil de la présente

30 invention pour produire de fibres de carbone, les gaz de décomposition formés dans la chambre de chauffage peuvent être éliminés du four avec des chances réduites de venir au contact des fibres que l'on carbonise ou au contact du gaz présent dans la partie supérieure du

35 four qui est dans la zone à température plus basse. Il en résulte que la quantité de gaz de décomposition qui

s'accumule sur la surface des fibres ou sur les parois du four sous forme de brouillard de goudron est diminuée à un degré tel que l'on peut produire de façon régulière des fibres de bonne qualité sur une durée prolongée.

5 Un mode de réalisation de la présente invention dans lequel des fibres de carbone sont produites à partir de fibres d'acrylonitrile avec l'appareil de la figure 1 est décrit ci-dessous. Un câble ou écheveau de fibres d'acrylonitrile préoxydées ayant une teneur en
10 oxygène lié de 6 à 15 % en poids, de préférence de 8 à 12 % en poids, est envoyé dans le four par l'orifice d'entrée 3, qui est de préférence préchauffé à 250-350°C pour éviter le dépôt de goudron.

Les fibres traversent la partie supérieure de
15 la chambre de chauffage qui est habituellement chauffée à une température ayant un gradient de 300 à 500°C par l'élément de chauffage 4a, et en même temps, lorsqu'elles atteignent l'orifice de sortie du gaz 5, le gaz, en particulier l'air, contenu dans le faisceau de fibres
20 est remplacé par le gaz interne qui était présent dans la chambre de chauffage et est ensuite éliminé du système par l'orifice de sortie 5. Le remplacement de l'air confiné par le gaz interne doit être poussé pour les fibres qui sont habituellement fournies sous la forme
25 d'un faisceau comprenant 100 à 500.000 filaments. Les fibres traversent ensuite une zone dans laquelle se forme un rideau de gaz inerte tel que l'azote, l'argon ou l'hélium. Puis elles pénètrent dans une seconde zone chaude qui est habituellement chauffée de façon à avoir
30 un gradient de températures d'environ 500 à 700°C par l'élément de chauffage 4b. Le gaz inerte est préchauffé à la température de la zone située au-dessous de l'orifice d'entrée des gaz ou à une température supérieure ne dépassant pas cette température de plus de
35 200°C. Le but de ce préchauffage est d'éviter que les gaz de décomposition ne soient refroidis brusquement par

le gaz inerte introduit en formant un brouillard, et de réduire au minimum les fluctuations de la température dans le four. Le gaz inerte doit être insufflé doucement contre les fibres pour éviter la formation de duvets ou
 5 peluches de fibres.

Dans la seconde zone chaude, les fibres sont soumises à un traitement thermique à environ 500-700°C pendant environ 10 à 60 secondes. Puis elles sont envoyées à travers un autre rideau de gaz inerte, puis
 10 dans une troisième zone chaude qui est habituellement chauffée à une température ayant un gradient d'environ 750 à une température de 900°C ou davantage, mais pas plus de 950°C par l'élément de chauffage 4c. Les fibres sont retenues dans cette zone pendant environ 5 à 40
 15 secondes. Les températures fournies par les éléments chauffants 4a, 4b et 4c varient par palier mais la température dans le tube chauffant augmente progressivement de haut en bas. Enfin, les fibres sont recueillies hors du système par un orifice de sortie des fibres 7
 20 et par un mécanisme d'obturation. Un mécanisme d'obturation préféré est la combinaison d'un rideau d'azote et d'un joint à rouleau. Les fibres recueillies, qui ont été carbonisées à un faible degré (précarbonisées) sont ensuite envoyées dans un four qui est maintenu à
 25 une température plus élevée, environ 900 à 1500°C, dans une atmosphère de gaz inerte, et en les maintenant dans ce four pendant une durée d'environ 35 à 200 secondes, on obtient des fibres ayant les propriétés suivantes :

30	Finesse	790 - 810 tex
	Module d'élasticité en traction	234.000 - 245.000 MPa
	Résistance en traction à la rupture	4050 - 4400 MPa, coefficient de variation (CV)
35		= 4 % ou moins
	Allongement à la rupture	1,72-1,86 %.

L'appareil de la présente invention peut fonctionner en continu, par exemple pendant 480 heures, 300 faisceaux de 12.000 filaments préoxydés étant introduits simultanément. Les fibres de carbone obtenues

5 sont de qualité supérieure en ce qu'elles ont peut de duvet et des filaments cohérents et présentent des propriétés de résistance uniformes. Un autre avantage de cet appareil est que les gaz de décomposition formés peuvent être récupérés à haute concentration,

10 de sorte que le gaz d'émission sortant de l'appareil peut aisément être éliminé dans un incinérateur.

Lorsqu'on fait fonctionner en continu le même appareil pendant environ 320 heures sans injecter de gaz inerte dans la chambre de chauffage et sans éliminer le

15 gaz interne du four à travers plusieurs orifices de sortie, le four est partiellement obstrué par des peluches fibreuses et par le goudron fibreux déposés sur la paroi de la zone chauffée à des températures entre 300 et 700°C. Le produit obtenu est duveteux, il a une

20 résistance à la traction inférieure à 3400 MPa (CV = 9 % ou davantage) et sa résistance n'est pas uniforme.

La figure 3 représente un appareil conforme à un autre mode de réalisation de la présente invention. Cet appareil est le même que celui représenté à la

25 figure 1, excepté que l'appareil de la figure 3 possède une chambre de chauffage supplémentaire 12 qui est prévue vers le bas en contact avec la chambre de chauffage 2. Dans la chambre de chauffage 12, une carbonisation supplémentaire de la fibre est effectuée. La température y est maintenue à une valeur plus élevée que dans

30 la chambre de chauffage 2. Les fibres qui ont été chauffées dans la chambre de chauffage 2 à une température atteignant 900-950°C sont envoyées en continu dans la chambre de chauffage 12 où elles sont chauffées dans

35 une atmosphère de gaz inerte et à une température ayant un gradient allant d'une température supérieure à la

température de la chambre de chauffage 2 à une température ne dépassant pas 1500°C. Les fibres ainsi carbonisées sont recueillies à l'orifice de sortie 7.

EXEMPLE 1.

- 5 Un câble (comprenant 12.000 filaments) de fibres préparé à partir d'un copolymère constitué de 98 % en poids d'acrylonitrile et de 2 % en poids d'acrylate de méthyle ayant une finesse individuelle de 0,9 denier est préoxydé dans de l'air à 265°C pendant 0,38 heures,
- 10 à 275°C pendant 0,20 heures et à 283°C pendant 0,15 heures sous une tension telle que le retrait de la fibre atteigne 50 % du retrait libre à cette température. Les fibres préoxydées ainsi obtenues ont une teneur en oxygène lié de 9,8 %.
- 15 L'écheveau de fibres préoxydées est carbonisé en utilisant l'appareil représenté à la figure 1. Le câble est envoyé dans le four par l'orifice d'entrée 3, qui est préchauffé à 350°C. L'espacement des câbles est de 140 câbles/m. La zone supérieure est chauffée de
- 20 façon à avoir un gradient de température de 300 à 500°C par l'élément de chauffage 4a, de même la zone moyenne est chauffée de 500 à 700°C par l'élément de chauffage 4b et la zone inférieure de 700 à 900°C par l'élément de chauffage 4c. Comme gaz inerte, on utilise de l'azote.
- 25 Le gaz qui est introduit par l'orifice d'entrée du gaz 6 est chauffé à 600°C, les gaz qui sont injectés en 8c, 8a et 8b sont chauffés à 400°C, 600°C et 750°C, respectivement. Le débit du gaz dans la chambre 2 est de 0,15 Nm/sec. les débits sur les surfaces des fibres en 8c,
- 30 8a et 8b sont de 1,00 Nm/sec, 0,75 Nm/sec et 0,50 Nm/sec respectivement. La carbonisation de la fibre est effectuée sous une tension de 80 mg/d. La vitesse de la fibre est de 0,11 m/sec et le temps de séjour est de 66 sec.
- 35 La pression intérieure de la chambre de chauffage est maintenue à 29-68 Pa et les gaz de décomposition

sont éliminés par les orifices de sortie des gaz 10a, 10b et 5. Les fibres recueillies, qui ont été carbonisées (pré-carbonisées) sont ensuite envoyées dans un four chauffé à une température ayant un gradient de 900 à 5 1420°C, et maintenu sous atmosphère d'azote, et les fibres sont maintenues dans ce four pendant 60 secondes.

A titre de comparaison, on effectue la même expérience excepté qu'aucun gaz inerte n'est injecté en 8a, 8b et 8c et que le gaz de décomposition n'est pas 10 éliminé en 10a et 10b.

Les fibres de carbone ainsi obtenues présentent les propriétés indiquées dans le tableau ci-dessous :

	Présente Invention	Comparaison
15 Résistance à la traction (MPa)	4400 MPa	3430 MPa
Module d'élasticité en traction (MPa)	235000 MPa	235000 MPa
Allongement à la rupture	1,88 %	1,46 %
20 Période de fabrication continue (période au cours de laquelle on peut fabriquer les fibres de carbone en continu sans avoir de câbles duveteux ou de rupture de fibres)	plus de 480 heures	environ 200 heures

REVENDECATIONS

1. Appareil pour la production de fibres de carbone comprenant un four de carbonisation vertical contenant une chambre de chauffage pour carboniser les fibres, caractérisé en ce que le four comporte :

- 5 1) un orifice d'entrée des fibres à l'extrémité supérieure de la chambre,
- 2) un orifice de sortie des fibres fermé, étanche à l'air, à l'extrémité inférieure du four,
- 3) un orifice d'entrée d'un gaz inerte pratiqué dans la
10 paroi de la chambre et au-dessus de l'orifice de sortie des fibres,
- 4) au moins une partie d'injection des gaz inertes, formée sur la paroi de la chambre, capable de former un rideau de gaz inerte en travers de la chambre de
15 chauffage, chaque partie d'injection étant prévue entre l'orifice d'entrée des gaz et l'orifice d'entrée des fibres,
- 5) au moins un orifice de sortie des gaz pratiqué à la partie inférieure de chaque partie d'injection des
20 gaz inertes, et
- 6) un élément chauffant capable de régler la température dans la chambre de chauffage de telle manière qu'elle augmente progressivement de l'extrémité supérieure vers l'extrémité inférieure de la chambre de chauffage.

25 2. Appareil de production de fibres de carbone suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'un orifice de sortie des gaz supplémentaire est prévu sur la paroi d'une partie supérieure de la chambre de chauffage en un point entre l'orifice d'entrée des fibres et
30 l'élément chauffant.

3. Appareil pour produire des fibres de carbone suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la partie d'injection du gaz inerte comprend une couche d'au moins une ouverture en forme de fente disposée
35 horizontalement sur la paroi de la chambre.

4. Appareil pour produire des fibres de carbone suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le four comprend une pluralité de couches de portions d'injection de gaz inerte comprenant au moins une ouverture en forme de fente, formant une pluralité de parties d'injection capables de former des rideaux de gaz inerte.

5. Appareil pour la production de fibres de carbone suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la pluralité de couches comprend deux à cinq couches d'ouvertures en forme de fente capables de former des rideaux de gaz.

6. Appareil pour la production de fibres de carbone suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément chauffant est capable de chauffer la chambre de chauffage à une température ayant un gradient de 300°C à pas plus de 950°C.

7. Appareil pour la production de fibres de carbone suivant la revendication 6, caractérisé en ce que cette chambre de chauffage possède une chambre de chauffage supplémentaire disposée au-dessus de l'orifice d'entrée du gaz inerte et reliée vers le bas à cette chambre de chauffage, en ce que cette chambre de chauffage supplémentaire possède un élément chauffant capable de chauffer la chambre de chauffage supplémentaire à une température ayant un gradient de plus de 900°C à pas plus de 1500°C.

8. Procédé de production de fibres de carbone utilisant un four de carbonisation vertical ayant une chambre de chauffage, caractérisé en ce qu'on chauffe la chambre d'une manière telle que la température augmente progressivement de l'extrémité supérieure vers l'extrémité inférieure de la chambre de chauffage, en ce qu'on introduit une fibre à carboniser par un orifice d'entrée des fibres pratiqué à l'extrémité supérieure de la chambre, en ce qu'on introduit un gaz inerte par un orifice d'entrée des gaz pratiqué à l'extrémité

inférieure de la chambre pour rendre non-oxydante l'atmosphère de la chambre, en ce qu'on injecte un gaz inerte par au moins une partie comprise entre l'orifice d'entrée des fibres et l'orifice d'entrée du gaz pour former un
5 rideau de gaz inerte en travers de la chambre de chauffage pour éviter que les gaz de décomposition formés dans la chambre de chauffage ne montent, en ce qu'on élimine les gaz de décomposition avec le gaz inerte par au moins un orifice de sortie pratiqué dans une partie
10 inférieure de chaque partie d'injection de gaz inerte, et en ce qu'on récupère la fibre carbonisée par un orifice de sortie des fibres pratiqué dans la partie inférieure de la chambre de chauffage.

9. Procédé de production de fibres de carbone
15 suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les fibres se déplacent dans la chambre de chauffage sous une tension qui est au moins suffisante pour les empêcher de venir au contact de la paroi de la chambre.

10. Procédé de production de fibres de carbone
20 suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la tension va de 1 à 600 mg/d.

11. Procédé de production de fibres de carbone
suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les fibres se déplacent à travers la chambre de chauffage
25 à une vitesse allant de 0,02 à 0,20 m/sec.

12. Procédé de production de fibres de carbone
suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les fibres sont introduites dans la chambre de chauffage sous la forme d'un câble, d'un écheveau, d'un tissu ou
30 d'un non tissé.

13. Procédé de production de fibres de carbone
suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le câble ou l'écheveau est constitué de 100 à 500.000 filaments.

35 14. Procédé de production de fibres de carbone
suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'une

pluralité de câbles ou d'écheveaux est introduite dans la chambre de chauffage.

15. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 13, caractérisé en ce que les
5 câbles ou écheveaux sont disposés dans un plan vertical et en ce qu'un gaz inerte est injecté des deux côtés des parois de la chambre de chauffage.

16. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 12, caractérisé en ce que les
10 câbles comprennent 1.000 à 50.000 filaments et sont disposés avec un espacement de 50 à 400 câbles/m.

17. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le débit du gaz inerte dans le sens perpendiculaire aux
15 fibres est de 0,3 à 3 Nm/sec.

18. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 12, caractérisé en ce que les écheveaux sont étalés à raison de 2.000.000 à 10.000.000 de deniers/m.

20 19. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 12, caractérisé en ce que les fibres sont introduites sous forme de tissu ou de non tissé d'un grammage allant jusqu'à 500 g/m².

20. Procédé de production de fibres de carbone
25 suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les fibres sont des fibres préoxydées obtenues à partir de fibres choisies dans le groupe constitué des fibres acryliques et des fibres de cellulose.

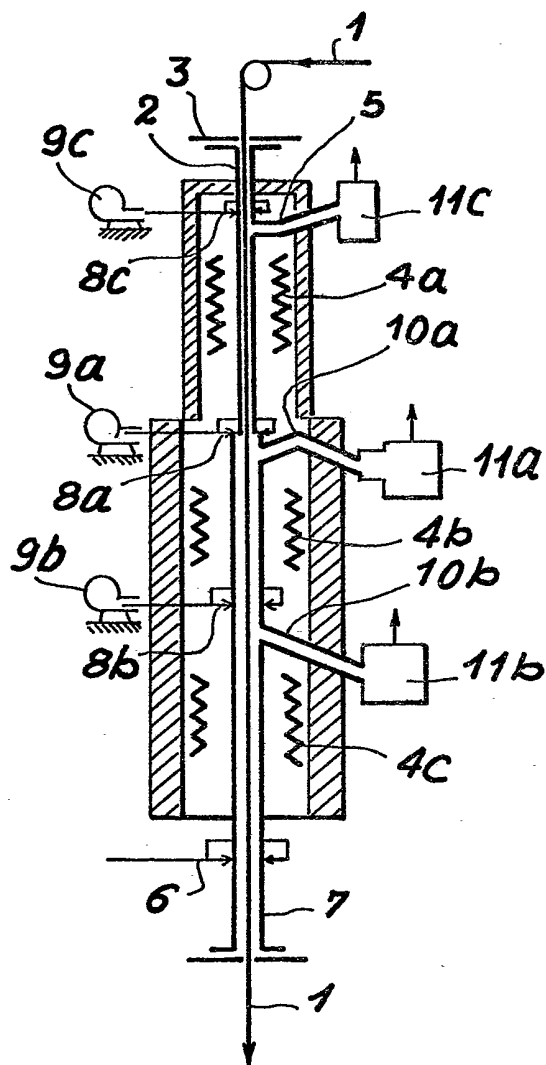
21. Procédé de production de fibres de carbone
30 suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la chambre de chauffage est chauffée à une température ayant un gradient de plus de 300°C à pas plus de 950°C.

22. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le
35 gaz inerte est un gaz choisi parmi l'azote, l'argon, l'hélium et leurs mélanges.

23. Procédé de production de fibres de carbone suivant la revendication 21, caractérisé en ce que les fibres sont en outre traitées à une température allant jusqu'à 1500°C en atmosphère de gaz inerte.

1.3

FIG. 1



2,3

FIG. 2

