

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-543101

(P2024-543101A)

(43)公表日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
 C 0 1 B 32/205(2017.01) C 0 1 B 32/205 4 G 1 4 6

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全20頁)

(21)出願番号	特願2024-529759(P2024-529759)	(71)出願人	522242292
(86)(22)出願日	令和4年11月14日(2022.11.14)		ニッポン・コルンマイヤー・カーボン・
(85)翻訳文提出日	令和6年6月24日(2024.6.24)		グループ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/081768		ュレンクテル・ハフツング
(87)国際公開番号	WO2023/094199		ドイツ連邦共和国、5 3 5 7 8 ヴィン
(87)国際公開日	令和5年6月1日(2023.6.1)		トハーゲン、イム・ナセン、3
(31)優先権主張番号	102021130581.0	(74)代理人	100069556
(32)優先日	令和3年11月23日(2021.11.23)		弁理士 江崎 光史
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(74)代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100139527
			弁理士 上西 克礼
		(74)代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎
		(74)代理人	100221981
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質炭素またはグラファイトの製造方法

(57)【要約】

多孔質炭素またはグラファイトの製造方法。本発明は、再生可能原料から多孔質炭素またはグラファイトを費用効率よく製造するための、実現することが容易な方法であって、構造要素、鑄型または容器として使用するための、任意の成形品の製造のための機械的後処理を可能にする方法を創出する、という課題に基づくものである。これは、粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦 - もしくは米デンプンを型 / 容器 (1) に緻密な塊として充填し ; 型 / 容器 (1) 内の塊 (2) を圧縮 / 高密度化し ; 前記の充填された型 / 容器 (1) における塊 (2) を、炉内で、1 7 0 ~ 4 5 0 の第 1 の温度レベルに、酸化性または不活性雰囲気中で加熱することにより、収縮プロセスを生じさせ ; より長い時間にわたって、加熱した塊 (2) を安定化し ; 塊 (2) を、炉内で、炭化のために > 1 , 0 0 0 のまたはグラファイト化のために > 2 , 5 0 0 の第 2 の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク (5) を形成し ; および緻密なブランク (5) を型 / 容器 (5) から取り出すことによって達成される。

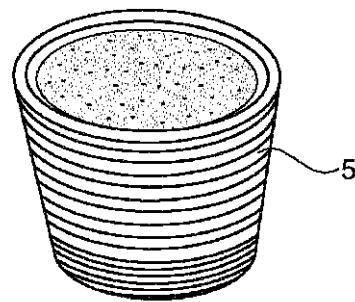


Fig. 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの簡単な製造方法であって、

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプンまたは他のデンプンを型 / 容器 (1) に充填するステップ、

- 型 / 容器 (1) 内で緻密な塊 (2) を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊 (2) に加えることにより容器 (1) 内の塊 (2) を圧縮 / 高密度化することによって、生成するステップ、

- 前記の充填された型 / 容器 (1) における緻密な塊 (2) を、炉内で、170 ~ 450 の第 1 の温度レベルに、5 のステップで、酸化性または不活性雰囲気中で、塊 (2) をさらに圧縮 / 高密度化しながら加熱することにより、収縮プロセスを生じさせるステップ、

10

- 1 時間を超える期間にわたって、加熱した塊 (2) を安定化するステップ、

- 塊 (2) を、炉内で、約 1 / 分の温度勾配で、炭化のために > 1,000 の第 2 の温度レベルまで、またはグラファイト化のために > 2,500 の第 2 の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク (5) を形成するステップ、および

- 緻密なブランク (5) を型 / 容器から取り出すステップ、

を特徴とする、前記製造方法。

【請求項 2】

20

均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの簡単な製造方法であって、

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプンまたは他のデンプンを型 / 容器 (1) に充填するステップ、

- 緻密な塊 (2) を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊 (2) に加えることにより容器 (1) 内の塊 (2) を圧縮 / 高密度化することによって、生成するステップ、

- 前記の緻密な塊 (2) の約 190 の開始温度への加熱、それに続く数時間にわたる冷却プロセス、および緻密な塊 (2) の、当該塊 (2) をさらに圧縮 / 高密度化しながらの 210 ~ 230 への連続的な再度の加熱によって、収縮プロセスを生じさせるステップ、

- 1 時間を超える比較的長い期間にわたって、加熱した塊 (2) を安定化するステップ、

30

- 塊 (2) を、炉内で、約 1 / 分の温度勾配で、炭化のために > 1,000 の第 2 の温度レベルまで、またはグラファイト化のために > 2,500 の第 2 の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク (5) を形成するステップ、および

- 緻密なブランク (5) を型 / 容器から取り出すステップ、

を特徴とする、前記製造方法。

【請求項 3】

小麦デンプンまたは米デンプンに、バインダーとして糖または油が混合されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

40

【請求項 4】

小麦デンプンもしくは米デンプン、または小麦デンプンもしくは米デンプンと糖もしくは油 (食用油) との混合物に、さらに別のグラファイト化が可能な材料が混合されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

さらに別のグラファイト化が可能な材料として、高温耐性ポリマー、カーボンブラック、グラファイトダスト、天然グラファイト、PVA (ポリビニルアルコール) 接着剤が混合されることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

小麦もしくはトウモロコシデンプンまたは混合物に、天然繊維物質、例えば、綿、セル

50

コース、竹、麻などが混合されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

型 / 容器 (1) に充填された塊 (2) の圧縮 / 高密度化が、例えば、重しによって、塊 (2) 上に載った板にさらに荷重をかけることにより、塊 (2) に作用する均一な圧力を発生させることによって、または型 / 容器 (1) の振動もしくは振とうによって、または例えば型 / 容器 (1) に対する打撃による、塊 (2) に横からもしくは下から作用する激しい衝撃によって、行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

炭化のための塊 (2) の加熱が、複数の段階で行われ、その際 50 ~ 100 の段階ごとに、約 30 ~ 120 分の休止が導入されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 9】

保護ガスとして、希ガスであるヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンまたはラドンが使用されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 10】

炭化またはグラファイト化が、 $> 500 \text{ mbar}$ の圧力で実施されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 11】

テフロンでできた型 / 容器 (1) が使用され、および / または塊を充填する前に型 / 容器 (1) の内側が布帛 (4) で覆われることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 12】

本発明に従って製造された、グラファイトでできたブランク (5) が、炉内において、 $> 1,200$ の温度で、キャリアガスとしてのアルゴンと共に SiO を供給しながら、 30 mbar の圧力で、 SiC に変換されることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 13】

SiC への変換が、約 $1,520$ の温度で行われることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形品を製造するための機械的処理に適した、均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素材料の製造は、通常、コークス、カーボンブラックまたはグラファイトを、所望の粒子径を有する粒状物、または粉末が得られるまで粉碎することによって行われる。これらの粒状物の単純な圧縮による変形は不可能なので、粒状物に適切なバインダー、例えば熱可塑性プラスチックが混合される。次いで、この混合物を均質化し、圧縮により所望の形態にする。このようにして製造された成形体は、圧粉体 (*Greenling*) とも呼ばれ、最終的には、炉内で適切な雰囲気下、高温で炭化またはグラファイト化される。

40

【0003】

炭化 / グラファイト化に続いて、次に、炭素部品またはグラファイト部品を製造するための機械的処理を続けることができる。

【0004】

言うまでもなく、上記の製造プロセスは、非常に手間がかかるものであり、使用される出発材料のために非常に高価である。

50

【 0 0 0 5 】

C N 1 1 3 6 2 0 2 7 2 A (引用文献 1) から、デンプンとカーボンブラックとを最初に所定の比率で機械的にかつ均一に互いに混合する、グラファイトでできた電池電極を製造する方法が知られている。次いで、混合物が坩堝に入れられ、マッフル炉中、200 ~ 600 で3 ~ 8時間にわたって安定化される。最後に、混合物を、窒素雰囲気中で800 ~ 1,600 で1 ~ 3時間にわたって炭化して、カーボンブラックをベースとする炭素微小球を製造し、続いて室温に冷却する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 C N 1 1 3 6 2 0 2 7 2 A

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

従って、本発明は、再生可能原料から均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトを費用効率よく製造するための、実現することが容易な方法であって、構造要素、鑄型または容器として使用するための、およびSiC成形品に容易に変換できる、任意の成形品の製造のための機械的後処理を可能にする方法を創出する、という課題に基づくものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の根底をなす前記課題は、以下の方法ステップによって解決される：

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦 -、トウモロコシ -、米または他のデンプンを型 / 容器に充填するステップ、
- 型 / 容器内で緻密な塊を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊に加えることにより容器内の塊を圧縮 / 高密度化することによって、生成するステップ、
- 前記の充填された型 / 容器における緻密な塊を、炉内で、170 ~ 450 の第1の温度レベルに、5 のステップで、酸化性または不活性雰囲気中で、塊をさらに圧縮 / 高密度化しながら、ゆっくりと加熱することにより、収縮プロセスを生じさせるステップ、
- 1時間を超える比較的長い時間にわたってブランクを安定化するステップ、
- 前記ブランクを、炉内で、約1 / 分の温度勾配で、炭化のために > 1,000 の、またはグラファイト化のために > 2,500 の第2の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランクを形成するステップ、および
- 緻密なブランクを型 / 容器から取り出すステップ。

【 0 0 0 9 】

本発明の根底をなす前記課題はさらに、以下の方法ステップによって解決される：

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦 -、トウモロコシ -、米または他のデンプンを型 / 容器に充填するステップ、
- 型 / 容器内で緻密な塊を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊に加えることにより容器内の塊を圧縮 / 高密度化することによって、生成するステップ、
- 前記の緻密な塊の約190 の開始温度への加熱、それに続く数時間にわたる冷却プロセス、および緻密な塊の、当該塊をさらに圧縮 / 高密度化しながらの210 ~ 230 への連続的な再度の加熱によって、収縮プロセスを生じさせるステップ、
- 1時間を超える比較的長い時間にわたって、加熱した塊を安定化するステップ、
- 塊を、炉内で、約1 / 分の温度勾配で、炭化のために > 1,000 の、またはグラファイト化のために > 2,500 の第2の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランクを形成するステップ、および
- 緻密なブランクを型 / 容器から取り出すステップ。

【 0 0 1 0 】

10

20

30

40

50

好ましくは、第1の温度レベルへのゆっくりとした加熱は、5 ずつのステップで行われ、各ステップ間の待機時間は約8時間である。

【0011】

小麦デンプン、トウモロコシデンプンまたは米デンプンには、バインダーとして、糖または植物油を混合することもできる。

【0012】

さらに別の実施形態では、小麦デンプンまたは米デンプンと糖または油（食用油）との混合物に、さらなる外来物質として、さらに別のグラファイト化が可能な材料が混合される。

【0013】

グラファイト化可能な材料としては、例えば、高温耐性ポリマー、カーボンブラック、グラファイトダスト、天然グラファイト、PVA（ポリビニルアルコール）接着剤が挙げられる。

【0014】

最後に、天然繊維物質、例えば、綿、セルロース、竹、麻などを混合することもできる。

【0015】

本発明の継続において、型/容器に充填された塊の圧縮/高密度化は、例えば、重しによって、塊上に載った板にさらに荷重をかけることにより、塊に作用する均一な圧力を発生させることによって、または振動（R u e t t e l n）（例えば振動プレート、または別の振動デバイスを用いる）、または型/容器の振とう（S c h u e t t e l n）、または例えば型/容器に対する打撃による、塊に横からもしくは下から作用する激しい衝撃によって行われ、その結果、緻密な成形品が生じる。

【0016】

塊の圧縮/高密度化は、上に載せた重しで荷重をかけることによって、加熱中に実施することもできる。

【0017】

炭化またはグラファイト化のための加熱勾配は、約1 /分以下であり、50~100の段階ごとに、約30~120分の休止が導入されるべきであり、それにより、材料が弛緩し、同時にガス、例えば空気または水蒸気が、構造に損傷を与えることなく、外へ拡散することができる。

【0018】

加熱勾配および加熱段階の具体的な選択は、このプロセスの間の圧力にも依存し、そのため、より高い圧力では、全体として、より迅速に加熱することができる。

【0019】

保護ガスとしては、希ガス、すなわちヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンおよびラドンが挙げられる。

【0020】

炭化またはグラファイト化は、好ましくは、>500 m b a rの圧力で実施される。

【0021】

好ましくは、成形品の容易な取り出しを可能にするために、テフロン（最高温度250まで）または別の適切な材料でできた型/容器を使用することができ、あるいは、塊を充填する前に、型/容器の内側を布帛で覆うことが可能である。

【0022】

本発明によって製造されたグラファイトでできたブランク5は、炉内で、30 m b a rの圧力でキャリアガスとしてアルゴンを用いてS i Oを供給しながら、1,200の温度で、問題なくS i Cに変換することができ、ここでは、約1,520の温度が好ましい。

【0023】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。以下の図面において以下を示す。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0024】

図1aは、小麦デンプンと外来物質の混合物を充填した型/容器を示す。

【0025】

図1bは、炭化後の、充填された容器を示す。

【0026】

図2は、布帛で内側が覆われた容器を示す。

【0027】

図3は、250 への第1の加熱後に、小麦デンプンと糖と外来物質としての食用油から製造された炭化塊を示す。

【0028】

図4は、1 /分の加熱勾配で、および、200、400 および500 でそれぞれ120分間停止させて昇温された、1600 で3時間後のブランクを示す。

【0029】

図5は、両側（外側および内側）の切削後の、成形体として完成した図4のブランクを示す。

【0030】

本発明による方法は、最初に以下のステップを含む：

粉末状/粒状の乾いたまたは乾燥させた小麦デンプンまたは米デンプンを型/容器1に、緻密な塊2として充填するステップ、それに続く、型/容器1内で塊2を高密度化するステップ（図1a）。このために、型/容器1に充填された塊2は、例えば、重しによって、塊2上に載った板にさらに荷重をかけることにより、塊2に作用する均一な圧力を発生させることによって、または振動（例えば振動プレート、または別の振動デバイスを用いる）、または型/容器の振とう、または例えば型/容器1に対する打撃による、塊2に横からもしくは下から作用する激しい衝撃によって、高密度され、その結果、緻密な塊2が生じる。

【0031】

あるいは、小麦デンプンまたはトウモロコシデンプンに、バインダーを混合してもよい。

【0032】

前記混合物の製造のためのバインダーとしては、特に糖または油、例えば食用油が適している。

【0033】

小麦デンプンまたは米デンプンと糖または油（食用油）からの塊2に、さらに別のグラファイト化可能な材料を混ぜることも可能である。

【0034】

さらに別のグラファイト化可能な材料としては、例えば、高温耐性ポリマー、カーボンブラック、グラファイトダスト、天然グラファイト、PVA（ポリビニルアルコール）接着剤が挙げられる。

【0035】

最後に、天然繊維物質、例えば、綿、セルロース、竹、麻などを混合することもできる。

【0036】

続いて、充填された型/容器1における緻密なまたは高密度化された塊2を、炉内で、170 ~ 450 の第1の温度レベルに、酸化性または不活性雰囲気中で、または > 170 で、加熱することにより、収縮プロセスを生じさせ、塊2を、型/容器1内で、より長い時間にわたって安定化させる。その際安定化は、塊2の量に応じて、> 1時間の期間にわたって行われる。図1bは、第1の熱処理後の少なくとも部分的に炭化された塊3を示し、図3は、型/容器1から取り出された後の少なくとも部分的に炭化された塊3の異なる視点からの図を示す。

10

20

30

40

50

【0037】

あるいは、収縮プロセスはまた、緻密な塊2の約190 の開始温度への急速な加熱、およびそれに続く数時間にわたる冷却プロセス、および緻密な塊の210~230 へのゆっくりとした連続的な再度の加熱によって生じさせることもできる。

【0038】

収縮プロセスは、約180 および230 まで段階的にゆっくり加熱することによって生じさせ得ることが最良である。

【0039】

鑄型/容器1は、安定化された塊3を容易に取り出せるように、耐熱性の可塑性プラスチックまたは他の材料でできていてよく、あるいは、塊を充填する前に、型/容器1の内側を布帛4で覆うことが可能である(図2)。 10

【0040】

次のステップにおいて、少なくとも部分的に炭化された塊3は、炉内で、加熱勾配において、炭化のために $> 1, 000$ の、またはグラファイト化のために $> 2, 500$ の第2の温度レベルに、保護ガス下で加熱されて、できるだけ緻密なブランク5が形成され、引き続き、ブランク5は、型/容器1から取り出すことができる。保護ガスとしては、希ガスであるヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンおよびラドンが挙げられる。原則的に、 N_2 も使用することができる。

【0041】

言うまでもなく、ブランク5はまた、炭化/グラファイト化の前であっても、型/容器1から取り出して、炉内での熱処理に付すことができる。 20

【0042】

ブランク5の炭化またはグラファイト化のための加熱勾配は、例えば、約1 /分以下であり、50~100 の段階ごとに、約30~120分の休止が導入されるべきであり、それにより、材料が弛緩し、同時にガス、例えば空気または水蒸気が、構造に損傷を与えることなく、外へ拡散することができる。炭化またはグラファイト化は、好ましくは、 $> 500 \text{ mbar}$ の圧力で実施される。

【0043】

言うまでもなく、ブランクの量に応じて、他の勾配にもなり得る。

【0044】

図4は、200、300、400、500 でそれぞれ120分間停止する、1 /分の加熱勾配で、1,600 の最終温度で約3時間にわたって熱処理した後のブランク5を示す。 30

【0045】

図5は、両側(外側および内側)の切削により機械的に加工された後の、成形体6として完成した図4のブランク5を示す。

【0046】

本発明により製造された、グラファイトでできたブランク5は、SiCに問題なく変換することもできる。SiCへの変換は、通例のように、炉内において、 > 1200 の温度で、キャリアガスとしてのアルゴンとともにSiOの供給下で、 30 mbar の圧力において行うことができる。このプロセスに好ましい温度は1520 である。 40

【0047】

SiCへの変換はまた、高圧下、例えば 950 mbar で実施することもできる。実際に使用される圧力が、変換の均一性および速度に影響を及ぼす。

【0048】

原則的に、炉内での炭化/グラファイト化では、追加的に炭素含有ガスを供給することも可能であり、その結果、成形体6はさらに高密化される。

【0049】

多孔質炭素またはグラファイトの製造方法

【符号の説明】

【 0 0 5 0 】

符号リスト

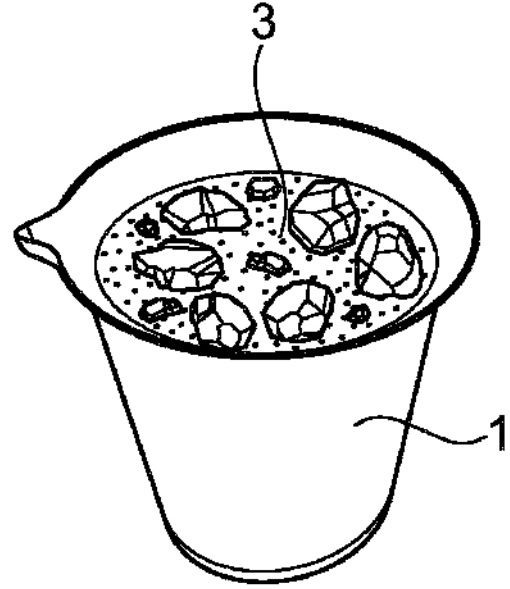
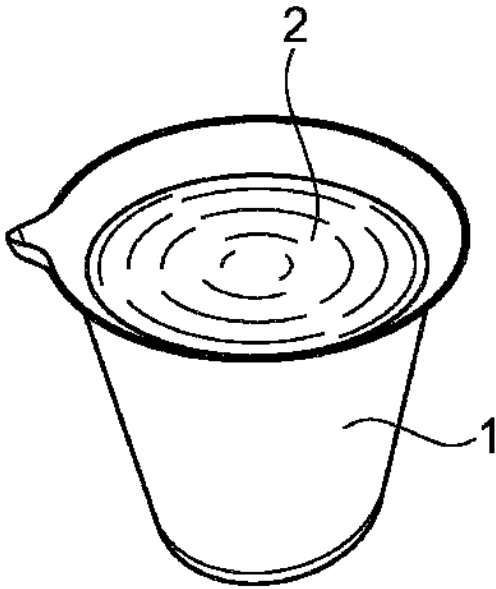
- 1 型 / 容器
- 2 緻密な塊
- 3 炭化された塊
- 4 布帛
- 5 ブランク
- 6 成形体

【 図 面 】

【 図 1 a 】

【 図 1 b 】

10



20

Fig. 1a

Fig. 1b

30

40

50

【 図 2 】

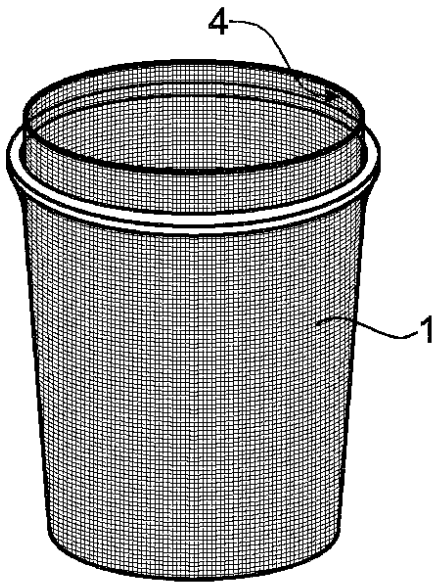


Fig. 2

【 図 3 】

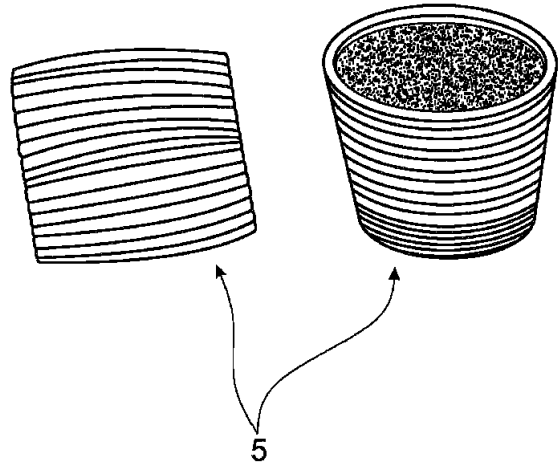


Fig. 3

10

20

【 図 4 】

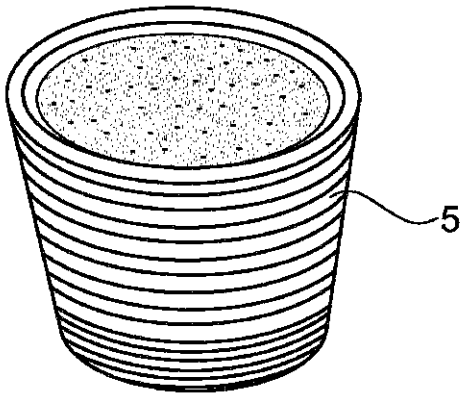


Fig. 4

【 図 5 】

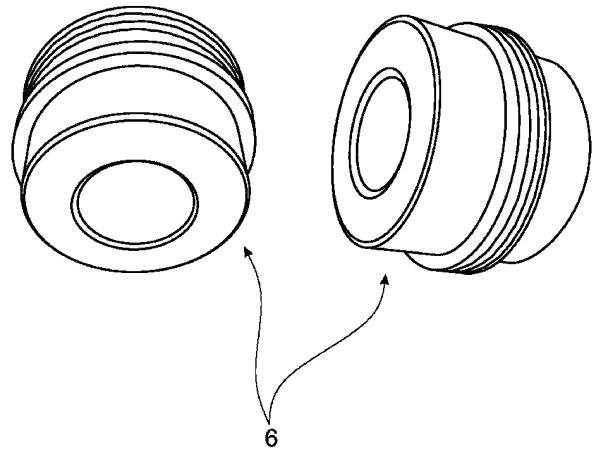


Fig. 5

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年7月23日(2024.7.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

原則的に、炉内での炭化/グラファイト化では、追加的に炭素含有ガスを供給することも可能であり、その結果、成形体6はさらに高密度化される。

なお、本願は、特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。

1. 均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの簡単な製造方法であって

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプンまたは他のデンプンを型/容器(1)に充填するステップ、

- 型/容器(1)内で緻密な塊(2)を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊(2)に加えることにより容器(1)内の塊(2)を圧縮/高密度化することによって、生成するステップ、

- 前記の充填された型/容器(1)における緻密な塊(2)を、炉内で、170 ~ 450 の第1の温度レベルに、5 のステップで、酸化性または不活性雰囲気中で、塊(2)をさらに圧縮/高密度化しながら加熱することにより、収縮プロセスを生じさせるステップ、

- 1時間を超える期間にわたって、加熱した塊(2)を安定化するステップ、

- 塊(2)を、炉内で、約1 /分の温度勾配で、炭化のために> 1,000 の第2の温度レベルまで、またはグラファイト化のために> 2,500 の第2の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク(5)を形成するステップ、および

- 緻密なブランク(5)を型/容器から取り出すステップ、

を特徴とする、前記製造方法。

2. 均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの簡単な製造方法であって

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプンまたは他のデンプンを型/容器(1)に充填するステップ、

- 緻密な塊(2)を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊(2)に加えることにより容器(1)内の塊(2)を圧縮/高密度化することによって、生成するステップ、

- 前記の緻密な塊(2)の約190 の開始温度への加熱、それに続く数時間にわたる冷却プロセス、および緻密な塊(2)の、当該塊(2)をさらに圧縮/高密度化しながらの210 ~ 230 への連続的な再度の加熱によって、収縮プロセスを生じさせるステップ、

- 1時間を超える比較的長い期間にわたって、加熱した塊(2)を安定化するステップ、

- 塊(2)を、炉内で、約1 /分の温度勾配で、炭化のために> 1,000 の第2の温度レベルまで、またはグラファイト化のために> 2,500 の第2の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク(5)を形成するステップ、および

- 緻密なブランク(5)を型/容器から取り出すステップ、

を特徴とする、前記製造方法。

3. 小麦デンプンまたは米デンプンに、バインダーとして糖または油が混合されることを特徴とする、上記1または2に記載の方法。

10

20

30

40

50

4. 小麦デンプンもしくは米デンプン、または小麦デンプンもしくは米デンプンと糖もしくは油（食用油）との混合物に、さらに別のグラファイト化が可能な材料が混合されることを特徴とする、上記1～3のいずれか1つに記載の方法。

5. さらに別のグラファイト化が可能な材料として、高温耐性ポリマー、カーボンブラック、グラファイトダスト、天然グラファイト、PVA（ポリビニルアルコール）接着剤が混合されることを特徴とする、上記4に記載の方法。

6. 小麦もしくはトウモロコシデンプンまたは混合物に、天然繊維物質、例えば、綿、セルロース、竹、麻などが混合されることを特徴とする、上記1～5のいずれか1つに記載の方法。

7. 型/容器(1)に充填された塊(2)の圧縮/高密度化が、例えば、重しによって、塊(2)上に載った板にさらに荷重をかけることにより、塊(2)に作用する均一な圧力を発生させることによって、または型/容器(1)の振動もしくは振とうによって、または例えば型/容器(1)に対する打撃による、塊(2)に横からもしくは下から作用する激しい衝撃によって、行われることを特徴とする、上記1～6のいずれか1つに記載の方法。

8. 炭化のための塊(2)の加熱が、複数の段階で行われ、その際50～100の段階ごとに、約30～120分の休止が導入されることを特徴とする、上記1または2に記載の方法。

9. 保護ガスとして、希ガスであるヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンまたはラドンが使用されることを特徴とする、上記1または2に記載の方法。

10. 炭化またはグラファイト化が、>500mbarの圧力で実施されることを特徴とする、上記1または2に記載の方法。

11. テフロンでできた型/容器(1)が使用され、および/または塊を充填する前に型/容器(1)の内側が布帛(4)で覆われることを特徴とする、上記1または2に記載の方法。

12. 本発明に従って製造された、グラファイトでできたブランク(5)が、炉内において、>1,200の温度で、キャリアガスとしてのアルゴンと共にSiOを供給しながら、30mbarの圧力で、SiCに変換されることを特徴とする、上記1～11のいずれか1つに記載の方法。

13. SiCへの変換が、約1,520の温度で行われることを特徴とする、上記12に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの簡単な製造方法であって、
- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプンまたは他のデンプンを型/容器(1)に充填するステップ、

- 型/容器(1)内で緻密な塊(2)を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊(2)に加えることにより容器(1)内の塊(2)を圧縮/高密度化することによって、生成するステップ、

- 前記の充填された型/容器(1)における緻密な塊(2)を、炉内で、170～450の第1の温度レベルに、5のステップで、酸化性または不活性雰囲気中で、塊(2)をさらに圧縮/高密度化しながら加熱することにより、収縮プロセスを生じさせるステップ、

- 1時間を超える期間にわたって、加熱した塊(2)を安定化するステップ、

- 塊(2)を、炉内で、約1/分の温度勾配で、炭化のために>1,000の第

10

20

30

40

50

2の温度レベルまで、またはグラファイト化のために>2,500の第2の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク(5)を形成するステップ、および

- 緻密なブランク(5)を型/容器から取り出すステップ、
を特徴とする、前記製造方法。

【請求項2】

均一で硬質な構造を有する多孔質炭素またはグラファイトの簡単な製造方法であって、

- 粉末状の乾いたまたは乾燥された小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプンまたは他のデンプンを型/容器(1)に充填するステップ、

- 緻密な塊(2)を、均一な圧力またはインパルス圧力を塊(2)に加えることにより容器(1)内の塊(2)を圧縮/高密度化することによって、生成するステップ、

- 前記の緻密な塊(2)の190の開始温度への加熱、それに続く1時間を超える期間にわたる冷却プロセス、および緻密な塊(2)の、当該塊(2)をさらに圧縮/高密度化しながらの210~230への連続的な再度の加熱によって、収縮プロセスを生じさせるステップ、

- 1時間を超える比較的長い期間にわたって、加熱した塊(2)を安定化するステップ、

- 塊(2)を、炉内で、約1/分の温度勾配で、炭化のために>1,000の第2の温度レベルまで、またはグラファイト化のために>2,500の第2の温度レベルまで、保護ガス下でゆっくりとさらに加熱して、できるだけ緻密なブランク(5)を形成するステップ、および

- 緻密なブランク(5)を型/容器から取り出すステップ、
を特徴とする、前記製造方法。

【請求項3】

小麦デンプンまたは米デンプンに、バインダーとして糖または油が混合されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

小麦デンプンもしくは米デンプン、または小麦デンプンもしくは米デンプンと糖もしくは油との混合物に、さらに別のグラファイト化が可能な材料が混合されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】

さらに別のグラファイト化が可能な材料として、高温耐性ポリマー、カーボンブラック、グラファイトダスト、天然グラファイト、ポリビニルアルコール接着剤が混合されることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

小麦もしくはトウモロコシデンプンまたは混合物に、天然繊維物質、例えば、綿、セルロース、竹、麻などが混合されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項7】

型/容器(1)に充填された塊(2)の圧縮/高密度化が、例えば、重しによって、塊(2)上に載った板にさらに荷重をかけることにより、塊(2)に作用する均一な圧力を発生させることによって、または型/容器(1)の振動もしくは振とうによって、または例えば型/容器(1)に対する打撃による、塊(2)に横からもしくは下から作用する激しい衝撃によって、行われることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項8】

炭化のための塊(2)の加熱が、複数の段階で行われ、その際50~100の段階ごとに、約30~120分の休止が導入されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項9】

保護ガスとして、希ガスであるヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンまたはラドンが使用されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 10】

炭化またはグラファイト化が、 $> 500 \text{ mbar}$ の圧力で実施されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 11】

テフロンでできた型 / 容器 (1) が使用され、および / または塊を充填する前に型 / 容器 (1) の内側が布帛 (4) で覆われることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 12】

本発明に従って製造された、グラファイトでできたブランク (5) が、炉内において、 $> 1,200$ の温度で、キャリアガスとしてのアルゴンと共に SiO を供給しながら、 30 mbar の圧力で、 SiC に変換されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 13】

SiC への変換が、1,520 の温度で行われることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の方法。

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2022/081768
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 32/05</i> (2017.01)i; <i>C01B 32/205</i> (2017.01)i; <i>C01B 32/97</i> (2017.01)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) C01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI MAOQUN ET AL. "From Starch to Carbon Materials: Insight into the Cross-Linking Reaction and Its Influence on the Carbonization Process" <i>ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING</i> , US, Vol. 7, No. 17, 27 July 2019 (2019-07-27), pages 14796-14804 DOI: 10.1021/acsschemeng.9b02821 ISSN: 2168-0485, XP093020569 page 14797, left-hand column, paragraph 4 - page 14798, left-hand column, paragraph 2; figure 1	1-13
A	ZHAO S ET AL. "Preparation of carbon sphere from corn starch by a simple method" <i>MATERIALS LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 62, No. 19, 15 July 2008 (2008-07-15), pages 3322-3324, [retrieved on 2008-02-29] DOI: 10.1016/J.MATLET.2008.02.057 ISSN: 0167-577X, XP022682689 page 3322, left-hand column, paragraph 3 - right-hand column, paragraph 5; figure 1	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 03 February 2023		Date of mailing of the international search report 13 February 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Sevillano Rodriguez Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/081768

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHAO S ET AL. "Preparation of carbon spheres from potato starch and its stabilization mechanism" <i>NEW CARBON MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 25, No. 6, 01 December 2010 (2010-12-01), pages 438-443, [retrieved on 2010-12-01] ISSN: 1872-5805, XP027584083 page 438, right-hand column, paragraph 1 - page 439, right-hand column, paragraph 1; figure 1	1-13
A	CN 113620272 A (CHANGZHOU ADVANCED MATERIAL INSTITUTE OF BEIJING UNIV OF CHEMICAL TECH) 09 November 2021 (2021-11-09) cited in the application claims 1-4; examples 1-10	1-13
A	JP 2007145665 A (TOKAI KONETSU KOGYO KK) 14 June 2007 (2007-06-14) claims 1-9; examples 1-4	12, 13

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/081768

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113620272	A	09 November 2021	NONE	
JP	2007145665	A	14 June 2007	NONE	

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/081768

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C01B32/05 C01B32/205 C01B32/97		
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LI MAOQUN ET AL: "From Starch to Carbon Materials: Insight into the Cross-Linking Reaction and Its Influence on the Carbonization Process", ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, Bd. 7, Nr. 17, 27. Juli 2019 (2019-07-27), Seiten 14796-14804, XP093020569, US ISSN: 2168-0485, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02821 Seite 14797, linke Spalte, Absatz 4 - Seite 14798, linke Spalte, Absatz 2; Abbildung 1 ----- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. Februar 2023		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13/02/2023
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Sevillano Rodriguez

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2022/081768

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ZHAO S ET AL: "Preparation of carbon sphere from corn starch by a simple method", MATERIALS LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 62, Nr. 19, 15. Juli 2008 (2008-07-15) , Seiten 3322-3324, XP022682689, ISSN: 0167-577X, DOI: 10.1016/J.MATLET.2008.02.057 [gefunden am 2008-02-29] Seite 3322, linke Spalte, Absatz 3 - rechte Spalte, Absatz 5; Abbildung 1 -----	1-13
A	ZHAO S ET AL: "Preparation of carbon spheres from potato starch and its stabilization mechanism", NEW CARBON MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 25, Nr. 6, 1. Dezember 2010 (2010-12-01), Seiten 438-443, XP027584083, ISSN: 1872-5805 [gefunden am 2010-12-01] Seite 438, rechte Spalte, Absatz 1 - Seite 439, rechte Spalte, Absatz 1; Abbildung 1 -----	1-13
A	CN 113 620 272 A (CHANGZHOU ADVANCED MATERIAL INSTITUTE OF BEIJING UNIV OF CHEMICAL TECH) 9. November 2021 (2021-11-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4; Beispiele 1-10 -----	1-13
A	JP 2007 145665 A (TOKAI KONETSU KOGYO KK) 14. Juni 2007 (2007-06-14) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-4 -----	12,13

10

20

30

40

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

Seite 2 von 2

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/081768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 113620272	A	09-11-2021	KEINE

JP 2007145665	A	14-06-2007	KEINE

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

弁理士 石田 大成

(72)発明者 コルンマイヤー・トルステン

ドイツ連邦共和国、5 3 6 3 9 ケーニヒスヴィンター、ハルトヴェーク、3 6

(72)発明者 クライン・ダーフィット

ドイツ連邦共和国、5 3 7 7 3 ヘンネフ・(ジーク)、ツアー・ローレンツヘーエ、2 6

F ターム (参考) 4G146 AA01 AA02 AB01 AB05 BA02 BA03 BA13 BA31 BB02 BC04

BC23 BC33A BC33B BC34 BC34A BC34B BC35A BC35B BC38A BC38B CB02