

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/178453 A1

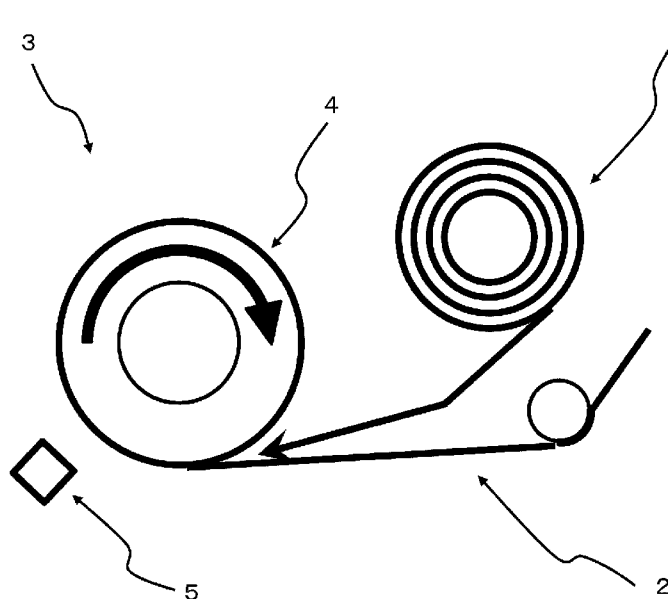
- (51) 国際特許分類:
B32B 1/08 (2006.01) F16L 59/00 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064608
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 21 日(21.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-105612 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡田 康(OKADA Yasushi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 大内 清美(OHUCHI Kiyomi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 横山達之(YOKOYAMA Tatsuyuki); 201815 上海市嘉定工業区興栄路 1 5 8 5 号 上海吳羽化学有限公司内 Shanghai (CN).
- (74) 代理人: 森田 憲一, 外(MORITA Kenichi et al.); 〒1730004 東京都板橋区板橋二丁目 6 7 番 8 号 板橋中央ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CYLINDRICAL HEAT INSULATION MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 円筒状断熱材及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a cylindrical carbon fiber-containing heat insulation material that has excellent heat insulation performance without the generation of wrinkles caused by squeezing or the separation of carbon fiber felt; and a method for producing same. The foregoing purpose can be achieved by a hollow cylindrical fired winding in which fired carbon fiber felt layers of the present invention are layered with helical winding, wherein the layers are bound together due to the presence of a fired organic matter screen layer obtained by firing an organic matter screen having a residual carbon ratio of 5 wt% or higher between the lamination of the fired carbon fiber felt layers.

(57) 要約: 本発明の目的は、絞りジワ及び炭素繊維フェルトの剥離の発生がなく、断熱性能の優れた円筒型の炭素繊維含有断熱材及びその製造方法を提供することである。前記課題は、本発明の焼成炭素繊維フェルト層が、らせん状に巻回積層している中空円筒状の焼成巻回体であって、焼成炭素繊維フェルト層の積層間に残炭率5重量%以上の有機物スクリーンが焼成された焼成有機物スクリーン層を有することにより、前記積層間が

結合されている焼成巻回体によって解決することができる。

WO 2015/178453 A1

明 細 書

発明の名称：円筒状断熱材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、円筒状断熱材及びその製造方法に関する。本発明によれば、断熱性能の優れた高温炉用の断熱材を提供することができる。

背景技術

[0002] 真空炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉、又はC／Cコンポジット焼結炉などの高温炉の炉内に装着する断熱材として、円筒型の炭素繊維製断熱材が汎用されている。このような高温炉用の断熱材は、高温で形状を維持していることが重要であり、その基材として炭素繊維フェルトが使用されている。

この炭素繊維フェルトを用いた円筒型の断熱材の製造方法として、特許文献1には炭素繊維フェルトに炭化可能な樹脂を含浸させ、含浸フェルトを積層圧縮しつつ目的の厚さと嵩密度とを有する成形断熱材の製造方法が開示されている。具体的には、樹脂を含浸させた炭素繊維フェルトを金属の型に巻き付け、外側から板金により締め付け炭素繊維フェルトを圧縮成形し炭化させる方法が開示されている。

一方、特許文献2には、炭素繊維フェルトとフィルム等とを、フィルム等に張力を作用させながら、巻取体で巻き取り、目的の嵩密度の炭素繊維フェルト及びフィルムからなる積層体を作製し、その積層体を焼成することにより、円筒型の断熱材を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特公昭50－35980号公報

特許文献2：特開平2－258245号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、特許文献1に記載の方法に従って、円筒型の断熱材を作製した。しかしながら、この方法で作製した断熱材は、炭素繊維フェルトを板金により締め付けることによって、図2に示すように積層された炭素繊維フェルトの層に、絞りジワが発生した。この絞りジワは、外観が悪くなるのみではなく、絞りジワにそって熱が逃げてしまうために、断熱性能の低下を招くことがわかった。更に、この方法は熟練した作業者による手作業が必須であり、効率的ではなかった。

一方、特許文献2に記載の方法は、絞りジワの発生はないが、フィルムとして特許文献2に記載のポリプロピレン等を用いると、焼成後にフィルムの部分で炭素繊維フェルトの積層が剥離することがわかった。特許文献2には、炭素繊維フェルトの積層は、その積層間に存在するフェノール樹脂などの樹脂によって、一体化することが記載されており、炭素繊維フェルトの積層間に存在するフィルム等は、フェルトの積層の接着性を損なわないものであれば、特に限定されないことが開示されている。しかしながら、フィルムが炭素繊維フェルトの積層間に存在する場合、フィルムが炭素繊維フェルト積層の一体化を阻害することが分かった。この炭素繊維フェルトの剥離は、外見的に商品価値を低下させるのみではなく、使用時に形状を保持できなくなる欠点を有する。

本発明の目的は、絞りジワ及び炭素繊維フェルトの剥離の発生がなく、断熱性能の優れた円筒型の炭素繊維含有断熱材及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、絞りジワ及び炭素繊維フェルトの剥離が発生せず、断熱性能の優れた円筒状断熱材について、鋭意研究した結果、驚くべきことに、炭素繊維フェルトと残炭率5重量%以上の有機物スクリーンとを積層した積層体を焼成することにより、絞りジワ及び炭素繊維フェルトの剥離が発生せず、断熱性能の優れた円筒状断熱材を製造することができることを見出した。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

従って、本発明は、

〔１〕焼成炭素繊維フェルト層が、らせん状に巻回積層している中空円筒状の焼成巻回体であって、焼成炭素繊維フェルト層の積層間に残炭率５重量％以上の有機物スクリーンが焼成された焼成有機物スクリーン層を有することにより、前記積層間が結合されている焼成巻回体、

〔２〕前記焼成有機物スクリーンが、焼成セルロース系スクリーン層である、〔１〕に記載の焼成巻回体、

〔３〕焼成巻回体の内側面及び／又は外側面に保護層を有する、〔１〕に記載の焼成巻回体、

〔４〕〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の焼成巻回体を含む円筒状断熱材、
〔５〕（ａ）炭素繊維フェルトに樹脂を含浸させる工程、（ｂ）残炭率５重量％以上の有機物スクリーンに引張力を付与しながら、外側の有機物スクリーンと内側の前記含浸炭素繊維フェルトとを重層して巻取芯に巻回することによって中空円筒状の焼成前巻回体を得る工程、（ｃ）得られた焼成前巻回体を加熱により硬化させる工程、及び（ｄ）硬化した焼成前巻回体を焼成する工程、を含むことを特徴とする中空円筒状の焼成巻回体の製造方法、

〔６〕前記有機物スクリーンが、セルロース系スクリーンである、〔５〕に記載の焼成巻回体の製造方法、

〔７〕前記有機物スクリーンの目付けが５０～６００ｇ／ｍ^２である、〔５〕又は〔６〕に記載の焼成巻回体の製造方法、又は

〔８〕前記巻回工程（ｂ）における有機物スクリーンが、接着剤の塗布されたものである、〔５〕～〔７〕のいずれかに記載の焼成巻回体の製造方法、に関する。

発明の効果

[0006] 本発明の円筒状断熱材及びその製造方法によれば、円筒状断熱材に、絞りジワが発生しないため、絞りジワによる断熱性能の低下が見られない。また、炭素繊維フェルト積層間が有機物スクリーンにより強固に結合されているため、炭素繊維フェルトの剥離がなく、使用時において形状が保持できる長

所を有する。すなわち、本発明の円筒状断熱材及びその製造方法によれば、断熱性能に優れ、かつ使用時に形状保持が可能な円筒状断熱材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の製造方法の1例を模式的に示した図である。

[図2]実施例1の方法と比較例1（特許文献1）の方法とによる焼成前巻回体の断面を示した写真である。

[図3]焼成した晒綿（セルロース系スクリーン）の（A）断面（×400）、（B）表面（×150）、（C）断面（×1200）、及び（D）表面（×1100）の電子顕微鏡写真である。

[図4]焼成した（A）ピッチ系の炭素繊維の断面（×4000）、（B）PAN系の炭素繊維の断面（×2000）、（C）並びにレーヨン系の炭素繊維の断面（×1000）の電子顕微鏡写真の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0008] [1] 焼成巻回体

本発明の焼成巻回体は、焼成炭素繊維フェルト層が、らせん状に巻回積層している中空円筒状の焼成巻回体であり、焼成炭素繊維フェルトの積層間が焼成有機物スクリーン層により結合しているものである。

[0009] 本発明の焼成巻回体は、焼成炭素繊維フェルト層のらせん状の積層間に焼成有機物スクリーン層が挟み込まれている。このスクリーン層は、積層された焼成炭素繊維フェルト層を結合させ剥離させない役割を果たす。従って、焼成炭素繊維フェルト層の積層間の全面積にわたってスクリーンが挟み込まれることが望ましいが、焼成炭素繊維フェルト層と焼成炭素繊維フェルト層とが、剥離しない限りにおいて、積層間に焼成有機物スクリーン層が挟み込まれていない部分があってもよい。具体的には、焼成炭素繊維フェルト層の積層間の全面積に対する、焼成有機物スクリーン層の挟まれている面積は、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましく、90%以上が更に好ましく、100%が最も好ましい。焼成有機物ス

クリーン層の挟まれている面積が、100%未満の焼成巻回体は、例えば規則的に円形の穴を有する有機物スクリーンを用いることによって製造することができる。

本発明の焼成巻回体において、焼成炭素繊維フェルト層は積層断面でうねりがなく、巻回積層されたものである。本明細書において「うねりがなく巻回積層される」とは、焼成炭素繊維フェルトが蛇行せずに積層されていること、規則正しく積層されていること、又は前記絞りしわがなく積層されていることを意味している。しかしながら、焼成巻回体を断熱材として用いた場合に、断熱性能に大きな影響を与えない、わずかなうねり、しわ、又は蛇行を排除する意味ではない。

[0010] (焼成炭素繊維フェルト層)

焼成炭素繊維フェルト層は、炭素繊維フェルト層が焼成されたものである。炭素繊維フェルトは、炭素繊維を均一に堆積し、ニードルパンチングすることによって得ることができる。炭素繊維フェルトの原料の原糸としては、例えばポリアクリロニトリル系(PAN系)炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、又はカイノール炭素繊維(フェノール樹脂繊維を焼成した炭素繊維)、又はレーヨン系炭素繊維を、特に制限なく使用することができる。

[0011] 焼成炭素繊維フェルト層に含まれる炭素繊維は、平均繊維径3~30 μ mを有するものが好ましく、より好ましくは5~20 μ mを有するものである。3 μ m未満であると生産効率が低下する場合があります、30 μ mを超えると断熱性が低下する場合がある。また、炭素繊維フェルトを構成する炭素繊維の繊維長は、30~500mmの範囲が好ましく、50~250mmの範囲が更に好ましい。30mm未満であると焼成巻回体の強度が弱い場合があります、500mmを超えると繊維の均一な分散が難しく、均一な炭素繊維フェルトを調整することが困難な場合がある。

[0012] 焼成炭素繊維フェルト層の1層の厚さは、特に限定されるものではないが、好ましくは3~30mmであり、更に好ましくは3~20mmである。別の態様としては、4~30mmでもよく、4~20mmでもよい。焼成炭素

繊維フェルトの炭素含有率は、８０％以上が好ましく、９０％以上がより好ましく、９５％以上が更に好ましく、９９％以上が最も好ましい。

[0013] 本発明の焼成巻回体における、焼成炭素繊維フェルトの巻回積層数は、特に限定されるものではなく、その用途によって適宜決定することができる。

[0014] 本発明の焼成巻回体における２つの焼成有機物スクリーン層に挟まれた焼成炭素繊維フェルト層は、１つの焼成炭素繊維フェルトからなる単層でもよく、また２層以上の複層でもよい。複層の場合、焼成炭素繊維フェルトを２つ以上組み合わせた層、焼成炭素繊維フェルト及びその他の炭素化スクリーンを組み合わせた層を挙げることができ、例えば焼成炭素繊維フェルトとその他の炭素化スクリーンの２つの組み合わせ、又は焼成炭素繊維フェルト、その他の炭素化スクリーン、及び焼成炭素繊維フェルトの３つの組み合わせを挙げることができる。その他の炭素化スクリーンは、焼成炭素繊維フェルトの剥離を起こさないものである限り、限定されるものではないが、例えば焼成有機物スクリーン層を挙げることができる。

[0015] (焼成有機物スクリーン層)

焼成有機物スクリーン層は、焼成炭素繊維フェルト層の積層間を結合させるものである。焼成有機物スクリーン層は、残炭率が５重量％以上の有機物スクリーンを焼成したものである限りにおいて、限定されるものでないが、例えばセルロース系スクリーン層、炭素繊維紙（カーボンペーパー）スクリーン層、炭素繊維布（カーボンクロス）スクリーン層、又はレーヨン製スクリーン層を挙げることができる。

有機物スクリーンの残炭率は、５重量％以上であり、好ましくは１０重量％以上である。残炭率が５重量％以上であることにより、有機物スクリーンが焼成炭素繊維フェルト層間で接触面積を増加させ、焼成炭素繊維フェルト層同士を結合させることができる。有機物スクリーンの残炭率の上限は、焼成炭素繊維フェルト層の積層間の結合を阻害しない限りにおいて、特に限定されるものではないが、例えば炭素繊維布を用いた場合、ほぼ１００重量％である。

[0016] 有機物スクリーンの残炭率は、焼成後の焼成炭素繊維フェルト層の積層間の焼成物から推定することもできる。残炭率が5重量%未満の場合、積層間の焼成物はほとんど観察することができない。しかしながら、残炭率が5重量%以上の場合、図3に示すように、有機物スクリーン（晒綿）の焼成物を確認することが可能である。

更に、有機物スクリーンの残炭率は、焼成後の焼成炭素繊維フェルト層の積層間の空隙率から推定することができる。

[0017] 焼成有機物スクリーン層の厚さは、焼成炭素繊維フェルト層の積層間が結合する限り、限定されるものではないが、0.01mm～3mmが好ましく、0.01mm～2mmがより好ましく、0.05～1mmが更に好ましく、0.1～0.8mmが最も好ましい。厚くなりすぎると加工性が低下するので前記範囲内とするのが好ましい。また、焼成有機物スクリーン層の巻回積層数は、特に限定されるものではないが、焼成炭素繊維フェルト層を捕縄することが目的であるため、焼成炭素繊維フェルト層の巻回積層数以上である。

[0018] 本発明の焼成巻回体における2つの焼成炭素繊維フェルト層に挟まれた焼成有機物スクリーン層は、1つの焼成有機物スクリーンからなる単層でもよく、また2層以上の焼成有機物スクリーン複層でもよい。複層の場合、前記セルロース系スクリーン層、炭素繊維紙（カーボンペーパー）スクリーン層、炭素繊維布（カーボンクロス）スクリーン層、及びレーヨンスクリーン層からなる群から選択される2つ以上の組み合わせを挙げることができる。

[0019] 前記焼成有機物スクリーン層に含まれる焼成セルロース系スクリーン層について、以下に説明する。セルロースは、分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される炭水化物（多糖類）であり、植物細胞の細胞壁及び繊維の主成分であるが、焼成セルロース系スクリーン層は、セルロースを主成分とするセルロース系スクリーンを焼成することによって得られる層である。本明細書において、焼成とは、炭素化を起こす処理、及び黒鉛化を起こす処理を含むものであり、従って焼成セルロース系スクリーン層は、炭素化セルロース系スクリーン

層であってもよく、黒鉛化セルロース系スクリーン層であってもよい。また、セルロース系スクリーンの由来は、セルロースを含む限りにおいて限定されないが、綿布（例えば、晒し布、ガーゼ）、レーヨン、炭素繊維紙（カーボンペーパー）、又は紙を挙げることができる。

[0020] 焼成セルロース系スクリーン層の由来が綿布（晒し布）の場合、図3の（A）～（D）に示すように、紡績による撚りの構造を観察することができる。また焼成セルロース系スクリーン層の由来レーヨンの場合も、同様に紡績による撚りの構造を観察することができる。一方、図4に示すピッチ系（A）及びPAN系（B）の繊維は、撚りの構造が、綿布（晒し布）又はレーヨンなどと異なっており、明確に区別することができる。

[0021] 焼成セルロース系スクリーン層に含まれる焼成セルロースは植物由来であるため、炭素として、 ^{12}C 、 ^{13}C 、及び ^{14}C の3つの質量の異なる同位体を含んでいる。現在の自然界においては、 ^{12}C が約98.9%、 ^{13}C が1.1%、そして ^{14}C が $1.2 \times 10^{-10}\%$ 含まれている。これらの3つの同位体のうち、 ^{14}C は、放射性同位体であり、放射線を出しながら自然に崩壊する核種で、半減期は5730年である。一方、 ^{12}C 、及び ^{13}C は安定同位体であり、崩壊を起こさない核種である。

従って、百万年以上前から存在していると考えられている石油の炭素は、 ^{12}C 、及び ^{13}C からなり、 ^{14}C は検出されない。すなわち、石油ピッチ由来の炭素繊維から製造された焼成炭素繊維フェルト層の場合、 ^{12}C 及び ^{13}C のみが検出され、 ^{14}C は検出されない。一方、現在の植物のセルロース由来である焼成セルロース系スクリーン層に含まれる炭素として、 ^{12}C 及び ^{13}C 以外に、 ^{14}C が検出される。従って、焼成炭素繊維フェルト層が石油由来又は石炭由来である場合は、 ^{14}C を測定することによって、本発明の焼成巻回体に炭化セルロース系スクリーン層が含まれていることを確認することが可能である。

[0022] ^{14}C の測定法は、特に限定されるものではなく、放射法測定法、又は加速質量分析計（AMS）を用いた方法などを挙げることができるが、微量の資

料で測定できることから、AMSを用いた方法（以下、AMS法と称する）が好ましい。AMS法では、タンデム型加速器が使用されており、試料に含まれる炭素をセシウムの陽イオンによってイオン化する。イオン化された ^{12}C 、 ^{13}C 、及び ^{14}C はタンデム加速器によって加速され、量の多い ^{12}C 、及び ^{13}C はファデラーカップという検出器で検出され、微量な ^{14}C は重イオン検出器で検出される。AMS法は0.1～2mg程度の試料から ^{14}C を検出することが可能であり、焼成炭素繊維フェルト層の積層間から試料を回収し、AMS法により ^{14}C を確認することにより、積層間に炭化セルロース系スクリーン層が含まれているか否かを確認することが可能である。

[0023] （焼成巻回体の内面及び外面）

焼成巻回体の内面及び外面は、限定されるものではないが、寸法加工のために研削することが好ましい。焼成巻回体の内面は、1層以上の焼成有機物スクリーン層を含み、好ましくは2層の焼成有機物スクリーン層を含む。前記のように内面の焼成有機物スクリーン層は焼成後に寸法加工のために研削することが好ましく、焼成有機物スクリーン層が研削され、焼成炭素繊維フェルト層のみからなるものでもよい。

従って、前記焼成巻回体の内面は、焼成炭素繊維フェルト層のみからなるもの、焼成有機物スクリーン層のみからなるもの、又はそれらの組み合わせからなるもののいずれでもよいが、外見からは焼成炭素繊維フェルト層のみからなるものが、表面がなめらかであり好ましい。また、焼成有機物スクリーン層のみからなる場合、その焼成有機物スクリーン層の数は限定されず、1又は2層以上であってよい。

[0024] また、焼成巻回体の外面も焼成後に研削することが好ましく、焼成有機物スクリーン層が研削され、焼成炭素繊維フェルト層のみからなるもの、又はそれらの組み合わせからなるものでもよい。

従って、前記焼成巻回体の外面は、焼成炭素繊維フェルト層のみからなるもの、焼成有機物スクリーン層のみからなるもの、又はそれらの組み合わせからなるもののいずれでもよいが、外見からは炭素繊維フェルト層のみから

なるものが、表面がなめらかであり好ましい。また、焼成有機物スクリーン層のみからなる場合、その焼成有機物スクリーン層の数は限定されず、1又は2層以上であってよい。

[0025] 焼成巻回体の内面又は焼成巻回体の外面における、焼成炭素繊維フェルト層と、焼成有機物スクリーン層とが組み合わされた場合の、焼成炭素繊維フェルト層と焼成有機物スクリーン層各々の面積比は、限定されるものではなく、焼成炭素繊維フェルト層が0%を超えて100%未満であり、焼成有機物スクリーン層が0%を超えて100%未満である。すなわち、焼成炭素繊維フェルト層と焼成有機物スクリーン層との組み合わせからなるものであれば、限定されない。

[0026] 本発明の焼成巻回体は、その内側面又は外側面に、保護層を有してもよい。保護層としては、例えば黒鉛シート、炭素繊維織物、又はハイブリッド炭素繊維織物、などを貼付したものでもよい。また、内側面又は外側面に特殊コート剤を塗工したものでもよい。特殊コート剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、OSコート、又はPGコートを挙げることができる。

前記黒鉛シートは、気密性、可撓性があり、かつ高温にさらされても収縮しないものであれば、特に限定されるものではない。黒鉛シートは、高温下で一方向から力を加え加圧成形することで、配向を平行方向に揃え、作製することができる。黒鉛シートの原材料も、特に限定されず天然黒鉛と人造黒鉛のどちらでもよい。

前記炭素繊維織物層は、炭素繊維紡績糸を織成したものであれば特に限定されるものではない。例えば、炭素繊維紡績糸としては、ポリアクリロニトリル系（PAN系）炭素繊維からなる紡績糸、ピッチ系異方性炭素繊維からなる紡績糸、レーヨン系炭素繊維からなる紡績糸、又はピッチ系等方性炭素繊維からなる紡績糸を挙げることができる。

前記ハイブリッド炭素繊維織物層は、ハイブリッド炭素繊維紡績糸によって織成される限りにおいて限定されない。ハイブリッド炭素繊維紡績糸は、

ポリアクリロニトリル系（PAN系）炭素繊維からなる紡績糸、ピッチ系異方性炭素繊維からなる紡績糸、レーヨン系炭素繊維からなる紡績糸、及びピッチ系等方性炭素繊維のいずれかの紡績糸の組み合わせからなるものである。

前記OSコートとは、特定の炭素化材及び／又は黒鉛粉末を含むコーティング剤（以下、OSコーティング剤と称することがある）を断熱材の基材に被覆するものであり、断熱材に優れた表面平滑性と、表面光沢性と、十分に低いガス透過性とを付与できるものである。更に、その断熱材用コーティング層が積層された断熱材に優れた発塵防止性、及び耐酸化性を付与することが可能である。黒鉛粉末としては、好ましくは鱗状黒鉛粉末を挙げることができる。

前記PGコートとは、熱分解炭素を断熱材の基材に被覆するものであり、断熱材に優れた耐酸化性、気体不浸透性、機械的強度、及び発塵抑制効果を付与することが可能であり、例えばSiOガス又はSiガスと、円筒状炭素繊維フェルト基材とが反応することを防止することができる。

[0027] 焼成巻回体の、円筒の断面における焼成炭素繊維フェルト層と焼成有機物スクリーン層との比率、すなわち断面の焼成炭素繊維フェルト層と焼成有機物スクリーン層との面積比は、特に限定されるものではないが、フェルト層が80%～99.9%であり、スクリーン層が0.1%～20%であり、より好ましくはフェルト層が95%～99.5%であり、スクリーン層が0.5%～5%である。

[0028] 本発明の焼成巻回体の大きさは、その用途によって適宜決定されるものであって、特に限定されるものではないが、例えば後述の断熱材として用いる場合は、高さは、例えば10～200cmであり、外径（直径）は40～200cmであり、内径（直径）は30～190cmである。外径と内径の差、すなわち焼成巻回体の厚さも、適宜決定することができるが、断熱材として用いる場合は、通常5～500mmの範囲が好ましく、10～300mmの範囲が更に好ましい。焼成巻回体の厚さが厚すぎると生産性が低下し、薄

すぎると断熱性が低下するからである。

[0029] また、本発明の焼成巻回体は、中空円筒状であるが、その断面の形状は真円形でよく、又は楕円形でもよい。すなわち、外面の断面、及び内面の断面は、真円形でもよく、又は楕円形でもよい。

[0030] 本発明の焼成巻回体の嵩密度は、特に限定されるものではないが、 $0.07 \sim 0.40 \text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましく、 $0.10 \sim 0.30 \text{ g/cm}^3$ の範囲が更に好ましい。 0.05 g/cm^3 未満であると、断熱性が低下し、 0.40 g/cm^3 を超えると、断熱性が低下する。

[0031] (焼成)

本発明の焼成巻回体は焼成されたものである。一般的には、炭素化可能な炭素前駆体を $650 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成することによって炭素化が起き、 $1500 \sim 3000^\circ\text{C}$ で焼成することによって黒鉛化がおきる。本明細書における「焼成」は炭素化の起きる熱処理、及び黒鉛化の起きる熱処理を含む。従って、焼成巻回体は、炭素化されたもの、及び黒鉛化されたものを含むが、断熱材として用いる場合は、黒鉛化されたものが、高純度で使用時の発生ガス量が少なく、高温安定性に優れる点で好ましい。

[0032] [2] 円筒状断熱材

本発明の円筒状断熱材は前記焼成巻回体を含むものである。円筒状断熱材として用いる場合、焼成炭素繊維フェルト層と焼成有機物スクリーン層からなる焼成巻回体をそのままもちいることもできる。一方、前記保護層を有する焼成巻回体を用いてもよい。本発明の円筒状断熱材は、高温炉の円筒型炭素繊維含有断熱材として使用することができる。具体的には、真空炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉、又はC/Cコンポジット焼成炉の炉内の断熱材として用いることができる。

本発明の断熱材は、炭素繊維フェルトの積層のうねりがないため、断熱性能が優れている。すなわち、炭素繊維フェルトが絞りしわがなく積層されており、断熱性能が優れている。

[0033] [3] 焼成巻回体の製造方法

本発明の焼成巻回体の製造方法は、（a）炭素繊維フェルトに樹脂を含浸させる工程、（b）残炭率5重量%以上の有機物スクリーンに引張力を付与しながら、外側の有機物スクリーンと内側の前記含浸炭素繊維フェルトとを重層して巻取芯に巻回することによって中空円筒状の焼成前巻回体を得る工程、（c）得られた焼成前巻回体を加熱により硬化させる工程、及び（d）硬化した焼成前巻回体を焼成する工程、を含むことを特徴とするものである。前記重層は、図1に示すように、有機物スクリーンに引張力を付与しながら、その上に含浸フェルトを重層して行うことができる。更に、前記有機物スクリーンは、強度を上昇させるために、樹脂（接着剤）を塗工することが好ましい。

また、前記含浸工程（a）で得られた樹脂含浸炭素繊維フェルトは、そのまま巻回工程（b）において、巻回してもよい。しかしながら、前記含浸工程（a）において、前記樹脂含浸炭素繊維フェルトを乾燥させる処理を行い、溶媒を揮発させることによって、樹脂含浸炭素繊維フェルトの溶媒量を減少させた後に、巻回工程（b）を実施してもよい。

本発明の焼成巻回体の製造方法によって、本発明の焼成巻回体又は円筒状断熱材を製造することができる。

[0034] （炭素繊維フェルト）

本発明の焼成巻回体に用いられる炭素繊維フェルトの原料の原糸としては、例えばポリアクリロニトリル系（PAN系）炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、又はカイノール炭素繊維、又はレーヨン系炭素繊維を、特に制限なく使用することができる。炭素繊維フェルトは、前記原糸をニードルパンチングすることによって得ることができる。

[0035] 炭素繊維は、平均繊維径5～20 μ mを有するものが好ましく、より好ましくは8～18 μ mを有するものを用いることができる。5 μ m未満であると生産効率が低下する場合があります、20 μ mを超えると断熱性が低下する場合があります。また、炭素繊維フェルトを構成する炭素繊維の繊維長は、30～500mmの範囲が好ましく、50～250mmの範囲が更に好ましい。3

0 mm未満であると円筒型炭素繊維含有積層体の強度が弱い場合があり、500 mmを超えると繊維の均一な分散が難しく、均一なフェルトを作るのが困難な場合がある。

[0036] 炭素繊維フェルトの厚さは、特に限定されるものではないが、3～30 mmが好ましく、2～20 mmがより好ましい。また、別の態様としては5～30 mmでもよく、10～30 mmでもよい。炭素繊維フェルトの炭素含有率は、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上が最も好ましい。

炭素繊維フェルトの嵩密度は、0.01～0.13 g/cm³の範囲が好ましく、0.02～0.10 g/cm³の範囲が更に好ましい。0.01 g/cm³未満であると、円筒型炭素繊維含有積層体の製造が困難であり、一方、0.13 g/cm³を超える炭素繊維フェルトの製造は困難であり、いずれも生産性が低下する。

[0037] (樹脂)

前記炭素繊維フェルトに含浸させる樹脂としては熱硬化性樹脂を挙げることができる。熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂などを挙げることができるが、炭化歩留まりの高いフェノール樹脂が好ましい。炭素繊維フェルトに対する樹脂の含浸量は、炭素繊維フェルト100質量部に対して、10～100質量部が好ましく、15～50質量部がより好ましい。

[0038] (有機物スクリーン)

本発明の円筒型炭素繊維含有積層体に用いられる有機物スクリーンは、残炭率が5重量%以上であれば、特に限定されないが、例えばセルロース系スクリーン、炭素繊維紙（カーボンペーパー）スクリーン、炭素繊維布（カーボンクロス）スクリーン、又はレーヨンスクリーンを挙げることができる。

有機物スクリーンの残炭率は、5重量%以上であり、好ましくは10重量%以上である。残炭率が5重量%以上であることにより、有機物スクリーン

が焼成炭素繊維フェルト層間で接触面積を増加させ、焼成炭素繊維フェルト層同士を結合させることができる。有機物スクリーンの残炭率の上限は、焼成炭素繊維フェルト層の積層間の結合を阻害しない限りにおいて、特に限定されるものではないが、例えば100重量%以下である。なお、有機物スクリーンは、残炭率が5重量%以上であり限りにおいて、有機物以外の物質（例えば、無機物）を含んでもよい。

[0039] 焼成によって、前記有機物スクリーン及び接着剤は炭化する。有機物スクリーンの残炭率が5重量%以上であることにより、接着剤と共にセルロース系スクリーンが炭素繊維フェルト層間で接触面積を増加させることができる。

[0040] 有機物スクリーンは、前記のように焼成巻回体を製造する場合に、炭素繊維フェルトの巻取りを補助する役割を果たすものである。従って、一定以上の破断強度を有することが好ましく、具体的には、破断強度の下限は、好ましくは100N/5cm以上であり、より好ましくは200N/5cm以上であり、更に好ましくは300N/5cm以上であり、最も好ましくは400N/5cm以上である。なお、破断強度は、スクリーンに接着剤を塗布することにより、改善することが可能であり、接着剤を塗布した有機物スクリーンの破断強度の下限は、好ましくは300N/5cm以上であり、より好ましくは500N/5cm以上である。破断強度が小さすぎると、炭素繊維フェルトの巻取りの補助の役割を果たせなくなり、また円筒型の積層体の高さ（幅）が高いほど、円筒型の積層体の外径が大きくなるほど、高い引張り張力が必要になるからである。なお、破断強度の上限は、接着剤の有無にかかわらず、特に限定されるものではない。

[0041] 有機物スクリーンの厚さも、一定の破断強度を有する限りにおいて、特に限定されるものではないが、0.01mm～3mmが好ましく、0.01mm～2mmがより好ましく、0.05～1mmが最も好ましい。また、別の態様としては、0.05mm～4mmでもよく、0.1～2mmでもよく、0.2～1mmでもよい。厚くなりすぎると加工性及びフェルト層間接着強

度が低下するので前記範囲内とするのが好ましい。

有機物スクリーンの目付け（FAW）も一定の破断強度を有する限りにおいて、特に限定されるものではないが、好ましくは $50 \sim 600 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $70 \sim 500 \text{ g/m}^2$ であり、更に好ましくは $80 \sim 300 \text{ g/m}^2$ である。

[0042] 例えば、本発明の円筒型炭素繊維含有積層体に用いられるセルロース系スクリーンは、セルロースを含むものであれば特に限定されないが、セルロースを50質量%以上含むものが好ましく、70重量%以上含むものがより好ましく、95重量%以上含むものが最も好ましい。セルロースは、分子式（ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ）_nで表される炭水化物（多糖類）であり、植物細胞の細胞壁及び繊維の主成分である。セルロースを95質量%以上含むことによって、焼成後の一定の残炭率を得ることができる。

セルロース系スクリーンの残炭率は、5%以上であり、好ましくは6%以上であり、より好ましくは7%以上である。残炭率が1%以上であることにより、炭化セルロース系スクリーンが焼成炭素繊維フェルト層間で接触面積を増加させる役目となるからである。

[0043] 具体的には、セルロース系スクリーンとしては、綿布（例えば、晒し布、ガーゼ）、レーヨン、又は紙を挙げることができるが、特には綿布が好ましい。

セルロース系スクリーンとして綿布を用いる場合の破断強度、厚さ、及び目付けの好ましい範囲は、前記の有機物スクリーンと同じである。

[0044] （接着剤）

本発明の焼成巻回体の製造法に用いる炭素繊維フェルト及び有機物スクリーンは、接着剤により接着してもよい。接着剤は、炭素繊維フェルト及び有機物スクリーンの両方に塗布してもよく、又はいずれか一方に塗布してもよい。有機物スクリーンに接着剤を塗布することにより、破断強度を上昇させることができる。接着剤の使用量は、有機物スクリーンに対して、 $50 \sim 3000 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ が更に好ましく、10

0～500 g/m²が最も好ましい。50 g/m²未満であると、接着力が弱くなり、3000 g/m²を超えると、焼成後に接着剤が硬化して、焼成円筒型炭素繊維含有積層体の加工性が悪くなるからである。接着剤の塗布の方法は、通常の方法を用いることができ、例えば、ヘラ、刷毛、又はローラーなどで塗布することができる。

有機物スクリーンは、予め接着剤を塗布し、乾燥させて揮発分を除去したものをを用いてもよい。また、有機物スクリーンに接着剤を塗布しながら、巻回してもよい。有機物スクリーンに、予め接着剤を塗布する場合の乾燥温度は、限定されるものではないが、60～150℃で行うことができる。

[0045] 本発明の円筒型炭素繊維含有積層体に用いる接着剤は、焼成を行い炭素化するため、炭素分を多く含むものが好ましいが、特に炭素含量によって制限されるものではない。

具体的には、熱硬化性プレポリマー60～100質量部、熱硬化性樹脂20～60質量部；短繊維長炭素繊維、カーボンブラック、炭素粉末又は黒鉛粉末5～20質量部；溶剤5～20質量部；及び水5～20質量部を均一に混合分散させた接着剤組成物を用いることができる。また、接着剤の残炭率は、特に限定されないが、20～95重量%であり、好ましくは30～85重量%であり、より好ましくは40～75重量%である。残炭率が20%以上であることにより、焼成炭素繊維フェルト層間で接触面積を増加させることができる。

[0046] 熱硬化性プレポリマーとしては、尿素樹脂プレポリマー；メラミン樹脂プレポリマー、尿素変性メラミン樹脂プレポリマー；グアナミン樹脂プレポリマー；グアナミン変性メラミン樹脂プレポリマー；フラン樹脂プレポリマー；アルキド樹脂プレポリマー；フェノール樹脂プレポリマー、例えばノボラック型フェノール樹脂プレポリマー、レゾール型フェノール樹脂プレポリマー、ノボラック型アルキルフェノール樹脂プレポリマー、レゾール型アルキルフェノール樹脂プレポリマー及びこれらのキシレン／ホルムアルデヒド縮合物、トルエン／ホルムアルデヒド縮合物、又はメラミン樹脂、グアナミン

樹脂もしくは尿素樹脂による変性樹脂プレポリマー；エポキシ樹脂プレポリマー、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、脂環式ジアルコールのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAビス（ α -メチルグリシジルエーテル）、脂環式ジアルコールのビス（ α -メチルグリシジルエーテル）等を好ましく挙げることができる。必要に応じて、硬化剤、硬化触媒等を混合してもよい。これらの中でも、炭化歩留まりが高い樹脂プレポリマーが好ましく、ノボラック型フェノール樹脂プレポリマー、レゾール型フェノール樹脂プレポリマー、ノボラック型アルキルフェノール樹脂プレポリマー、レゾール型アルキルフェノール樹脂プレポリマーを特に好ましく用いることができる。

熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂；メラミン樹脂；尿素変性メラミン樹脂；グアナミン樹脂；グアナミン変性メラミン樹脂；アルキド樹脂；フラン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フェノール樹脂、例えばノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型アルキルフェノール樹脂、レゾール型アルキルフェノール樹脂；エポキシ樹脂、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、脂環式ジアルコールのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAビス（ α -メチルグリシジルエーテル）、脂環式ジアルコールのビス（ α -メチルグリシジルエーテル）等を好ましく挙げることができる。これらの中でも、炭化歩留まりが高い樹脂が好ましく、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型アルキルフェノール樹脂、レゾール型アルキルフェノール樹脂を特に好ましく用いることができる。

溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、2-フリルメタノール、トルエン、キシレン又はジメチルスルホキシド等を好ましく用いることができる。

[0047] 《含浸工程（a）》

本発明の製造方法における含浸工程（a）においては、炭素繊維フェルトに樹脂を含浸させる。

炭素繊維フェルトに含浸させる樹脂としては、熱硬化性樹脂を挙げることができる。熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂など挙げることができるが、炭化歩留まりの高いフェノール樹脂が好ましい。炭素繊維フェルトに対する樹脂の含浸量は、炭素繊維フェルト100質量部に対して、10～100質量部が好ましく、15～50質量部がより好ましい。

含浸の方法は、公知の方法に従って行うことができるが、例えばディッピング法、又はスプレーコーティング法を用いて行うことができる。具体的には、樹脂を溶剤に分散させ、ディッピング法、又はスプレーコーティング法によって、樹脂を炭素繊維フェルトに含浸させる。前記溶剤は、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン（MKE）、又はそれらの2つ以上の組み合わせなどを挙げることができる。

また、前記含浸工程（a）で得られた樹脂含浸炭素繊維フェルトは、そのまま巻回工程（b）において、巻回してもよい。しかしながら、含浸工程（a）において、炭素繊維フェルトに含まれた溶媒を揮発させるために、前記樹脂含浸炭素繊維フェルトを乾燥してもよい。樹脂含浸炭素繊維フェルトを乾燥することによって、含まれる溶媒量を減少させることができる。乾燥温度は、特に限定されるものではないが、例えば60～200℃でよく、好ましくは110～170℃である。また、乾燥時間も特に限定されるものではないが、例えば1～48時間でよく、好ましくは2～12時間である。

[0048] 《巻回工程（b）》

巻回工程（b）においては、前記樹脂が含浸された炭素繊維フェルトと有機物スクリーンとを重層して巻きつけ機で巻き取り、焼成前巻回体を得る。

巻回工程（b）の一例について、図1に従って説明する。樹脂を含浸した炭素繊維フェルト（1）をセットする。有機物スクリーンは、接着剤を塗布し、更に、それを乾燥させたものをセットする。まず、接着剤を塗布した有機物スクリーン（2）を、巻き取り機（3）の巻取芯（4）に装着する。装着

した有機物スクリーンを、巻取芯へ1～2周、予備巻回する。巻取り機を一旦停止し、炭素繊維フェルトの端部を有機物スクリーンと、巻取り機の巻取芯との間に挿入するように装着する。炭素繊維フェルトには引張張力をかけず、有機物スクリーン引張張力を作用させながら、巻取り機で炭素繊維フェルト及び有機物スクリーンを巻き取る。巻取り機の外側に設置した厚みセンサー（5）で巻回体の厚みを測定し、巻回体の厚みに応じて有機物スクリーンに最適な引張張力を作用させることによって、巻回体の密度を一定にする。巻取り終了後、炭素繊維フェルト及び有機物スクリーンを切断する。この場合、炭素繊維フェルトを先に切断し、有機物スクリーンを、更に2～3周、後巻回してもよい。

巻回工程において、セルロース系スクリーンに接着剤を予め塗布しない場合は、巻取り機の外側のセルロース系スクリーンに接着剤を接着剤用ハケ（図示せず）で塗布してもよい。

前記有機物スクリーンの予備巻回又は後巻回の巻回数は特に限定されないが、好ましくは0.5～10であり、より好ましくは1～5である。

[0049] 《硬化工程（c）》

硬化工程（c）においては、得られた炭素繊維フェルト及びスクリーンの巻回体を加熱により硬化させる。加熱温度は、炭素繊維フェルトに含浸された樹脂が、硬化する温度であれば、限定されるものはないが、例えば、100～200℃で行うことができる。更に、加熱の時間も適宜規定することができる。積層厚さ（積層数）によるが、例えば、10分～20時間で行うことができる。焼成前巻回体が硬化した後、焼成前巻回体を巻取芯から取り外す。加温は、スチーム又は高温炉（空気循環等）で行うことができる。

[0050] 《焼成工程（d）》

焼成工程（d）は、非酸化雰囲気中にて、3000℃以下で行うことができる。非酸化雰囲気としては、例えば真空状態、窒素雰囲気下、又はアルゴン雰囲気下を挙げることができる。温度は、炭化が起きる温度であれば特に限定されないが、好ましくは650～3000℃であり、より好ましくは1

000～3000℃である。更に黒鉛化が必要な場合は2000℃～3000℃が好ましい。

[0051] 《研削》

得られた焼成巻回体は、そのまま断熱材として用いることも可能であるが、巻回体の内面、外面、両端（フェルトの幅方向の両端）又はそれらの2つ以上の組み合わせを研削することが好ましい。研削方法は、公知の方法を用いることができるが、例えば旋盤、マシニングセンターを用いて研削することができる。研削によって、所定の寸法に加工することができる。

実施例

[0052] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

[0053] 《実施例1》

本実施例では、図1に示す巻取り機を用いて、焼成前巻回体を製造した。

炭素繊維フェルト（嵩密度0.08g/cm³、厚さ16mm；クレカフェルト：クレハ社製）100重量部に対して、フェノール樹脂（ショウノールBRS-3897：昭和電工（株）社製）44重量部を含浸させた。また、接着剤（J-325：DIC社製、OI-305A：DIC社製を6：4で混合させた溶液）を、晒布（番手：50×50、目付け：105g/cm²、打ち込み数144×76本/吋；5555-P：東京杉本（株）社製）に、220g/m²で塗布し、110℃で乾燥させた。

接着剤を塗布し、乾燥させた晒布を、供給ローラーにセットした。晒布を、巻取り機の巻取り芯にセットし、1周、予め巻回した。フェノール樹脂を含浸した炭素繊維フェルトの端部を巻取り機の巻取り芯と、晒布の間に挿入した。晒布に引張張力（引張力）を作用させながら、炭素繊維フェルトと晒布とを巻取機で巻き取った。なお、巻回体の密度が一定となるように、厚み制御に伴いスクリーンの張力を変化させた。

積層体の厚さが82mmとなったところで巻取を終了し、巻取機から巻取り芯と巻回体とを一体化した状態で取り外した。得られた焼成前巻回体を1

40℃で8時間加熱処理することによって硬化させた。硬化した焼成前巻回体を、巻取り芯から取り外し、真空下、2000℃で1時間焼成することによって、焼成巻回体を得た。焼成の後に、マシニングセンターによって、巻回体の内側面、外側面及びフェルト両端部を研削した。

得られた焼成巻回体の、嵩密度は0.172 g/cm³であった。図2に焼成前巻回体の断面図を示しているが、炭素繊維フェルトが規則正しく、積層していることがわかる。

[0054] 《実施例2》

接着剤を予め、晒布に塗布することに代えて、刷毛で巻回時に塗布することを除いては、実施例1の操作を繰り返し、焼成巻回体を得た。なお、晒布は、刷毛で500 g/m²となるように接着剤（EXP-30）を塗布した。

[0055] 《比較例1》

炭素繊維フェルト（嵩密度0.08 g/cm³、厚さ16 mm；クレカフェルト：クレハ社製）100重量部に対して、フェノール樹脂（ショウノールBRS-3897：昭和電工（株）社製）44重量部を含浸させた。

フェノール樹脂を含浸した炭素繊維フェルトを巻取り機の巻取り芯にセットし、炭素繊維フェルトを巻取機で巻き取った。

積層体の巻回が10回となったところで巻取を終了し、巻取機から巻取り芯と巻回体を取り外した。得られた巻回体を板金により厚み82 mmになるように締め付けた後、140℃で8時間処理することによって硬化させた。硬化した焼成前巻回体を、巻取り芯から取り外し、真空下、2000℃で1時間焼成することによって、焼成巻回体を得た。焼成の後に、マシニングセンターによって、内側面及び外側面を研削した。

得られた焼成巻回体の、嵩密度は0.152 g/cm³であった。図2に焼成前の積層体の断面図を示しているが、実施例1と異なり、炭素繊維フェルトがうねり、絞りジワが発生していることがわかる。

[0056] 《実施例1及び比較例1の断熱性試験》

実施例1で得られた焼成積層体及び比較例1で得られた焼成積層体の熱伝

導率を、減圧下及び常圧窒素下で、カロリメーターを用いて測定した。熱伝導率は以下の式に従って、計算した。

[数1]

$$\lambda = \frac{Q \cdot D}{\Delta T}$$

(式中、 λ : 熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)、 Q : 熱流密度 (単位面積あたりの熱流量 ; W/m^2)、 ΔT : サンプルの表面温度 (K)、及び D : 断熱材厚み (m) を示す)

表 1 に減圧下の実施例 1 及び比較例 1 で得られた焼成巻回体の熱伝導率を示す。嵩密度は $0.16 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、炉内圧力は 1.33 Pa 、及びサンプル厚みは 70 mm であった。比較例 1 の絞りジワの部分の熱伝導率と、実施例 1 の熱伝導率とを比較すると明らかに、実施例 1 の熱伝導率が低く、断熱性能が優れていた。

[0057] [表1]

温度	平均熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{k}$)	
	実施例 1	比較例 1
1600°C	0.35	0.41
2000°C	0.47	0.55

[0058] 《比較例 2》

晒布に代えて、ポリプロピレンの寒冷紗 (厚さ : 0.24 mm 、目付 : $50 \text{ g}/\text{m}^2$ 、打ち込み数 : 縦 $34 \times$ 横 25 本/吋 ; PF-200 : 大塚実業 (株) 社製) を用いたことを除いては、実施例 1 の操作を繰り返した。

得られた焼成巻回体は、焼成炭素繊維フェルト層の積層間の剥離が見られた。

[0059] 《スクリーンの剥離試験》

残炭率 5 重量%以上の有機物スクリーンと、ポリプロピレンのスクリーンを用いて、2 枚の炭素繊維フェルトを、スクリーンを挟んで結合させた後に、剥離試験を行った。

2枚の炭素繊維フェルトにフェノール樹脂を含浸させ、その間に表2に記載のスクリーンと挟んだ。真空下、2000℃で1時間焼成し、L50mm×W50mm×T16mmのサンプルを調整した。測定機器はオートグラフAGS-H 5kN（（株）島津製作所製）を用いた。サンプルの上下に直径100mm、厚さ3mmの樹脂版を接着させる。サンプルを測定器にセットし、樹脂版の脇をチャックする。試験片を引張速度1.0mm/minで剥離させ、その荷重（N）を測定することによって、試料の引っ張り強さ（MPa）を得た。結果を表2に示す。

[0060] 《残炭率の測定》

それぞれのスクリーンの残炭率を、試料を不活性ガス中で強熱した後の強熱残分の炭素量を定量することにより測定した。強熱は、揮発性有機物およそ1g（この正確な重量を W_1 （g）とする）をるつぼに入れ、1分間に20リットルの窒素を流しながらるつぼを電気炉にて10℃/minで800℃まで昇温、その後800℃で1時間強熱した。このときの残存物を強熱残分とし、その重量を W_2 （g）とした。

次いで上記強熱残分について、JIS M8819に定められた方法に準拠して元素分析を行い、炭素の重量割合 P_1 （%）を測定した。残炭率 P_2 （%）は以下の式により算出した。

[数2]

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

[0061]

[表2]

	スクリーン	接着剤 (g/m ²)	層間接着応力 (MPa)	残炭率 (重量%)	接着力評価
サンプル 1	ガーゼ	230	0.045	6.0	○
サンプル 2	ガーゼ	444	0.020	6.0	○
サンプル 3	晒綿 1	250	0.037	8.0	○
サンプル 4	晒綿 1	404	0.034	8.0	○
サンプル 5	レーヨン	—	0.028	12	○
サンプル 6	炭素繊維紙	—	0.031	100	△
比較サンプル 1	PP(マルチフィラ)	260	層間剥離	0	×
比較サンプル 2	PP(マルチフィラ)	450	層間剥離	0	×
比較サンプル 3	PP(モノフィラ)	230	層間剥離	0	×
比較サンプル 4	PP(モノフィラ)	450	層間剥離	0	×

[0062] 表 2 に示すように、残炭率 5 重量%以上のサンプル 1 ～ 6 のスクリーンは、層間剥離を起こさなかったが、残炭率が 0 重量%のポリプロピレンのスクリーンは、層間剥離を起こした。

[0063] 《スクリーンの引張試験》

残炭率 5 重量%以上の有機物スクリーンと、セルロースを含まないポリプロピレンのスクリーンを用いて、スクリーンの引張試験を行った。

接着剤を表 3 の量で塗布したスクリーン及び接着剤を塗布しないスクリーンを調整した。オートグラフ A G S - H 5 k N ((株) 島津製作所製)) を用い、J I S L 1 9 1 3 (旧 1 9 0 6) の一般不織布試験方法に準拠して、引張試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0064] [表3]

	スクリーン	接着剤 (g/m ²)	日付け (g/m ²)	厚さ (mm)	打ち込み密度	破断強度(縦) (N/5cm)
サンプル 1	ガーゼ	—	36	0.24	ND	129
サンプル 2	ガーゼ	170	36	0.38	ND	370
サンプル 3	晒綿 1	—	96	0.37	ND	370
サンプル 4	晒綿 1	270	96	0.47	ND	448
サンプル 5	晒綿 2	—	149	0.34	64×56	479
サンプル 6	晒綿 3	—	149	0.30	64×56	428
サンプル 7	晒綿 3	260	149	0.50	64×56	898
サンプル 8	晒綿 3	280	149	0.54	64×56	1026
サンプル 9	レーヨン	—	ND	0.11	ND	86
比較サンプル 1	PP(マルチフィラ)		49	0.22	68×40	475
比較サンプル 2	PP(モノフィラ)		48	0.43	67×40	413

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の円筒型炭素繊維含有断熱材によれば、真空炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉、又はC／Cコンポジット焼成炉の炉内の断熱材として用いることができる。また本発明の焼成円筒型炭素繊維含有積層体の製造方法によれば、熟練した手技を必要とせずに、断熱性能の優れた、円筒型炭素繊維含有断熱材を製造することができる。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

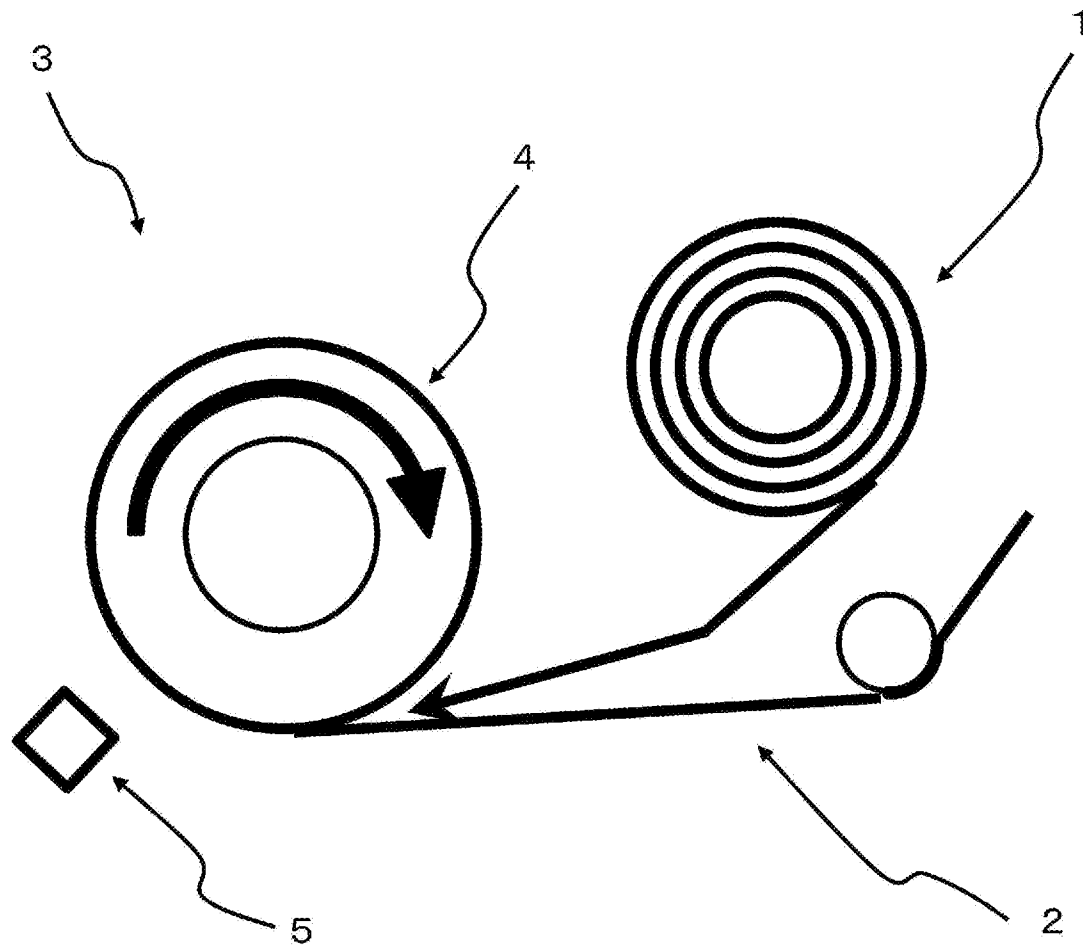
符号の説明

- [0066] 1 . . . 炭素繊維フェルト；
2 . . . 有機物スクリーン；
3 . . . 巻取り機；
4 . . . 巻取り芯；
5 . . . 厚みセンサー；

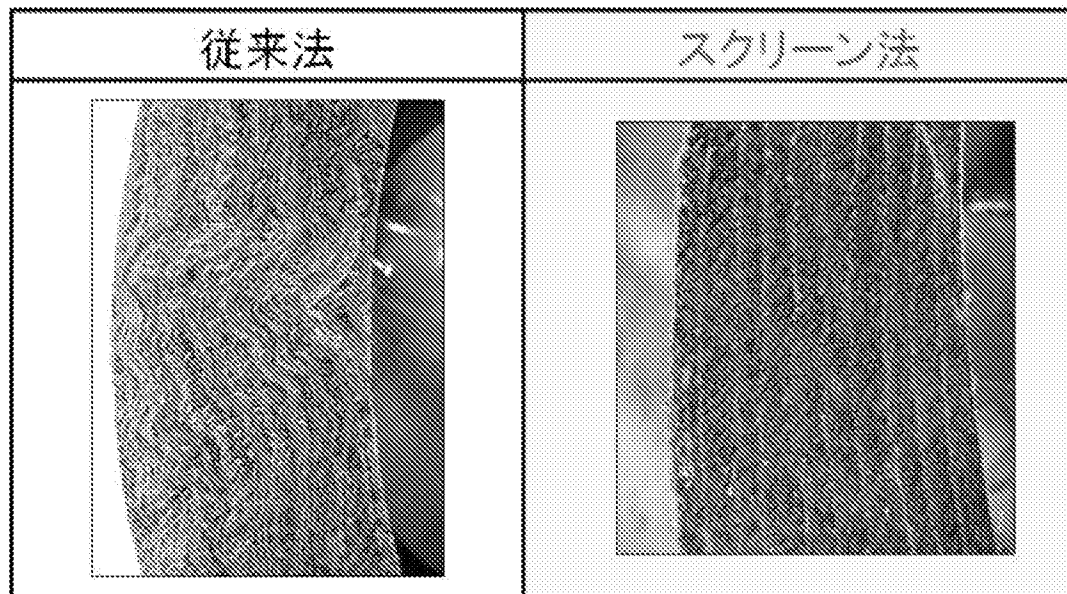
請求の範囲

- [請求項1] 焼成炭素繊維フェルト層が、らせん状に巻回積層している中空円筒状の焼成巻回体であって、焼成炭素繊維フェルト層の積層間に残炭率5重量%以上の有機物スクリーンが焼成された焼成有機物スクリーン層を有することにより、前記積層間が結合されている焼成巻回体。
- [請求項2] 前記焼成有機物スクリーンが、焼成セルロース系スクリーン層である、請求項1に記載の焼成巻回体。
- [請求項3] 焼成巻回体の内側面及び／又は外側面に保護層を有する、請求項1に記載の焼成巻回体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の焼成巻回体を含む円筒状断熱材。
- [請求項5] (a) 炭素繊維フェルトに樹脂を含浸させる工程、
(b) 残炭率5重量%以上の有機物スクリーンに引張力を付与しながら、外側の有機物スクリーンと内側の前記含浸炭素繊維フェルトとを重ね層して巻取芯に巻回することによって中空円筒状の焼成前巻回体を得る工程、
(c) 得られた焼成前巻回体を加熱により硬化させる工程、及び
(d) 硬化した焼成前巻回体を焼成する工程、
を含むことを特徴とする中空円筒状の焼成巻回体の製造方法。
- [請求項6] 前記有機物スクリーンが、セルロース系スクリーンである、請求項5に記載の焼成巻回体の製造方法。
- [請求項7] 前記有機物スクリーンの目付けが50～600g/m²である、請求項5又は6に記載の焼成巻回体の製造方法。
- [請求項8] 前記巻回工程(b)における有機物スクリーンが、接着剤の塗布されたものである、請求項5～7のいずれか一項に記載の焼成巻回体の製造方法。

[図1]

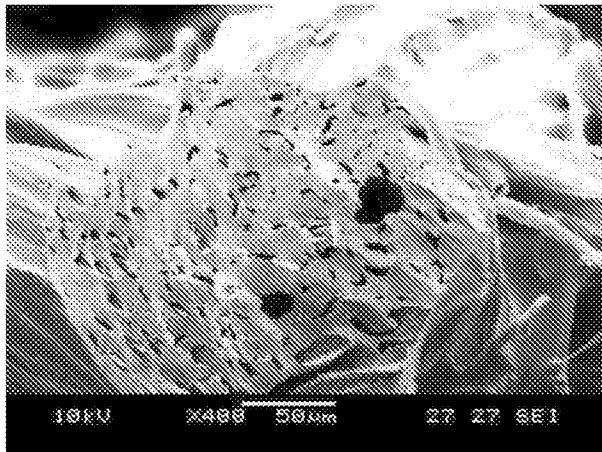


[図2]

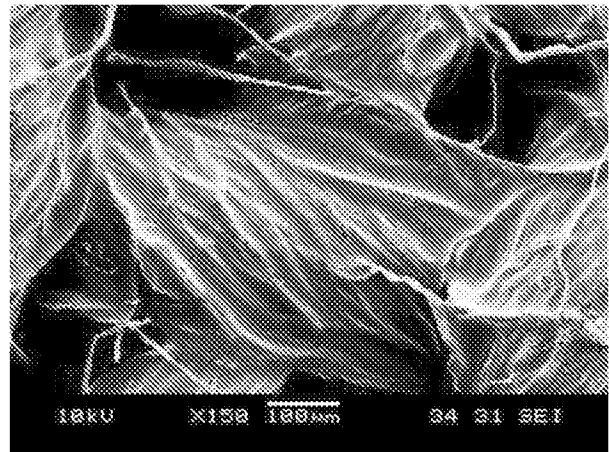


[図3]

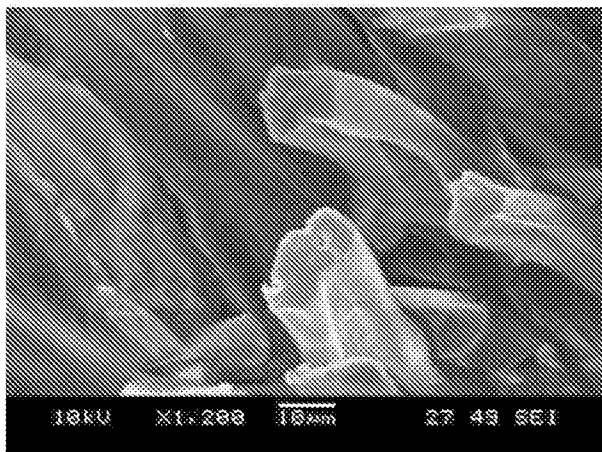
(A)



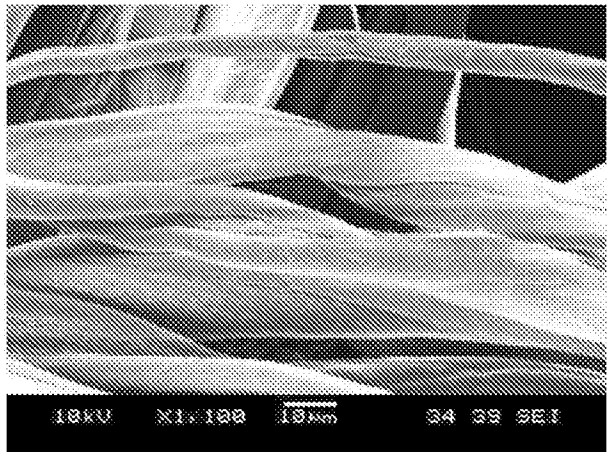
(B)



(C)

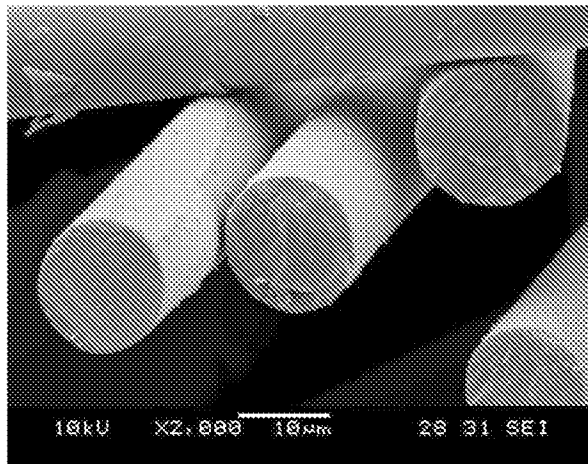


(D)

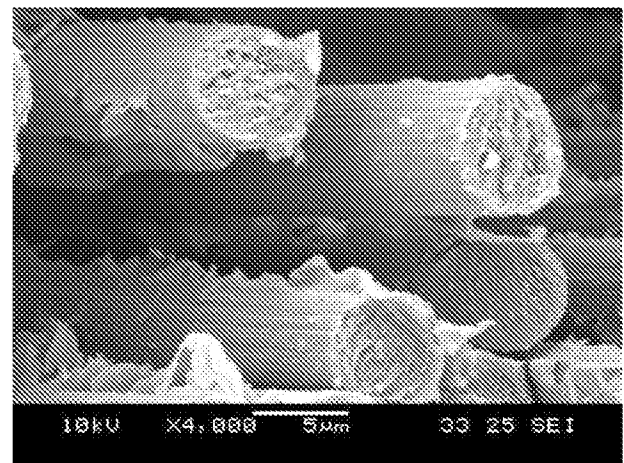


[図4]

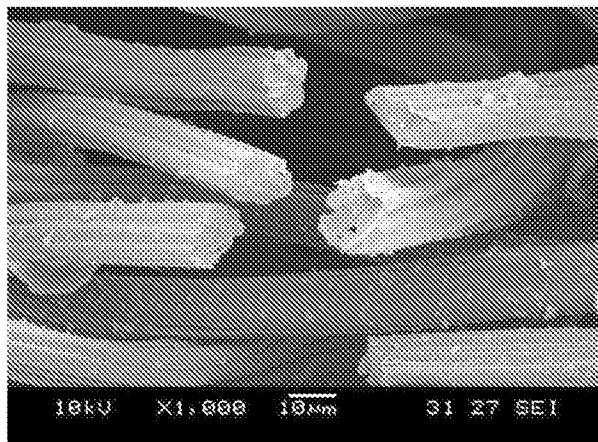
(A)



(B)



(C)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B1/08(2006.01)i, B32B5/02(2006.01)i, F16L59/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, F16L59/00-59/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-196552 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; paragraphs [0003], [0006], [0009], [0012]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4 1-4
Y	JP 2006-062943 A (Honda Motor Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims 1, 2; paragraphs [0041], [0054] to [0062]; fig. 5, 6 & US 2006/0025514 A1	1-8
Y	JP 2000-141526 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 23 May 2000 (23.05.2000), claim 1; paragraphs [0015], [0021], [0028]; examples (Family: none)	1-4, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2015 (12.08.15)

Date of mailing of the international search report

25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064608

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 03-121398 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 23 May 1991 (23.05.1991), claims; page 2, lower right column, line 20 to page 3, upper left column, line 10; fig. 1 & US 5145732 A & EP 0386633 A1 & DE 69009797 T2	3
Y	JP 02-258245 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 19 October 1990 (19.10.1990), claims 1, 3; page 3, lower right column, lines 2 to 7; page 4, upper right column, line 3 to lower left column, line 15; page 5, upper left column, line 18 to lower left column, line 15; examples; fig. 2 & US 5242723 A & WO 1990/002041 A1 & EP 0389634 A1 & DE 68920856 T2	5-8
A	JP 04-107398 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 April 1992 (08.04.1992), claim 1; page 1, right column, lines 10 to 14; page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper left column, line 10; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/08(2006.01)i, B32B5/02(2006.01)i, F16L59/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, F16L59/00-59/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-196552 A（日本カーボン株式会社）	1, 2, 4
Y	2008. 08. 28, 特許請求の範囲, [0003], [0006], [0009], [0012], 図 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2006-062943 A（本田技研工業株式会社） 2006. 03. 09, 請求項 1, 2, [0041], [0054]-[0062], 図 5, 図 6 & US 2006/0025514 A1	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 勇介

4 S

5 5 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-141526 A (日本カーボン株式会社) 2000.05.23, 請求項 1, [0015], [0021], [0028], 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8
Y	JP 03-121398 A (大阪瓦斯株式会社) 1991.05.23, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 20 行-第 3 頁左上欄第 10 行, 第 1 図 & US 5145732 A & EP 0386633 A1 & DE 69009797 T2	3
Y	JP 02-258245 A (大阪瓦斯株式会社) 1990.10.19, 請求項 1, 3, 第 3 頁右下欄第 2-7 行, 第 4 頁右上欄第 3 行-左下欄第 15 行, 第 5 頁左上欄第 18 行-左下欄第 15 行, 実施例, 第 2 図 & US 5242723 A & WO 1990/002041 A1 & EP 0389634 A1 & DE 68920856 T2	5-8
A	JP 04-107398 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.04.08, 請求項 1, 第 1 頁右欄第 10-14 行, 第 2 頁右下欄第 4 行-第 3 頁左上欄第 10 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-8