

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6798748号
(P6798748)

(45) 発行日 令和2年12月9日(2020.12.9)

(24) 登録日 令和2年11月24日(2020.11.24)

(51) Int.Cl.	F 1
CO4B 35/52	(2006.01) CO4B 35/52
CO1B 32/205	(2017.01) CO1B 32/205
CO4B 35/528	(2006.01) CO4B 35/528
CO4B 35/536	(2006.01) CO4B 35/536

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-515790 (P2017-515790)
(86) (22) 出願日	平成27年8月25日 (2015.8.25)
(65) 公表番号	特表2017-534552 (P2017-534552A)
(43) 公表日	平成29年11月24日 (2017.11.24)
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/046797
(87) 国際公開番号	W02016/099611
(87) 国際公開日	平成28年6月23日 (2016.6.23)
審査請求日	平成30年8月14日 (2018.8.14)
(31) 優先権主張番号	14/499,397
(32) 優先日	平成26年9月29日 (2014.9.29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	301008534 ベイカー ヒューズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国, テキサス州 77210 , ヒューストン, ピー. オー. ボックス 4740 P. O. Box 4740, Houston, TX 77210, U. S. A.
(74) 代理人	100144048 弁理士 坂本 智弘
(72) 発明者	ザイユー・スー アメリカ合衆国 テキサス州 77019 -2118 ヒューストン アレン・パー ^{クウェイ 2929 スウィート 2100}

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素複合体を形成するために、膨張黒鉛および/または膨張性黒鉛と結合剤を含む組成物を 350 ~ 1200 の温度及び 500 psi ~ 30,000 psi の圧力において圧縮することを含み、

前記結合剤が、SiO₂; Si; B; B₂O₃; 金属; 若しくは該金属の合金の 1 種以上を含み、前記金属がアルミニウム; 銅; チタン; ニッケル; タングステン; クロム; 鉄; マンガン; ジルコニア; ハフニウム; バナジウム; ニオビウム; モリブデン; スズ; ビスマス; アンチモン; 鉛; カドミウム; 又はセレンの 1 種以上であることを特徴とする、炭素複合体の製造方法。

【請求項 2】

膨張黒鉛および/または膨張性黒鉛と結合剤を含む組成物を、組成物の体積に対する圧縮成形体の体積が 40% ~ 80% となるように、500 psi ~ 10 ksi の圧力及び 20 ~ 200 の温度において加圧成形することによって、圧縮成形体を形成することと、

炭素複合体を形成するために、圧縮成形体の体積に対する炭素複合体の体積が 10% ~ 70% になるように、前記圧縮成形体を 350 ~ 1200 の温度及び 500 psi ~ 30,000 psi の圧力において加熱することを含み、

前記結合剤が、SiO₂; Si; B; B₂O₃; 金属; 若しくは該金属の合金の 1 種以上を含み、前記金属がアルミニウム; 銅; チタン; ニッケル; タングステン; クロム; 鉄

10

20

; マンガン ; ジルコニウム ; ハフニウム ; バナジウム ; ニオビウム ; モリブデン ; スズ ; ビスマス ; アンチモン ; 鉛 ; カドミウム ; 若しくはセレンの 1 種以上であることを特徴とする、炭素複合体の製造方法。

【請求項 3】

前記圧縮することが、

前記組成物を、所定の最大圧力より低い第 1 の圧力及び所定の最高温度より低い第 1 の温度において加圧成形することと、

前記組成物を、前記所定の最高温度及び前記所定の最大圧力において加圧成形することを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

10

膨張黒鉛および / または膨張性黒鉛と結合剤を含む組成物を加圧成形することによって、圧縮成形体を形成することと、

炭素複合体を形成するために、前記圧縮成形体を 350 ~ 1200 、または前記結合剤の融点の ± 20 ~ ± 100 の温度において加熱することを含み、

前記結合剤が、 SiO₂ ; Si ; B ; B₂O₃ ; 金属 ; 若しくは該金属の合金の 1 種以上を含み、前記金属がアルミニウム ; 銅 ; チタン ; ニッケル ; タングステン ; クロム ; 鉄 ; マンガン ; ジルコニウム ; ハフニウム ; バナジウム ; ニオビウム ; モリブデン ; スズ ; ビスマス ; アンチモン ; 鉛 ; カドミウム ; 若しくはセレンの 1 種以上であり、

前記加熱することが、

前記圧縮成形体を、所定の最大圧力より低い第 1 の圧力及び所定の最高温度より低い第 1 の温度において加圧成形することと、

前記圧縮成形体を、前記所定の最高温度及び前記所定の最大圧力において加圧成形することを含むことを特徴とする、炭素複合体の製造方法。

【請求項 5】

20

前記所定の最高温度が、前記結合剤の融点の ± 20 ~ ± 100 であることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記圧縮成形体を形成することが、室温、及び 500 psi ~ 30,000 psi の圧力において行われ、

前記加熱することが、大気圧において行われることを特徴とする、請求項 2 又は 4 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記組成物又は前記圧縮成形体が、直流加熱 ; 誘導加熱 ; マイクロ波加熱 ; 若しくは放電プラズマ焼結の 1 つ以上によって加熱されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記組成物が、20 ~ 95 重量 % の前記膨張黒鉛および / または膨張性黒鉛、及び 5 ~ 80 重量 % の前記結合剤を含み、任意選択により、炭素繊維 ; カーボンブラック ; 雲母 ; 粘土 ; ガラス繊維 ; セラミック繊維 ; 若しくはセラミック中空構造体の 1 種以上を含んでもよいことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記結合剤が、0.05 ~ 10 μm のサイズを有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記炭素複合体で構成されるバー、ブロック、シート、管状、円筒形ビレット、若しくはトロイド（環状体）を形成するために、前記炭素複合体が成形型において製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

バー、ブロック、シート、管状、円筒形ビレット、若しくはトロイド（環状体）を形成するために、前記炭素複合体を機械加工又は成形することを更に含むことを特徴とする、

50

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

粉末を形成するために、前記炭素複合体を粉碎することを更に含むことを特徴とする、
請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

膨張黒鉛および／または膨張性黒鉛と結合剤を含む組成物を加圧成形することによって
、圧縮成形体を形成すること、

炭素複合体を形成するために、前記圧縮成形体を 350 ~ 1200 、または前記結
合剤の融点の ± 20 ~ ± 100 の温度において加熱すること、

粉末を形成するために、前記炭素複合体を粉碎することを含み、
10

前記結合剤が、 SiO_2 ; Si ; B ; B_2O_3 ; 金属；若しくは該金属の合金の 1 種以上を含み、前記金属がアルミニウム；銅；チタン；ニッケル；タングステン；クロム；鉄；マンガン；ジルコニア；ハフニウム；バナジウム；ニオビウム；モリブデン；スズ；ビスマス；アンチモン；鉛；カドミウム；若しくはセレンの 1 種以上であることを特徴とする、炭素複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は 2014 年 9 月 29 日に出願された米国特許出願第 14 / 499,397 号の
利益を請求するものであり、その全体が参考により本明細書に組み込まれる。
20

【0002】

発明の詳細な説明

発明は、炭素複合体及びその製造方法に関し、またより詳しくは、炭素と結合剤で構成される結合体を含む炭素複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

黒鉛が炭素の同素体でありかつ積層、平面構造を有する。各層において、炭素原子が共有結合により六角形アレイ又は網目状組織で配列されている。しかしながら、異なる炭素層が弱いファン・デル・ワールズ力のみによって共に保持されている。黒鉛は、熱伝導率・電気伝導率、軽さ、低摩擦、及び高い耐熱性・耐食性等が優れる性質により、エレクトロニクス、原子エネルギー、溶銑処理法、コーティング、航空宇宙の様な含めて多種多様な用途に使用してきた。しかしながら、黒鉛は弾性的ではなくかつ低強度を有し、これはそれの更なるアプリケーション制限し得る。そこで、業界は改善された弾性及び機械的強度を有する新しい黒鉛材料に対して常に受容力に富んでいる。このような材料がまた改善された高温度耐食性を有するならば更なる利点になるであろう。
30

【発明の概要】

【0004】

発明が解決しようとする手段

先行技術における上記の及び他の欠点は、一実施形態において、炭素複合体及びその製造方法によって克服されている。一実施形態において、炭素複合体の製造方法は、前記炭素複合体を形成するために炭素と結合剤とから成る組成物を約 350 ~ 約 1200 の温度及び約 500 psig ~ 約 30,000 psig の圧力において圧縮することを含み、該結合剤が非金属、金属、該金属の合金、若しくはそれらの組み合わせを含み、該非金属が SiO_2 、 Si 、 B 、 B_2O_3 、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記金属がアルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、セレン、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる。
40

【0005】

別の実施形態において、炭素複合体の製造方法は、炭素と結合剤とから成る組成物を加

10

20

30

40

50

圧成形することによって圧縮成形体を形成することと、前記炭素複合体を形成するために前記圧縮成形体を加熱することと、を含み、該結合剤が非金属、金属、該金属の合金、若しくはそれらの組み合わせを含み、該非金属が SiO_2 、 Si 、 B 、 B_2O_3 、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記金属がアルムニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、セレン、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる。

【0006】

また炭素複合体で構成されるシートの製造方法が開示されている。該方法は結合剤と炭素とから成る組成物を熱間圧延することを含み、該結合剤が非金属、金属、該金属の合金、若しくはそれらの組み合わせを含み、該非金属が SiO_2 、 Si 、 B 、 B_2O_3 、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記金属がアルムニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、セレン、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記炭素が膨張黒鉛、膨張性黒鉛、天然黒鉛、合成黒鉛、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる。10

【0007】

炭素複合体で構成されるペレットの製造方法は、結合剤と炭素とから成る組成物を押出成形することを含み、該結合剤が非金属、金属、該金属の合金、若しくはそれらの組み合わせを含み、該非金属が SiO_2 、 Si 、 B 、 B_2O_3 、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記金属がアルムニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、セレン、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記炭素が膨張黒鉛、膨張性黒鉛、天然黒鉛、合成黒鉛、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる。20

【0008】

前記炭素複合体が炭素マイクロ構造を含み、該炭素マイクロ構造が前記炭素マイクロ構造の間に格子間空間及び該格子間空間の少なくとも幾つかにおいて結合剤を有し、前記炭素マイクロ構造が前記炭素マイクロ構造内に未充填空隙を含む。

【0009】

別の実施形態において、炭素複合体は少なくとも 2 つの炭素マイクロ構造と、該少なくとも 2 つの炭素マイクロ構造間に配列された結合相とを含み、該結合相が非金属、金属、該金属の合金、若しくはそれらの組み合わせで構成される結合剤を含み、前記非金属が SiO_2 、 Si 、 B 、 B_2O_3 、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれ、前記金属がアルムニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、セレン、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる。30

【0010】

前記複合体はバー、ブロック、シート、管状、円筒形ペレット、トロイド、粉末、若しくはペレットの形態にすることができる。40

【図面の簡単な説明】

【0011】

次の説明はとにかく制限するものとして考えられるべきではない。添付図面を参照して同様の要素は同様に参照番号が付けられる。

【0012】

【図 1】図 1 は、膨張黒鉛及び室温及び大気圧において混合されたマイクロ又はナノサイズの結合剤を含有する組成物の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像である。

【図 2】図 2 は、開示の一実施形態に係る高圧力及び高温度条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体の SEM 画像である。

【図 3】図 3 は、開示の別の実施形態に係る炭素マイクロ構造の SEM 画像である。

10

20

30

40

50

【図4】図4は、開示の一実施形態に係る炭素複合体の概略図である。

【図5】図5は、(A)天然黒鉛；(B)膨張黒鉛；(C)膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物(試料は室温及び高圧力において圧縮される)；(D)高温度及び低圧力において膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物から圧縮成形された開示の一実施形態に係る炭素複合体(「ソフト複合体」とも呼ばれている)；及び(E)高圧力及び高温度条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ及びナノサイズの結合剤から形成された開示の別の実施形態に因る炭素複合体(「ハード複合体」とも呼ばれている)の応力-歪み曲線を示す。

【図6】図6は、異なる負荷における炭素複合体のループ試験結果を示す。

【図7】図7は、室温及び500°Fにおいてそれぞれ試験された炭素複合体のヒステリシス結果を示す。 10

【図8】図8は、500°Fにおいて25時間空気にさらされる前及びさらされた後の炭素複合体を比較している。

【図9A】図9Aは、熱衝撃後の炭素複合体の写真である。

【図9B】図9Bは熱衝撃に関する条件を例示する。

【図10】図10は、(A)200°Fにおいて20時間水道水にさらされる前及び(B)さらされた後、若しくは(C)200°Fにおいて3日間水道水にさらされた後の炭素複合体試料を比較する。

【図11】図11は、(A)200°Fにおいて20時間インヒビターとともに15%HCl溶液にさらされる前及び(B)さらされた後、若しくは(C)200°Fにおいて3日間15%HCl溶液にさらされた後の炭素複合体試料を比較する。 20

【図12】図12は、600°Fにおける炭素複合体のシール力緩和(シール力 relaxation)試験結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の発明者は、高温度において黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体が黒鉛単独、同じ黒鉛だが異なる結合剤から形成された組成物、或いは大気圧又は高圧力の下で室温において混合された同じ黒鉛であります同じ結合剤の混合物などと比較してバランスの良い特性が改善されていることを見いだした。この新しい炭素複合体は優れた弾性を有する。加えて、炭素複合体は高温度において優れた機械的強度、耐熱性、及び耐薬品性を有する。更に有利な特徴において、複合体は熱伝導率、電気伝導率、潤滑性などのような黒鉛の様々な優れた特性を保持する。 30

【0014】

理論によって縛られることを望まないで、炭素マイクロ構造の間に配列された結合相によって提供されている機械的強度の改善がもたらせられることが考えられる。力が全くないか若しくは弱いファン・デル・ワールズ力だけが炭素マイクロ構造間に存在するいずれかであり、したがって黒鉛バルク材料が弱い機械的強度を有する。高温度において、マイクロ及びナノサイズの結合剤が炭素マイクロ構造間に均等に分散されるように液化及び/又は軟化する。冷却にあたり、結合剤は機械的インターロッキングを通じて炭素ナノ構造と共に結合する結合相を固化したりかつ形成する。 40

【0015】

理論によって縛られることを更に望まずに、改善された機械的強度及び改善された弾性の両方を有する複合体に関して、炭素マイクロ構造それら自身が積層間に空間を有する層状構造体であることが確信されている。結合剤は、マイクロ構造に浸透しないで、マイクロ構造をそれらの境界において選択的に遮断するだけである。そこでマイクロ構造内の非境界層が弾性をもたらしかつ炭素マイクロ構造間に配列された結合相が機械的強度をもたらす。

【0016】

炭素マイクロ構造は、高度に凝縮された状態へ黒鉛を圧縮した後に形成された黒鉛の顕微鏡構造である。炭素マイクロ構造は、圧縮方向に沿って共に積み重ねられた黒鉛ベーサ 50

ル平面で構成される。本明細書において使用されるとき、炭素ベーサル平面とは炭素原子の実質的に平坦な、平行シート又は層を指し、そこでは各シート又は層は単一の原子の厚みを有する。黒鉛ベーサル平面は炭素層とも呼ばれている。炭素マイクロ構造は一般的に平坦でかつ薄い。それらは異なる形状を有することができかつマイクロフレーク、マイクロディスクなどとも呼ぶことができる。一実施形態において、炭素マイクロ構造は互いに実質的に平行である。

【0017】

炭素複合体には2つのタイプの空隙がある：炭素マイクロ構造間の空隙又は格子間空間及び各個別の炭素マイクロ構造内の空隙。炭素マイクロ構造間の格子間空間は、約0.1～約100マイクロロン、具体的には約1～約20マイクロロンのサイズを有するに対して、炭素マイクロ構造内の空隙はこれより多量小さく又一般的に約20ナノメートル～約1マイクロロンの間に、具体的には約200ナノメートル～約1マイクロロンの間にある。空隙又は格子間空間の形状は特に制限されていない。本明細書において使用されるとき、空隙又は格子間空間のサイズとは空隙又は格子間空間の最も大きい寸法を指しつつ高分解能電子又は原子間力顯微鏡技術によって決定することができる。

【0018】

炭素マイクロ構造間の格子間空間は、マイクロ又はナノサイズの結合剤で充填されている。例えば、結合剤は炭素マイクロ構造間の格子間空間の約10%～約90%を占有することができる。しかしながら、結合剤は個別の炭素マイクロ構造に浸透しない、かつ炭素マイクロ構造内の空隙は充填されていない、すなわちいかなる結合剤でも充填されない。したがって、炭素マイクロ構造内の炭素層は結合剤によって共に遮断されていない。この機構によって、炭素複合体の柔軟性は、特に膨張炭素複合体が保存することができる。

【0019】

炭素マイクロ構造は、約1～約200マイクロロン、約1～約150マイクロロン、約1～約100マイクロロン、約1～約50マイクロロン、又は約10～約20マイクロロンの厚みを有する。炭素マイクロ構造の直径又は最も大きい寸法は、約5～約500マイクロロン又は約10～約500マイクロロンである。炭素マイクロ構造の縦横比は、ことができる約10～約500、約20～約400、若しくは約25～約350とすることができる。一実施形態において、炭素マイクロ構造における炭素層間の距離は約0.3ナノメートル～約1マイクロロンである。炭素マイクロ構造は約0.5～約3g/cm³、又は約0.1～約2g/cm³の密度を有することができる。

【0020】

本明細書において使用されるとき、黒鉛は天然黒鉛、合成黒鉛、膨張性黒鉛、膨張黒鉛、若しくは前述の最低1つから成っている組み合わせ等を含む。天然黒鉛は自然によって形成された黒鉛である。それは“フレーク”黒鉛、“結晶性(vein)”黒鉛、及び“非結晶性”黒鉛として分類することができる。合成黒鉛は炭素材料から作製された製造製品である。熱分解黒鉛は合成黒鉛の1つの形態である。膨張性黒鉛とは、天然黒鉛又は合成黒鉛の層の間に挿入された層間挿入(intercalant)材料を有する黒鉛を指す。黒鉛材料を入れ込ませるために多種多様な薬品が使用してきた。これらの薬品としては酸、酸化剤、ハロゲン化合物などが挙げられる。例示的層間挿入材料としては、硫酸、硝酸、クロム酸、ホウ酸、SO₃、又はFeCl₃、ZnCl₂、及びSbCl₅などのハロゲン化合物が挙げられる。加熱と同時に、層間挿入材料は液体又は固体状態から気相へ変換される。ガス発生は圧力を発生させ、これにより隣接の炭素層が離れる方向に押圧されて結果的に膨張黒鉛を生じる。膨張黒鉛粒子は外観が虫状になっていて、またしたがって一般的に虫(worm)と呼ばれます。

【0021】

有利なことには、炭素複合体は膨張黒鉛マイクロ構造で構成されている。黒鉛の他の形と比較して、膨張黒鉛は高い柔軟性及び圧縮回復(compression recovery)、及びより大きな異方性を有する。高圧力及び高温度条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成される複合体は、したがって望ましい機械的強度

10

20

30

40

50

に加えて優れた弾性を有することができる。

【0022】

炭素複合体において、炭素マイクロ構造は結合相によって共に保持される。該結合相は機械的インターロッキングにより炭素マイクロ構造を結合する結合剤を含む。オプションにより、界面層は結合剤と炭素マイクロ構造との間に形成される。該界面層は化学結合、固溶体、又若しくはそれらの組み合わせから構成されることがある。存在しているとき、化学結合、固溶体、若しくはそれらの組み合わせは炭素マイクロ構造のインターロッキングを強化し得る。炭素マイクロ構造が、機械的インターロッキング及び化学結合の両方によって共に保持され得ることが正しく評価されている。例えば、化学結合、固溶体、若しくはそれらの組み合わせは幾つかの炭素マイクロ構造と結合剤との間に、あるいは特定の炭素マイクロ構造に関しては炭素マイクロ構造の表面上の炭素の一部分の間のみと結合剤との間に形成され得る。化学結合、固溶体、又はそれらの組み合わせを形成しない炭素マイクロ構造又は炭素マイクロ構造の部分に関しては、炭素マイクロ構造は機械的インターロッキングによって結合されることができない。結合相の厚みは約0.1～約100マイクロン又は約1～約20マイクロンである。結合相は炭素マイクロ構造を共に結合する連続又は不連続網目構造を形成することができる。10

【0023】

例示的結合剤は、非金属、金属、合金、少なくとも前述したものの1種で構成される結合体を含む。非金属はSiO₂、Si、B、B₂O₃、及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる。金属はアルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛カドミウム、及びセレンとすることができる。合金としてはアルミニウム合金、銅合金、チタン合金、ニッケル合金、タングステン合金、クロム合金、鉄合金、マンガン合金、ジルコニア合金、ハフニウム合金、バナジウム合金、ニオビウム合金、モリブデン合金、スズ合金、ビスマス合金、アンチモン合金、鉛合金、カドミウム合金、及びセレン合金が挙げられる。一実施形態において、結合剤は銅、ニッケル、クロム、鉄、チタン、銅の合金、ニッケルの合金、クロムの合金、鉄の合金、チタンの合金、又はすくなくとも前述した金属又は金属合金の1種で構成される結合体を含む。例示的合金としては、鋼、インコネル*などのニッケル・クロム系合金、及びモネル合金などのニッケル・銅系合金が挙げられる。ニッケル・クロム系合金は約40～75%のNi、約10～35%のCrを含有することができる。ニッケル・クロム系合金はまた約1～約15%の鉄を含有することができる。少量のMo、Nb、Co、Mn、Cu、Al、Ti、Si、C、S、P、B、若しくは前述したものの少なくとも1種で構成される結合体はニッケル・クロム系合金にも含まれることができる。ニッケル・銅系合金は基本的にはニッケル（最大約67%）及び銅から構成される。ニッケル・銅系合金はまた少量の鉄、マンガン、炭素、及びシリコンを含有することができる。これらの材料は、粒子、繊維、及びワイヤなどの異なる形状にすることができる。材料の結合体が使用されることがある。20

【0024】

炭素複合体を作製するために使用される結合剤は、マイクロ又はナノサイズである。一実施形態において、結合剤は約0.05～約10マイクロン、具体的には、約0.5～約5マイクロン、より具体的には約0.1～約3マイクロンの平均粒径を有する。理論によって縛られることを望まずに、結合剤がこれらの範囲内のサイズを有する場合には、それが炭素マイクロ構造間に均一に分散することが確信されている。30

【0025】

界面層が存在する場合、結合相は結合剤及び少なくとも2つの炭素マイクロ構造の1つを結合剤層にボンドする界面層で構成される結合剤層を含む。一実施形態において、結合相は結合剤層、炭素マイクロ構造の一方を結合剤層にボンドする第1の界面層、及びマイクロ構造の他方を結合剤層にボンドする第2の界面層で構成される。第1の界面層及び第2の界面層は同じ又は異なる組成物を有することができる。40

【0026】

界面層はC - メタルボンド、C - Bボンド、C - Siボンド、C - O - Siボンド、C - O - メタルボンド、金属炭素固溶体、若しくは前述したものの少なくとも1種で構成される結合体を含む。ボンドは炭素マイクロ構造の表面上の炭素及び結合剤から形成される。

【0027】

一実施形態において、界面層は炭化物の結合剤を含む。該炭化物はアルミニウム、チタン、ニッケル、タンクステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニア、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、モリブデンの炭化物、若しくは前述したものの少なくとも1種で構成される結合体を含む。これらの炭化物は、対応する金属又は金属合金結合剤を炭素マイクロ構造の炭素原子と反応させることによって形成される。該結合相はまたSiO₂又はSiを炭素マイクロ構造の炭素と反応させることによって形成されるSiC、若しくはB又はB₂O₃を炭素マイクロ構造の炭素と反応させることによって形成されるB₄Cによって形成される。結合材料の結合体が使用される場合、界面層はこれらの炭化物の結合体で構成されることができる。該炭化物は塩のような炭化物などのアルミニウム塩化物、SiC、B₄Cなどの共有結合炭化物、4、5、及び5遷移金属のグループの格子間炭化物、若しくは例えばCr、Mn、Fe、Co、及びNiの炭化物とする中間遷移金属炭化物などのようにある。

【0028】

別の実施形態において、界面層は炭素の固溶体及び結合剤などを含む。炭素はある特定の金属基マトリクス、又はある特定の温度範囲において溶解度を有し、炭素マイクロ構造上への金属相濡れる事と結合の両方に助けになる。熱処理により、金属内の炭素の高い溶解度は低温度において維持されることができる。これらの金属は、Co、Fe、La、Mn、Ni、若しくはCuを含む。結合剤層はまた固溶体と炭化物の結合体として構成することができる。

【0029】

炭素複合体は、複合体の合計重量を基準にして約20～約95重量%、約20～約80重量%、又は約50～約80重量%の炭素を含む。結合剤は複合体の合計重量を基準にして、約5重量%～約75重量%又は約20重量%～約50重量%の量において存在する炭素複合体において、結合剤に対する炭素の重量比は約1：4～約20：1、又は約1：4～約4：1、又は約1：1～約4：1である。

【0030】

図1は、室温及び大気圧において混合された膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤を含有する組成物のSEM画像である。図1に示されるように、結合剤（白色領域）が芋虫状の膨張黒鉛の幾つかの表面上に析出されているだけである。

【0031】

図2は、高圧力及び高温度条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体のSEM画像である。図2に示されるように、結合相（明るい領域）が膨張黒鉛マイクロ構造（暗い領域）との間に均等に分布されている。

【0032】

炭素黒鉛マイクロ構造のSEM画像が図3に示されている。炭素複合体の一実施形態が図4に例示されている。図4に示されるように、複合体は、炭素マイクロ構造1及び炭素マイクロ構造をロックする結合相2で構成されている。結合相2は結合剤層3と、結合剤層と炭素マイクロ構造との間に配列されたオプションの界面層4とで構成される。炭素複合体は炭素マイクロ構造1の中で格子間空間5を含有する。炭素マイクロ構造内に、未充填空隙6がある。

【0033】

炭素複合体はオプションにより充填剤を含む。例示的充填剤としては、炭素繊維、カーボンブラック、雲母、粘土、ガラス繊維、セラミック繊維、及びセラミック中空構造体が挙げられる。セラミック材料はSiC、Si₃N₄、SiO₂、BNなどを含む。充填剤

10

20

30

40

50

は約 0 . 5 ~ 約 1 0 重量 % 又は約 1 ~ 約 8 % の量で存在することができる。

【 0 0 3 4 】

複合体は、バー、ブロック、シート、管状、円筒形ペレット、トロイド、粉末、ペレット、又は製造の有用な物品を形成するために機械加工され、形成され、あるいは使用され得る他の形態を含む、任意の所望の形状を有することができる。これらの形態のサイズ又は寸法は特に制限されない。例示的には、シートは約 1 0 μm ~ 約 1 0 cm の厚み及び約 1 0 mm ~ 約 2 m の幅を有する。粉末は約 1 0 μm ~ 約 1 cm の平均サイズを有する粒子で構成される。ペレットは約 1 cm ~ 約 5 cm の平均サイズを有する粒子で構成される。

【 0 0 3 5 】

炭素複合体を形成する 1 つの方法は、冷間加圧成形することによって圧粉体を提供するために炭素及びマイクロ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体を押し付けられる事、及び該圧粉体を圧縮及び加熱することであり、これによって炭素複合体を形成する。別の実施形態において、結合体は圧縮成形体を形成するために室温において加圧成形されることができ、また次いで炭素複合体を形成するために該圧縮成形体は大気圧において加熱される。これらのプロセスは 2 工程プロセスと呼ぶことができる。あるいは、炭素及びマイクロ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体は、炭素複合体を形成するために直接に圧縮及び加熱することができる。このプロセスは 1 工程プロセスと呼ぶことができる。

10

【 0 0 3 6 】

結合体において、黒鉛などの炭素は該結合体の合計重量を基準にして、約 2 0 重量 % ~ 約 9 5 重量 %、約 2 0 重量 % ~ 約 8 0 重量 %、若しくは約 5 0 重量 % ~ 約 8 0 重量 % の量で存在する。結合剤は該結合体の合計重量を基準にして、約 5 重量 % ~ 約 7 5 重量 % 又は約 2 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % の量で存在する。結合体内の黒鉛はチップ、粉末、血小板、フレークなどの形態で有することができる。一実施形態において、黒鉛は約 5 0 マイクロン ~ 約 5 , 0 0 0 マイクロン、好ましくは約 1 0 0 ~ 約 3 0 0 マイクロンの直径を有するフレークの形態で存在する。黒鉛フレークは約 1 ~ 約 5 マイクロンの厚みを有することができる。結合体の密度は約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 0 5 g / cm^3 、約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 0 4 g / cm^3 、約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 0 3 g / cm^3 又は約 0 . 0 2 6 g / cm^3 である。結合体は当該技術において知られている任意の適切な方法を介して黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤とを混合することによって形成することができる。適切な方法の例としては、ボールミキシング、音響ミキシングリボン・ブレンディング、縦型スクリューミキシング、及び V - ブレンディングが挙げられる。

20

【 0 0 3 7 】

2 工程プロセスについて言及すると、冷間加圧成形は黒鉛及びマイクロサイズ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体が、結合剤が黒鉛マイクロ構造と十分に結合しない限り室温において又は高温度において圧縮されることを意味する。一実施形態において、マイクロ構造の約 8 0 重量 % 超、約 8 5 重量 % 超、約 9 0 重量 % 超、約 9 5 重量 % 超、若しくは約 9 9 重量 % 超が圧粉体においてボンドされない。圧粉体を形成する圧力は約 5 0 0 psi ~ 約 1 0 kpsi とすることができる及び温度は約 2 0 ~ 約 2 0 0 とすることができます。この段階における縮小率、すなわち結合体の容積に対する圧粉末の容積が、約 4 0 % ~ 約 8 0 % である。圧粉体の密度は約 0 . 1 ~ 約 5 g / cm^3 、約 0 . 5 ~ 約 3 g / cm^3 、若しくは約 0 . 5 ~ 約 2 g / cm^3 である。

30

【 0 0 3 8 】

圧粉体は、炭素複合体を形成するために約 3 5 0 ~ 約 1 2 0 0 、具体的には約 8 0 0 ~ 約 1 2 0 0 の温度において加熱されることがある。一実施形態において、温度は結合剤の融点の約 \pm 2 0 ~ 約 \pm 1 0 0 、又は結合剤の融点の約 \pm 2 0 ~ 約 \pm 5 0 である。別の実施形態において、該温度は結合剤の融点を超えており、例えば、結合剤の融点よりも約 2 0 ~ 約 1 0 0 より高い又は約 2 0 ~ 約 5 0 より高い。温度がより高いとき、結合剤は粘性がより少くなりかつより良く流動する、また結合剤が炭素マイクロ構造間の空隙において均等に分布されるためには要求される圧力がより少なくてよ

40

50

い。しかしながら、もし温度が余りにも高すぎるとそれは計器に悪影響を及ぼし得る。

【0039】

温度は所定の温度スケジュール又は温度上昇率に従って与えることができる。加熱手段は特に限定されていない。例示的加熱方法としては直流(DC)加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱、及び放電プラズマ焼結(SPS)が挙げられる。一実施形態において該加熱はDC加熱を介して行われる。例えば、黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体には電流が充電されることができ、該電流は結合体の中を流れて極めて迅速に熱を発生する。オプションにより、加熱はまた不活性雰囲気の下で、例えばアルゴン又は窒素の下で行われることができる。一実施形態において、圧粉体は空気の存在の下で加熱される。

10

【0040】

加熱は約500psi～約30,000psi又は約1000psi～約5000psiの圧力において行われることができる。該圧力は超大気圧又は低大気圧とすることができます。理論によって縛られることを望まずに、超大気圧が結合体に加えられると、マイクロ又はナノサイズの結合剤が浸透により炭素マイクロ構造間の空隙内に押し込まれることが確信されている。低大気圧が結合体に加えられると、マイクロ又はナノサイズの結合剤はまた毛細管力によって炭素マイクロ構造間の空隙内に押し込まれる。

【0041】

一実施形態において、炭素複合体を形成するための望ましい圧力は一度にすべてを加えるのではない。圧粉体が装填された後、組成物内の大きな孔を閉鎖するために室温において又は低温において低い圧力が組成物に初めに加えられる。そうでないと、溶融された結合剤はダイの表面へ流動し得る。いったん温度が所定の最大温度に到達すると、炭素複合体を作製するのに要求される望ましい圧力を加えることができる。温度及び圧力を所定の最大温度及び所定の最大圧力において約5分～約120分間保持することができる。一実施形態において、該所定の最大温度は結合剤の融点の約±20～約±100であり、あるいは結合剤の融点の約±20～約±50である。

20

【0042】

この段階における縮小率、すなわち圧粉体の容積に対する炭素複合体の容積は、約10%～約70%又は約20～約40%である。炭素複合体の密度は、圧縮の程度を制御することによって変えることができる。炭素複合体は、約0.5～約10g/cm³、約1～約8g/cm³、約1～約6g/cm³、約2～約5g/cm³、約3～約5g/cm³、若しくは約2～約4g/cm³の密度を有する。

30

【0043】

あるいは、また2工程プロセスについて言及すると、結合体はまず圧縮成形体を形成するために室温及び約500psi～30,000psiの圧力において加圧成形される；圧縮成形体は炭素複合体を作製するために約350～約1200、具体的には約800～約1200の温度において更に加熱されることができる。一実施形態において、温度は結合剤の融点の約±20～約±100である、又は結合剤の融点の約±20～約±50である。別の実施形態において、温度は結合剤の融点より約20～約100より高く又は約20～約50より高くすることができる。加熱は大気圧において行われることができる。

40

【0044】

別の実施形態において、炭素複合体は圧粉体を作製しないで直接に黒鉛及び結合剤で構成される結合体から作製することができる。加圧成形すること及び加熱することは同時に実施されることがある。適切な圧力及び温度は2工程プロセスの第2の工程に関して本明細書において論述されることと同じにすることができる。

【0045】

熱間加圧成形プロセスは、温度と圧力を同時に加えるプロセスである。熱間加圧成形プロセスは、炭素複合体を作製するために1工程及び2工程プロセスの両方において使用されることができる。

50

【0046】

炭素複合体は1工程又は2工程プロセスによって成形型において作製されることができる。得られる炭素複合体は、バー、ブロック、管状、円筒形ビレット、若しくはトロイドを形成するために更に機械加工又は整形されることがある。機械加工としては、例えば、フライス盤、鋸、旋盤、くり抜き機、放電加工機などを使用して切断、鋸引き、融除、フライス削り、表面仕上げ、旋削、穴あけなどが挙げられる。あるいは、炭素複合体は所望の形状を有する成形型を選ぶことによって有用な形状に直接に成形されることがある。

【0047】

織物（ウェブ）、用紙、帯（ストリップ）、テープ、箔（フォイル）、敷物（マット）などのシート材料はまた熱間圧延を介して作製されることがある。一実施形態において、熱間圧延によって作製される炭素複合体シートは、結合剤が効果的に炭素マイクロ構造と共に結合することを可能にするために更に加熱されることがある。

【0048】

炭素複合体ペレットは押し出し成形することによって作製されることがある。例えば、黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤の結合体は、まず容器内に装填されることがある。次いで、結合体はピストンを通じて押出機内に押し込まれる。押し出し温度は約350～約1200又は約800～約1200とすることができる。一実施形態において、該温度は結合剤の融点の約±20～約±100、又は結合剤の融点の約±20～約±50である。別の実施形態において、押し出し温度は結合剤の融点よりも高い、例えば、結合剤の融点よりも約20～約50より高い。一実施形態において、ワイヤは押し出し成形から得られ、ペレットを形成するように切断されることがある。別の実施形態において、ペレットは押出機から直接に得られる。オプションにより、後処理プロセスはペレットに対して施すことができる。例えば、もし炭素マイクロ構造が押し出し成形中に結合されなかったか若しくは適切に結合されなかった場合に結合剤が炭素マイクロ構造と共に結合することができるように、ペレットは結合剤の融解温度以上に炉内で加熱されることがある。

【0049】

炭素複合体粉末は、剪断力（切断力）により、例えば固体片に、炭素複合体をフライス削りすることによって作製されることがある。炭素複合体が衝突を受けてはならないことに留意する。さもなければ、炭素マイクロ構造内の空隙が破壊される恐れがあり、これによって炭素複合体が弾性を失う。

【0050】

炭素複合体は多種多様な用途に使用するために複数の有利な特性を有している。特に有利な特徴において、炭素複合体を形成することによって、黒鉛などの炭素の機械的強度とエラストマー特性の両方が改善される。

【0051】

炭素複合体によって達成された弾性エネルギーの改善を例示するために、次の試料について応力-歪み曲線が図5に示されている：(A)天然黒鉛、(B)膨張黒鉛、(C)室温及び大気圧において形成された膨張黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物、(D)高温度及び大気圧などの低圧力において形成された膨張黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物（「ソフト炭素複合体」）；及び(E)によって高圧力及び高温度条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ及びナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体（「ハード炭素複合体」）。天然黒鉛に関しては、試料は高圧力において鋼製ダイの中で天然黒鉛を圧縮することによって作製された。膨張黒鉛試料はまた同様にして作製された。

【0052】

図5に示されるように、天然黒鉛は非常に低い弾性エネルギー（応力-歪み曲線下の面積）を有しあつ非常に脆い。膨張黒鉛の弾性エネルギー及び室温及び高圧力において圧縮成形された膨張黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物の弾性エネルギーは天然黒鉛のそれより高い。逆に、開示のハード及びソフト炭素複合体の両方は、天然黒鉛单独

10

20

30

40

50

、膨張黒鉛単独、及び室温及び高圧力において圧縮成形された膨張黒鉛と結合剤の混合物と比較して弾性エネルギーの著しい増加によって示される大幅に改善された弾性を示す。一実施形態において、開示の炭素複合体は約4%超、約6%超、又は約4%と約40%の間の弾性伸びを有する。

【0053】

炭素複合体の弾性は図6と図7に更に例示される。図6は、異なる負荷における炭素複合体のループ試験結果を示す。図7は、室温及び500°Fにおいてそれぞれ試験された炭素複合体ヒステリシス結果を示す。図7に示されるように、炭素複合体の弾性は500°Fにおいて維持されている。

【0054】

機械的強度及び弾性に加えて、炭素複合体はまた高温度において優れた熱安定性を有することができる。図8は500°Fにおいて25時間空気にさらされる前及びさらされた後の炭素複合体を比較する。図9(A)は8時間熱衝撃を受けた後の炭素複合体試料の写真である。熱衝撃の条件は図9(B)に示されている。図8及び9(A)に示されるように、500°Fにおいて25時間空気にさらされた後の又は熱衝撃を受けた後の炭素複合体試料に対してはなんの変化もない。炭素複合体は、約-65°Fから約1200°Fまで、具体的には約1100°Fまで、より具体的には約1000°Fの動作温度の範囲で高い耐熱性を有することができる。

【0055】

炭素複合体はまた、高温において優れた耐薬品性を有することができる。一実施形態において、複合体は水、オイル、かん水(ブライン)、及び酸類に対して化学的耐性を有しており、「良」から「優」までの耐性格付けがなされている。一実施形態において、炭素複合体は塩基性及び酸性条件を含む、湿潤条件の下で、高温度及び高圧力において、例えば、約68°F～約1200°F、又は約68°F～約1000°F、又は約68°F～約750°Fにおいて連続して使用されることができる。こうして、炭素複合体は長時間にわたり200°Fまでの高い温度と高い昇圧(大気圧より大きい)時でさえも化学薬品(例えば、水、かん水(ブライン)、炭化水素類、HClなどの酸類、溶媒トルエンなどの、その他)にさらされる際に特性の膨張及び劣化に耐える。炭素複合体の耐薬品性が図10と図11に例示されている。図10は、200°Fにおいて20時間水道水にさらされる前及びさらされた後、又は200°Fにおいて3日間水道水にさらされた後の炭素複合体試料を比較している。図10に示されるように、試料に対してなんの変化もない。図11は、200°Fにおいて20時間インヒビターとの15%HCl溶液にさらされる前及びさらされた後、又は200°Fにおいて3日間15%HCl溶液にさらされた後の炭素複合体試料を比較している。再び、炭素複合体試料に対してなんの変化もない。

【0056】

炭素複合体は、ショアAスケール約50からショアDスケール約75までの硬さを有して半硬質乃至極硬質である。

【0057】

更に有利な特徴として、炭素複合体は高温度において安定したシール力を有する。一定の圧縮歪み下での構成部品の応力緩和(stress decay)は、圧縮応力緩和(compression stress relaxation)として知られている。シール力緩和試験としても知られている圧縮応力緩和試験は、2枚のプレート間の圧縮下でシール又はOリングによって加えられるシール力を測定する。それは時間、温度及び環境などの機能として試料のシール力減衰を測定することによって材料の耐用寿命の予測のために決定的な情報を提供する。図12は、炭素複合体試料600°Fのシール力緩和試験結果を示す。図12に示されるように、炭素複合体のシール力は高温度において安定している。一実施形態において、15%歪み及び600°Fにおける複合体の試料のシール力は、少なくとも20分間緩和無しで約5800psiに維持される。

【0058】

炭素複合体は、エレクトロニクス、原子エネルギー、溶銑処理法、コーティング、航空

10

20

30

40

50

宇宙、自動車、石油・ガス、及び海洋用途を含むがこれらに限定されない広範な用途に対応して物品を調製するためには有用である。例示的物品としては、シール、軸受、軸受座、パッカー、バルブ、エンジン、反応器、冷却システム、及びヒートシンクが挙げられる。このようにして、一実施形態において、1つの物品は炭素複合体を含む。炭素複合体はある物品の全部又は一部分を形成するために使用され得る。

【0059】

該物品はダウンホール・エレメントとすることができます。例証となる物品としては、シール、シールボアプロテクタ、スワッピング・エレメント・プロテクタ、フラクプラグのコンポーネント、ブリッジプラグ、コンプレッショニング・パッキング・エレメント（プレミアシール）、エキスパンディング・パッキング・エレメント（ARCシール）、O-リング、ボンデッドシール、ブレットシール、サブサーフェス・セーフティ・バルブ（SSSV）ダイナミック・シール、SSSVフラッパー・シール、Vリング、バックアップ・リング、ドリルビット・シール、若しくはESPシールが挙げられる。一実施形態において、該物品はパッカー、シール、又はO-リングである。

【0060】

本明細書において開示されているすべての範囲は終点を含んでいる、かつ終点は独立して互いに結合可能である。接尾辞“(s)”は、本明細書において使用されるとき、その接尾辞が修飾する用語の単数及び複数の両方を含むことが意図され、これによってその用語の少なくとも1つを含む（例えば、colorant(s)は少なくとも1種のcolorants着色剤を含む）。“Or”は“及び／又は”を意味する。“Optional”（オプションの）又は“Optional1y（オプションにより）”はその後に続いて記載される事象又は状況が起こる可能性もあれば起こらない可能性もあること、及びその記載がその事象が起こる場合及び起こらない場合を含むことを意味する。本明細書において使用されるとき、“combination（結合体）”はブレンド、混合物、合金、反応生成物などを含んでいる。“A combination there（それらの組み合わせ）”は“掲げられた項目のうちの1つ以上及びオプションにより掲げられていない同様の項目から成る組み合わせ”を意味する。すべての参照文献は参照により本明細書に組み込まれている。

【0061】

本発明について記載する文脈において（特に次の請求項の文脈において）用語“a”及び“an”並びに“the”及び同様の指示物（リファラント）の使用は、本明細書において特定の指示がない限り若しくは文脈に明らかに矛盾していない限り、単数及び複数の両方をカバーするように解釈されるものとする。さらに言えば本明細書において用語“first（第1の）”、“second（第2の）”などはいかなる順番、数量、又は重要性を表すものではなく、むしろ一の要素をもう一つの物から区別する事に使用されることが更に注目されるべきである。数量と関連して使用される修飾語“about（約）”は、明記された価値を含み、かつ文脈に書きとらせている意味を持つ（例えば、特定の数量の測定に関連付けられた誤差の程度を含む）。

【0062】

典型的な実施形態が例示の目的で定められてきたが、前述した説明は本明細書における範囲に対する制限であると見なされるべきでない。それに応じて、様々な修正、改変、及び代替が本明細書における趣旨及び範囲を逸脱しないで当該技術における当業者によって行われることが可能である。

【符号の説明】

【0063】

1	炭素マイクロ構造
2	結合層
3	結合剤層
4	界面層
5	格子間空間

10

20

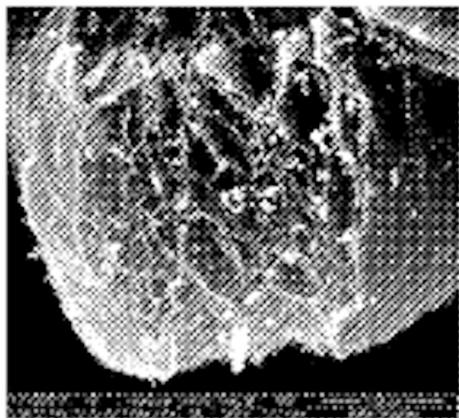
30

40

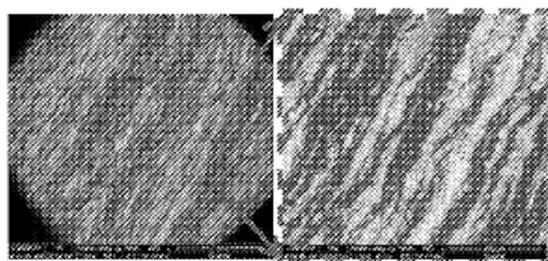
50

未充填空隙

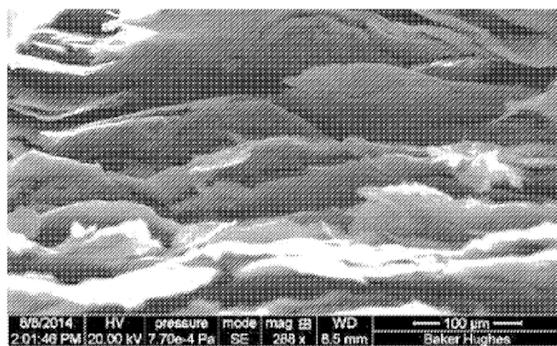
【図1】



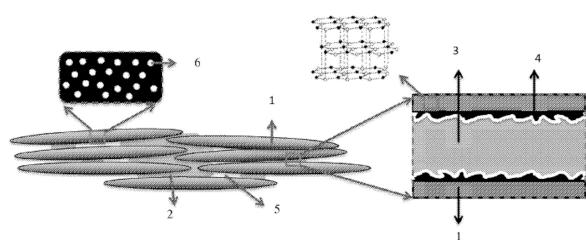
【図2】



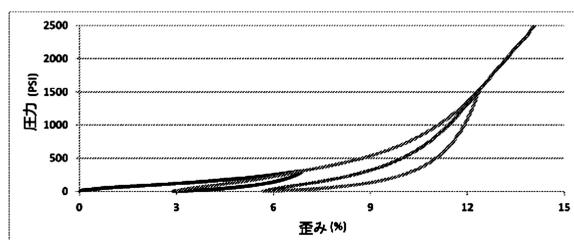
【図3】



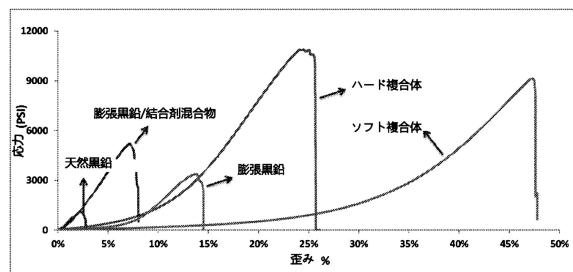
【図4】



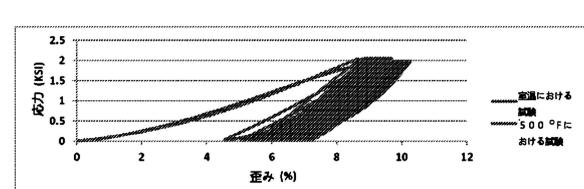
【図6】



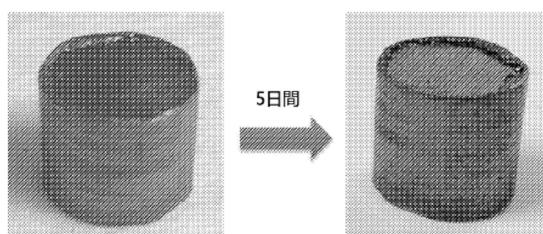
【図5】



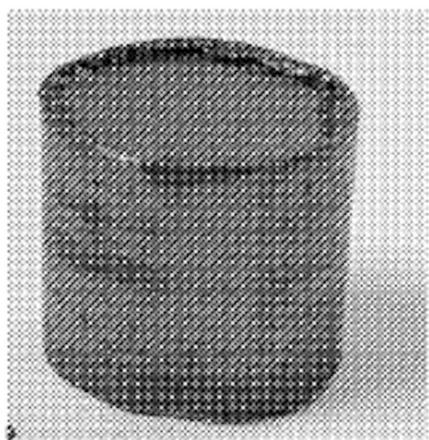
【図7】



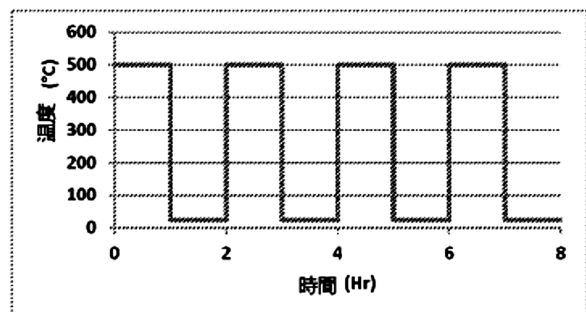
【図8】



【図9 A】



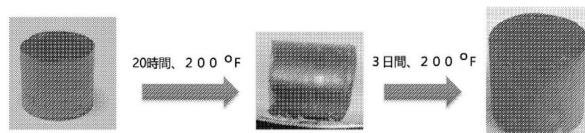
【図9 B】



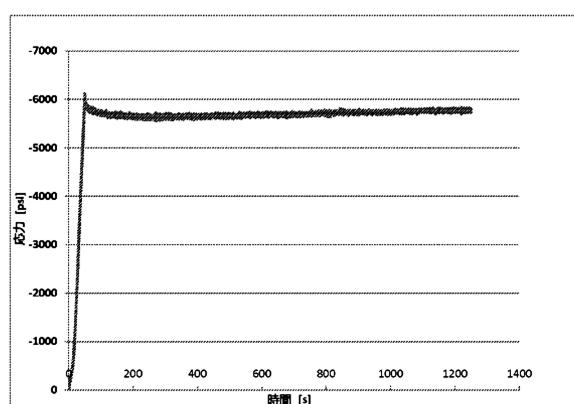
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 レイ・ツアオ

アメリカ合衆国 テキサス州 77019-2118 ヒューストン アレン・パークウェイ 2
929 スウィート 2100

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 国際公開第2009/051094(WO,A1)

国際公開第2010/095757(WO,A1)

特開2010-248064(JP,A)

国際公開第2006/103798(WO,A1)

中国特許出願公開第102746015(CN,A)

米国特許出願公開第2010/0294995(US,A1)

米国特許出願公開第2010/0143690(US,A1)

特表2017-535499(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00

C01B 32/00