

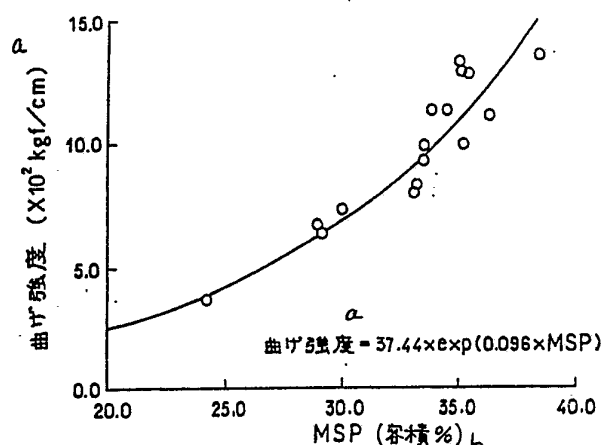


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C04B 35/52, C01B 31/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/02988 (43) 国際公開日 1993年2月18日(18.02.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00800 (22) 国際出願日 1992年6月23日(23. 06. 92) (30) 優先権データ 特願平3/194310 1991年8月2日(02. 08. 91) JP 特願平3/211076 1991年8月22日(22. 08. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社(OSAKA GAS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 中川喜照(NAKAGAWA, Yoshiteru)(JP/JP) 〒639-11 奈良県大和郡山小泉町370 Nara, (JP) 東 隆行(AZUMA, Takayuki)(JP/JP) 〒560 大阪府豊中市東豊中町4丁目12-7-102 Osaka, (JP) 玉村秀樹(TAMAMURA, Hideki)(JP/JP) 〒662 兵庫県西宮市南越木岩町1-37 Hyogo, (JP) 村上 正(MURAKAMI, Tadashi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市千里丘6- 8-13 Osaka, (JP) 村上典男(MURAKAMI, Norio)(JP/JP) 〒532 大阪府大阪市淀川区三津屋南1-10-1-105 Osaka, (JP) 南谷安夫(MINAMITANI, Yasuo)(JP/JP) 〒590-04 大阪府泉南郡熊取町小垣内910-6 Osaka, (JP)		(11) 国際公開番号 WO 93/02988 (43) 国際公開日 1993年2月18日(18.02.1993) (21) 国際出願番号 PCT/JP92/00800 (22) 国際出願日 1992年6月23日(23. 06. 92) (30) 優先権データ 特願平3/194310 1991年8月2日(02. 08. 91) JP 特願平3/211076 1991年8月22日(22. 08. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社(OSAKA GAS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 中川喜照(NAKAGAWA, Yoshiteru)(JP/JP) 〒639-11 奈良県大和郡山小泉町370 Nara, (JP) 東 隆行(AZUMA, Takayuki)(JP/JP) 〒560 大阪府豊中市東豊中町4丁目12-7-102 Osaka, (JP) 玉村秀樹(TAMAMURA, Hideki)(JP/JP) 〒662 兵庫県西宮市南越木岩町1-37 Hyogo, (JP) 村上 正(MURAKAMI, Tadashi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市千里丘6- 8-13 Osaka, (JP) 村上典男(MURAKAMI, Norio)(JP/JP) 〒532 大阪府大阪市淀川区三津屋南1-10-1-105 Osaka, (JP) 南谷安夫(MINAMITANI, Yasuo)(JP/JP) 〒590-04 大阪府泉南郡熊取町小垣内910-6 Osaka, (JP)

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING SINTERED MESOCARBON MICROBEADS AND QUALITY CONTROL THEREFOR

(54) 発明の名称 メソカーボンマイクロビーズ焼結体の製造法およびその品質管理方法



a ... bending strength

b ... vol. %

(57) Abstract

A process for producing high-strength sintered mesocarbon microbeads (MCMB) characterized by compression molding and sintering MCMB with a maximum solubility percent (MSP) of 30 to 38 vol. %, wherein MSP refers to a volume reduction (vol. %) caused by heating a given amount of MCMB to 350 °C under the pressure of 10 kgf/cm². A method of controlling the quality of sintered MCMB molding, obtained by compression molding and sintering MCMB, by heating MCMB held in a given space under a specified pressure and measuring the volume reduction (MSP) thereof.

(57) 要約

本発明は、下記のメソカーボンマイクロビーズの成型焼結体の製造方法を提供する：

「M S P (Maximum Solubility Percent) が 30 ~ 38 容積%のメソカーボンマイクロビーズ (M C M B) を圧縮成型し、焼結することを特徴とする高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法；

ここに、M S P とは、所定量の M C M B を 10 kgf/cm^2 の加圧下に 350°C まで加熱したときの体積減少率（容積%）である。」

本発明は、さらに下記の M C M B 成型焼結体の品質管理方法を提供する：

「所定空間内に収容した M C M B を一定の加圧下に加熱し、その体積減少率（M S P）を測定することにより、該 M C M B を成型圧縮し、焼成した場合に得られる M C M B 成型焼結体の品質を管理する方法。」

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GA	ガボン	NL	オランダ
BE	ベルギー	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソウイェト連邦
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	TG	トーゴ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
DK	デンマーク	ML	マリ	US	米国
ES	スペイン	MN	モンゴル		

明 細 書

メソカーボンマイクロビーズ焼結体の製造方法及び品質管理方法

の品質管理方法

技 術 分 野

- 5 本発明は、高強度のメソカーボンマイクロビーズ（以下単にM C M Bという）の成型焼結体の製造方法に関する。

本発明は、さらにM C M Bの成型焼結体製造のための品質管理方法に関する。

10

背 景 技 術

- M C M Bの品質評価方法としては、溶剤分析による方法が知られている。この方法は、トルエンに不溶な成分（T I）量の重量％、キノリンに不溶な成分（Q I）量の重量％および[T I - Q I]（重量％）で表されるβ
- 15 - レジンの量を指標として、M C M Bの品質を評価する方法である。

- しかしながら、この方法は、M C M Bの品質評価方法としては、満足すべきものとは、いい難い。すなわち、M C M Bを使用する際には、1 0 0 0℃以上での焼成後
- 20 に得られる焼結体の曲げ強度の大きさが問題となるのであるが、現実には、T I、Q Iおよびβ - レジンの量がほぼ同一であるにもかかわらず、1 0 0 0℃以上で焼成

後の曲げ強度が著しく異なるM C M Bが存在する。これは、以下の様な理由によるものと推定される。即ち、M C M Bが含有する粘結成分は、反応性が非常に高く、極めて酸化されやすいために、酸化による劣化を受ける。

5 そのため、低温酸化を受けたM C M Bは、T I、Q Iおよび β -レジンの量が当初のものと殆ど変わらないにもかかわらず、1000℃以上で焼成後の曲げ強度が大幅に低下する。

したがって、特定のロットから一定量のMCMBをとり、一定の圧力でプレス成形を行ない、1000℃で焼成後、焼結体の曲げ強度を測定する方法が、唯一の信頼性のあるMCMBの品質評価方法となっており、未加工のMCMBの特性から1000℃焼成後の特性を評価する方法は、存在しない。

15 また、1000℃までの焼成の過程において、加圧成型したMCMBが膨脹して、製品として実用に供し得る程度の満足な焼結体が形成されない場合がある。しかしながら、未加工のMCMBの特性からこの様な焼成時の膨脹の有無を予め判断する方法もない。

20 発明の開示

本発明は、下記のMCMB焼結体の製造方法を提供するものである：

「M S P (Maximum Solubility Percent) が 3 0 ~ 3 8 容積%の M C M B を圧縮成型し、焼結することを特徴とする高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法 ;

ここに、M S P とは、所定量の M C M B を 10 kgf/cm^2 の加圧下に 350°C まで加熱したときの体積減少率 (容積%) である。」

さらに詳しくは、本発明で M C M B の特性を示す指標として採用する M S P は、所定量の M C M B を所定容積の容器に入れて、常温下 10 kgf/cm^2 で加圧したときの体積を V_1 とし、これを 10 kgf/cm^2 で加圧したまま加熱し、温度が 350°C となったときの体積を V_2 とすると、

$$\text{M S P} = (V_1 - V_2) / V_1 \times 100 \text{ (容積\%)}$$
で定義される。

本発明は、さらに下記の M C M B 成型焼結体の品質管理方法を提供する :

「所定空間内に収容した M C M B を一定の加圧下に加熱し、その体積減少率 (M S P) を測定することにより、該 M C M B を成型圧縮し、焼結した場合に得られる M C M B 焼結体の品質を管理する方法。」

図面の簡単な説明

図 1 は、 N_2 雰囲気下または不活性雰囲気下で製造し

た直後の酸化を受けていないM C M BにおけるQ S（キノリン可溶成分）の量（重量％）と、1 0 0 0℃で焼成後のM C M B成型焼結体の曲げ強度（ kgf/cm^2 ）との関係を示すグラフである。

- 5 図2は、空气中で保存したM C M BにおけるQ S量（重量％）と、1 0 0 0℃で焼成して得たM C M B成型焼結体の曲げ強度（ kgf/cm^2 ）との関係を示すグラフである。

- 10 図3は、 N_2 雰囲気下または不活性雰囲気下で製造した直後の酸化を受けていないM C M Bを一定の条件下に酸化させた場合のM S P（容積％）とM C M B中に含まれる酸素原子量（ $\Delta\text{O}\%$ ）との関係を示すグラフである。

図4は、本発明方法により得られるM C M Bの物性測定に使用する装置の一例の概要を示す断面図である。

- 15 図5は、M S PとM C M Bの成型体を1 0 0 0℃で焼成した本発明による成型焼結体の曲げ強度との間に成立する関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の態様

- 20 本発明者は、前記の様な技術の現状に基いて鋭意研究を重ねた結果、下記のような種々の新たな事項を見出した。

先ず、 N_2 雰囲気下または不活性雰囲気下で製造した

直後の酸化を受けていないM C M Bについては、キノリンに溶解する成分（Q S = 1 0 0 - Q I）の量（重量％）と1 0 0 0℃で焼成後に得られる成型焼結体の曲げ強度との間に正の相関関係が認められる（図1参照）。

- 5 これに対し、製造後空気に接触させたM C M Bについては、図2および第1表に示す様に、Q Sの量（重量％）と1 0 0 0℃で焼成後に得られる成型焼結体の曲げ強度（ kgf/cm^2 ）との間に明確な相関関係は認められない。
- 10 なお、M C M B焼結体は、平均粒径6 μm のM C M B粒子を圧力0.4トン/ cm^2 で直径30mm×長さ10mmの大きさに成型した後、不活性雰囲気中室温から1000℃まで150℃/時間の速度で昇温し、1000℃で1時間保持という条件で焼成して、得た。

第 1 表

15	M C M B	T I (%)	Q I (%)	Q S (%)	β -レジン (%)	O ₂ (%)	M S P	曲げ強度 (kgf/cm^2)
	1	95.19	86.71	13.29	8.49	1.5	34.7	1057
	2	95.48	87.48	12.52	8.00	1.21	24.4	391
	3	95.72	90.00	10.00	5.72	1.23	36.1	1290
	4	95.72	90.12	9.88	5.60	1.60	32.1	825

注：M C M B の試料 4 は、試料 3 を空气中 8 0 °C で
1 8 時間酸化させたものである。

第 1 表に示す結果から明らかな様に、Q S の量だけでは、M C M B の品質を評価することができないのに対し、
5 M S P を指標とする場合には、M C M B から得られる焼結体の曲げ強度特性を予測することができる。

また、N₂ 雰囲気下または不活性雰囲気下で製造した直後の酸化を受けていない M C M B を一定の条件下に酸化させた場合の M S P と M C M B 中に含まれる酸素原子
10 量の増加分 (Δ O %) との間に、図 3 に示す様に、ほぼ反比例関係が成立することが明らかとなった。

またさらに、酸化の有無にかかわらず、M C M B の自己焼結性とそれに基く焼結体の強度の発現が、M C M B の有する 3 5 0 °C までの温度で熔融する粘結分量に依
15 存することをも見出した。すなわち、M C M B の有する粘結成分が、成型体の加熱時に熔融して M C M B の球状粒子間に入り、成型体の体積を減少させるとともに、M C M B 球状粒子を相互に結合させることにより、焼結体の強度が発現されるという現象に鑑みて、M C M B 粒子
20 の表面に存在するこの粘結成分の挙動を観察することにより、焼成後の M C M B 圧縮成型焼結体の特性を予め評価し得ることを見出すとともに、M C M B の圧縮成型焼

結体の強度に影響を与える粘結成分の指標としてMSP
を使用し得ることをも見出した。

さらにまた、常温で加圧成型したMCMB成型体を1
000℃まで加熱して焼成するプロセスにおいて、成型
5 体が膨脹して満足な焼成体が形成されないケースについ
て研究を重ねた結果、 10 kgf/cm^2 の加圧下で測定した
MCMBのMSPが38容積%を超える場合には、MC
MB成型体の成型圧を 0.4 トン/cm^2 以上とすると、
焼成時に膨脹を生じて、焼結体の強度が十分に向上しな
10 い場合が多いことが判明した。

さらに、MCMBのMSPが30容積%未満の場合に
も、やはりMCMBを圧縮成型し、焼成した焼結体の強
度が高くなることも判明した（図5参照）。

したがって、MCMBのMSPは、30～38容積%
15 であることが好ましい。但し、MSPが36～38容積
%の場合は、MCMB成型焼結体の強度が不十分となる
場合があるので、MSPは、30～36容積%であるこ
とがより好ましい。

本発明者は、引き続き研究において、MCMBのMS
20 Pが高い場合には、MCMBを酸化処理することにより、
MSPを所望の値にまで低下させ得ることを見出した。
この酸化処理は、MCMB中に含まれている粘結成分が

溶融し始める温度以下の酸化性雰囲気中で行なうことが好ましい。粘結成分が溶融し始める温度は、M C M Bの種類により異なるが、通常150℃程度である。

また、N₂ 雰囲気下または不活性雰囲気下で製造した
5 直後のまだ酸化を受けていないM C M Bを、M C M B中の粘結成分が溶融し始める約150℃以下の温度で酸化して、M S Pを30～38容積%とした場合、酸化処理前後の酸素原子含有量（重量%）をそれぞれO₁ およびO₂ とし、酸化によって増加する酸素原子量を $\Delta O (=$
10 $O_2 - O_1)$ とすると、 $\Delta O = 0.5 \sim 0.6$ 重量%となることが判明した。

結論として、M C M BのM S Pを30～38容積%に制御することにより、このM C M Bを圧縮成型し、焼成して得られるM C M B焼結体の強度を高め得ることを見
15 出した。この場合には、成形体焼成時の膨れも殆ど生じない。

本発明は、上記のような新規な知見に基づいて完成されたものである。

図4に本発明方法を実施するに際してM S Pを測定する
20 ための装置の1例の概要を断面図として示す。

品質を評価すべきM C M B試料は、架台（7）に支持された試料容器（1）内に設けられた空間部（3）に収

容されている。空間部（３）の周囲には、加熱ヒーター（５）、（５）が配置されている。M C M B 試料には、ピストン（９）および荷重架台（１１）を介して荷重（１３）による加圧力が付加されている。

- 5 M S P の測定は、図 4 に示す装置を使用して、下記の様にして実施される。粒径を整えた一定量（例えば、粒径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、重量 $3 \sim 5 \text{ g}$ 程度）の M C M B 粒子を空間部（３）に収容し、 $1 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 程度の加圧下に $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度に加熱する。かくして、
- 10 M C M B 粒子の表面に存在する粘結成分が熔融して粒子間の間隙に入ることにより、試料全体の体積が次第に減少する。

- 本発明者の研究によれば、圧力 $1 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 程度、温度 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度という上記の加圧加熱条件下において、M C M B の体積減少率（加熱時に減少した体積を加熱前の充填体積で除したもの）が大きい程、
- 15 M C M B 粒子表面の粘結成分が多く、従って M C M B 粒子の熔融時の流動性が大きいことが判明した。そこで、前述の如く、M C M B を 10 kgf/cm^2 の加圧下で 350
- 20 $^\circ\text{C}$ まで加熱したときの体積減少率（容積％）を M S P と定義した。

溶剤分析に基く Q S 量（重量％）による M C M B の評

- 価は、酸化を受けていないM C M Bについては適用可能である。しかしながら、実務的にはM C M Bは空気中でハンドリングされ、酸化を受けるので、Q S量（重量％）による評価方法は、非実用的である。また、酸素原子量を測定する評価方法も、酸素原子量の絶対値ではなく、 N_2 雰囲気下または不活性雰囲気下で製造した直後の酸化を受けていないM C M Bの酸素原子量を基準として、その値との差による相対値により評価しなければならず、実施は難しい。
- 10 これに対し、上記で定義したM S Pを利用する場合には、M S PとM C M B成形体を1000℃で焼成した焼結体の曲げ強度との間には、図5に示すような関係が存在することが確認された。すなわち、粒径6 μm のM C M B粒子を圧力0.4トン/cm²で直径30mm×長さ10mmの大きさに成形し、不活性雰囲気中150℃/時間の速度で昇温し、1000℃で1時間保持という条件で焼成した後、曲げ試験を行ない、その強度を測定した。この実験に使用したM C M Bは、 N_2 雰囲気下で製造したM C M Bを空気中50～120℃で0.5～
- 20 5時間酸化処理したものである。図5の横軸のM S Pは、酸化処理後のM C M BのM S P値である。

図5に示す結果から、M C M B成形体の曲げ強度

(kgf/cm^2) と MSP (容積%) との間には、下記の関係式が成立することが明らかである。

$$\text{曲げ強度} = 37.44 \times \exp(0.096 \times \text{MSP})$$

図5に示す結果から、MSPからMCMBの1000
5 °C焼結体の曲げ強度を予め予測し得ることが明らかである。また、MCMB粒子のMSPが30～38容積%である場合には、高強度の成型焼結体が得られることが明らかである。MCMBのMSPが36～38容積%である場合には、焼結体の強度に多少のばらつきが生じてい
10 るが、30～36容積%の場合には、安定して曲げ強度の高い焼結体が得られる。

また、MCMBの有する粘結成分は、反応性が非常に高く、極めて酸化されやすい。この酸化による粘結成分の減少とそれに基づく成型焼結体の物性低下の程度は、本
15 発明方法により、容易に予測することができる。

また、焼成時の膨れの防止の観点から、酸化を受けていないMCMBの場合、前述の如く、特定の条件下にMCMBの酸化を行ない、MCMB中の酸素原子増加分($\Delta O\%$)が0.5～0.6重量%となるようにすれば、
20 MSPが30～38容積%程度となり、焼成時の膨れを防止することができ、強度の高い焼成体を製造し得ることを見出した。また、上記の様にして、MCMBを一度

酸化させた場合には、該酸化温度以下の温度では、それ以上酸化が進行しないことも判明した。従って、M S P の大きな M C M B を製造し、強制酸化により、M S P を 30 ~ 38 容積%、より好ましくは 30 ~ 36 容積%程度にすれば、それ以上の酸化が起こり難い安定した M C M B が得られる。

M C M B は、例えば、特開平 1 - 2 7 9 6 8 号に記載された方法により製造することができる。この方法は、下記の様な工程からなっている。

10 タールの熱重合分解→遠心分離→溶融成分調整→乾燥→分散・分級→製品

上記の方法は、乾燥工程までを N_2 雰囲気中で行ない、分散・分級工程を冷所で行なっているので、製造直後の M C M B はほとんど酸化されていない。

15 この酸化を受けていない M C M B の Q S 量（重量%）を 6.9 ~ 12.2 % の範囲にコントロールすることは、溶融成分調整において、例えば、遠心分離後の M C M B 固形分の洗浄液としてトルエンを使用するとともに、洗浄回数および／または洗浄温度を調整することにより、
20 可能であることが判明した。

また、酸化を受けていない M C M B の M S P は、実施例 1 に示すように、遠心分離後の M C M B 固形分のトル

エンによる洗浄回数を一定回数以下とすることにより、調整可能である。従って、製造直後のM C M Bを溶剤洗浄してM S Pを30～38容積%、より好ましくは30～36容積%としたものを圧縮成型し、焼成して、高強度のM C M B焼成品を得ることも可能である。しかしながら、溶剤洗浄のみによってM S Pを上記範囲内に制御したものは、空气中に放置すると、酸化してM S Pが変化してしまう。特に、気温の高い夏期にはM S Pが変化しやすく、管理が難しい。これに対し、製造されたM C M Bを酸化処理して、M S Pを上記の範囲に制御した場合には、そのM S Pは、M C M Bを空气中に放置しても、実質的に変化しないので、管理が容易である。当然のことながら、溶剤洗浄したM C M Bをさらに酸化処理して、M S Pを上記の範囲に制御しても良い。

酸化されたM C M B中のM S Pを30～38容積%の範囲にコントロールするための方法は、以下の2つのフローのいずれかに従って行なうことができる。

(1) タールの熱重合反応→遠心分離→溶融成分調整→乾燥→酸化→分散・分級→製品

(2) タールの熱重合反応→遠心分離→溶融成分調整→乾燥→分散・分級→酸化→製品

上記(1)および(2)のいずれの場合にも、酸化は、

分散・分級前または分散・分級後のM C M B粒子を酸化性雰囲気（例えば、空気、酸素富化空気、純酸素など）と接触させ、M C M B中のM S Pを30～38容積％程度となるようにすれば良い。酸化は、M C M B中の粘結成分が熔融し始める温度（約150℃）以下で行なえば良い。酸化方法は、所望の効果が達成される限り、特に限定されない。酸化温度が50℃未満の場合には、酸化に時間がかかり過ぎるので、50℃以上で酸化を行なうことが好ましい。但し、50℃未満においても、時間を十分にかければ酸化をおこなうことができるので、温度条件は、臨界的なものではない。

M S Pが30～38容積％のM C M Bを圧縮成型し、焼成して、摺動材として使用する場合には、摩耗量を低減させるために、M C M Bにアスペクト比0.1～1000程度に粉碎した炭素繊維をM C M B重量の1～30％程度添加してもよい。炭素繊維としては、石炭ピッチ系、石油ピッチ系、P A N系などのいずれでもよいが、石炭ピッチ系がより好ましい。石炭ピッチ系炭素繊維としては、不融化繊維、炭化繊維、黒鉛化繊維のいずれでもよいが、不融化繊維がより好ましい。また、摺動材としての摩擦係数を低下させるために、原料M C M Bに粒径0.1～10μm程度のT i B₂などのセラミックス

ホウ化物をM C M B 重量の1～10%程度添加してもよい。

発明の効果

本発明によれば、M S P 30～38容積%のM C M B
5 を圧縮成型し、焼成することにより、高強度のM C M B
成型焼結体を得ることができる。

また、M C M B のM S P を指標として管理することにより、最終的に製造されるM C M B 成型焼結体の強度を予測することができるので、品質が安定した製品を製造
10 することができる。

実施例

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例 1

15 下記第2表に示す3種のM C M B (A～C)は、いずれも同一のタールから製造されたものである。即ち、原料タールを397℃で熱重合反応に供し、次いで遠心分離を行なって得たM C M B 1部にトルエン4部を加え、所定の温度で所定回数洗浄して得た。

20 第2表に洗浄条件、並びにQ S 含有量、M S P とQ S との関係を示す。

第 2 表

M C M B	洗 浄 回 数	温 度 (%)	時 間 (hr)	MSP	Q S (%)
A	1	2 0	1	4 1	1 2 . 7
B	2	8 0	1	3 6	1 0 . 1
C	4	8 0	1	2 9	6 . 4

第 2 表に示す結果から、トルエンによる洗浄条件を調整することにより、M S P を制御し得ることが明らかである。

10 実施例 2

下記第 3 表に示す 3 種の M C M B (D ~ F) は、いずれも酸化されていないものであり、その M S P が 3 8 容積 % を超えるものである。これらを空气中 1 2 0 °C で所定時間酸化した場合の結果 (D₁ ~ F₁) を第 3 表に併せて示す。

また、平均粒径 6 μ m の M C M B 粒子を圧力 0 . 4 トン / cm² で直径 3 0 m m × 長さ 1 0 m m の大きさに成型し、窒素雰囲気中 1 0 0 0 °C まで 1 5 0 °C / 時間の速度で昇温し、1 0 0 0 °C で 1 時間保持という条件で焼成して得た M C M B 成型焼結体の曲げ強度をも第 3 表に併せて示す。

第 3 表

5

MCMB	酸 化 処 理	MSP (%)	曲げ強度 (kgf/cm^2)
D	な し	40. 5	—
D ₁	120℃×4. 8時間	35. 0	1335
E	な し	39. 0	—
E ₁	120℃×3. 0時間	35. 4	1285
F	な し	38. 6	—
F ₁	120℃×2. 8時間	34. 9	1334

10

第3表に示す結果から明らかな様に、空气中で酸化することにより、MSPをコントロールすることが可能であり、曲げ強度大なる焼結体を得られている。

実施例3

15 上記第3表に示す試料F₁をさらに空气中50℃で所定時間保存した場合のMSPおよびこれを実施例2と同様にして焼結して得た焼結体の曲げ強度を第4表に併せて示す。

20

第 4 表

保存期間 (日)	M S P (%)	曲げ強度 (kgf/cm ²)
0	34.9	1334
10	34.9	1320
30	34.8	1325
60	34.8	1327

第4表に示す結果から明らかな様に、本発明方法により酸化処理を行なった後のMCMBにおいては、酸化処理温度以下では実質的に酸化が進行しないことが明らかである。

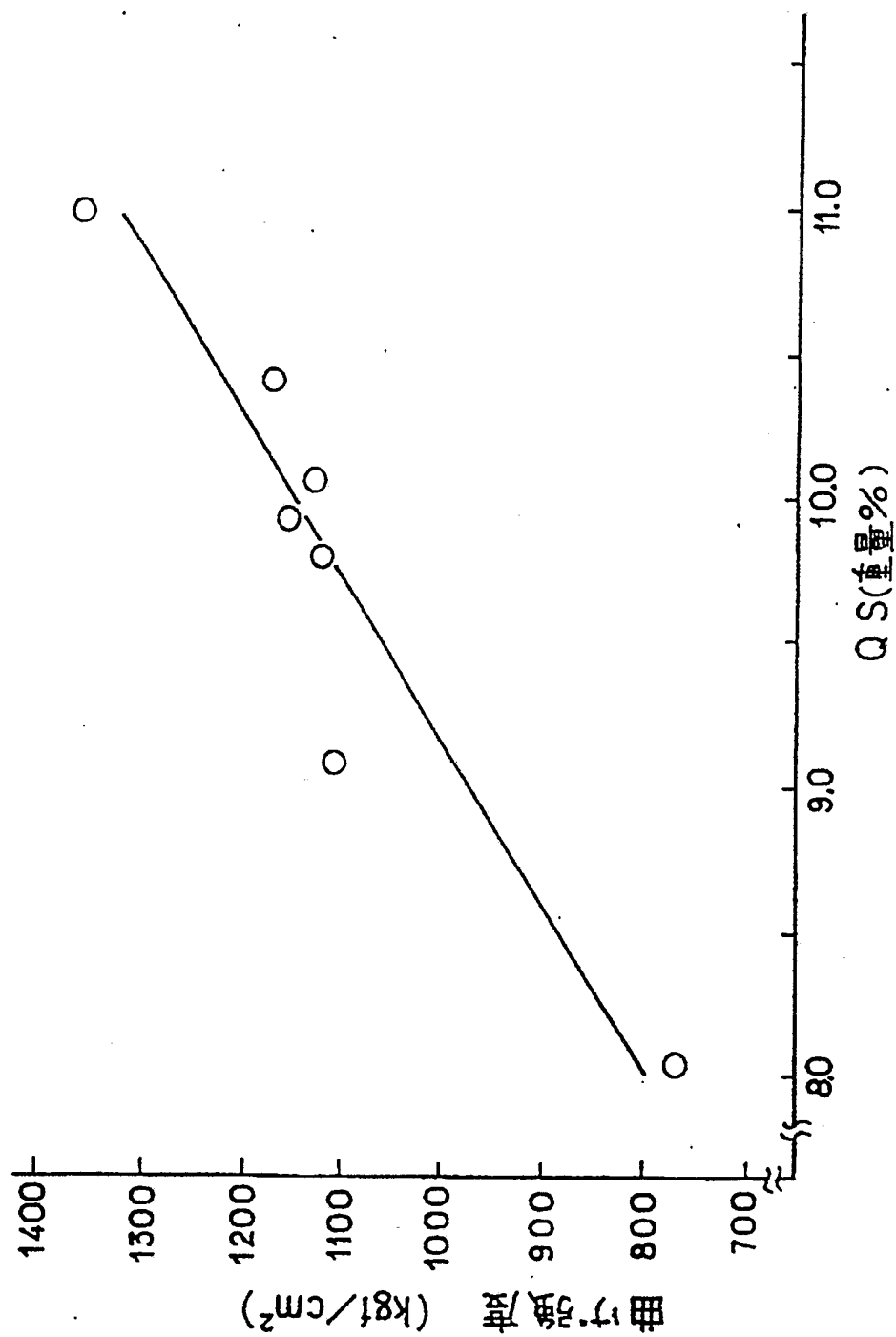
請 求 の 範 囲

1. M S P (Maximum Solubility Percent) が 30 ~ 38 容積% のメソカーボンマイクロビーズ (M C M B) を圧縮成型し、焼結することを特徴とする高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法 ;
ここに、M S P とは、所定量の M C M B を 10 kgf/cm^2 の加圧下に 350°C まで加熱したときの体積減少率 (容積%) である。
2. 圧縮成型に先立って M S P が 38 容積% を超える M C M B を酸化処理することにより、その M S P を 30 ~ 38 容積% に調整する第 1 請求項に記載の高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法。
3. M C M B の酸化処理を M C M B に含まれている粘結成分が溶解し始める温度以下の酸化性雰囲気で行なう第 2 請求項に記載の高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法。
4. M C M B の酸化処理を 150°C 以下の酸化性雰囲気で行なう第 2 請求項に記載の高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法。
5. 成型圧縮に使用する M C M B の M S F が 30 ~ 36 容積% である第 1 請求項ないし第 4 請求項のいずれかに記載の高強度の M C M B 成型焼結体の製造方法。

6. 圧縮成型に先立ってMSPが38容積%を超えるMCMBを溶剤洗浄することにより、そのMSPを30～38容積%に調整する第1請求項に記載の高強度のMCMB成型焼結体の製造方法。
- 5 7. 所定空間内に収容したMCMBを一定の加圧下に加熱し、その体積減少率(MSP)を測定することにより、該MCMBを成型圧縮し、焼成した場合に得られるMCMB成型焼結体の品質を管理する方法。
8. MCMBを 10 kgf/cm^2 で加熱した状態で350℃
- 10 まで加熱する第7請求項に記載のMCMB成型焼結体の品質を管理する方法。

$\frac{1}{5}$

図 1



2/5

図 2

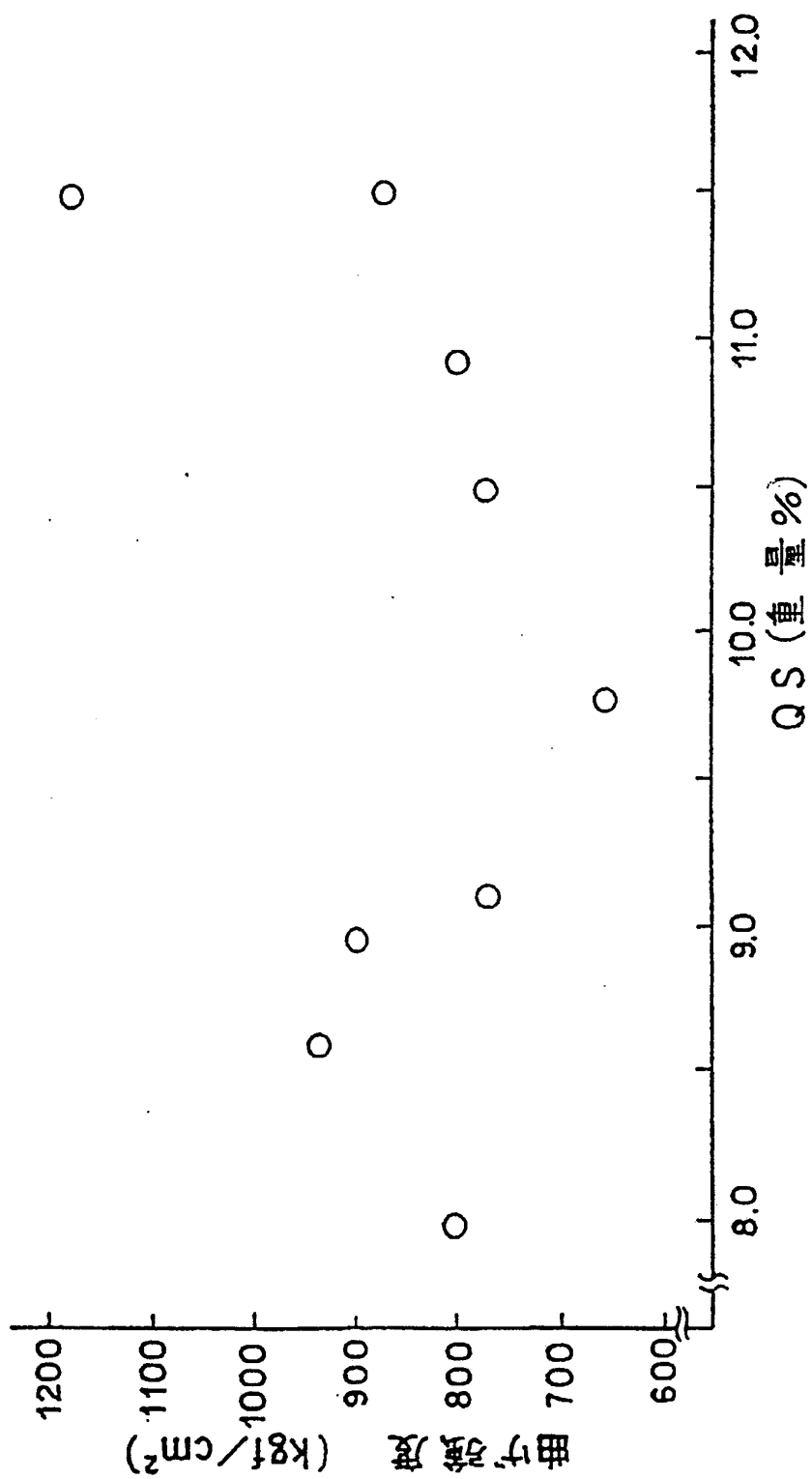
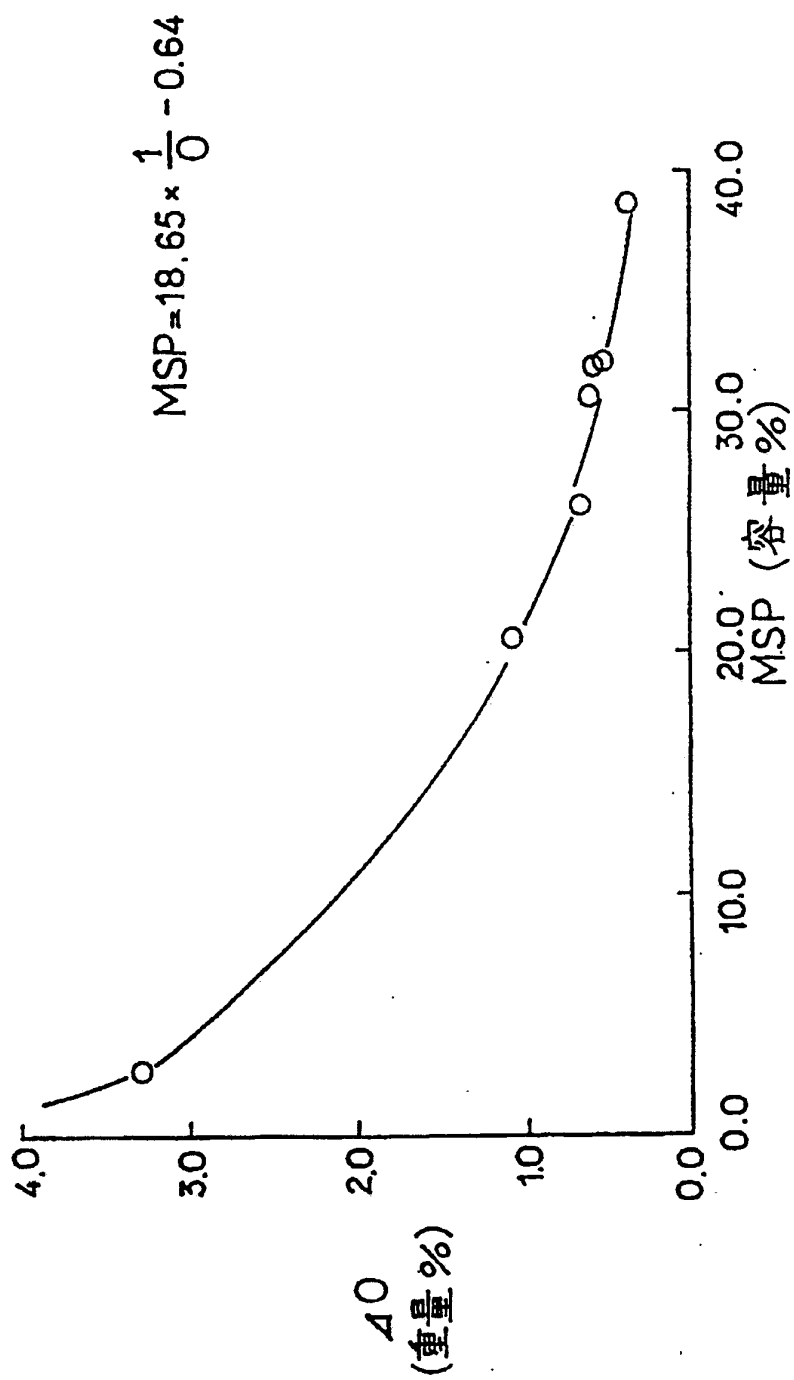
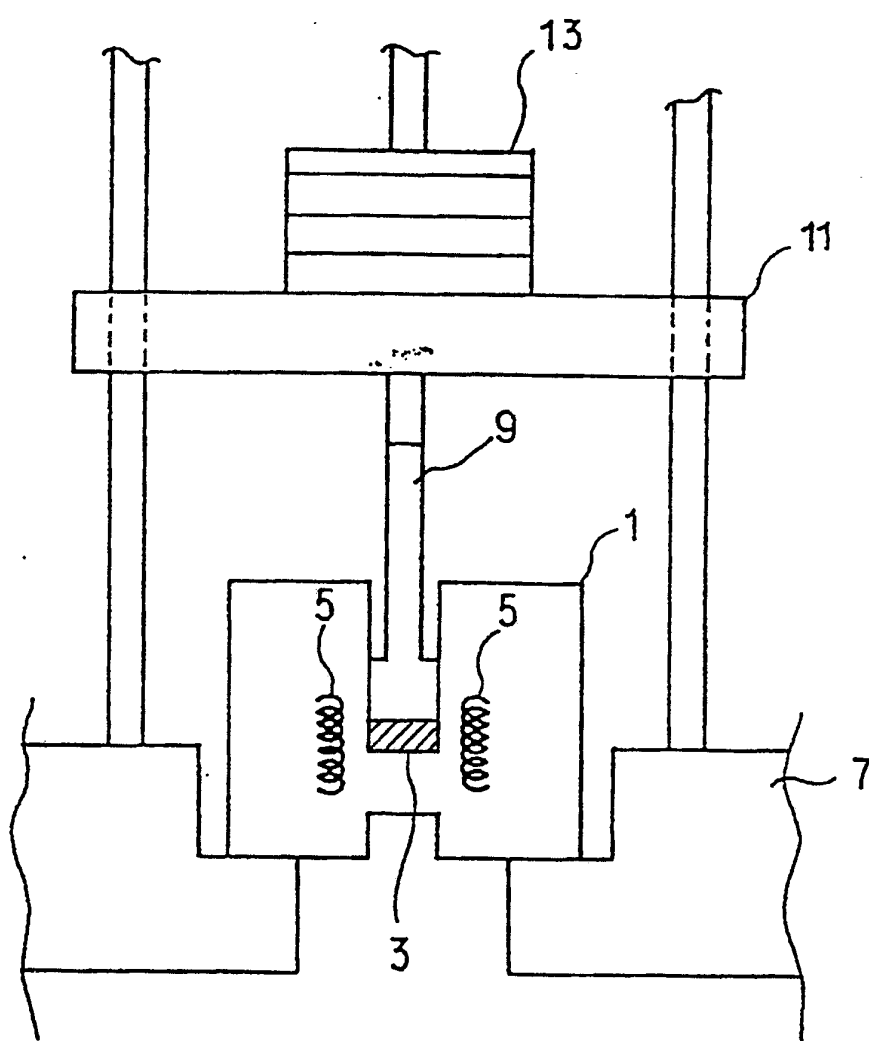


図 3



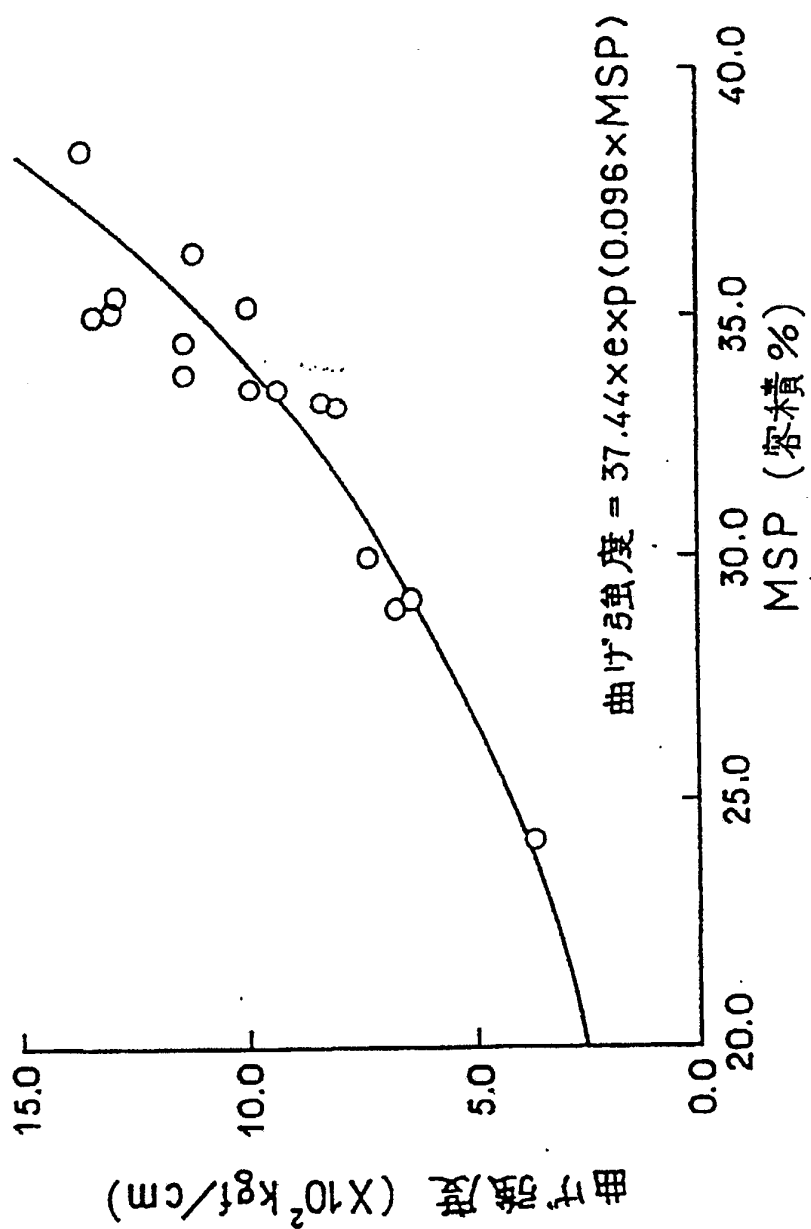
4/5

図 4



5/5

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00800

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C04B35/52, C01B31/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C04B35/52, C01B31/02, C10B57/04	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1992
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1992
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 1-290559 (Kawasaki Steel Corp., Toyo Tanso K.K.), November 22, 1989 (22. 11. 89), Lines 4 to 11, left column, page 1 (Family: none)	1
A	JP, A, 60-51612 (Osaka Gas Co., Ltd.), March 23, 1985 (23. 03. 85), Line 3, left column to line 4, right column, page 1 (Family: none)	1
A	JP, A, 1-212207 (Osaka Gas Co., Ltd.), August 25, 1989 (25. 08. 89), Lines 4 to 14, left column, page 1, line 3, lower part, right column to last line, lower part, left column, page 3 (Family: none)	1-4
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
September 1, 1992 (01. 09. 92)		September 22, 1992 (22. 09. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 92/ 00800

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁴ C04B35/52, C01B31/02		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C04B35/52, C01B31/02, C10B57/04	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-290559 (川崎製鉄株式会社, 東洋炭素株式会社), 22. 11月. 1989 (22. 11. 89), 第1頁左欄第4行-第11行 (ファミリーなし)	1
A	JP, A, 60-51612 (大阪瓦斯株式会社), 23. 3月. 1985 (23. 03. 85), 第1頁左欄第3行-右欄第4行 (ファミリーなし)	1
A	JA, A, 1-212207 (大阪瓦斯株式会社), 25. 8月. 1989 (25. 08. 89), 第1頁左欄第4行-第14行, 第2頁下段右欄第3行- 第3頁下段左欄末行 (ファミリーなし)	1-4
※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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 01. 09. 92	国際調査報告の発送日 22. 09. 92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 井 出 隆 一	4 G 7 3 1 0