

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3806847号
(P3806847)

(45) 発行日 平成18年8月9日(2006.8.9)

(24) 登録日 平成18年5月26日(2006.5.26)

(51) Int. Cl.		F I			
BO1J	19/08	(2006.01)	BO1J	19/08	K
HO5H	1/42	(2006.01)	HO5H	1/42	

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-305690	(73) 特許権者	000101880
(22) 出願日	平成7年11月24日(1995.11.24)		イーシー化学株式会社
(65) 公開番号	特開平9-141087		大阪府枚方市春日西町2丁目28番3号
(43) 公開日	平成9年6月3日(1997.6.3)	(74) 代理人	100089406
審査請求日	平成14年7月1日(2002.7.1)		弁理士 田中 宏
		(74) 代理人	100096563
			弁理士 樋口 榮四郎
		(72) 発明者	内山 宏
			大阪府枚方市星丘二丁目13番20号
		(72) 発明者	赤染 義一
			京都府京都市伏見区深草大亀谷万帖敷町1
			45-36
		審査官	中澤 登

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大気圧グロー放電プラズマによる粉体の処理方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方の電極が回転している円盤状の相対する電極間に、一方の電極の中心部に設けた原料供給口より粉体を前記電極間に供給し、粉体に回転電極に基づく遠心力を与えると共に電極間に高周波高電圧を印加して大気圧グロー放電プラズマを発生せしめ、該大気圧グロー放電プラズマにより粉体表面を処理することを特徴とする大気圧グロー放電プラズマによる粉体の処理方法。

【請求項2】

ガスの導入口と排出口とを有するプラズマ反応容器内に配置した少なくとも一方の電極の中心部に粉体供給口を設けた円盤状の相対する一対の電極と、該電極間に大気圧グロー放電プラズマを発生せしめるグロー放電プラズマ発生装置及び電極を回転させるための回転装置とからなる大気圧グロー放電プラズマによる粉体の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は分散性の悪い疎水性の粉体を大気圧グロー放電プラズマ処理によって親水性とする処理方法とその装置に関する。

【0002】

【従来技術】

大気圧グロー放電によるプラズマ励起でフィルムや繊維を処理し、これによって被処理物

の表面を親水化して表面の濡れを向上し接着効果を高める事は最近知られるようになって来た。そして、本発明者等はこのプラズマ処理を粉体にも適用し、粉体の表面をプラズマ処理によって親水性もしくは疎水性とし、水、油または溶剤に対して分散性を向上させることを見出し、先に出願した(特開平4-135638号参照)。続いて、本発明者等は粉体のプラズマ処理について、更に向上した方法及び装置を提案した(特開平4-135638号、特開平6-365号又は特開平6-134296号)。そして、これらの方法及び装置を使用することによって、粉体表面のプラズマ処理は一応の成果を上げたが、処理する粉体の種類によっては、なお均一な処理が出来なかったり、或いは、電極間隙に微細な粉体が詰まり、常に電極間の間隙を掃除し清浄に保たなければ作業が困難な場合があった。

10

【0003】

即ち、グロー放電の中は高いエネルギー場であり、粉体に対しては電場の周囲に発生した障壁(バリアー)が壁のような作用をするため、微細な粉体はかさ比重が小さく、軽いためにプラズマ中に入らず、粉体の自重だけでは処理する事が出来ないことがあった。そのためまず粉体微粒子をプラズマ中に入れるためかなりの力を必要とした。また一部プラズマ中に入ったものも粉体によっては著しく帯電する為、静電的な付着が起こり、取り出す事も困難な場合が生じる。

粉体表面積はフィルム等の表面積に比較して極めて大きく、数百倍になる為に全面を均一に処理するためには粉体の全面に対し様にプラズマが作用しなければならない。その為、処理ガスと共に高速で粉体をプラズマ中に送り込むガスの気流を利用する方法があるが、この方法は処理ガスの量が膨大なものとなり、経済性がない。

20

【0004】

また上記特開平6-134296号記載の方法は、粉体を皿のような容器に薄く入れ、これを電極の間に位置せしめてグロー放電を行い励起されたプラズマで処理する方法であるが、この場合も振動をあたえて粉体を流動させながら処理しないと粉体層の表面しか処理されず、全面の処理は出来ない。そのために振動によって流動した粉体が飛散して反応容器中に漂い未処理の粉体と処理された粉体が混合されて効果が充分発揮されず、また粉体が1種の誘電体として作用するために、厚い誘電体を電極に取り付けたのと同様の結果となる。したがって電圧を上げなければグロー放電が起こりにくい。これも経済性と安全面から工業的に使用する事は困難である。

30

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明者は上記の様々な問題点を解決すべく研究を重ねた結果、両方又はその一方が回転する円盤状の上下電極間の中央部に粉体を送入し、遠心力によって粉体に運動のエネルギーを与え、プラズマ中を移動させる事により、連続的に粉体表面の全面を完全に処理しうることを見出し、本発明を完成したもので、本発明の目的は、高収率で粉体の表面を大気圧グロー放電プラズマ処理する方法とその装置を提供するにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明の要旨は、少なくとも一方の電極が回転している円盤状の相対する電極間に、一方の電極の中心部に設けた原料供給口より粉体を前記電極間に供給し、粉体に回転電極に基づく遠心力を与えると共に電極間に高周波高電圧を印加して大気圧グロー放電プラズマを発生せしめ、該大気圧グロー放電プラズマにより粉体表面を処理することを特徴とする大気圧グロー放電プラズマによる粉体の処理方法、及び、ガスの導入口と排出口とを有するプラズマ反応容器内に配置した少なくとも一方の電極の中心部に粉体供給口を設けた円盤状の相対する一対の電極と、該電極間に大気圧グロー放電プラズマを発生せしめるグロー放電プラズマ発生装置及び電極を回転させるための回転装置とからなる大気圧グロー放電プラズマによる粉体の処理装置である。

40

【0007】

本発明におけるプラズマ反応容器は従来より大気圧グロー放電プラズマ発生装置として使

50

用されているもので、ガスの導入口と排出口を有し、プラズマ発生用電極を設置したものである。プラズマ発生用電極としては金属電極の少なくとも一方の電極を誘電体でカバーしたものであり、誘電体は固くて、平面を維持できる合成樹脂またはセラミックが好ましい。また耐熱性として100以上の熱でも変形しないものがよく、熱硬化性樹脂のメラミン、尿素、ベークライト等、熱可塑性樹脂ではメタアクリル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド等が好ましい。

電極間に印加される高周波電圧としては高周波の波長は別に制限はない。約1kHz~100kHzであり、現在真空の低圧プラズマ処理で用いられている13.56MHzの高周波も使用できるが、大気圧グロー放電では熱の発生を押さえるために1kHzから100kHz位が好ましい。1kHz以下では高出力ではトランスが大きくなり、100kHz以上では効率はよいが熱が発生しまた周波数が高くなるにつれて出力トランスのマッチングが難しい。電圧約2000~7000V程度であり、反応容器内に導入されるガスの種類によって異なる。また電極間の間隙としては5~40mm程度であり、この間隙も導入されるガスの種類によって異なる。

【0008】

また、反応容器内にはプラズマ発生用不活性ガスと共に粒子表面に親油性を付与する場合には導入されるガスの種類は、例えばプロパン、ブタンペンタン、ヘキサン、エチレン、ブテン、トリメチルペンタン、トリメチロールプロパン脂肪族炭化水素及びその誘導体、或いはベンゼン、トルエン、キシレン、スチレンエチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素及びその置換体又はシクロペンテン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素及びその置換体であり、また、粒子表面に親水性を付与する場合はアルゴンとヘリウムの混合ガス、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類化合物、エタノール、プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、メチルセルソルブ等のエーテル類、テトラメチルシラン、トリメチルクロロシラン等のシラン化合物あって、これらの条件は従来の大気圧グロー放電プラズマ発生条件と異なる(特開平4-135638号及び特開平6-134296号参照)。

【0009】

次に処理ガスであるが、既に大気圧グロー放電でプラズマを励起するガスとしてヘリウムガス又はヘリウムとアルゴンの混合ガスまたはアルゴンガスにケトンの蒸気を微量混合したものが発明者等の発明により知られている。

通常、粉体の処理は分散性能を向上させる目的が主体であり、その為に水中または極性溶媒中に細かく分散するように親水性を高める処理を行う。

それには上記不活性ガスのプラズマ中を通過させて表面を僅かエッチングするか、またはCF₃のようなガスを微量不活性ガスに混合したガスのプラズマ中を通せば著しい親水性が得られる。

特に本発明の場合はガスは単に大気圧の雰囲気を作る為に必要だけであり、不活性ガスだけで処理する場合は漏れを補充し、または粉体にまだ付着している空気の影響が出ない程度の少ない流入量でも構わない。すなわちグロー放電が安定に発生するように流入させれば良い。

処理される粉体としては特に限定されないが、例えばカーボン、酸化アルミ、酸化チタン、亜鉛華等であり、その粒径は通常の粉体から超微粒子の範囲の何れでもよい。

【0010】

本発明においては、回転する電極間の中央部に粉体を供給するものであり、粉体は回転電極の回転力によって遠心力により運動エネルギーが付与される。

遠心力は粉体の重量(W)と回転する円盤の半径(r)更に回転の角速度(ω)の二乗の積、すなわち $f = W \cdot r \cdot \omega^2$ で表されるから回転速度が上がると粉体の重量は軽くても極めて大きな遠心力エネルギーでグロー放電の中を処理されながら移動し円盤の外に飛ばされる。そのためにロスもなくすべての粉体が全表面を均一に処理されて放出されるのである。処理される粉体の比重によって、回転数を変える必要があるからモーターの回転数は可変のものが良い。したがって誘導モーターの場合はインバーターを使用するか、無段変速

10

20

30

40

50

機を介して行いまたは直巻モーターでスライダックを使用して回転数を自由に変えられるものが好ましい。

【0011】

次に図をもって本発明にかかる装置を説明する。

図1は本発明にかかる大気圧グロー放電プラズマ発生装置の説明図であり、図2は金属電極の斜視図、図3は上下電極を同時に回転する場合の1例の側面図、図4は他の電極の側面図及び平面図であり、図5は電極に設けた放熱板の側面図である。

図1において、プラズマ反応容器1にはプラズマ処理用のガスが導入パイプ7を通して導入口より導入され、また、反応容器1に設けられた排出口を通して排出パイプ8より反応容器外に排出される。反応容器1内に上下に配置された円盤状の金属電極2、2'に誘電体3、3'が張り付けられており、誘電体3、3'が一定の間隔を保持して相対している。この電極は図2に示されているように、中心に原料供給口4を有する上部金属電極2と回転軸9に直結されている下部金属電極2'とよりなり、それぞれの金属電極には誘電体3、3'でカバーされ、誘電体3、3'が一定の間隔をもって相対している。回転軸9は回転装置10に連結し、回転装置10によって下部電極は回転する。

上部電極としては誘電体の表面に、下部電極としては誘電体の裏面にそれぞれ電極となる金属膜を張り合わせてもよい。これは接着剤で金属箔を張り合わせても、またメッキや真空蒸着、スパッターによって行ってもかまわない。しかしこのような平面電極では金属箔は誘電体よりも半径の小さいものが必要であり、これは高電圧をかけた場合火花やアークが直接金属間に回りこむのを防ぐためである。

【0012】

また上下電極を図3に示すように、エポキシ樹脂のような電気絶縁性のネジまたはボルト、ナット11で連結し上下電極共回転させれば中の処理ガスも遠心力により移動するから更に効果的である。

大量の粉体を長時間処理する場合は電力も大きく、その結果発熱量も大きくなるため合成樹脂よりなる誘電体では変形を起こす場合がある。このような場合は円盤状の金属電極に誘電体としてガラスまたは珪瑯加工したものを使用する。また熱を逃がすためには、放電用のスリットを設けたヒートシンク(放熱板)を電極にすればよい。これは大電力用のパワートランジスターに使用されているものと同じであるが回転させる為に特別な配慮が必要である。

【0013】

図4に特殊電極の側面図と上面図である。図において2は電極となる金属であり、3はその表面に設けられた誘電体の珪瑯である。周辺と中心部は火花放電が生じないように縁を設け、グロー放電を起こす間隙より広くとってある。電極には同心円のスリット隆起部を設け流入ガスによって発生した熱が奪い去られるようにしてある。電極をヒートシンクにする事は上部電極だけでも良く、回転させない時はどのような形のヒートシンクを使用してもよいが、下部電極とともに回転させる場合はスムーズな回転が出来るようバランスをとったものが必要である。また隆起部にはさらにこまかく溝をつくり(図5 部分図)出来るだけ放熱面積を大きくする。

【0014】

次にこのような装置を使用してプラズマ処理方法について述べる。

処理ガスは図1の矢印のように少しずつ流入されるが、粉体は遠心力で移動しガス流で運ぶ必要がないから導入される処理ガスの流量は非常に少なくすみ、上記のように予め粉体タンクを処理ガスで置換すれば空気の流入もなく常に変わらぬ条件で処理する事ができる。

反応容器1内の空気をヘリウムかヘリウムとアルゴンの混合ガスで置換し高周波電源11から例えば10KHz、2500Vの高周波電圧を上下電極間に印加すると誘電体の間隙でグロー放電が起こり、このグロー放電は下部電極2'を回転軸9を介して回転しても持続する。

反応容器1の上部に粉体タンク5を設け、粉体タンク5の下部より回転定量バルブ6を通

10

20

30

40

50

して粉体タンク 5 より一定量ずつ被処理粉体を反応容器 1 内の上部電極に設けた原料供給口 4 に落下させ、グロー放電雰囲気中に供給するようにする。

被処理粉体は、予め粉体タンク 5 内に入れるが、この粉体タンク 5 は勿論の事、粉体内も多くの空気を抱き込んでいるから、ヘリウムかヘリウムとアルゴンの混合ガスで先に置換しておく方が好ましく、必要ならば粉体タンク 5 を真空にして空気を除去し、その後ヘリウム等のガスで置換すれば更に好結果が得られるので、プラズマ処理ガスを粉体タンク内に供給できるようにしておくことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

大気圧グロー放電で処理する場合は真空の低圧プラズマ処理と異なり 1 0 0 までの常温処理が特徴であり、またガスを常時流すために処理ガスが冷却用ガスを兼ねヒートシンクによる冷却も効率良く行う事が出来る。また融点の低い有機物粉体を処理する場合、放熱冷却で足らなければ半導体を使用し電流で冷却するペルチェ効果による方法も可能である。

10

このような条件のもとで粉体を上部電極 2 の原料供給部 4 から回転する下部電極 2 ' の中央に落下させるとそれぞれの粉体粒子は遠心力により強い運動エネルギーを与えられる。反応容器から排出されるガスは再使用が可能であり経済性も極めて大きい。

次に実施によりその効果を説明する。

【 0 0 1 6 】

【実施例及び比較例】

実施例 1

20

図の装置において円盤電極は直径 3 0 c m のものを使用し円盤には誘電体として合成マイカの厚み 1 . 5 m m に電極としてステンレスの薄板の直径 2 6 c m のものを張り合わせた。したがって誘電体の方が半径で 2 0 m m 大きくなり火花の廻り込みは起こらない。

上部の円盤電極は固定し、下部電極の中心に小型直捲モーターのシャフトを接続してダイレクトドライブとし、回転数はスライダックにより電圧を変化して変化させた。上部電極の中央には粉末を入れる開口部がありこれらはすべて反応容器の中におさめられている。上部電極と下部電極はそれぞれ高周波の電源に接続されており下部電極は安全のため接地を行う。電極間の間隔は 1 0 m m である。親水化を行う粉末として東洋炭素製造所の B - 2 カーボンを選び、予め水の中で粉末が分散せず浮く事を確かめておいた。

次に反応容器中の空気をアルゴン 6 0 、ヘリウム 3 9 . 5 、四フッ化炭素 0 . 5 容量部の混合ガスで置換し、電極間に 5 K H z 、 3 5 0 0 V の電圧を印加する。美しいオレンジ色のグロー放電が発生する。次に下部電極を回転させてもグロー放電は安定して維持される。回転数は 1 0 0 回 / 分である。次に上部電極の開口部から少しずつカーボン粉末を入れていくと回転する下部電極の中心部に小さなピラミッドを作り、回転数を上げるに従いピラミッドの下辺が崩れグロー放電の中に飛ばされる。この時の回転数は 1 5 0 0 回 / 分であった。回転数が 1 5 0 0 回を越えると、ピラミッドは小さくなり直ぐにグロー放電中に飛ばされグロー放電で励起されたプラズマで連続的に処理され容器の壁に当たり底に溜まる。

30

処理されたカーボン粉末は未処理のものは、全く水に分散せず水上に浮いてしまうのに対して処理されたカーボン粉末は水中に良好に分散し、浮くものは極めて少なく、親水性向上に大きな効果があった。

40

【 0 0 1 7 】

実施例 2

実施例 1 と全く同様の装置に粉末としてルチル型酸化チタンを使用した。反応容器中にアルゴン : ヘリウム = 5 0 : 5 0 容量比の混合ガスを入れて空気を置換し 1 0 m m 間隔の電極に 3 K H z 4 0 0 0 V の高周波電圧を印加してグロー放電を行い下部回転電極の回転数を 1 5 0 0 回 / 分として上部電極の開口部から酸化チタンの粉末を入れ、実施例 1 と同様に処理した。

処理された酸化チタン粉末は親水性が向上し未処理のものと比較して分散性が著しく良好になった。比較試験の結果を次に示す。

50

未処理の酸化チタンとプラズマ処理を行った酸化チタンをそれぞれ各 1 g を別々の試験管に入れ更に蒸留水 20 c c を加えて良く振蕩する。

次にこの試験管を立てて静置し、分散した酸化チタンの粉末が沈降して上 が透明になるまでの時間を測定した。

未処理のものは 2 3 秒で完全に沈降したが、実施例 2 の処理を行ったものは微細な粉末が浮遊して沈降が遅く、完全に沈降するまで 3 分以上を要した。したがってプラズマによって親水化された 2 次粒子の形成を防いでいる事は明らかであり、大きな効果が認められた。

【 0 0 1 8 】

【 発明の効果 】

以上述べたように本発明では粉体を回転する大気圧グロー放電プラズマ発生電極の中心部に供給し、粉体に遠心力に基づく運動エネルギーを付与し、これによって粉体を移動させると共にプラズマ処理を行うため粉体の表面を均一に処理することが出来、従来の粉体の大気圧グロー放電プラズマ処理の場合に比してその作業性が大いに向上させることが出来た。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明にかかるプラズマ処理反応装置の説明図

【 図 2 】 本発明で使用する電極の斜視図

【 図 3 】 上下電極を同時に回転する場合の 1 例の側面図

【 図 4 】 他の特殊電極の側面図及び平面図

【 図 5 】 電極に設けた放熱板の側面図

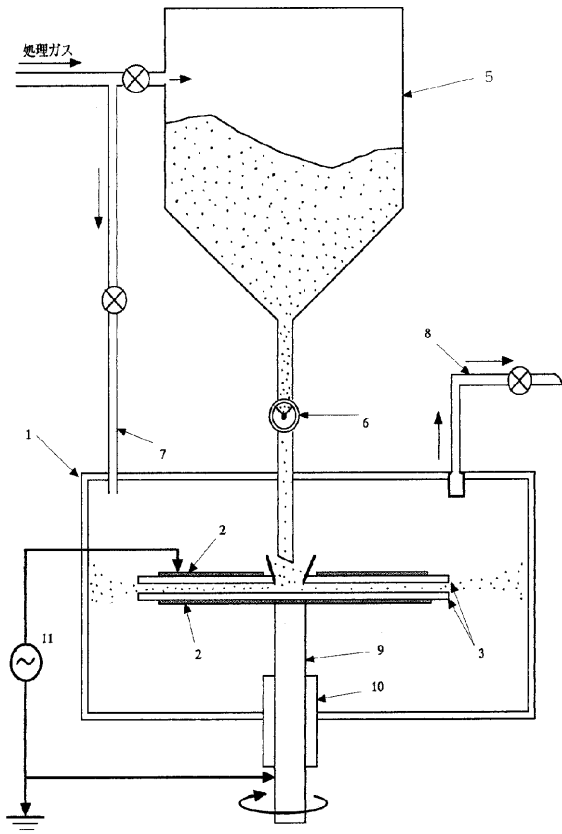
【 符号の説明 】

- | | | | | | |
|----|----------|----|--------------|---|---------|
| 1 | プラズマ反応容器 | 2 | 金属電極 | 3 | 誘電体 |
| 4 | 原料供給口 | 5 | 粉体タンク | 6 | 回転定量バルブ |
| 7 | ガス導入口 | 8 | ガス排出口 | 9 | 回転軸 |
| 10 | 回転装置 | 11 | 電極連結用ボルト、ナット | | |

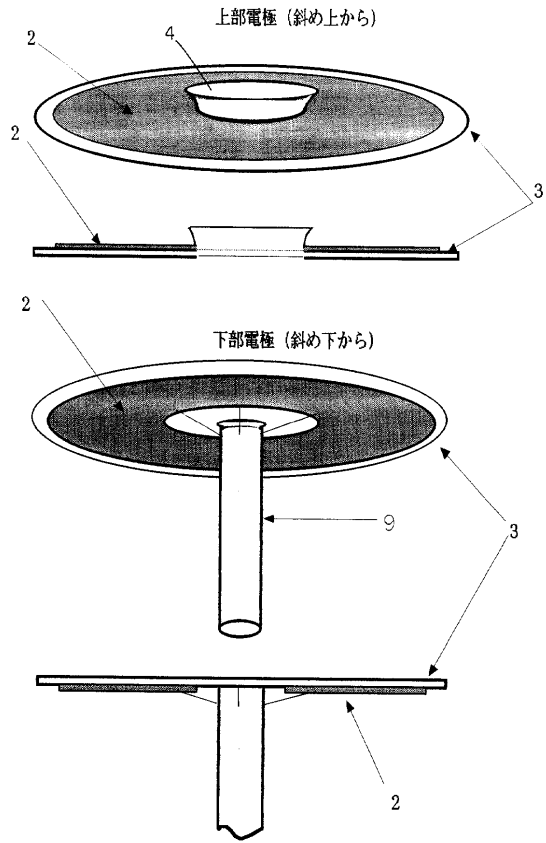
10

20

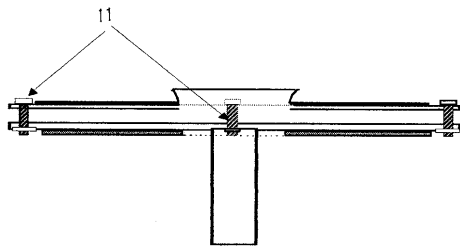
【 図 1 】



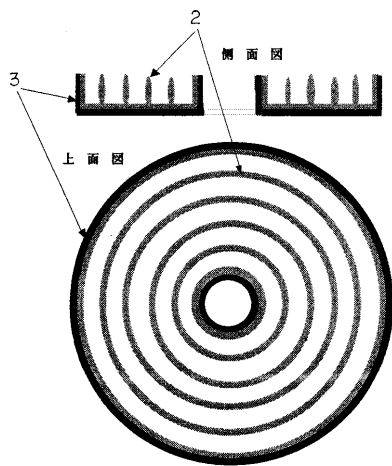
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭58-136701(JP,A)
特開平04-135638(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 19/00-19/08
H05H 1/42