(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3585248号
(P3585248)
(45)発行日　平成16年11月4日(2004.11.4)　(24)登録日　平成16年8月13日(2004.8.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
D01F 9/133	D01F 9/133	
C01B 31/04	C01B 31/04	
C30B 29/62	C30B 29/62	S
D01F 9/127	D01F 9/127	

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平4-19331
(22)出願日　平成4年2月5日(1992.2.5)
(65)公開番号　特開平5-222618
(43)公開日　平成5年8月31日(1993.8.31)
審査請求日　平成11年2月3日(1999.2.3)
審判番号　不服2001-12435(P2001-12435/J1)
審判請求日　平成13年7月17日(2001.7.17)

(73)特許権者　000226242
日機装株式会社
東京都渋谷区恵比寿３丁目４３番２号
(74)代理人　100064012
弁理士　浜田　治雄
(72)発明者　原田　稔
東京都渋谷区恵比寿３丁目４３番２号　日機装株式会社内

合議体
審判長　鈴木　由紀夫
審判官　中田　とし子
審判官　菊地　則義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】流動気相成長微細繊維の太さ成長装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
横型炉の一端部に流動気相成長させた繊維を載せて炉心管内を移動する基板の供給手段を連設すると共にその他端部を前記基板の出口として構成し、前記基板を前記供給手段から前記出口へ順次移動させる手段を設け、太さ成長条件に適した温度に調節された前記横型炉の前記供給手段側に繊維の太さ成長に必要な原料ガスおよびキャリアガスである水素ガスの前記横型炉内への供給手段を設け、さらに外気と水素ガスとの比重差を利用して前記炉芯管内部を外気から遮断する界面を設けることを特徴とする流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置。
【請求項２】
横型炉を長さ方向に複数に分割し、これら分割された各部の炉の温度を独立に制御可能に構成してなる請求項１記載の流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置。
【請求項３】
横型炉の中間部にキャリアガスである水素ガスの供給手段を１個以上設けてなる請求項１記載の流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
この発明は、流動気相法により、気相成長した微細繊維を製造するための生産性の改善された連続製造装置であって、特に繊維の太さ成長を行うための装置に関するものである。

【０００２】
【従来の技術】
従来、この種の気相成長炭素繊維の製造方法として、流動法と基板法（シーディング法）とが知られている。
【０００３】
前者の流動法としては、本出願人が先に提案したもので、例えば、▲１▼炭素化合物と有機金属化合物とキャリアガスとの混合ガス、▲２▼硫黄および炭素含有ケイ素化合物のガスとキャリアガスとの混合ガス、▲３▼硫黄含有ケイ素化合物のガスとキャリアガスと炭素化合物のガスとの混合ガス、▲４▼炭素含有ケイ素化合物のガスとキャリアガスと硫化水素ガスとの混合ガス、或いは▲５▼ケイ素化合物のガスとキャリアガスと硫化水素ガスと炭素化合物のガスとの混合ガスを、温度コントロールした反応帯域に連続的に導入し、７００℃～１３００℃の範囲の所定温度に加熱することにより、浮遊状態で炭素繊維を生成させ、これを連続的に加熱域から流出させるよう構成したものが知られている（特開昭６０－５４９９９号公報）。
【０００４】
また、後者の基板法は、電気炉内にアルミナ等の磁器、黒鉛等の基板を置き、これに炭素繊維の成長の核となる鉄、ニッケル、コバルトの超微粒子触媒を形成し、この上にベンゼン等の炭化水素のガスと水素キャリアガスの混合ガスを導入し、１０００～１３００℃の温度下に炭化水素を分解させることにより、基板上に炭素繊維を成長させるものである。
【０００５】
しかるに、基板法は、一般的に次のような製造工程からなる。
１．基板に金属微粒子を担持。
２．基板の挿入。
３．炉の昇温。
４．炉内の空気を不活性ガスに置換。
５．キャリアガス置換。
６．原料ガスの注入。
７．キャリアガス、原料ガスの注入を停止し、不活性ガス置換。
８．炉の冷却（必要に応じて）。
９．繊維の成長した基板の取出し。
１０．繊維を基板から掻き取る。
【０００６】
ここでキャリアガスとしては、普通水素含有ガスが使用されるので、第９の工程で基板を炉から取出す時に空気が炉内に侵入して水素と酸素の混合ガスを生成して危険であるので、第３の工程と第７の工程の不活性ガス置換が必要となる。また、第１の工程で基板に担持された金属超微粒子は、空気中では表面が直ぐに酸化され、触媒能を失うので、第５の工程により粒子を完全に還元する必要がある。従来は、基板１枚毎に、このサイクルを繰り返さなければならなかった。
【０００７】
かくして、これら１０の工程で、実際に炭素繊維を製造しているのは、第６の工程のみであり、非常に生産性が悪く、実験室的にはともかく工業的な基板法による生産は未だなされていない。
【０００８】
一方、流動法では、加熱された炉内に、例えばフェロセン等の金属化合物、水素を含むキャリアガス、ベンゼン等の炭化水素を注入し、浮遊状態で炭素繊維を生成させることができるが、この場合、繊維はキャリアガスに運ばれて炉を出ていくので、連続生産が可能となり、基板法に比べて生産性が高い。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、この流動法で生産される繊維は、直径が１μｍ以下と細く、また直径を１μｍ以

上にしようとした場合、繊維が炉芯管内に蓄積して炉芯管を塞ぎ、すすを発生するようになるので、時々炉の運転を停止して炉芯管内を不活性ガスで置換してから炉芯管内を掃除する必要があり、十分な生産性が得られない難点がある。

【００１０】

そこで、本発明の目的は、流動法による気相成長微細繊維の製造において、炉芯管内での繊維の蓄積を防止して、微細繊維の太さ成長を効率よく達成して微細繊維の生産性を向上することができる気相成長微細繊維の太さ成長装置を提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置は、横型炉の一端部に流動気相成長させた繊維を載せて炉心管内を移動する基板の供給手段を連設すると共にその他端部を前記基板の出口として構成し、前記基板を前記供給手段から前記出口へ順次移動させる手段を設け、太さ成長条件に適した温度に調節された前記横型炉の前記供給手段側に繊維の太さ成長に必要な原料ガスおよびキャリアガスである水素ガスの前記横型炉内への供給手段を設け、さらに外気と水素ガスとの比重差を利用して前記炉芯管内部を外気から遮断する界面を設けることを特徴とする流動気相成長したことを特徴とする。

【００１２】

前記の流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置において、炉を長さ方向に複数に分割し、これら分割された各部の炉の温度を独立に制御可能に構成することができる。また、炉の中間部にキャリアガスおよび／または原料ガスの供給手段を１個以上設けることもできる。さらに、炉は横型炉として構成することができる。

【００１３】

【作用】

本発明に係る流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置によれば、流動法により生成した気相成長微細繊維を基板上に載せ、太さ成長条件に適した温度に設定し、太さ成長に必要な原料、キャリアガスの供給手段を設けた炉内に前記基板を供給することにより、繊維の太さ成長を容易に行うことができる。

【００１４】

繊維の太さは、温度、原料供給量、原料濃度、基板の炉内滞在時間を調節することにより、適宜制御することができる。

【００１５】

また、炉を長さ方向に複数に分割してそれぞれ複数のヒータブロックを構成し、これら複数のヒータブロックの温度を独立に温度調節することにより、繊維の太さ成長にそれぞれ適した温度設定が可能になり、繊維の太さの管理を行うことができる。

【００１６】

さらに、炉の中間部に原料ガス注入手段および必要によりキャリアガス注入手段を長さ方向に複数追加することにより、原料のガス濃度もそれぞれ繊維の太さ成長に合せて設定することができる。

【００１７】

なお、繊維の生成と太さ成長とを同一炉または連続炉で行うと、太さ成長部分に触媒成分のガスが存在し、その部分でも繊維の生成反応が起り、これにより繊維の太さムラ、炉壁に付着した繊維の生成、すすの混在等が生じる。この場合、炉壁付着繊維を放置するとすすの生成が増加するため、炉壁付着繊維のクリーニングが必要であり、このクリーニングを行うことにより生産性が低下する。しかるに、本願発明においては、繊維生成炉と独立した太さ成長炉を設けて、太さ成長部に触媒成分ガスが入り込まないようにして、繊維の生産性を向上するものである。

【００１８】

【実施例】

次に、本発明に係る流動気相成長した微細繊維の太さ成長装置の実施例につき、添付図面を参照しながら以下詳細に説明する。

【００１９】
図１は、本発明に係る流動気相成長微細繊維の太さ成長装置の一実施例を示す概略構成図である。図１において、参照符号１０は横型炉を示し、この横型炉１０の外周部にはそれぞれ独立したヒータ１２と１４を配設し、各炉に対して独立して温度条件等を調整し得るよう構成する。
【００２０】
しかるに、炉の構造は、一般的に断面円形もしくは断面正方形ないしは矩形の筒形とし、炉の内壁は、炉温（１０００～１３００℃）に耐え、例えば炭素繊維等の繊維生成の触媒となる鉄、ニッケル、コバルトその他の遷移金属を含有しない石英ガラス、セラミックス、金属を使用する。なお、炉の長さは、製造条件によって異なる。
【００２１】
横型炉１０の一端部には、基板供給手段１６を設けて、例えば炉芯管の内壁全面にほぼ密接して移動し得る基板１８に、太さ成長させる気相成長微細繊維を載せたものを順次供給するよう構成する。すなわち、基板１８は、図２に示すように、断面矩形の炉に適応するよう断面溝形にして、炉芯管２０の内壁のほぼ全面に接し得る相似形状とし、炉芯管２０の内壁面に対し僅かの隙間を設けて移動可能に構成する。また、基板１８の材質は、前記炉の内壁と同様に、炉温（１０００～１３００℃）に耐え、繊維生成の触媒となる鉄、ニッケル、コバルトその他の遷移金属を含有しない石英ガラス、セラミックス、金属を使用した構成とすることができる。これら基板１８は、これを横型炉１０の内部に並べると共に横型炉１０の一端部に設けた基板供給手段１６において、プッシャ等の押出し手段２２により１個づつ横型炉１０の他端部側へ押出し移送する。そして、横型炉１０の他端部において押出された基板１８を順次基板取出し手段２４へ移送し、そこで繊維の回収を行うように構成する。
【００２２】
なお、基板１８は、前述した実施例が好ましい態様の１つではあるが、炉内に触媒成分ガスが存在しないだけでも炉壁への繊維付着はかなり減少するため、前記実施例に限定されることなく、単なる板状、上面を除いた直方型の容器（炉の断面が矩形の場合）、上面を切欠いた円筒体（炉の断面が円形の場合）、ボート型等、種々の形状のものが使用可能である。
【００２３】
基板供給手段１６においては、横型炉１０と遮断し得る隔室を形成し、この隔室を前記炉１０と連通させて隔室内に予め配置した基板１８を押出し手段２２で炉１０内へ押出す。すなわち、隔室を炉１０と遮断した状態において、上方の供給口より基板１８を導入し、次いでこの隔室内を不活性ガスもしくはキャリアガスで置換し、その後隔室を前記炉１０と連通させて押出し手段２２により基板１８を炉１０内へ押出すと共に、既に炉１０内にある基板１８をその１個分だけ基板取出し手段２４側に移動させる。以下、同様の動作を繰り返すよう構成する。
【００２４】
前記隔室は開閉シャッタにより外気と十分に遮断されていることが望ましい。この遮断が不十分であると、一方のシャッタを開いた時に隔室内のガスが上昇気流となって外気へ逃げ、基板取出し手段２４から炉内に空気が侵入して危険な状態となる。従って、基板取出し手段２４の取出し口に、基板１８の落下運動量により、あるいは基板１８の落下を検出して自動的に、開閉する蓋を設けるのも好ましい態様である。
【００２５】
なお、太さ成長すべき繊維は、基板１８が横型炉１０に導入される前（キャリアガス置換前）に、基板１８上に載置すればよい。そこで、繊維生成炉から出てきた基板を、外気にさらすことなくそのまま直接に、太さ成長を行う横型炉１０に導入することも可能であるが、この場合には両炉の炉内ガスの遮断に注意する必要がある。
【００２６】
基板１８は、１個づつ独立して押圧移送し、横型炉１０の他端部に設けた基板取出し手段

２４で回収し、再び横型炉１０の一端部に設けた基板供給手段１６へ手作業により戻すようにしてもよいが、これら基板１８を耐熱セラミックチェーンで一連に接続し、横型炉１０の他端部において炉の外へ出て、炉の外側より連続して基板供給手段１６側へ戻るように構成することもできる（図３参照）。このように、基板１８の還路が炉外となる場合、キャリアガスとして水素が使用される際には、炉の出入口から炉内に空気が入り込まないように不活性ガスカーテンを設けたり、戻り基板１８に対しても水素気流中にシールする等の手段が必要である。

【００２７】

前記構成からなる炉の構成体において、横型炉１０の一端部すなわち基板１８を供給する一端部に繊維の太さ成長に必要な成分を供給するための供給手段２６が設けられる。そこで、この供給手段２６には、原料、キャリアガス等の繊維の太さ成長に必要な成分を供給するよう構成する。また、この場合、供給手段２６の注入口１個当りの基板１８の断面積は広い方が好ましく、また生産量を増やすとき、基板１８の断面積を大きくして、供給手段を増やす方が同じ意味で好ましい。

【００２８】

このように構成した本発明に係る気相成長微細繊維太さ成長装置は、予めヒータ１２，１４を作動させて、横型炉１０を所要の温度に条件に調整しておき、次いで横型炉１０の一端部に設けた供給手段２６から、原料ガス、キャリアガス等の繊維の太さ成長に必要な成分を炉内に供給する。この結果、横型炉１０内の基板１８の内部おいて、所定の繊維が気相成長によって太さ成長する。そして、この基板１８の内部で成長した繊維は基板１８上に堆積して、基板取出し手段２４まで繊維の太さ成長を続けながら搬送される。このようにして、基板取出し手段２４へ搬送された基板１８は、順次炉外へ取出されてそれぞれ基板１８に堆積された微細繊維の回収が行われる。

【００２９】

また、横型炉１０のほぼ中間部にみ、供給手段２８を設け、その注入口から必要に応じて、原料ガス、キャリアガス等の繊維の太さ成長に必要な成分を注入するよう構成する。このように、原料ガスを補給して、炉内を高濃度に設定し、それぞれ独立に調整し得るヒータの機能と相俟って、繊維の太さ成長の最適条件を設定することができる。このように、横型炉１０の長さ方向に多数の供給手段を設けることにより、原料ガスの消費分を補い、原料ガスの濃度を一定に保つのは好ましい態様である。炉幅が広くて、幅方向の原料ガス濃度のムラの惧れのある時は、幅方向に複数の供給手段を設けてもよい。原料ガスとキャリアガスを別の注入口より供給してもよいが、同じ注入口を用いる方がすすの発生を防止する点から好ましい。さらに、注入ガスは、原料の分解温度を越えない範囲で予め予熱しておけば、炉内の温度ムラを大きく生じないので有効である。このようにして、本発明装置によれば、ほぼ均一な径を有する繊維が、連続的にしかも炉の内壁に付着することなく、円滑に太さ成長し、そして回収することができる。

【００３０】

なお、本発明装置において、炉内部は、空気の侵入を防ぐために、内部圧力を大気圧よりやや高めに設定することが好ましい。また、キャリアガスとして水素等の可燃性ガスを用いるときは、基板取出し手段２４を形成する通路の一部にガス排出口３０を設けて、このガス排出口３０でガスを燃焼させることにより、前記通路のガス排出口３０近傍に空気と水素の比重差による界面Ｐが形成されて、空気が炉内に入り込まないように構成することができる。なお、図３に示す実施例においても、前記と同様にして、基板１８の供給側の通路の一部にもガス排出口３０を設けて、このガス排出口３０でガスを燃焼させることにより、空気が炉内に入り込まないように構成することができる。

【００３１】

本発明装置において、例えば気相成長炭素繊維を製造する場合、炭素生成傾向の高い雰囲気条件では繊維表面での炭素の沈着が激しくなって太さの成長が速くなる。故に、本発明装置を使用すれば、炉の後半部では、温度を高めに、原料濃度も高めに、水素濃度を低めに（但し、いずれもすすを発生しない範囲で）設定して、太さの成長の効率を高めて、総

合的な生産性を上げかつ製品のばらつきを抑えることができる。

【００３２】

また、本発明装置においては、繊維の太さ成長は流動法によって得られた繊維を基板１８上に堆積しているだけであって基板から生成したものではない。従って、繊維を簡単に基板１８から回収することができる。

【００３３】

以上、本発明の好適な実施例について説明したが、本発明はこれに限定されることなく、本発明の精神を逸脱しない範囲内において種々の設計変更をなし得る。例えば、ベンゼン等の炭化水素に代えて有機硅素化合物を使用した炭素と硅素からなる微細繊維、有機硫黄化合物や一酸化炭素を使用した炭素繊維にも応用可能である。

【００３４】

【発明の効果】

前述した実施例から明らかなように、本発明によれば、炉芯管の内部を移動し得る基板を設けて、これを順次移動させつつその内部に微細繊維を太さ成長させてこれを堆積保持することにより、内壁への繊維付着を殆ど生じさせることなく、また炉内に蓄積させることもなく、長時間に亘って連続運転を行うことができる。しかも、本発明装置は、繊維の太さ成長工程を独立して行うことから、太さ成長条件の変更を行うことができ、それぞれ使用する原料、キャリアガスに応じて、温度、濃度、滞在時間等を自由に選ぶことにより、繊維の直径を自由に設定することができる。また、太さ成長した繊維は連続して回収することができると共に長時間連続運転することができ、この結果高い生産性を得ることができる。従って、本発明装置によれば、気相成長微細繊維の製造に際して、例えば粒状炭素の生成の少ない条件を選ぶことができ、製品の品質の向上並びに安定性に寄与する効果も極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係る流動気相成長微細繊維の太さ成長装置の一実施例を示す概略断面図である。

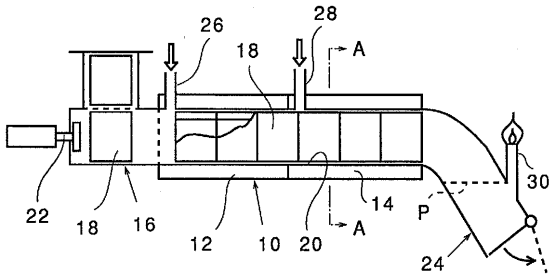
【図２】図１に示す炉のＡ－Ａ線要部断面図である。

【図３】本発明装置の変形例を示す要部概略断面図である。

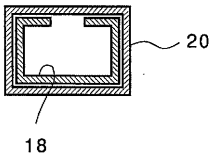
【符号の説明】

１０　横型炉
１２　ヒータ
１４　ヒータ
１６　基板供給手段
１８　基板
２０　炉芯管
２２　押出し手段
２４　基板取出し手段
２６　供給手段
２８　供給手段
３０　ガス排出口

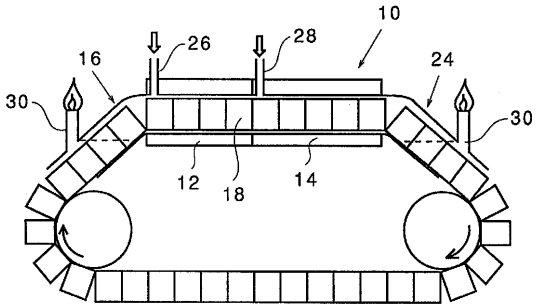
【図１】


26
28
18
A
22
18
16
12
10
20
A
14
P
30
24

【図２】


20
18

【図３】


10
16
26
28
24
30
30
12
18
14

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６０－２５２７２０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－６４５２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
D01F 9/133,127