

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 7 月 29 日(29.07.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/084547 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006801

(22) 国際出願日: 2009 年 12 月 11 日(11.12.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-012409 2009 年 1 月 22 日(22.01.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 亀川克美 (KAMEGAWA, Katsumi). 坂木 剛 (SAKAKI, Tsuyoshi). 坂西 欣也 (SAKANISHI, Kinya). 児玉 昌也 (KODAMA, Masaya). 西久保 桂子 (NISHIKUBO, Keiko). 安達 芳雄 (ADACHI, Yoshio).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-

MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

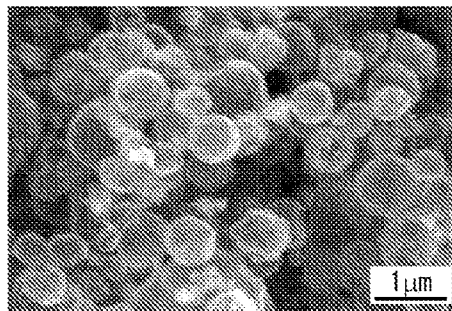
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HOLLOW CARBON MICROPARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 中空炭素微粒子およびその製造方法

[図1]



AA

水溶性フェノール樹脂および炭酸リチウムの水溶液から超音波霧化により調製した弾力性のある中空炭素微粒子

AA ELASTIC HOLLOW CARBON MICROPARTICLES
PREPARED BY ULTRASONICALLY ATOMIZING AQUEOUS
SOLUTION CONTAINING WATER-SOLUBLE PHENOLIC RESIN
AND LITHIUM CARBONATE

(57) Abstract: Provided is a hollow carbon microparticle which is elastic and ultra-lightweight. Also provided is a method for producing the same. Microdroplets of a mixed solution containing a water-soluble organic material and lithium carbonate are formed. Next, the mixed solution in the form of microdroplets is dried to give microparticles of a complex of the water-soluble organic material with lithium carbonate. Then, the complex microparticles are thermally decomposed within a temperature range of 500°C to 900°C.

(57) 要約: 弾力性を有しており、かつ超軽量の中空炭素微粒子およびその製造方法を提供する。水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液を微小液滴化し、微小液滴化された混合溶液を乾燥することにより水溶性有機物と炭酸リチウムとの複合微粒子を調製し、複合微粒子を 500°C~900°C の範囲内で熱分解する。

明 細 書

発明の名称：中空炭素微粒子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、中空炭素微粒子およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、弾力性を有しており、かつ超軽量の中空炭素微粒子およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、多くの複合材料が様々な分野において重要な役割を担っており、その多くがプラスチックやゴム等のマトリックスと、フィラーと呼ばれる添加物との複合化により製造されている。フィラーに関しては、現在、地球温暖化や石油資源の高騰等が世界規模で問題となっており、これまでよりもさらに省資源や省エネルギーに寄与する、非常に軽量でかつ微細なフィラーの開発が望まれている。そして、軽量フィラーとしては、有機高分子、セラミックス、炭素等を素材とする中空バルーンが既に開発されている。

[0003] ここで、中空バルーン（中空炭素微粒子）の製造方法としては、特許文献1に示されている活性炭粉末を表面に付着させた熱可塑性樹脂微粒子の熱分解、特許文献2に示されている熱プラズマにより蒸発した炭素からの非黒鉛構造中空微小炭素の析出、特許文献3に示されている特殊な形状のカーボンブラックの2000℃以上での熱処理等がある。さらに、特許文献1～3に示されている中空炭素微粒子の製造方法の他に、科学論文として、非特許文献1～4が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平07-187849（1995年7月25日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平07-267618（1995年10月17日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2005-281065（2005年10月13日公開）」

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Hisashi Tamai et. al., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 177, 325-328 (1996)

非特許文献2：Jyongsik Jang et. al., Advanced Materials, Vol. 14, 1390-1393 (2002)

非特許文献3：Jyongsik Jang et. al., Chemistry of Materials, Vol. 15, 2109-2111 (2003)

非特許文献4：Minsuk Kim et. al., Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 63, 1-9 (2003)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1～3および上記非特許文献1～4に示される中空炭素微粒子の製造方法は、製造プロセスが複雑である、得られた中空炭素微粒子の粒子サイズが大きくなる、中空炭素微粒子の軽量化とともに強度が著しく低下して他の材料と複合化するときに破壊されやすくなる等の問題点を有している。また、マトリックスとの混練等に耐えうる弾力性を有しており、かつ超軽量の中空炭素微粒子は、現在のところ開発されていない。

[0007] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、弾力性を有しており、かつ超軽量の中空炭素微粒子およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液を微小液滴化し、微小液滴化された該混合溶液から該水溶性有機物と該炭酸リチウムとの複合微粒子を調製し、該複合微粒子を所定の温度で熱分解することで、弾力性を有しており、かつ超軽量の中

中空炭素微粒子が得られることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明の弾力性を有する中空炭素微粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液を微小液滴化し、微小液滴化された該混合溶液を乾燥することにより該水溶性有機物と該炭酸リチウムとの複合微粒子を調製し、該複合微粒子を500℃～900℃の範囲内で熱分解することを特徴としている。

[0010] 上記の発明によれば、水溶性有機物を500℃～900℃の範囲内で熱分解することにより、炭素を生成することができる。また、上記の発明によれば、水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液を微小液滴化することにより、最終的に得られる炭素を微粒子とすることができる。また、上記の発明によれば、炭酸リチウムを含有することにより、炭素壁（中空炭素微粒子を形成する殻の部分）の厚さを制御することができ、炭酸リチウムの含有割合が増加するにつれて、炭素微粒子の炭素壁の厚さが薄くなる。

[0011] なお、炭酸リチウム以外の無機物質を含有しても脆い炭素微粒子しかできないが、炭酸リチウムを含有した場合には、唯一、生成した中空炭素微粒子が弾力性（柔軟性）を示す。

[0012] その結果、本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、弾力性を有しており、かつ超軽量の中空炭素微粒子を製造することができる。それに伴い、安価で微細な超軽量の炭素フィラーを提供できるようになる。

発明の効果

[0013] 本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、以上のように、水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液を微小液滴化し、微小液滴化された該混合溶液を乾燥することにより該水溶性有機物と該炭酸リチウムとの複合微粒子を調製し、該複合微粒子を500℃～900℃の範囲内で熱分解する方法である。

[0014] それゆえ、本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、弾力性を有しており、かつ超軽量の中空炭素微粒子を製造することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の実施例1に係る中空炭素微粒子のSEM (Scanning Electron Microscope／走査型電子顕微鏡、株式会社日立製作所製、商品名：「S-4300」) による外観を示す図である。

[図2]本発明の実施例1に係る中空炭素微粒子の圧力と見掛け密度との関係を示すグラフである。

[図3]本発明の実施例1に係る中空炭素微粒子のSEMによる外観を示す図である。

[図4]本発明の実施例2に係る中空炭素微粒子のSEMによる外観を示す図である。

[図5]本発明の実施例3に係る中空炭素微粒子のSEMによる外観を示す図である。

[図6]本発明の実施例4に係る中空炭素微粒子のSEMによる外観を示す図である。

[図7]本発明の比較例1に係る炭素微粒子のSEMによる外観を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更して実施し得るものである。具体的には、本発明は下記の実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書等において、便宜上、「質量%」を単に「%」と記載することがある。また、範囲を示す「A～B」は、「A以上、B以下」であることを示す。

[0017] (I) 本発明における中空炭素微粒子の製造方法に用いられる物質、処理等

[水溶性有機物]

本発明に用いられる水溶性有機物は、水溶性を有しておりかつ熱処理により炭素を生成するものであれば特に限定されず、例えばフェノール樹脂、セルロース類、リグニン、ポリビニルアルコール、糖等の有機物が挙げられる。さらに、本発明に用いられる水溶性有機物は、上記有機物の混合物でもよい。例えば、水溶性有機物として蔗糖を用いる場合、蔗糖は熱処理により溶融したのち炭素化するが、このような溶融する有機物を用いても、中空炭素微粒子を製造することが可能であり、多くの水溶性有機物を本発明の原料として用いることができる。

[0018] [水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液]

本発明に用いられる水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液は、水溶性有機物および炭酸リチウムを主要成分としているものであることが好ましい。

[0019] また、本発明における中空炭素微粒子の製造方法は、上記水溶性有機物と上記炭酸リチウムとの質量割合が1 : 3 ~ 1 : 20であることが好ましい。

[0020] ここで、混合溶液は、水溶液の他に、上記水溶性有機物以外の有機物を含む有機溶液、懸濁液等でもよい。

[0021] [微小液滴化]

本発明でいう「微小液滴化」とは、スプレー、超音波霧化等の手法により、溶液を直径が0.1 ~ 100 μm 程度の微小液滴とすることをいう。

[0022] [水溶性有機物と炭酸リチウムとの複合微粒子]

本発明で調製される水溶性有機物と炭酸リチウムとの複合微粒子は、水溶性有機物および炭酸リチウムを含有していれば、水溶性有機物および炭酸リチウム以外の他の物質を含有していてもよい。上記複合微粒子は、水溶性有機物および炭酸リチウムを主要成分としていることが好ましい。

[0023] [熱分解]

本発明でいう「熱分解」とは、水溶性有機物と炭酸リチウムとの複合微粒子を500℃~900℃、好ましくは600~800℃で加熱して水溶性有

機物を炭素化することをいう。なお、加熱は従来公知の方法で行う。

[0024] (I I) 本発明における中空炭素微粒子の製造方法

本発明では、まず、水溶性有機物と炭酸リチウムとの混合溶液を微小液滴化し、それを乾燥することによって水溶性有機物と炭酸リチウムとの複合微粒子を調製する。次に、その複合微粒子を $500^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲で熱分解して放冷することにより炭素微粒子を製造する。さらに、必要であれば、熱分解生成物を水等で洗浄して無機物質を除去した後、乾燥する。このようにして製造される中空炭素微粒子は、直径が $0.1\sim 50\mu\text{m}$ であり、嵩密度が $3\sim 30\text{g/L}$ と非常に軽量であり、かつ弾力性を有しているものである。

[0025] 本発明では、微小液滴の乾燥と微粒子の熱分解とを別々に行ってもよいし、同じ反応器内で同時に行ってもよい。

[0026] (I I I) 本発明における中空炭素微粒子の物性等

本発明における中空炭素微粒子は、上記製造方法により得られるものである。ここで、中空炭素微粒子とは、中空状の炭素微粒子をいう。本発明における中空炭素微粒子の外径は $0.1\sim 50\mu\text{m}$ であり、嵩密度は $3\sim 30\text{g/L}$ である。さらに、本発明における中空炭素微粒子は、弾力性を有しているものである。

[0027] 本発明の中空炭素微粒子の開発により、安価で微細な超軽量の炭素フィラーを提供することができるようになる。また、この素材が弾力性を有することから、複合材料の製造が容易になり、複合材料を効果的に軽量化することができる。これにより、省エネルギーにも寄与する。また、複合材料に電気伝導性や耐熱性等の優れた特性を付与することができる。

[0028] (I V) 本発明の好ましい形態

本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、熱分解後の中空炭素微粒子を水洗および乾燥することが好ましい。

[0029] これにより、本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、純粋な中空炭素微粒子を製造することができる。

- [0030] また、本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、上記水溶性有機物と上記炭酸リチウムとの質量割合が1 : 3 ~ 1 : 20であることが好ましい。
- [0031] これにより、本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、炭素壁の厚さをより一層制御することができ、生成した炭素微粒子は弾力性を示すようになる。
- [0032] また、本発明の中空炭素微粒子の製造方法は、上記水溶性有機物がリグニンであることが好ましい。
- [0033] リグニンは自然界、特に木材中に多量に存在するため、リグニンを含む原料から中空炭素微粒子を製造することができれば、化石資源から生物資源への移行に多大に寄与することが可能となる。
- [0034] また、本発明の中空炭素微粒子は、上記中空炭素微粒子の製造方法により得られ、外径が0.1 ~ 50 μm であり、かつ嵩密度が3 ~ 30 g/Lである。
- [0035] これにより、本発明の中空炭素微粒子は、軽量であるので、軽量化とともに強度が低下して他の材料と複合化するときに破壊されやすくなるという問題を解消することができる。

実施例

- [0036] 本発明における中空炭素微粒子の製造方法に関する実施例について、図1 ~ 図6に基づいて説明すれば以下のとおりである。
- [0037] [実施例1]
- 水溶性フェノール樹脂および炭酸リチウムのそれぞれの濃度が0.15 w/v%および1 w/v%の水溶液を超音波霧化器（本多電子株式会社製、商品名「UD-2000H」）を用いた超音波霧化により微小液滴とし、これを100°C程度に加熱した空気と混合して乾燥し、生成した複合微粒子をバグフィルターにより回収した。これを窒素雰囲気下、700°Cで1時間熱処理して放冷した後、水洗および乾燥して、図1に示す中空炭素微粒子を製造した。この中空炭素微粒子は、直径が0.2 ~ 0.8 μm 程度であり、嵩密度が12 g/Lと非常に軽量であった。
- [0038] なお、図1は、水溶性フェノール樹脂および炭酸リチウムの混合水溶液を

超音波霧化により微細化し、それを乾燥、熱分解、洗浄、および乾燥することにより調製した中空炭素微粒子のSEM写真である。

[0039] ここで、中空炭素微粒子をフィラーとして用いる場合、混練時における粒子の破壊が問題となる。そこで、水銀ポロシメーター（株式会社島津製作所製、商品名「オートポア9520」）により試料にかかる圧力と試料の見掛け密度との関係を調べた結果、図2のような関係が得られた。なお、見掛け密度とは、サンプルが占有する単位容積当たりの重量を意味している。圧力を最大 4200 kg/cm^2 まで加圧しても、そのときの試料の見掛け密度は 0.34 g/cm^3 であった。そして、減圧した場合には、圧力が 80 kg/cm^2 までは見掛け密度はほとんど変化しないが、圧力がそれ以下になると見掛け密度は急激に低下し、中空炭素微粒子の容積が増加することがわかった。

[0040] なお、図2は、水銀ポロシメーターを用いて、図1に示す中空炭素微粒子にかかる圧力を増減させたときの見掛け密度を測定した結果である。

[0041] 水銀ポロシメーターでは減圧側は 3 kg/cm^2 までしか計測することができないが、測定終了後の試料を再びSEM観察した結果を図3に示す。この中空炭素微粒子は、測定前の形状をほぼ保っており、この中空炭素微粒子が弾力性を有していることがわかる。

[0042] なお、図3は、水銀ポロシメーターによる測定終了後、常圧に戻したときの中空炭素微粒子のSEM写真である。

[0043] [実施例2]

アルカリリグニンおよび炭酸リチウムのそれぞれの濃度が $0.1\text{ w/v}\%$ および $1\text{ w/v}\%$ の水溶液を超音波霧化により微小液滴とし、これを 100°C 程度に加熱した空気と混合して乾燥し、生成した複合微粒子をバグフィルターにより回収した。これを窒素雰囲気下、 700°C で1時間熱処理した後、水洗および乾燥することにより、図4に示す中空炭素微粒子を製造した。この中空炭素微粒子は、直径が $0.2\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、嵩密度が 9 g/L と非常に軽量であった。そして、この中空炭素微粒子の場合も、実施例1と同様に、水銀ポロシメーターによる測定後の中空炭素微粒子は、測定

前の形状をほぼ保っていた。

[0044] なお、図4は、アルカリリグニンおよび炭酸リチウムの混合水溶液を超音波霧化により微細化し、それを乾燥、熱分解、洗浄、および乾燥することにより調製した中空炭素微粒子のSEM写真である。

[0045] [実施例3]

リグニンスルホン酸ナトリウムおよび炭酸リチウムのそれぞれの濃度が0.1 w/v %および1 w/v %の水溶液をスプレードライヤー（EYELA東京理化学株式会社製、商品名「SD-1000」）を用いたスプレードライにより90℃で乾燥し、生成した複合微粒子をサイクロンにより回収した。これを窒素雰囲気下、700℃で1時間熱処理した後、水洗および乾燥することにより、図5に示す中空炭素微粒子を製造した。この中空炭素微粒子は、直径が1～5 μm程度であり、嵩密度が9 g/Lと非常に軽量であった。

[0046] なお、図5は、リグニンスルホン酸ナトリウムおよび炭酸リチウムの混合水溶液をスプレーにより微細化し、それを乾燥、熱分解、洗浄、および乾燥することにより調製した中空炭素微粒子のSEM写真である。

[0047] [実施例4]

蔗糖および炭酸リチウムのそれぞれの濃度が0.3 w/v %および1 w/v %の水溶液をスプレードライにより90℃で乾燥し、生成した複合微粒子をサイクロンにより回収した。これを窒素雰囲気下、700℃で1時間熱処理した後、水洗および乾燥することにより、図6に示す中空炭素微粒子を製造した。この炭素微粒子は、直径が1～2 μm程度であり、嵩密度が18 g/Lと軽量であった。蔗糖は熱処理により溶融したのち炭素化するが、このような溶融する有機原料を用いても、中空炭素微粒子を製造することが可能であり、多くの水溶性有機物を本発明の原料として用いることができる。

[0048] なお、図6は、蔗糖および炭酸リチウムの混合水溶液をスプレーにより微細化し、それを乾燥、熱分解、洗浄、および乾燥することにより調製した中空炭素微粒子のSEM写真である。

[0049] [比較例1]

アルカリリグニンおよび炭酸ナトリウムのそれぞれの濃度が 0.1 w/v % および 1 w/v % の水溶液をスプレードライにより微小液滴とし、これを 90℃ で乾燥し、生成した複合微粒子をサイクロンにより回収した。これを窒素雰囲気下、700℃ で 1 時間熱処理した後、水洗および乾燥することにより、図 7 に示す炭素微粒子を製造した。炭酸ナトリウムを用いた場合には、炭素微粒子は中空構造を保つことができずに崩壊しており、そしてその炭素は炭酸リチウムを用いた場合のような柔軟性を示すことはなかった。

[0050] [実施例 1 ～ 4 および比較例 1]

実施例では水溶性有機物と炭酸リチウムとの質量割合はおよそ 1 : 3 ～ 1 : 10 の範囲で製造を行っているが、この質量割合は水溶性有機物が炭素を生成する割合に依存しており、およそ 1 : 3 ～ 1 : 20 の範囲で製造を行うことが望ましい。

[0051] 実施例では微小液滴化の手段として、実施例 1, 2 では超音波霧化を、実施例 3, 4 および比較例 1 ではスプレーを用いているが、これらに限らず他の微細化の手段を用いてもよい。また、実施例では、微小液滴の乾燥と微粒子の熱分解とを別々に行っているが、同じ反応器内で同時に行ってもよい。また、熱分解後の生成物の洗浄および乾燥を必要に応じて行ってもよい。

[0052] [中空炭素微粒子の比表面積]

実施例 1 ～ 3 の中空炭素微粒子および市販の活性炭における比表面積および細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。

[0053] [表 1]

	比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	ミクロ孔 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	メソ孔 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
実施例 1	1100	0.08	2.31
実施例 2	1400	0.05	2.76
実施例 3	1470	0.15	2.19
市販活性炭	910	0.39	0.05

[0054] 実施例 1 ～ 3 の中空炭素微粒子は、市販の活性炭に比べて比表面積が大きい。

く、ミクロ孔が少なく、かつメソ孔が非常に多いのが特徴である。このように、実施例 1 ～ 3 の中空炭素微粒子は、比表面積が非常に大きいことから、活性炭微粒子であるということもでき、様々な用途に適用することができる。

[0055] すなわち、上述した具体的な実施形態および実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する請求の範囲内において、いろいろと変更して実施することができるものである。

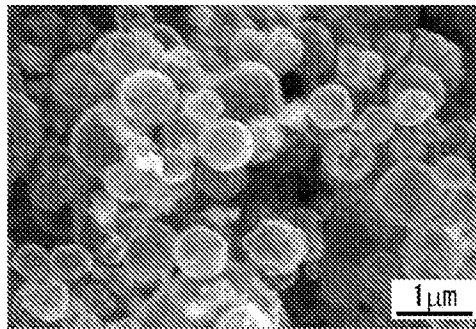
産業上の利用可能性

[0056] 本発明の中空炭素微粒子は、タイヤ等のゴムの補強剤として利用することができる。また、本発明の中空炭素微粒子は、非常に軽量であり、かつ比表面積が市販の活性炭よりも大きいことから、タイヤ等のゴムの補強剤としての利用の他、超軽量フィラー、断熱材、活性炭、徐放材、導電材料、静電防止剤等としての利用が期待されている。

請求の範囲

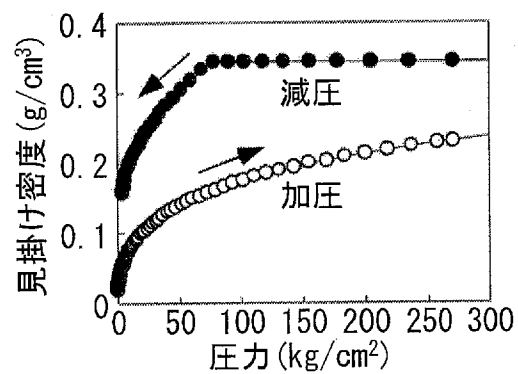
- [請求項1] 水溶性有機物および炭酸リチウムを含有する混合溶液を微小液滴化し、微小液滴化された該混合溶液を乾燥することにより該水溶性有機物と該炭酸リチウムとの複合微粒子を調製し、該複合微粒子を500℃～900℃の範囲内で熱分解することを特徴とする弾力性を有する中空炭素微粒子の製造方法。
- [請求項2] 熱分解後の中空炭素微粒子を水洗および乾燥することを特徴とする請求項1に記載の中空炭素微粒子の製造方法。
- [請求項3] 上記水溶性有機物と上記炭酸リチウムとの質量割合が1：3～1：20であることを特徴とする請求項1または2に記載の中空炭素微粒子の製造方法。
- [請求項4] 上記水溶性有機物がリグニンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の中空炭素微粒子の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の中空炭素微粒子の製造方法により得られ、
外径が0.1～50μmであり、かつ嵩密度が3～30g/Lであることを特徴とする中空炭素微粒子。

[図1]



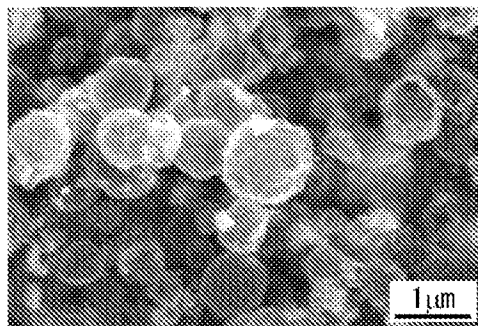
水溶性フェノール樹脂および炭酸リチウムの水溶液から超音波霧化により調製した弾力性のある中空炭素微粒子

[図2]



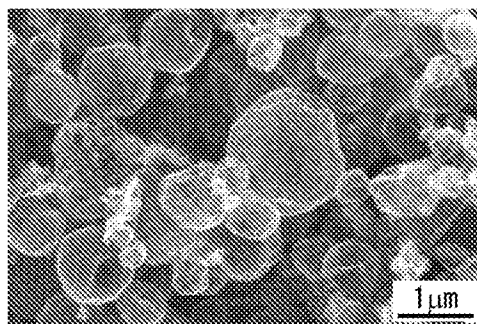
中空炭素微粒子の水銀ポロシメーターによる圧力と見掛け密度との関係の測定結果

[図3]



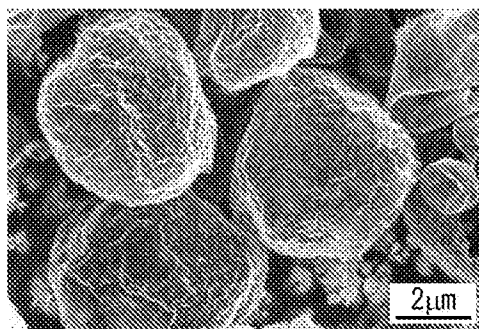
水銀ポロシメーターによる測定後の中空炭素微粒子

[図4]



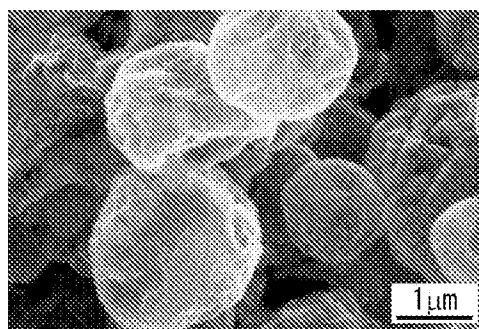
アルカリリグニンおよび炭酸リチウムの水溶液から超音波霧化により調製した中空炭素微粒子

[図5]



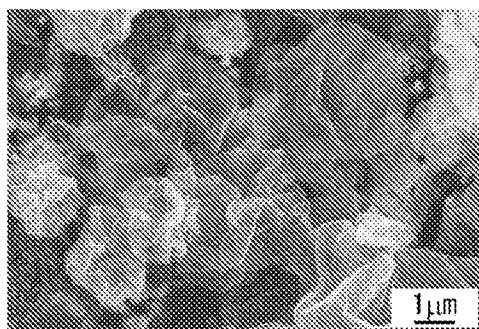
リグニンスルホン酸ナトリウムおよび炭酸リチウムの水溶液から
スプレードライにより調製した中空炭素微粒子

[図6]



蔗糖および炭酸リチウムの水溶液から
スプレードライにより調製した中空炭素微粒子

[図7]



アルカリリグニンおよび炭酸ナトリウムの水溶液から
スプレードライにより調製した炭素微粒子

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01) 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)

C01B31/00-31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-254243 A (University of Miyazaki), 04 October 2007 (04.10.2007), claims 1, 4 (Family: none)	1-5
A	JP 11-268907 A (Nikkiso Co., Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), claims 1 to 3 (Family: none)	1-5
P, X	JP 2009-155199 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 16 July 2009 (16.07.2009), claim 13 & WO 2009/072393 A1	5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
04 March, 2010 (04.03.10)Date of mailing of the international search report
16 March, 2010 (16.03.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/02 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/00-31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-254243 A (国立大学法人 宮崎大学) 2007.10.04, 請求項1, 4 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-268907 A (日機装株式会社) 1999.10.05, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-5
P, X	JP 2009-155199 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.07.16, 請求項13 & WO 2009/072393 A1	5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 1 2 9