

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-502811

(P2018-502811A)

(43) 公表日 平成30年2月1日(2018.2.1)

(51) Int.Cl.

C04B 35/528 (2006.01)

F1

C04B 35/528

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2017-529822 (P2017-529822)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月20日 (2015.11.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年7月10日 (2017.7.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/061729
 (87) 国際公開番号 W02016/089618
 (87) 国際公開日 平成28年6月9日 (2016.6.9)
 (31) 優先権主張番号 62/086, 905
 (32) 優先日 平成26年12月3日 (2014.12.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 516046581
 ザ エクスワン カンパニー
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 15
 642 ノース・ハンティンドン インダ
 ストリー・ブールヴァード 127
 (74) 代理人 100091568
 弁理士 市位 嘉宏
 (72) 発明者 ブラッカー、ジェシー、エム
 アメリカ合衆国 オハイオ州 43950
 セント・クレアズビル ブルックフィ
 ールド・レーン 69370

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元印刷による高密度化炭素製品の製造方法

(57) 【要約】

炭素粉末から高密度化炭素印刷物を製造する方法を記載する。炭素粉末から印刷物を製造するために3次元結合剤インクジェット印刷を用いる。印刷物にピッチを含浸させ、加熱して当該ピッチの少なくとも一部を黒鉛化することにより、完成品に近い形状(ニアネットシェイプ)の高密度化炭素印刷物を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高密度化炭素製品の製造方法であって、

(a) 炭素粉末を提供するステップと、

(b) 当該炭素粉末の層を堆積するステップと、

(c) 当該製品のスライスに対応するパターンで結合剤を当該層の上にインクジェットで堆積させるステップと、

(d) 当該製品の粉末体が完成するまで、追加の炭素粉末層と追加のパターンについてステップ(b)とステップ(c)を繰り返し、当該追加のパターンのそれぞれは当該製品の追加のスライスに相当するものであるステップと、

(e) 少なくとも当該結合剤の一部が硬化する温度で当該製品の当該粉末体を硬化することにより、硬化した印刷物を提供するステップと、

(f) 当該硬化した印刷物にピッチを含浸させることにより、含浸された印刷物を提供するステップと、

から成る製造方法。

【請求項 2】

前記炭素粉末が、天然黒鉛、合成黒鉛、ガラス状炭素、無定形炭素、石炭、石油コークスおよび石油ピッチから成る群から選択される請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記結合剤が有機質結合剤である請求項 1 の方法。

【請求項 4】

前記粉末の平均粒度が約 20 ミクロン～約 150 ミクロンの範囲にある請求項 1 の方法

。

【請求項 5】

前記印刷物の密度を約 0.5 g/cc～約 1.1 g/cc の範囲にすることができる請求項 1 の方法。

【請求項 6】

前記ピッチが石油ピッチである請求項 1 の方法。

【請求項 7】

前記ピッチがコールタールピッチである請求項 1 の方法。

【請求項 8】

前記ピッチの少なくとも一部を黒鉛化するのに十分な温度まで、前記含浸された印刷物を加熱するステップをさらに含む、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

前記含浸された印刷物を加熱するステップは、少なくとも摂氏 2500 度まで加熱することを含む請求項 8 の方法。

【請求項 10】

前記含浸された印刷物の密度を約 1.5 g/cc～約 2.2 g/cc の範囲とすることができる請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元印刷による高密度化炭素製品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素は、宇宙、化学、電力、産業における多くの応用に用いられる部材を作製するために用いられている。従来、炭素系(carbon based)製品は、大きな炭素の塊を所望の形状に機械加工することにより製造されている。この除去加工法は、製品の製造時に相当量の材料の損失をもたらす。さらに、除去加工法では、作製できる製品の形状が限定されてい

10

20

30

40

50

た。

【0003】

黒鉛やコークスのような炭素材料は、結合剤噴射法を用いて製品を成形するのに用いるのがきわめて困難な材料である場合がある。3次元印刷による炭素製品の製造に改善が望まれており、とりわけ、結合剤噴射法によって完成品に近い形状(ニアネットシェイプ)の炭素製品を容易に成形するような改善が望まれている。

【発明の概要】

【0004】

本発明は、ピッチ含浸と組み合わせた3次元結合剤噴射印刷プロセスを用いて高密度化炭素複合製品を製造する方法を含む。したがって、本発明は、炭素粉末を提供し、炭素粉末の層を堆積させ、製品のスライスに相当するパターンで結合材をその層の上にインクジェットで堆積させ、当該製品の粉末体が完成するまで追加の粉末層と追加のパターンについて前記2つのステップを繰り返し、当該追加のパターンのそれぞれは当該製品の追加のスライスに相当するものであるステップを提示する。印刷された製品に石油ピッチを含浸させ、その含浸された印刷製品を加熱して当該含浸印刷物を炭化または黒鉛化する。

10

【発明を実施するための形態】

【0005】

本セクションでは、本発明の好ましい実施態様のいくつかを、当業者が過度な実験を行うことなく本発明を実施できるように十分詳細に記載する。しかし、本明細書に記載される限られた数の好ましい実施態様は、請求項に示す本発明の範囲を何ら制限するものではないことを理解すべきである。本明細書または請求項に値の範囲が記載される場合は常に、当該範囲には、両端点とその間にあるすべての点が、まるでそれらすべての点が明示的に記載されているかのように含まれることを理解すべきである。他に明記しない限り、本明細書および請求項で用いられる用語「約」は、その「約」という用語が修飾する値に関連する通常の計測および/または製造限度を意味するものとして解釈されるべきである。明示的に別段の定めをした場合を除き、「実施態様」という用語は、本明細書では本発明の実施態様を意味するために用いられる。

20

【0006】

基本的な3次元印刷プロセスは、1990年代にマサチューセッツ工科大学(MIT)で開発され、以下を含むいくつかの米国特許に記述されている。Sachsらの第5,490,882号、Cimaらの第5,490,962号、Cimaらの第5,518,680号、Bredtらの第5,660,621号、Sachsらの第5,775,402号、Sachsらの第5,807,437号、Sachsらの第5,814,161号、Bredtの第5,851,465号、Cimaらの第5,869,170号、Sachsらの第5,940,674号、Sachsらの第6,036,777号、Sachsらの第6,070,973号、Sachsらの第6,109,332号、Sachsらの第6,112,804号、Vacantiらの第6,139,574号、Sachsらの第6,146,567号、Vacantiらの第6,176,874号、Griffithらの第6,197,575号、Monkhouseらの第6,280,771号、Sachsらの第6,354,361号、Sachsらの第6,397,722号、Sherwoodらの第6,454,811号、Yooらの第6,471,992号、Sachsらの第6,508,980号、Monkhouseらの第6,514,518号、Cimaらの第6,530,958号、Sachsらの第6,596,224号、Sachsらの第6,629,559号、Teungらの第6,945,638号、Sachsらの第7,077,334号、Sachsらの第7,250,134号、Payumoらの第7,276,252号、Pryceらの第7,300,668号、Serdyらの第7,815,826号、Pryceらの第7,820,201号、Payumoらの第7,875,290号、Pryceらの第7,931,914号、Wangらの第8,088,415号、Bredtらの第8,211,226号、およびWangらの第8,465,777号。

30

40

50

【0007】

基本的に、3次元印刷は、粒子状物質の層を塗布し、その後微粒子層の選択部分を結合させるためにその層の上に流体を選択的にインクジェット印刷するものである。このシーケンスは、所望のパーツが作成されるまで、層を追加する度に繰り返される。微粒子層を構成する物質は「造形材料」、または「造形材料粉末」と呼ばれることが多い。ジェット噴射される流体は「結合剤」と呼ばれることが多く、場合によっては「活性剤」と呼ばれることもある。このプロセス中、粉末層の結合剤と結合されない部分は、製造中の単数または複数の製品の周りの支持粉末の床、即ち、「粉末床」または「造形床」を形成する。

【0008】

パーツを強化し、および/または密度を高めるために、3次元印刷された製品（即ち、製品の粉末体）の造形後の処理が必要になることが多い。多くの場合、処理後の最初のステップは、結合剤を硬化するためにまだ粉末床に支持されたまま製品の粉末体を加熱することであり、その後粉末床から製品の粉末体を取り出す2番目のステップが続き、さらに粉末体の粉末粒子同士を焼結するため、もしくは結合剤に変化を起こすために製品の粉末体を熱処理する3番目のステップが続く。

炭素粉末印刷

【0009】

実施態様においては、使用される3次元印刷機と製品の粉末体を取り囲む粉末床の大きさを考慮して、所望の単数または複数の製品を生産するのに十分な量の炭素粉末が提供される。炭素粉末の第1層は、垂直方向に割り出しできるプラットフォームの上に塗布される。この層の上に結合剤をインクジェット印刷することにより、製造される単数または複数の製品の第1層に対応するイメージまたはパターンをこの層に付与することができるし、あるいは第1のパターンが付与される前に1つ以上の追加の層を堆積させることもできる。粉末層を堆積させ、その後単数または複数の製品の追加のスライスに対応する追加のイメージを付与するプロセスは、単数または複数の製品の粉末体が完成するまで続けられる。簡潔にするために、製品の粉末体を本明細書では「印刷物」と呼ぶことが多い。

【0010】

印刷物を取扱可能にする十分な強度を与えるために結合剤を硬化させる必要がある実施態様においては、印刷物に対する硬化プロセスを実施する。硬化ステップを用いるかどうかにかかわらず、印刷物をその後粉末床から取り出し、付着している、または取り込まれた不要な粉末をすべて除去する。その後、印刷物は、結合剤を硬化するためにさらに熱処理することができるし、印刷物を炭化または黒鉛化するために熱処理することもできる。

印刷物の硬化

【0011】

結合剤を硬化するために加熱するステップが望ましい場合には、当該加熱ステップは、結合剤を硬化するのに十分な温度まで十分な時間印刷物を加熱することを伴う。多くの実施態様においては、摂氏160度を超える温度まで少なくとも約60分間加熱すると、多くの有機高分子結合剤を硬化するには十分であることが多い。結合剤を硬化するために必要な時間と温度は、使用される特定の結合剤の組成によって異なるが、一般に当業者によってよく理解されているものである。結合剤の硬化ステップは、アルゴンや窒素などの不活性の非反応性雰囲気内で実施することができる。多くの有機結合剤の硬化温度は、印刷物の炭素粒子に有意な影響を与えずに空気中で硬化ステップを実施できるほど十分に低いことが多い。一般に、硬化温度が低ければ低いほど、当該印刷物に有意な損傷または変形を引き起こさずに製品を取り扱えるような物理的特性を示すまで結合剤を硬化するのに必要な時間は長くなる。結合剤の硬化が終了すれば、このプロセスにより硬化された印刷物ができあがる。通常硬化された印刷物が含む結合剤の重量は約5%未満であり、約3%未満であることが好ましい。一部の実施態様において、硬化された印刷物の結合剤含有率は重量で約1%～約5%の範囲にある。完成品に近い形状の炭素印刷物を成形するために用いられるこの必要最低量の結合剤は、廃棄される材料を有意に低減するとともに、炭素製品製造の経済性と効率を有意に高める。これは、大まかな形を作り出すために有意に高い含

10

20

30

40

50

有率の結合剤を使用し、その後所望の形状に機械加工する他の多くの炭素成形技術に対する利点である。或る特定の実施態様においては、硬化された印刷物の密度（即ち、グリーン密度）は、約 $0.5 \text{ g/cc} \sim$ 約 1.2 g/cc の範囲とすることができ、一部の実施態様においては、約 $0.75 \text{ g/cc} \sim$ 約 0.9 g/cc の範囲とすることができる。

【0012】

特に炭化および/または黒鉛化のための熱処理ステップは、空気または酸素の存在を本質的に排除するように制御された雰囲気内で実施されることが好ましい。雰囲気は、炭素を熱処理するのに適したもの（例えば、アルゴン、窒素など）であればどんなものでもかまわない。一部の実施態様においては、雰囲気が実質的に不活性な、非反応性である場合もある。単数または複数の印刷物を加熱する間に、単数または複数の印刷物を炭化または黒鉛化するための調整を施すことができる。

10

印刷物の炭化

【0013】

一部の実施態様において、炭化した印刷物を製造するべく硬化された印刷物中の1種類以上の材料を炭化させるために、硬化された印刷物のさらなる熱処理をオプションとして行うことができる。「炭化」という用語は、熱分解または分解蒸溜により有機材料/物質を炭素または炭素含有残留物に転換することをいう。炭化ステップは、硬化された印刷物の少なくとも摂氏約 500 度まで、好ましくは少なくとも摂氏約 700 度への加熱を伴うことができる。一部の実施態様において、印刷物を製造するために用いられる炭素粉末の材料の組成によっては、炭化温度は摂氏約 500 度～約 900 度の範囲とすることができる。炭化ステップは、不活性雰囲気、または空気もしくは酸素がごくわずかな量しかない雰囲気で行なわれることが好ましい。炭化に必要な時間は、炭素材料の組成ならびに印刷された炭素製品の大きさおよび形状によって変わる。多くの実施態様において、印刷物を炭化温度に $1 \sim 2$ 時間保持すれば、炭化した印刷物を製造するには普通は十分である。或る特定の実施態様においては、炭化した印刷物の密度は、約 $0.5 \text{ g/cc} \sim$ 約 1.2 g/cc の範囲とすることができ、一部の実施態様においては、約 $0.75 \text{ g/cc} \sim$ 約 0.9 g/cc の範囲とすることができる。

20

【0014】

印刷された炭素製品を成形するために用いられる結合剤が炭化可能であり、かつ印刷ステップで用いられる炭素粉末が炭化可能または既に炭化済みであれば、炭化ステップにより完成品に近い形状の炭化した印刷物が製造される。これは、所望の形状を作り出すために所望の炭素材料の固体の塊をもとにしてその材料を機械加工することで、炭化・成形した製品を作り出す従来の方法に対する著しい改善である。この除去加工法は、大量の材料廃棄物（パーツによっては廃棄物の 75% を超える場合がある）を生み出すとともに、形状が或る一定のものに限定される。炭化可能な結合剤を用いて炭化可能または炭化済みの炭素粉末によって所望の形状を印刷し、その後印刷物を炭化することにより、炭素材料を実質的に失うことなしに、かつ形成される幾何学形状について実質的に制約されることなく、完成品に近い形状の炭化した印刷物が製造される。

30

印刷物の黒鉛化

【0015】

印刷された炭素製品は上記のように硬化され、その上さらに、少なくとも摂氏約 2500 度、好ましくは、少なくとも摂氏約 3000 度の黒鉛化温度に加熱することができる。黒鉛化に必要な時間は、炭素粉末材料ならびに印刷された炭素製品の大きさおよび形状によって変わる。多くの実施態様において、印刷された炭素製品を黒鉛化温度に $1 \sim 2$ 時間保持すれば、黒鉛化した印刷物を製造するには十分である。

40

【0016】

もし最初に用いる非黒鉛質炭素粉末の少なくとも一部が黒鉛化可能な形態であれば、黒鉛化ステップにより、非黒鉛質炭素粉末と結合剤を用いて炭素製品を印刷し、その後その印刷物を黒鉛化して完成品に近い形状の黒鉛質印刷物を直接製造することが可能になる。同様に、黒鉛または黒鉛質炭素粉末を用いて印刷物を成形し、その後結合剤を黒鉛化す

50

ることにより、完成品に近い形状の黒鉛質印刷物を製造することができる。これらの黒鉛質製品の成形方法は、所望のパーツを製造するために黒鉛を機械加工することに依存する従来の黒鉛質製品成形方法に対する著しい改善である。除去機械加工法は、無駄な黒鉛材料を大量に生み出し、また形状が或る一定のものに限定される。炭素粉末を用いて所望の形状を印刷し、その後黒鉛化を行うことにより、黒鉛材料をほとんど失わずに、かつ形成する幾何学的形状について実質的に制約されることなく、完成品に近い形状の黒鉛質印刷物が製造される。或る特定の実施態様においては、黒鉛化した印刷物の密度は、約 $0.75 \text{ g/cc} \sim$ 約 1.1 g/cc の範囲とすることができる。さらに別の実施態様においては、黒鉛化した印刷物の密度は、約 $0.9 \text{ g/cc} \sim$ 約 1.1 g/cc の範囲とすることができる。

10

炭素粉末の焼結

【0017】

印刷物を成形するために用いられる炭素粉末によって異なるが、高温に加熱したときに炭素粒子が軟化するかどうかは普通当該炭素粉末の炭素粒子の組成によって決まる。炭素粒子は普通、一定量の揮発性有機物質を含んでいることが多い。粒子が加熱されると、揮発性有機物質が放出されるに伴い炭素粒子は軟化し始める。一般に、炭素粉末中の揮発性有機物質含有率が高いほど、加熱時の炭素粉末の軟化度は大きい。炭素粒子が軟化すると、隣接した炭素粒子同士が焼結できるようになる。黒鉛の、または黒鉛化した炭素粉末は普通すでに黒鉛化温度まで熱処理されており、炭素粒子中の揮発性有機物質はすでに喪失しているか、あるいは残存量が実質的に減少している。したがって、黒鉛化した炭素粉末から印刷された印刷物の黒鉛化炭素粒子は、軟化したり隣接する黒鉛化炭素粒子同士で感知できるほど焼結したりするとは考えられない。例えば、加熱時に炭素粉末が軟化しなければ、印刷物の加熱時に隣接する炭素粒子との焼結はほとんど起きないか全く起きないと考えられる。黒鉛または黒鉛質材料の多くは、黒鉛化温度に曝されたときに感知できるほど軟化しないので、黒鉛化温度まで加熱しても有意には焼結しない。反対に、相当量の揮発性有機物質を含む炭素粉末は炭化温度または黒鉛化温度に加熱されると軟化し、加熱時にある程度焼結する。

20

炭素粉末

【0018】

本明細書において、「炭素粉末」は単数形であれ複数形であれ、天然黒鉛、合成黒鉛、ガラス状炭素、無定形炭素、石炭、石油コークス、および石油ピッチの粉末形態、または有機物含有量より炭素含有量が多い他の類似の炭素質粉末のことをいう。石油コークスおよび石油ピッチは、未焼成（グリーン）形態、炭化形態、または黒鉛化形態とすることができる。

30

【0019】

炭素粉末の特定の特性は、印刷物を印刷する能力に影響を及ぼす。このような特性には、平均粒度、粒度分布、および炭素粉末の粒子の形状などがある。

【0020】

実施態様においては、平均粒度に関し、粉末の平均粒度が約 200 ミクロン未満、かつ約 20 ミクロン超であることが好ましく、約 20 ミクロン～約 150 ミクロンの範囲内であればより好ましい。また、一部の実施態様においては、約 20 ミクロン～ 75 ミクロンの範囲内にあることが好ましい。一部の実施態様において、粒度分布は、約 80% 超の粒子が平均粒度の 20% 以内の粒度であるような分布を示すことが好ましい。別の実施態様においては、粒度分布は約 95% の粒子が平均粒度の 20% 以内の粒度を示すガウス型分布に従う。さらに別の実施態様においては、粒度分布は d_{50} が約 75 ミクロン、 d_{10} が 45 ミクロン、 d_{90} が 150 ミクロンを示すことができる。粉末の分布は、3次元印刷プロセスに用いられる層の厚さを上回る大きさの粒子を含んではならず、3次元印刷プロセスに用いられる層の厚さの半分を上回る大きさの粒子を含まないことがより好ましい。

40

【0021】

50

炭素粉末中の炭素粒子の形状もまた、炭素製品の3次元印刷にとって重要な要素である。一般に、粒子は比較的滑らかで、比較的球形であることが好ましい。端がきわめて鋭く、ある直進軸方向に極端に伸びている粒子は一般に望ましくない。

結合剤

【0022】

インクジェット印刷ステップで用いられる結合剤は様々な結合剤材料を含むことができる。重要なことは、結合剤は印刷装置で用いられる噴射機構によって塗布されなければならないことである。結合剤組成の物理的特性は通常、特定のインクジェットヘッドまたは用いられる機構の物理的要件を満たすように適切な溶媒と界面活性剤によって調整することができる。本発明で用いられる結合剤は、有機質結合剤と無機質結合剤の2つのカテゴリーに大別することができる。有機質結合剤とは、硬化ステップ後に残る結合剤の実質的にすべての含有物が炭化ステップ中に炭化する材料成分を含有する結合剤である。有機質結合剤には、フェノール、フラン、デンプン、糖、ポリビニルピロリジン、および他の類似の有機質結合剤が含まれるが、これらに限定されるものではない。無機質結合剤は、炭化温度まで加熱しても炭化しない物質を含有する結合剤である。無機質結合剤には、ケイ酸ナトリウムおよび他の適切な無機質結合剤が含まれるが、これらに限定されるものではない。無機質結合剤としては、無機材料成分の重要性がほとんどまたは全くないもの、あるいは最終印刷物の使用目的に対して重大な悪影響を及ぼさないものが適切である。

10

【0023】

任意で、結合剤にはナノ粒子添加剤を含めることができる。添加剤と結合剤の混合物は、インクジェット機構が印刷プロセス中に結合剤と添加剤を塗布するのに適した特性を示す必要がある。好ましくは、ナノ粒子添加剤には、例えばフラーレン、ナノチューブ、ナノ粒子などの炭素含有ナノ粒子、および他の類似の炭素含有ナノ粒子を含めることができる。さらに、ピッチ材を適切な有機溶媒に溶かして結合剤中の炭素添加剤として用いることができる。一部の実施態様において、ピッチは印刷プロセス中に炭素粒子同士を結合するための結合剤として用いられる場合がある。

20

炭素粉末の堆積

【0024】

粉末は、従来 of 堆積・塗布機構を用いて層状に堆積させることができる。一部の実施態様において、粉末を均一な層に伸ばすために逆回転するローラーと連動する勾配付きの脚部部材を有する粉末ディスペンサーを用いることができる。ローラーと粉末ディスペンサーは、粉末層が塗布される領域を横切って動かすために共通の台座または別個の台座によって支持することができる。

30

【0025】

炭素粉末中の粒子の大きさ、形状および密度、ならびに印刷中に使用される結合剤の種類および量などの変数に応じて、印刷物の印刷密度は約0.5 g/cc ~ 約1.2 g/ccの範囲とすることができ、一部の実施態様においては、約0.75 g/cc ~ 約0.9 g/ccの範囲とすることができ、別の実施態様においては、印刷物の印刷密度は約0.7 g/ccより大きく、他の実施態様では約0.9 g/ccより大きく、さらに他の実施態様では約1.0 g/ccより大きい。

40

ピッチ含浸

【0026】

印刷された炭素製品の密度をさらに増加させるために、印刷された炭素製品はピッチ含浸ステップを経る。印刷された炭素製品は、ピッチ含浸法を実施できるように十分な強度を有する必要がある。ピッチ含浸は、硬化された印刷物、炭化した印刷物、または黒鉛化した印刷物に対して実施することができる。重要なことは、印刷物は、いかなる状態であれ、ピッチ含浸プロセスの間印刷された形状を実質的に維持するのに十分な強度を有していなければならないことである。

【0027】

或る実施形態では、印刷された炭素製品に含浸させるためのピッチは、ピッチ材料が印

50

刷物の空隙や気孔に入って浸透できるよう当該ピッチが十分に軟化する状態になるまで加熱される。ピッチ軟化温度は使用される特定のピッチ材料に依存して変わり得るものであり、当業者によって容易に決定される。通常、ピッチの多くは、摂氏約90度～約130度で軟化し始める。ピッチ含浸の前に印刷物を予熱することが好ましく、印刷物をピッチの軟化温度近くまで予熱することがさらに好ましく、印刷物をピッチの軟化温度を超えて予熱することがなお一層好ましい。炭素製品のピッチ含浸は、真空含浸法や圧力浸透法を用いて、または印刷された炭素製品の開孔への毛細管現象を利用することによって実施可能である。重要なことは、印刷物の強度は、ピッチ含浸中に印刷物にかかる力に耐えられるよう十分でなければならぬことである。適切なピッチ材料には、石油ピッチやコールタールピッチなどがある。或る特定の実施態様においては、ピッチ材料は摂氏約90度～約130度の範囲で軟化する。

10

【0028】

ピッチ含浸を施された印刷物は、上述の通り炭化および/または黒鉛化温度までさらに熱処理することができる。任意で、必要に応じて、ピッチ含浸ステップと熱処理ステップを数回繰り返すことができる。或る特定の実施態様においては、炭化後、ピッチ含浸ステップの炭素収率は約40%～約70%の範囲であり、一部の実施態様においては約43%～約68%の範囲となる。一部の実施態様においては、ピッチ含浸ステップと熱処理ステップは1回～約20回実施することができる。

【0029】

上述の方法を用いることにより、完成品に近い形状（ニアネットシェイプ）の多様な炭素複合製品を製造し、特定の用途に合わせることができる。最初に使用する炭素粉末と結合剤を選択することにより、様々なレベルの黒鉛質炭素製品を製造することができる。例えば、炭素粉末として焼石油系コークス、有機質結合剤としてフェノール系結合剤などを用い、コールタールピッチによるピッチ含浸を施し、黒鉛化温度まで熱処理することにより、完成品に近い形状の、高黒鉛質印刷物が製造される。これは、大量の廃棄物を生み出し、製造できる形状が限定されている典型的な高黒鉛質製品の製造方法に対する著しい改善である。

20

【0030】

さらに、印刷された炭素製品を成形するために黒鉛化コークス粒子を最初に用いる場合には、硬化、ピッチ含浸、および最終黒鉛化プロセスによって生じる収縮がほとんど、あるいは全くない。収縮が最小限であるのは、印刷物を成形する黒鉛化コークス粒子が含浸プロセスの後に適用された再黒鉛化温度以上の温度まですでに熱処理されていたことによる。一部の実施態様においては、この収縮は約3%未満であり、約1%未満であることが好ましく、約0.5%未満であることがなお一層好ましい。これにより、元の印刷された炭素製品の形状に比べて歪み、すなわち形状の変化がほとんどない完成品に近い形状の高密度化黒鉛製品を製造することができるので、機械加工プロセスの必要性は最小化または排除される。

30

【0031】

他の実施態様においては、印刷物は黒鉛化領域と非黒鉛化領域を提供するように特別に設計することができる。例えば、有意に黒鉛化しない炭素粉末を有機質結合剤とともに用いて印刷物を成形することができる。非黒鉛化印刷物はその後、コールタールピッチなどの黒鉛化ピッチを用いて含浸される。黒鉛化温度まで加熱すると、印刷物を製造するために用いられた炭素粉末は有意に黒鉛化しないが、一方で含浸されたピッチは高黒鉛化する領域を形成する。このようにして、印刷物の印刷時に、高伝導性の経路または絶縁性の経路を加工することができる。

40

【0032】

ピッチ含浸を施された印刷物の密度は、様々な変数によって変わることがある。これらの変数は炭素材料の大きさおよび密度、ならびに印刷物の形状およびデザインである。実施態様においては、ピッチ含浸を施された印刷物の密度は約1.5g/ccより大きく、他の実施態様では約1.7g/ccより大きく、さらに他の実施態様では約2.0g/cc

50

cより大きくすることができる。一部の実施態様においては、密度を約1.5 g/cc ~ 約2.2 g/ccの範囲にし、他の実施態様では約1.7 g/cc ~ 約2.2 g/ccの範囲にし、さらに他の実施態様では約1.9 g/cc ~ 約2.0 g/ccの範囲にすることができる。

【0033】

本発明のごく少数の実施態様のみを示し、説明してきたが、当業者にとっては、請求項に記載される発明の精神と範囲から逸脱せずに同発明に多くの変更と修正を行えることは明らかである。本明細書で特定される米国のすべての特許および特許出願、ならびに米国外のすべての特許および特許出願等の文書は、法の下で認められる最大限の範囲で、本明細書内に省略せずに記載されている如くに参照により本明細書に組み込まれる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT **PCT/US2015/061729-29.01.2016**

International application No.

PCT/US2015/061729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B32B 9/04 (2016.01) CPC - B32B 9/04 (2015.12) 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) IPC(8) - B32B 9/04, 11/04, B41M 3/00 (2016.01) CPC - B32B 9/04, 11/04, B41M 3/00 (2015.12)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 428/32.26, 32.36, 411.1; IPC(8) - B32B 9/04, 11/04, B41M 3/00; CPC - B32B 9/04, 11/04, B41M 3/00 (keyword delimited)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Scholar. Search terms used: densified carbon, article, carbon, powder, layer, inkjet, curling, cured, cure, infiltrating, pitch, graphite, coke.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/017648 A1 (THE EX ONE COMPANY LLC) 05 February 2009 (05.02.2009) entire document	1-10
Y	US 2010/0018815 A1 (MURDIE) 28 January 2010 (28.01.2010) entire document	1-10
Y	US 6,787,029 B2 (GAUDET et al) 07 September 2004 (07.09.2004) entire document	2, 6, 7
Y	US 5,270,280 A (CHIKAWA et al) 14 December 1993 (14.12.1993) entire document	8, 9
A	US 6,036,777 A (SACHS) 14 March 2000 (14.03.2000) entire document	1-10
A	US 2009/0047561 A1 (YODOSHI) 19 February 2009 (19.02.2009) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 11 January 2016		Date of mailing of the international search report 29 JAN 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(81)指定国 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, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US