

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4451662号
(P4451662)

(45) 発行日 平成22年4月14日(2010.4.14)

(24) 登録日 平成22年2月5日(2010.2.5)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 3/04 (2006.01)

B O 1 J 3/04 A

B O 1 J 3/00 (2006.01)

B O 1 J 3/04 B

C 3 O B 1/04 (2006.01)

B O 1 J 3/04 E

C 3 O B 1/12 (2006.01)

B O 1 J 3/04 Z

C 3 O B 29/38 (2006.01)

B O 1 J 3/00 A

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-563702 (P2003-563702)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月22日(2002.11.22)
 (65) 公表番号 特表2005-515884 (P2005-515884A)
 (43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/037755
 (87) 国際公開番号 W02003/064021
 (87) 国際公開日 平成15年8月7日(2003.8.7)
 審査請求日 平成17年11月17日(2005.11.17)
 (31) 優先権主張番号 09/683,658
 (32) 優先日 平成14年1月31日(2002.1.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 506390498
 モーメンティブ・パフォーマンス・マテリア
 アルズ・インク
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 アルバ
 ニー コーポレート ウッズ ブールヴァ
 ード 22
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和
 (72) 発明者 デヴリン, マーク・フィリップ
 アメリカ合衆国、12309、ニューヨー
 ク州、ニスカユナ、パインヘイヴン・ドラ
 イブ、2295番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良型圧力容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超臨界流体中で1種以上の材料を処理する圧力容器(10)であって、

a) 実質的に空気を含まない環境で1種以上の材料と超臨界流体を収容する自己加圧型カプセル(12)、

b) カプセル(12)を包囲し、カプセル(12)に対する外圧を維持する圧力伝達媒体(14)、

c) カプセル(12)に近接するように圧力伝達媒体(14)に挿入できる1個以上の発熱体(18)と該発熱体(18)に電氣的に接続し該発熱体(18)に電力を供給する電力制御システム(16)とを備える、カプセル(12)加熱用の加熱システム、

d) カプセル(12)と圧力伝達媒体(14)と発熱体(18)とを所定の位置に収容・保持し、カプセル(12)と圧力伝達媒体(14)と発熱体(18)を一定圧力に維持する拘束部(24)、及び

e) 拘束部(24)と圧力伝達媒体(14)の間に配置され、圧力伝達媒体の漏れを防止する1個以上のシール(120, 122)を備える圧力容器(10)。

【請求項 2】

前記加熱システムがさらに、カプセル(12)の温度を測定するためカプセル(12)に近接して配置された1個以上の温度センサ(20)を備える、請求項1記載の圧力容器(10)。

【請求項 3】

超臨界流体中で 1 種以上の材料を処理する圧力容器 (1 0) であって、

a) 実質的に空気を含まない環境で 1 種以上の材料と超臨界流体を収容する自己加圧型カプセル (1 2) であって、 1 種以上の材料と超臨界流体を収容するチャンバ (5 4) を画成する 1 以上の壁 (5 2) と閉端部 (5 8) と封止端部 (5 6) とを備える自己加圧型のカプセル (1 2) 、

b) カプセル (1 2) を包囲し、カプセル (1 2) に対する外圧を維持する圧力伝達媒体 (1 4) 、

c) カプセル (1 2) に近接するように圧力伝達媒体 (1 4) に挿入できる 1 個以上の発熱体 (1 8) と、カプセル (1 2) の温度を測定するためカプセル (1 2) に近接して配置された 1 個以上の温度センサ (2 0) と、該発熱体 (1 8) 及び温度センサ (2 0) に電氣的に接続して該発熱体 (1 8) に電力を供給し、温度センサ (2 0) を制御する電力制御システム (1 6) とを備える、カプセル (1 2) 加熱用の加熱システム、

d) カプセル (1 2) と圧力伝達媒体 (1 4) と発熱体 (1 8) とを所定の位置に収容・保持し、カプセル (1 2) と圧力伝達媒体 (1 4) と発熱体 (1 8) を一定圧力に維持する拘束部 (2 4) 、及び

e) 拘束部 (2 4) と圧力伝達媒体 (1 4) の間に配置され、圧力伝達媒体の漏れを防止する 1 個以上のシールを備える圧力容器 (1 0) 。

【請求項 4】

1 個以上の発熱体 (1 8) が、 1 個以上のホイル、 1 個以上のチューブ、 1 個以上のリボン、 1 個以上の棒、 1 個以上のワイヤ及びこれらの組合せの少なくともいずれかを含む電気抵抗発熱体 (1 8) である、請求項 3 記載の圧力容器 (1 0) 。

【請求項 5】

超臨界流体の存在下高温高压で 1 種以上の材料を処理するため圧力容器 (1 0) を用いる方法であって、

a) 1 種以上の材料と超臨界流体を形成する溶媒とを収容した自己加圧型封止カプセル (1 2) を用意し、

b) 封止カプセル (1 2) を収容する拘束部 (2 4) と、圧力容器 (1 0) 内に配置された圧力伝達媒体 (1 4) と、圧力伝達媒体 (1 4) 中に配置され電力制御システム (1 6) に電氣的に接続した 1 個以上の発熱体 (1 8) とを備える圧力容器 (1 0) を用意し、

c) 封止カプセル (1 2) を 1 個以上の発熱体 (1 8) に近接するように圧力伝達媒体 (1 4) 中に配置し、

d) 圧力伝達媒体 (1 4) と封止カプセル (1 2) と 1 個以上の発熱体 (1 8) とを収容した圧力容器 (1 0) をプレス内に配置し、

e) プレスを加圧して圧力容器 (1 0) と圧力伝達媒体 (1 4) と封止カプセル (1 2) と 1 個以上の発熱体 (1 8) に所定圧力を加え、

f) 電力制御システム (1 6) から 1 個以上の発熱体 (1 8) に電力を供給して封止カプセル (1 2) を所定温度に加熱し、もって封止カプセル (1 2) に収容された溶媒が超臨界流体となって該超臨界流体が封止カプセル (1 2) 内に所定圧力を発生し、次いで

g) 拘束部 (2 4) で均等な圧力を維持して該均等な圧力を圧力伝達媒体 (1 4) を介して伝達することによって封止カプセル (1 2) 内の所定圧力と均衡させ、もって 1 種以上の材料を高温高压下、超臨界流体の存在下で処理する工程を含む方法。

【請求項 6】

拘束部 (2 4) が 1 個以上のダイ (1 0 4) と 1 個以上のパンチ (1 0 0 、 1 0 2) と油圧プレスとを備え、圧力伝達媒体 (1 4) 及び 1 個以上の発熱体 (1 8) がダイ (1 0 4) 内に配置され、封止カプセル (1 2) を圧力容器 (1 0) 内に配置する工程が、封止カプセル (1 2) を発熱体 (1 8) に近接するようにダイ (1 0 4) 内に配置することを含む、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

1 種以上の材料を超臨界流体の存在下高温高压で処理する方法であって、
a) 1 種以上の材料と超臨界流体を形成する溶媒とを収容した自己加圧型封止カプセル (12) を用意し、
b) 拘束部 (24) と、拘束部 (24) 内に配置された圧力伝達媒体 (14) と、拘束部 (24) 内に配置された 1 個以上の発熱体 (18) とを備える圧力容器 (10) を用意し、
c) 封止カプセル (12) を 1 個以上の発熱体 (18) に近接するように圧力伝達媒体 (14) 中に配置し、
d) 1 個以上の発熱体 (18) に電力を供給して封止カプセル (12) を所定温度に加熱し、もって封止カプセル (12) に収容された溶媒が超臨界流体となって該超臨界流体が封止カプセル (12) 内に所定圧力を発生し、次いで
e) 拘束部 (24) に圧力を加えて封止カプセル (12) 内の所定圧力と均衡させ、もって封止カプセル (12) 中で 1 種以上の材料を超臨界流体と反応させる
工程を含む方法。

10

【請求項 8】

金属窒化物原料と溶媒を自己加圧型封止カプセル (12) に装入し、封止カプセル (12) を、拘束部 (24) と、拘束部 (24) 内に配置された圧力伝達媒体 (14) と、拘束部 (24) 内に配置された 1 個以上の発熱体 (18) とを備える圧力容器 (10) 内に配置し、封止カプセル (12) を所定温度に加熱し、もって封止カプセル (12) に収容された溶媒が超臨界流体となって封止カプセル (12) 内に所定圧力を発生し、次いで拘束部 (24) に圧力を加えて封止カプセル (12) 内の所定圧力と均衡させ、もって封止カプセル (12) 中、高温高压下で金属窒化物原料が超臨界流体と反応して金属窒化物単結晶を形成する金属窒化物単結晶の形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、広義には圧力容器に関する。具体的には、本発明は超臨界流体中で 1 種以上の材料を処理するための改良型圧力容器に関する。

【背景技術】

30

【0002】

多くの化学又は材料合成プロセスは、固体、液体又は気体媒体のいずれかを収容した容器又はセル内で高温高压下で実施すると最もうまくいくことがある。周知のセル設計、例えば工業用合成ダイヤモンドの製造に用いられるものは、媒体が室温で固体である場合に使用できる。媒体が室温で液体又は気体のときは、反応はオートクレーブ内で数キロバール以下の圧力で実施できる。しかし、不活性ガス以外の媒体中で数キロバールを上回る圧力で処理するのに適したオートクレーブの設計は現時点では得られていない。

【0003】

さらに高い圧力が必要とされる場合には、反応物質と溶媒をカプセル内に封入し、次にピストンシリンダープレス、ベルト型単軸プレス、マルチアンビルプレスなどのプレスによって印加される外圧に付される。外部から加える圧力が不十分であると、カプセルは破裂する。逆に、外圧が大きすぎると、カプセルは押しつぶされる。いずれの場合も、反応物質と溶媒はカプセルから放出されて加圧セル又は容器中に浸透する。

40

【0004】

高温高压条件で材料を処理する現在の方法では、一般にカプセルが使用され、カプセルに反応物質と溶媒を充填し、その後封止する。カプセルから空気を排除する汎用方法が得られていないので、充填作業は一般に周囲条件下で実施される。そのため、このプロセスでは、充填作業中にカプセルに取り込まれた空気によって汚染されるおそれがある。

【特許文献 1】米国特許第 6 1 7 7 0 5 7 号明細書

【特許文献 2】国際公開第 0 1 / 2 4 9 2 1 号パンフレット

50

【非特許文献1】Handbook of Hydrothermal Technology, K. Byrappa and M. Yoshimura, "Apparatus", pp. 82 - 160, 2001

【非特許文献2】Materials Science, H. Jacobs and D. Schmidt, "High Pressure Ammonolysis in Solid-State Chemistry", Vol. 8, Chapter 5, pp. 383 - 427, 1982

【非特許文献3】J. Superhand Maker, VL Solozhenko, AB Slutskii and Yu. A. Ignatiev, "On The Lowest Pressure of Sphaleritic Boron Nitride Spontaneous Crystallization", Vol. 14, No. 6, Letters to the Editor, Alleton Press, Inc., p. 64, 1992

【非特許文献4】American Mineralogist, Mark A. Sneeinger and Bruce Watson, "Milk Cartons and Ash Cans: Two Unconventional Welding Techniques", Vol. 70, pp. 200 - 201, 1985

【非特許文献5】Instruments and Experimental Techniques, ES Itskevich, "High-Pressure Cells for Studies of Properties of Solids (Review)", Vol. 42, No. 3, pp. 291 - 302, 1999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

実質的に空気を含まない環境下の高圧条件で材料を処理することはできない。したがって、材料を高圧条件で処理することができる改良圧力容器が必要とされている。さらに具体的には、処理圧力が数キロバールを上回る状態で液体、ガス又は超臨界流体で材料を処理することができる圧力容器が必要とされている。また、空気を含まない環境下、高圧条件で材料を処理することができる圧力容器も必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、高圧条件下、実質的に空気を含まない環境で1種以上の材料を超臨界流体と反応させる圧力容器を提供することによって、上記その他のニーズを満足する。またこの装置は、その内部で反応を起こし、実際の処理圧力に比較的影響されない自己加圧型容器を備える。また、本発明は、圧力容器を使用する方法、並びに圧力容器内において超臨界流体の存在下高圧で材料を処理する方法を含む。

【0007】

したがって、本発明の第一の態様では、超臨界流体中で1種以上の材料を処理する圧力容器が提供される。この圧力容器は、実質的に空気を含まない環境で1種以上の材料と超臨界流体を収容する自己加圧型カプセル；カプセルを包囲し、カプセルに対する外圧を維持する圧力伝達媒体；カプセルに近接するように圧力伝達媒体に挿入できる1個以上の発熱体と該発熱体に電氣的に接続し該発熱体に電力を供給する電力制御システムとを備えるカプセル加熱用の加熱システム；カプセルと圧力伝達媒体と1個以上の発熱体を所定の位置に収容・保持し、カプセルと圧力伝達媒体と1個以上の発熱体を一定圧力に維持する拘束部；及び拘束部と圧力伝達媒体の間に配置され、圧力伝達媒体の漏れを防止する1個以上のシールを備える。

【0008】

本発明の第二の態様では、実質的に空気を含まない環境で1種以上の材料と超臨界流体

を収容するカプセルが提供される。このカプセルは、１種以上の材料と超臨界流体を収容するチャンバを画成する１以上の壁と閉端部と封止端部とを備える自己加圧型のカプセルである。

【０００９】

本発明の第三の態様では、超臨界流体中で１種以上の材料を処理する圧力容器が提供される。この圧力容器は、実質的に空気を含まない環境で１種以上の材料と超臨界流体を収容するカプセルであって、１種以上の材料と超臨界流体を収容するチャンバを画成する１以上の壁と閉端部と封止端部とを備える自己加圧型のカプセル；カプセルを包囲し、カプセルに対する外圧を維持する圧力伝達媒体；カプセルに近接するように圧力伝達媒体に挿入できる１個以上の発熱体と、カプセルに近接して配置されカプセル温度を測定する１個以上の温度センサーと、１個以上の発熱体及び１個以上の温度センサーに電氣的に接続されて該発熱体に電力を供給し温度制御を行う電力制御システムとを備えるカプセル加熱用の加熱システム；カプセルと圧力伝達媒体と１個以上の発熱体を所定の位置に収容・保持し、カプセルと圧力伝達媒体と１個以上の発熱体を一定圧力に維持する拘束部；及び拘束部と圧力伝達媒体の間に配置され、圧力伝達媒体の漏れを防止する１個以上のシールを備える。

10

【００１０】

本発明の第四の態様では、超臨界流体の存在下高温高压で１種以上の材料を処理するため圧力容器を用いる方法が提供される。この方法は、１種以上の材料と超臨界流体を形成する溶媒とを収容した自己加圧型封止カプセルを用意し；封止カプセルを収容する拘束部と、圧力容器内に配置された圧力伝達媒体と、圧力伝達媒体中に配置され電力制御システムと電氣的に接続した１個以上の発熱体とを備える圧力容器を用意し；封止カプセルを１個以上の発熱体に近接するように圧力伝達媒体中に配置し；圧力伝達媒体と封止カプセルと１個以上の発熱体とを収容した圧力容器をプレス内に配置し；プレスを加圧して圧力容器と圧力伝達媒体と封止カプセルと１個以上の発熱体に所定圧力を加え；電力制御システムから１個以上の発熱体に電力を供給して封止カプセルを所定温度に加熱し、もって封止カプセルに収容された溶媒が超臨界流体となって該超臨界流体が封止カプセル内に所定圧力を発生し；次いで拘束部で均等な圧力を維持して該均等な圧力を圧力伝達媒体を介して伝達することによって封止カプセル内の所定圧力と均衡させ、もって１種以上の材料を高温高压下、超臨界流体の存在下で処理する工程を含む。

20

30

【００１１】

本発明の第五の態様では、１種以上の材料を超臨界流体の存在下高温高压で処理する方法が提供される。この方法は、１種以上の材料と超臨界流体を形成する溶媒とを収容した自己加圧型封止カプセルを用意し；拘束部と、拘束部（２４）内に配置された圧力伝達媒体と、拘束部内に配置された１個以上の発熱体とを備える圧力容器を用意し；封止カプセルを１個以上の発熱体に近接するように圧力伝達媒体中に配置し；１個以上の発熱体に電力を供給して封止カプセルを所定温度に加熱し、もって封止カプセルに収容された溶媒が超臨界流体となって該超臨界流体が封止カプセル内に所定圧力を発生し；次いで拘束部で均等な圧力を維持して該均等な圧力を圧力伝達媒体を介して伝達することによって封止カプセル内の所定圧力と均衡させ、もって封止カプセル中、高温高压下で１種以上の材料を

40

【００１２】

本発明の第六の態様では、金属窒化物単結晶が提供される。この金属窒化物単結晶は、金属窒化物原料と溶媒を自己加圧型封止カプセルに装入し；封止カプセルを、拘束部と、拘束部内に配置された圧力伝達媒体と、拘束部内に配置された１個以上の発熱体とを備える圧力容器内に配置し；封止カプセルを所定温度に加熱し、もって封止カプセルに収容された溶媒が超臨界流体となって封止カプセル内に所定圧力を発生し；次いで拘束部から加わる圧力を封止カプセルに加えることによって封止カプセル内の所定圧力と均衡させることによって形成される。

【００１３】

50

本発明の上記その他の態様、効果及び特徴は、以下の詳細な説明、添付図面及び請求項から明らかになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下の説明では、添付図面の複数の図を通して、同じ参照符号は同一又は対応部分を示す。また、「上」、「下」、「外」、「内」などの用語は便宜的な単語であり、限定的用語と解すべきではない。

【0015】

ここで、図面全体、特に図1を参照するが、図面は本発明の好ましい実施形態を示すものにすぎず、本発明を限定するものではない。1種以上の材料を超臨界流体中で処理する圧力容器装置（本明細書では、圧力容器ともいう。）10を図1に示す。圧力容器10はセルを備える。1種以上の材料と溶媒を収容する自己加圧型の封止カプセル12がセル内に配置される。溶媒は高温高压（本明細書では、HPHTともいう。）で超臨界流体となる。HPHT条件は約100 を上回る温度及び約1気圧を上回る圧力からなる。セル内に配置される圧力伝達媒体14は自己加圧型カプセル12を包囲し、自己加圧型カプセル12に対する外圧を維持して自己加圧型カプセル12の破損又は破裂を防止する。必要な圧力を外部からカプセルに加えるのではなく、1種以上の材料の処理に必要な高压は自己加圧型カプセル12自体の内部で生じる。カプセルを加熱すると、溶媒の蒸気圧が高まる。所定の温度における溶媒の蒸気圧とカプセル内に存在する溶媒の量（充填率ともいう）は溶媒の相図から求めることができる。十分な高温高压下では、溶媒は超臨界流体になる。自己加圧型カプセル12中の内圧が高まると、自己加圧型カプセル12の壁は外向きに變形し、圧力伝達媒体14を加圧する。

【0016】

圧力伝達媒体14は、超臨界流体中で1種以上の材料が処理される温度までは、熱的に安定である。換言すれば、圧力伝達媒体14は分解も、圧力容器10の他の部材との反応も、固体相転移も起こさない。圧力伝達媒体14は好ましくは処理温度で固体状態に留まり、比較的低い剪断強さと内部摩擦を有する。例えば、内部摩擦は約0.2未満である。圧力伝達媒体14は、圧力容器10のセルに収容する際、セル内に過度の多孔性が導入されるのを避けるため、理論密度の約85%を超えるまで圧縮するのが望ましい。圧力伝達媒体14は好ましくは約1000 まで固体であり、さらに好ましくは約1300 まで固体である。一実施形態では、圧力伝達媒体14は1種以上のアルカリハロゲン化物、例えばNaCl、NaBr又はNaFを含む。塩化ナトリウムはその融点に近い温度で特に適切に良好に挙動するが、その融点は圧力約10～20キロバールで約1000～1150 である。別法として、圧力伝達媒体14はタルク、パイロフィライト、二硫化モリブデン、グラファイト、六方晶窒化ホウ素、塩化銀、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ及びケイ酸ナトリウムの少なくともいずれかを含む。

【0017】

1個以上の発熱体18が、セル内の自己加圧型カプセル12の近傍に配置される。1個以上の発熱体18は、グラファイト、ニクロム、ニオブ、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、レニウム、ハフニウム、白金、炭化ケイ素及びこれらの組合せの少なくともいずれかを含む。1個以上の発熱体18は抵抗加熱チューブ、ホイル、リボン、棒、ワイヤ又はこれらの組合せの少なくともいずれかの形態を取り得る。

【0018】

電力制御システム16は、1個以上の発熱体18と電氣的に接続され、自己加圧型カプセル12の加熱用電力を供給する。さらに、電力制御システム16は自己加圧型カプセル12の温度を直接又は間接的に制御し得る。一実施形態では、電力制御システム16は、1個以上の発熱体18に電力供給し制御するコントローラ22を備える。コントローラ22は好ましくは加熱電力の閉ループ制御を行う。一実施形態では、電力制御システム16

は、自己加圧型カプセル 12 に関する温度信号を発生する 1 個以上の温度センサ 20 を備える。別の実施形態では、電力コントローラは、温度センサ 20 が発生する温度信号にตอบสนองして閉ループ温度制御を行う。一実施形態では、1 個以上の温度センサ 20 は自己加圧型カプセルの近傍に位置し、好ましくは該カプセルに直接接触する。温度センサ 20 は熱電対、サーミスタ、光高温計に連結した光ファイバ又はこれらの任意の組合せの少なくともいずれかを含む。

【0019】

高温高圧での超臨界流体処理の種類によっては、等温セルが望ましいこともある。ただし、他の用途では、自己加圧型カプセル 12 の両端間に温度勾配があるのが望ましい。例えば、結晶成長は、温度勾配が望ましいこともある用途の一つである。一実施形態では、自己加圧型カプセル 12 をセルの一端に他端よりも近接させて配置することによって温度勾配を達成し得る。別法として、長さ方向に不均一な抵抗率を有する 1 個以上の発熱体 18 を設けることによって温度勾配を生じさせる。1 個以上の発熱体 18 の抵抗率を不均一にするには、例えば、厚さの不均一な 1 個以上の発熱体 18 を設けるか、1 個以上の発熱体 18 の複数の所定の位置に穴をあけるか、或いは 1 個以上の発熱体 18 の長さ方向の複数の所定の位置に抵抗率の異なる 2 種以上の材料の積層品を含む 1 個以上の発熱体 18 を設ければよい。一実施形態では、2 個以上の独立した温度センサを設けて、自己加圧型カプセル 12 の両端間の温度勾配を測定し制御する。一実施形態では、閉ループ温度制御はセル内の 2 箇所以上の位置で行う。1 個以上の発熱体 18 は複数のゾーンを含んでいてもよく、そこに個別に電力を供給して自己加圧型カプセル 12 の両端間に望ましい温度勾配を達成することもできる。

【0020】

拘束部 24 は、圧力伝達媒体 14 の外面に相殺圧力を加えて、自己加圧型カプセル 12、圧力伝達媒体 14、1 個以上の発熱体 18 及び温度センサ 20 を所定の位置に収容・保持し（すなわち、相対位置を保つ）、処理中の相互移動を防止するように、配置される。拘束部 24 は、高温で自己加圧型カプセル 12 内部に発生する圧力を相殺することによって、自己加圧型カプセル 12 の破裂を防止する作用もなす。個々の構成部材、すなわち圧力伝達媒体 14 とカプセル 12 は処理時に拘束部 24 によって互いに所定の位置に保たれる。拘束部 24 は自己加圧型カプセル 12 に対して周囲温度で約 1 キロバール未満の外圧を加える。

【0021】

自己加圧型カプセル 12 は約 1 気圧（＝約 1 バール）から約 80 キロバールまで自己加圧できる。一実施形態では、自己加圧型カプセル 12 は約 5 ～ 80 キロバールまで加圧できる。別の実施形態では、自己加圧型カプセル 12 は約 5 ～ 60 キロバールまで加圧できる。自己加圧型カプセル 12 は通例可鍛性金属（例えば、特に限定されないが、銅、銀、金、白金、ステンレス鋼など）から形成される。さらに、自己加圧型カプセル 12 は通例、水素透過性が低く、超臨界流体と自己加圧型カプセル 12 内で処理される材料に対して化学的に不活性である。

【0022】

本発明の一実施形態では、図 2 に示すように、自己加圧型カプセル 12 は、内部キャビティ又はチャンバ 54 を画成する壁 52 と閉端部 58 と封止端部 56 とを有する環状ハウジング 50 を備える。典型的には、外壁 52、閉端部 58 及び封止端部 56 の各々の厚さは約 0.5 ～ 2.5 mm である。封止端部 56 は、HPHT 条件で処理すべき 1 種以上の材料と溶媒を内部チャンバ 54 に導入した後で形成される。封止端部 56 は、内部チャンバ 54 を減圧下又は溶媒蒸気、不活性ガス又はこれらの組合せのいずれかを含有する雰囲気下に維持しながら形成する。自己加圧型カプセル 12 にバッフル（図示せず）を設けて、バッフルに設けられた貫通孔を通して互いに流体連通する 2 以上の区域に内部チャンバ 54 を分けてもよい。こうして、内部チャンバ 54 を封止すれば、HPHT 条件下での超臨界流体の存在下で 1 種以上の材料を処理するための、空気を含まない環境が得られる。その結果、汚染のリスクを低減しつつ、1 種以上の材料を処理することができる。

【0023】

別の実施形態では、自己加圧型カプセル12は不活性ライナ60を備えており、ライナ60を内部キャビティ54に滑動挿入してから、1種以上の材料と溶媒を自己加圧型カプセル12に投入する。不活性ライナ60は、上記の1種以上の材料、溶媒又は超臨界流体による自己加圧型カプセルの化学的浸食を防止又は最小限に抑制する追加バリアとして働く。不活性ライナ60の厚さは通例約1 μ m～約5mmである。不活性ライナ60は自己加圧型カプセル12とは異なる材料から形成され、金、白金、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、ルテニウム、シリカ及びこれらの組合せの少なくともいずれかを含む。

【0024】

自己加圧型カプセル及び自己加圧型カプセルへの充填と封止の方法は、“High Temperature High Pressure Capsule for Processing Materials in Supercritical Fluids”と題するMark Philip D'Evelyn他の米国特許出願第09/683,659号(出願日2002年1月31日)にさらに詳しく記載されており、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0025】

上述の通り、拘束部24(図1)は、均衡圧力すなわち相殺圧力を圧力伝達媒体14の外面上に加えて自己加圧型カプセル12と圧力伝達媒体14が所定の位置に収容・保持されるように配置される。拘束部24は、特に限定されないが、油圧プレス、プレート、クランプ、ベルト、ダイ、パンチ、アンビル、ピストンなどの任意の数の装置を組合せたものを含んでいてよい。

【0026】

一実施形態では、拘束部24は単軸油圧プレス(図示せず)、1組の対向パンチ(例えば、上部パンチ100と下部パンチ102)、ダイ104及び1個以上のコンプレッションリング106を備える。好ましくは、上部パンチ100と下部パンチ102は平底パンチである。対向パンチの代わりにアンビルを使用してもよい。1個以上のコンプレッションリング106は通常、硬化鋼製であり、ダイ104の破損を伴わずに、ダイ104を圧縮して自己加圧型カプセル12内でより大きな内圧が発生できるように作用する。ダイ104を効率的に冷却するため、ダイ104と1個以上のコンプレッションリング106の間に冷却スリーブ108を適宜配置してもよい。冷却スリーブ108は、冷却媒体の循環する1以上の冷却流路を有していてもよい。冷却媒体は、アルゴン、ヘリウム、窒素のような気体でもよいし、或いは、特に限定されないが、水、塩水、水とエチレングリコールの混合物のような液体でもよい。作動中、ダイ104は1個以上のコンプレッションリング106に包囲され、下部パンチ102の上に置かれる。コンプレッションリング106での包囲の代わり又は包囲に加えて、ダイ104は1個以上の張力巻取(tension-wound)鋼線、1個以上の鋼製リボン及びこれらの組合せの中に収容してもよい。ダイ104は通例、垂直壁のダイであり、特に限定されないが炭化タングステン系超硬合金及び硬化鋼のような様々な材料から製造できる。別法として、ダイ104は傾斜壁であってもよいし、ダイ104の中心部の内径がダイ104の端部付近の内径よりも小さい凹面壁であってもよい。圧力伝達媒体14は通例塩化ナトリウム(NaCl)であり、ダイ104内に収容される。圧力伝達媒体14とダイ104との化学反応性及び摩擦を最小限にするため、1以上のライナー又は滑剤を圧力伝達媒体14とダイ104の間に配置してもよい。適当なライナー又は滑剤には、鉛箔、金、銀、銅、タルク、パイロフィライト、二硫化モリブデン、グラファイト、六方晶窒化ホウ素、塩化銀、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ及びケイ酸ナトリウムがあるが、これらに限定されない。次に、1個以上の発熱体18と1個以上の温度センサ20を圧力伝達媒体14の中に挿入する。1種以上の反応物質と高温高压で超臨界流体になる溶媒とを収容した自己加圧型カプセル12を圧力伝達媒体14中に挿入する。最後に、上部パンチ100をダイの上部に置いて圧力容器装置10を閉じる。

【0027】

組み立て終わったら、圧力容器装置 10 を単軸油圧プレスに移し、そこで対向する上部パンチ 100 と下部パンチ 102 に圧力を加える。プレスは最初に全部の力を加えることができる。別法として、所定レベルまで力を加えてもよいし、或いは圧力伝達媒体 14、上部ガスケット 124、下部ガスケット 126 などの部材を緻密化して圧力容器 10 を封止するため所定のストロークが得られるまで力を加えることもできる。次に、自己加圧型カプセル 12 を加熱しながら追加の力を加えて、プレスが前後する（すなわち、上部パンチ 100 と下部パンチ 102 の変位位置を変える）のを防止し、こうして上部パンチ 100 と下部パンチ 102 を固定位置、即ち一定の位置に保つ。低温においては、自己加圧型カプセル 12 内にはわずかな内圧（例えば、約 1 キロパール未満）しか存在せず、実質的に全パンチ負荷がダイ 104 に加わる。例えば上部パンチ 100 と下部パンチ 102 の間に発熱体 18 を介して電流を流すことによって自己加圧型カプセル 12 を加熱する。自己加圧型カプセル 12 を加熱すると、溶媒は最初のうち蒸発するが、温度が高くなると超臨界流体になる。それに応じて、自己加圧型カプセル 12 中の内圧が高まる。所定温度での自己加圧型カプセル 12 内に生じる内圧の実際の大きさは、1 種以上の材料を処理するための所定の溶媒の相図から求めることができる。自己加圧型カプセル 12 は外向きに変形し、圧力伝達媒体 14 に負荷を加え、その結果上部パンチ 100 の下側と下部パンチ 102 の上側に圧力を加える。カプセル内及び圧力伝達媒体の内圧が高まると、パンチ負荷のうち内圧と均衡つまり内圧を相殺する部分が増大する。ただし、パンチ負荷のかなりの部分（すなわち約 30% 以上）はダイ 104 に残り、ダイ 104 の縦方向又は軸方向応力を減らす。

10

20

【0028】

HPHT 装置の性能は、基準の作動条件に対するその圧力応答（セル圧力の増加をもたらすプレス力の増加率（%）で除したセル圧力の増加率（%）と定義される。）によって特徴づけることができる。従来の HPHT 装置では、圧力応答は一般に高く、ピストンシリンダープレスの場合のほぼ 1 単位からベルト型プレス、マルチアンビルプレスの場合の約 50% の範囲である。かかる状況下では、カプセルの破裂又は圧潰を防ぐためにプレス力を介してカプセルに加わる圧力を精密に制御する必要がある。

【0029】

従来の HPHT 装置とは異なり、本発明の圧力容器装置 10 は「ゼロストローク」装置であって、圧力応答は 0.2 未満、さらに好ましくは 0.05 未満である。ゼロストローク装置は、超臨界流体処理用途での制御が格段に容易であり、カプセルを押しつぶす傾向がほとんど又は全くなく、カプセル内に生じる圧力を取り込むか又は閉じこめることができる。作動中に若干のストローク（例えば、パンチ又はアンビルの間隔の増減）が生じる可能性があるが、ストロークの範囲は従来の設計よりも格段に小さい。

30

【0030】

本発明の圧力容器装置 10 の形状から、パンチ上の負荷の増分はほぼ完全にダイ 104 が分担し、セル圧力の増加は非常に小さい。その結果、圧力容器装置 10 の圧力応答の値は、作動中に 0.2 未満であり、特に好ましくは 0.05 未満である。

【0031】

一実施形態では、上部シール 120 及び下部シール 122 はそれぞれ上部パンチ 100 及び下部パンチ 102 と圧力伝達媒体 14 との間に介在し、圧力伝達媒体 14 の漏れを防止する。上部シール 120 と下部シール 122 は通例鋼製エンドキャップを備え、適宜これに黄銅又は他の同様な変形性材料で作られたリングが装着される。ダイ 104 と、1 個以上の発熱体 18 又は 1 個以上の発熱体 18 と電源を接続する電気リードのいずれかとの電気短絡を防止するため、上部シール 120 と下部シール 122 の少なくとも一方はブッシュ 128 によってダイ 104 と接触しないように隔てられる。絶縁ブッシュは、作動条件下での内部摩擦が好ましくは約 0.2 ~ 0.7、さらに好ましくは約 0.25 ~ 0.5 である。絶縁ブッシュは、パイロフィライト、タルク、カンラン石、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、テクストライト及び同様の接着複合紙、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ、ケイ酸ナトリウム及び六方

40

50

晶窒化ホウ素の少なくともいずれかを含む。

【0032】

上部ガスケット124と下部ガスケット126は通例それぞれ上部パンチ100とダイ104の間、下部パンチ102とダイ104の間に配置される。別法として、上部ガスケット124と下部ガスケット126はそれぞれ上部パンチ100と上部シール120の間、下部パンチ102と下部シール122の間に配置し得る。上部ガスケット124と下部ガスケット126の少なくとも一方は電気絶縁体であり、そのためダイ104は1個以上の発熱体18に対して電気短絡しない。一実施形態では、絶縁ガスケットは、天然ゴム、合成ゴム、マイラー（登録商標）（ポリエステルフィルム）、ポリイミド、テフロン（登録商標）（フルオロカーボンポリマー、テトラフルオロエチレンフルオロカーボン、フッ素化エチレンプロピレンなど）、パイロフィライト、タルク、カンラン石、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、テクストライト及び同様の接着複合紙、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ、ケイ酸ナトリウム及び六方晶窒化ホウ素の少なくともいずれかを含む。一実施形態では、非絶縁性すなわち導電性ガスケットは銅、黄銅、モリブデン、グラファイト、ニッケル、コバルト、鉄及びステンレス鋼の少なくともいずれかを含む。上部ガスケット124が上部パンチ100と上部シール120の間に配置され、下部ガスケット126が下部パンチ102と下部シール122の間に配置される実施形態では、上部ガスケット124と下部ガスケット126には絶縁性ガスケット部材内部に導電性部材130が形成されるので、ダイ104が電気短絡部となることなく、パンチ100から発熱体18に電流を通すことができる。導電性部材は、モリブデン、グラファイト、タンゲステン、タンタル、ニオブ、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、鉄、鉄合金の少なくともいずれかを含み、一方絶縁性ガスケット部材は、天然ゴム、合成ゴム、マイラー（登録商標）（ポリエステルフィルム）、ポリイミド、テフロン（登録商標）（フルオロカーボンポリマー、テトラフルオロエチレンフルオロカーボン、フッ素化エチレンプロピレンなど）、パイロフィライト、タルク、カンラン石、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、テクストライト及び同様の接着複合紙、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ、ケイ酸ナトリウム及び六方晶窒化ホウ素の少なくともいずれかを含む。一実施形態では、上部ガスケット124と下部ガスケット126は、圧力伝達媒体14の漏れを防止するシールとしても作用し得る。

【0033】

図3に示す別の実施形態では、拘束部24は4個以上のアンビルを有するマルチアンビルプレスを備える。この実施形態では、自己加圧型カプセル12と圧力伝達媒体14と1個以上の発熱体18は、図1に示すものと同様に構成されるが、本例では4個以上のアンビルを有するマルチアンビルプレスに挿入される。圧力伝達媒体14は支持板で包囲され、カプセルが低温で内圧が低いときは、プレスによって加わる負荷を支持板が支持する。支持板は、好ましくは電気絶縁性であるガスケット材料によって互いに隔離される。ガスケット材料は、天然ゴム、合成ゴム、マイラー（登録商標）（ポリエステルフィルム）、ポリイミド、テフロン（登録商標）（フルオロカーボンポリマー、テトラフルオロエチレンフルオロカーボン、フッ素化エチレンプロピレンなど）、パイロフィライト、タルク、カンラン石、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、テクストライト及び同様の接着複合紙、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ、ケイ酸ナトリウム及び六方晶窒化ホウ素の少なくともいずれかを含む。単軸プレス、球分割型プレスその他当技術分野で公知の同様な加圧装置の中に配置された4個以上の独立のアンビルもしくはピストン又はマルチアンビルアセンブリのいずれかによって、外圧を支持板に加えることができる。カプセルが加熱されると、自己加圧型カプセル12中の内圧が高まって、その壁が外向きに変形し、圧力伝達媒体14を押圧する。圧力伝達媒体14の圧力が高まると、プレス力のうち内圧と均衡つまり内圧を相殺する部分が増加し、プレス力のうち支持板が支える部分は減少する。セル圧力を実質的に増加させる代わりに、プレス力の増分は大半を支持板が分担し、圧力応答値は0.2未満である。

【0034】

図4に示すさらに別の実施形態では、拘束部24はダイと補強エンドフランジを備える。自己加圧型カプセル12、圧力伝達媒体14、ヒータ18、上部シール120、下部シール122及びダイ104は、1個以上の拘束部24に包囲され、図1に示すものと同様に構成されるが、本例では2個のエンドフランジ34によって囲まれ、各エンドフランジ34はIビーム36又は同様の構造用サポートで補強される。ダイ104は、ガスケット32によってエンドフランジ34から隔離される。一実施形態では、ガスケット32はダイ104の上面及び下面と接触し、圧力伝達媒体14を閉じ込めてダイ104からの圧力伝達媒体14の漏れを防ぐ。少なくとも1個のガスケット32は電気絶縁性部分を有し、ダイ104と、1個以上の発熱体18又は発熱体18と電源を接続する電気リードのいずれかとの電気短絡を防止する。絶縁性ガスケット材料は、天然ゴム、合成ゴム、マイラー（登録商標）（ポリエステルフィルム）、ポリイミド、テフロン（登録商標）（フルオロカーボンポリマー、テトラフルオロエチレンフルオロカーボン、フッ素化エチレンプロピレンなど）、パイロフィライト、タルク、カンラン石、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、テクストライト及び同様の接着複合紙、メリリナイトクレイ、ベントナイトクレイ、ケイ酸ナトリウム及び六方晶窒化ホウ素の少なくともいずれかを含む。1個以上のガスケット32は導電性ガスケットであっても、絶縁性ガスケット中に導電性部材130を含むものでもよい。導電性ガスケット又は導電性部材130はモリブデン、グラファイト、タングステン、タンタル、ニオブ、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、鉄及び鉄合金の少なくともいずれかを含む。エンドフランジ34は、締結手段38によって互いに又はダイアセンブリに連結される。かかる締結手段38には、ボルト、ねじ棒又は同様のファスナーがあるが、これらに限定されない。締結手段38を締めると、エンドフランジ34がダイアセンブリに圧縮荷重を加える。自己加圧型カプセル12が低温で内圧が低いときは、エンドフランジ34の負荷はほとんどがダイ104自体によって支持される。自己加圧型カプセル12を加熱すると、自己加圧型カプセル12の内圧が高まってその壁が外向きに變形し、圧力伝達媒体14を押圧する。圧力伝達媒体14の圧力が高まると、エンドフランジ34からの負荷のうち自己加圧型カプセル12の内圧と均衡つまり内圧を相殺する部分が増加し、ダイ104で支えられる部分が減少する。

【0035】

圧力容器10は、窒化アルミニウムを含む金属窒化物、他の窒化物材料など（これらに限定されない）の材料の単結晶の形成に使用することができる。かかる単結晶を形成するために、1種以上の原料とHPHT条件下で超臨界流体になる溶媒とを自己加圧型カプセル12内に封入する。次いで、自己加圧型カプセル12を圧力容器装置10に装着し、HPHT条件に付すと、該条件下で溶媒は超臨界流体となる。すると超臨界流体は1種以上の材料と反応して単結晶を形成する。

【実施例】

【0036】

以下に実施例で本発明の特徴及び効果を例示するが、実施例は本発明を限定するものではない。

【0037】

100トン油圧プレスに用いる圧力容器装置を以下の通り作製した。内径約5.08 cm（約2.0インチ）、外径17.53 cm（約6.9インチ）、高さ9.40 cm（約3.7インチ）の炭化タングステン系超硬合金ダイを鋼製ダイスリーブ内に焼嵌めした。ダイスリーブには、ダイ水冷用の8つの軸方向冷却流路が設けられていた。ダイとダイスリーブを、外径約27.18 cm（約10.7インチ）、37.34 cm（約14.7インチ）及び48.26 cm（約19インチ）の3つのコンプレッションフィッティング鋼製リングからなるベルトに押し込んだ。ダイ、ダイスリーブ及び鋼製コンプレッションリングは、ダイを圧縮するのに適当な締めしろを有していた。このベルトアセンブリを、次いで、持ち上げや移送を可能にする外側リップを有する第四の鋼製「ガード」リングにブ

レス嵌めした。内面に流路を切削加工した黄銅リングをダイスリーブの上下に取り付け、その流路をダイスリーブの軸線方向冷却流路と整合させてサーペンタイン状流路に水を送り込んで冷却できるようにした。ダイスリーブに水の流れを出し入れするために、銅チューブを黄銅上部リングに口付けした。アンビル面は、直径約 9.65 cm (約 3.8 インチ)、厚さ約 2.54 cm (約 1.0 インチ)の炭化タングステン系超硬合金ディスクから構成し、これらを鋼製スリーブ及び鋼製ホルダーにプレス嵌めした。アンビルホルダーの直径はアンビル面の平面で約 13.67 cm (約 5.38 インチ)であった。

【0038】

約 0.20 g の AlN 及び 0.10 g の NH_4F 粉末をプレスして2個のピルとし、カプセルに入れた。1つのピルはカプセルの底に置き、次にバッフルをカプセルに挿入してカプセルの内部を2室に分割した。次に2個目のピルをバッフルの上に置いて、2つのピルをバッフルで分離した。カプセルは内面に厚さ約 $25\text{ }\mu\text{m}$ の金コーティングを施した銅から構成し、外径約 1.27 cm (約 0.5 インチ)、高さ約 3.30 cm (約 1.3 インチ)であった。約 0.91 g のアンモニアをカプセルに添加した。次にカプセルの開口端に金被覆銅プラグを押し込んで、カプセルを封止した。

【0039】

次に封止カプセルを図1に示すもののと同様の装置に配置した。封止カプセルをダイ内のセルに挿入した。 NaCl 圧力伝達媒体、グラファイトホイル、 Mo ホイル及び Ta ホイルからなる3層ホイルヒータチューブ、2つのK型熱電対、鋼製エンドキャップ及びガasketもダイ内に配置した。アルミナ管に入れられた2対の熱電対ワイヤを、下部アンビルの中心の穴及び下部鋼製エンドキャップの穴に通した。次に裸線を NaCl 圧力伝達媒体の内径の小さい穴に通した。1つの熱電対接合部(即ちビード)を銅カプセルの底部に配置し、第二の熱電対接合部をカプセルの頂部付近にカプセル外周に沿って配置した。下部エンドキャップは軟鋼から作成し、上部エンドキャップはステンレス鋼から作成した。上部エンドキャップの下側外周は 45° 斜角で、ダイ壁への良好なシールを実現するために黄銅リングをはめた。下部エンドキャップの外周はパイロフィライトスリーブによってダイ壁から隔離した。上部アンビルをダイの上面及び上部エンドキャップから隔離する鋼製ガasketは、電気接点を与えると共に負荷の分配をになう。下部エンドキャップは下部アンビルと直接接触させた。マイラーガasketによってダイの底部を下部アンビルから隔離した。ヒータチューブは塩ブシュによってダイ壁から隔離した。グラファイト粉末を NaCl と配合し、等圧プレスし、切削加工して上記ブシュを作製した。実験終了時にセルを取り出す際の摩擦を減らすために、黒い塩ブシュの外周を厚さ 0.051 cm (約 0.002 インチ)の Pb ホイルでダイ壁から隔離した。

【0040】

ヒータチューブに電流を流して、カプセルを温度約 800 に加熱した。この温度にカプセルを約16時間保持してから冷却した。次にセルをダイから押し出し、圧力伝達媒体を水に溶解した。アンモニアの蒸気圧を下げるために、カプセルをドライアイス/アセトン浴で冷却し、次いでキリで穴をあけた。暖めると、アンモニアはカプセルから逃散した。アンモニアの逃散による減量は約 0.87 g であり、これは実験終了時にカプセル内に存在するアンモニアの重量に相当した。実験の前後のアンモニアの重量がほぼ等しいことは、実験中カプセルが有意な破裂や漏れを起こさなかったことを示しており、 AlN 粉末を超臨界アンモニア中で溶存 NH_4F の存在下温度 800 で処理できることが分かる。温度 800 及びアンモニアで充満されたカプセルの自由空間の割合 (70%) での超臨界アンモニアの相図に基づいて、 800 でカプセルに生じる圧力は、 Born-Haber 平衡が成立すると仮定し、溶存溶質の作用を無視すると、約 10 キロバールであった。

【0041】

具体的な説明を目的として幾つかの実施形態を示したが、以上の説明は本発明の範囲を限定するものではない。例えば、本明細書に開示した圧力容器は、窒化アルミニウム以外

10

20

30

40

50

の材料の単結晶の形成に使用できる。したがって、本発明の要旨から逸脱することなく、様々な変更、改変、置換が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】拘束部が1対のパンチ及びダイと共に油圧プレスを備えている、本発明の圧力容器アセンブリの概略図。

【図2】本発明の一実施形態に係るカプセルの概略図。

【図3】拘束部がマルチアンビルプレスを備えている本発明の圧力容器の概略図。

【図4】拘束部がダイと補強エンドフランジとを備えている本発明の圧力容器の概略図。

【符号の説明】

10

【0043】

- 10 圧力容器（圧力容器装置）
- 12 自己加圧型カプセル
- 14 圧力伝達媒体
- 16 電力制御システム
- 18 発熱体
- 20 温度センサ
- 22 コントローラ
- 24 拘束部
- 34 サポート
- 36 エンドフランジ
- 38 ファスナー
- 52 壁
- 54 チャンバ
- 58 閉端部
- 56 封止端部
- 60 不活性ライナ
- 100 上部パンチ
- 102 下部パンチ
- 104 ダイ
- 106 コンプレッションリング
- 120 上部シール
- 122 下部シール
- 124 上部ガスケット
- 126 下部ガスケット
- 130 導電性部材

20

30

【 図 1 】

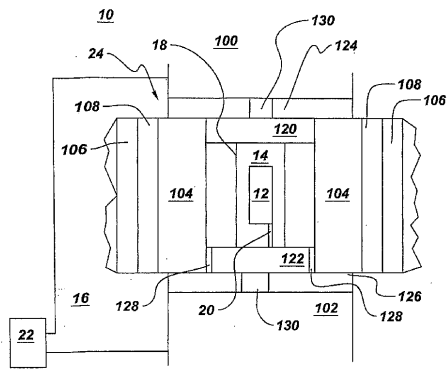


Fig. 1

【 図 2 】

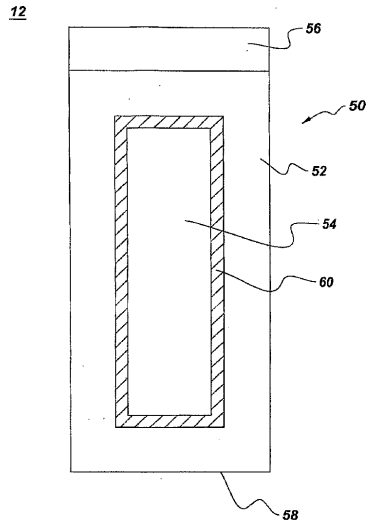


Fig. 2

【 図 3 】

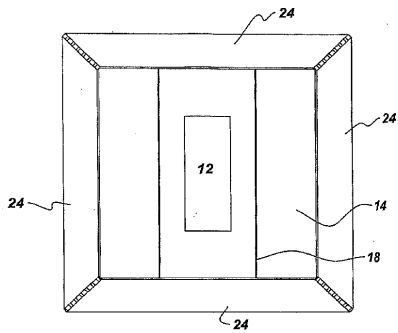


Fig. 3

【 図 4 】

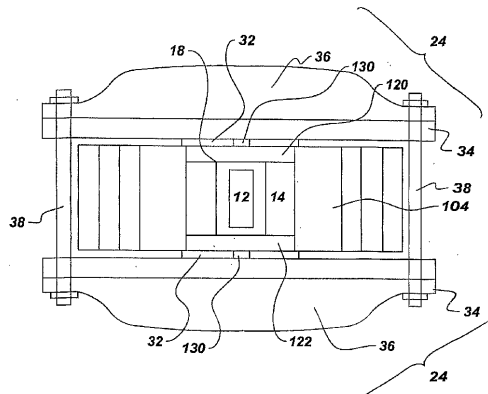


Fig. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
F 1 6 J	13/02	(2006.01)	B 0 1 J	3/00
F 1 6 J	15/10	(2006.01)	C 3 0 B	1/04
			C 3 0 B	1/12
			C 3 0 B	29/38
			F 1 6 J	13/02
			F 1 6 J	15/10
				X

- (72)発明者 ナラング, クリスティ・ジーン
アメリカ合衆国、1 2 1 8 6、ニューヨーク州、ボールヒーズビル、インディアン・レッジ・ロード、2 6 6 番
- (72)発明者 ギディングズ, ロバート・アーサー
アメリカ合衆国、1 2 1 5 9、ニューヨーク州、スリンガーランズ、ノース・ヘルダーベルグ・パークウェイ、6 8 番
- (72)発明者 レオネリ, ロバート・ビンセント, ジュニア
アメリカ合衆国、4 3 0 8 1、オハイオ州、ウエスタービル、クロスレイク・コート、2 6 6 番
- (72)発明者 ドール, スティーブン・リー
アメリカ合衆国、4 3 2 2 9、オハイオ州、コロンバス、バインウッド・ドライブ、1 1 9 5 番

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 独国特許出願公開第0 4 4 1 3 4 2 3 (D E , A 1)
特開平 1 1 - 0 6 0 3 9 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 8 9 4 9 8 (J P , A)
国際公開第0 2 / 0 3 4 9 7 2 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01J3/00-3/08
C30B1/00-35/00
F16J13/02, 15/10