

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6624686号  
(P6624686)

(45) 発行日 令和1年12月25日 (2019. 12. 25)

(24) 登録日 令和1年12月6日 (2019.12. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/536 (2006. 01)

C O 4 B 35/536

C 2 2 C 1/10 (2006. 01)

C 2 2 C 1/10 E

C 2 2 C 33/02 (2006. 01)

C 2 2 C 33/02 1 O 3 E

請求項の数 18 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-536987 (P2016-536987)	(73) 特許権者	301008534
(86) (22) 出願日	平成26年11月13日 (2014. 11. 13)		ベイカー ヒューズ インコーポレイテッ ド
(65) 公表番号	特表2017-505274 (P2017-505274A)		アメリカ合衆国, テキサス州 7 7 2 1 0
(43) 公表日	平成29年2月16日 (2017. 2. 16)		, ヒューストン, ビー. オー. ボックス
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/065389		4 7 4 0
(87) 国際公開番号	W02015/088698		P. O. B o x 4 7 4 0, H o u s t o
(87) 国際公開日	平成27年6月18日 (2015. 6. 18)		n, T X 7 7 2 1 0, U. S. A.
審査請求日	平成29年9月11日 (2017. 9. 11)	(74) 復代理人	100144048
(31) 優先権主張番号	14/103, 095		弁理士 坂本 智弘
(32) 優先日	平成25年12月11日 (2013. 12. 11)	(74) 代理人	100087594
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 福村 直樹
(31) 優先権主張番号	14/534, 356		
(32) 優先日	平成26年11月6日 (2014. 11. 6)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素複合材、製造方法、及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の膨張黒鉛粒子と、  
アルミニウム、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、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、若しくは鉄合金の炭化物、又は前記炭化物の少なくとも1つを含む組合せを含有する第二相とを含み、  
該第二相が同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合することを特徴とする炭素複合材。

【請求項 2】

前記膨張黒鉛粒子の量が、前記炭素複合材の全重量に基づいて50～98重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の炭素複合材。

10

【請求項 3】

前記第二相が、ある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面とをさらに接合することを特徴とする、請求項1に記載の炭素複合材。

【請求項 4】

前記膨張黒鉛粒子の量が、前記炭素複合材の全重量に基づいて25～95重量%であることを特徴とする、請求項3に記載の炭素複合材。

【請求項 5】

複数の膨張黒鉛粒子と、  
ポリフェノール、ポリアクリロニトリル、エポキシ樹脂、レーヨン、ピッチ、又はこれ

20

らの少なくとも1つを含む組合せから誘導される架橋ポリマーの炭化生成物を含有する第二相と、

アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、若しくは鉄から選択される金属、又は該金属の合金である充填材とを含有し、

該第二相が同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合することを特徴とする炭素複合材。

【請求項6】

前記炭素複合材が、2重量%～50重量%の前記充填材、2重量%～20重量%の前記第二相、及び30重量%～96重量%の前記膨張黒鉛粒子を含有することを特徴とする、請求項5に記載の炭素複合材。

10

【請求項7】

複数の膨張黒鉛粒子と、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、若しくは鉄から選択される金属、又は該金属の合金である充填材とを含有する配合物を圧縮して予備形成物を作製し、

該充填材の融点よりも20～100 高い温度に該予備形成物を加熱して、アルミニウム、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、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、若しくは鉄合金の炭化物、又は前記炭化物の少なくとも1つを含む組合せを含有し、同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面と基礎面とを接合する第二相を形成することを含み、

前記充填材が0.05～250ミクロンの平均粒子径を有する炭素複合材の製造方法。

20

【請求項8】

前記第二相が、ある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面とをさらに接合することを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記加熱が5,000psi～30,000psiの圧力下で行われることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項10】

前記配合物が、該配合物全体の重量に基づいて、5重量%～75重量%の前記充填材と25重量%～95重量%の前記膨張黒鉛粒子とを含有することを特徴とする、請求項7に記載の方法。

30

【請求項11】

複数の膨張黒鉛粒子を作製し、

蒸着によって膨張黒鉛粒子の基礎面に、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、若しくは鉄から選択される金属、又は該金属の合金である充填材を付着させて充填材付着膨張黒鉛を作製し、

該充填材付着膨張黒鉛を圧縮して予備形成物を作製し、

該予備形成物を加熱して、アルミニウム、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、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、若しくは鉄合金の炭化物、又は前記炭化物の少なくとも1つを含む組合せを含有し、同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合する第二相を形成することを含み、

40

前記充填材が0.05～250ミクロンの平均粒子径を有する炭素複合材の製造方法。

【請求項12】

前記蒸着が、物理気相蒸着、化学気相蒸着、原子層蒸着、レーザー蒸着、又はプラズマ蒸着を含むことを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記加熱が5,000psi～30,000psiの圧力下で行われることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項14】

前記加熱が600～1400 で行われることを特徴とする、請求項11に記載の方法

50

。

## 【請求項 15】

膨張黒鉛粒子と、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、若しくは鉄から選択される金属、又は該金属の合金である充填材と、ポリフェノール、ポリアクリロニトリル、エポキシ樹脂、レーヨン、ピッチ、又はこれらの少なくとも1つを含む組合せから選択される架橋可能なポリマーと、アミン、環状酸無水物、及びこれらの少なくとも1つを含む組合せから選択される架橋剤とを含有する配合物を圧縮して予備形成物を作製し、

該架橋可能なポリマーを該架橋剤で架橋して架橋ポリマーを含有する組成物を作製し、  
該組成物を加熱して該架橋ポリマーから誘導された炭化生成物を形成することを含み、  
該炭化生成物は同じ膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合し、該炭化生成物はある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面とを更に接合し、

前記充填材が0.05～250ミクロンの平均粒子径を有する炭素複合材の製造方法。

## 【請求項 16】

前記配合物が、2重量%～50重量%の前記架橋可能なポリマーと、2重量%～20重量%の前記充填材と、30重量%～96重量%の前記膨張黒鉛粒子とを含有することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

## 【請求項 17】

請求項1に記載の炭素複合材を含有することを特徴とする物品。

## 【請求項 18】

前記物品が、シール材、フラック・プラグの部品、ブリッジ・プラグ、パッキン要素、拡張パッキン要素、O-リング、ボンデッドシール、プレットシール、サブサーフェス・セーフティ・バルブ・ダイナミックシール、サブサーフェス・セーフティ・バルブ・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、又はESPシールを含むことを特徴とする、請求項17に記載の物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この開示は炭素複合材、特に、膨張黒鉛を含有する炭素複合材、その製造方法、及びこのような炭素複合材から形成される物品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

弾性体は比較的柔らかくて変形可能であり、それ故に、シール材、接着剤、及び可撓性のある成型部材に広く使用されてきた。弾性体は、ダウンホール機器のシール材としても使用されてきている。しかしながら、油及びガスの生産活動は、より厳しく不便な環境へと移行し続けており、弾性体は過酷な条件下では分解し易いので、その性能は満足な水準には達していない。その結果、重油の探査に制限を掛けてきた。

## 【0003】

耐食性が高く、高温高圧耐性に優れているので、ダウンホール機器用の代替シール材として金属が提案されてきた。しかしながら、金属は低延性で低弾性である。したがって、粗いケーシングの表面をシールするのに、弾性体に比べて金属は効果的ではない。

## 【0004】

可撓性のある黒鉛などの炭素材料は、熱的及び化学的安定性、可撓性、圧縮性、並びに順応性が高いので、弾性体又は金属に代わる将来有望な代替シール材の1つである。しかしながら、ある種の炭素材料は機械的性質が弱く、そのような炭素材料を含有する要素及び器具の構造的な一体性に影響を与えてしまうことがある。

## 【0005】

したがって、この技術分野においては、安定性、弾力性及び機械的強度等の性質の良好なバランスを有するシール材への需要が依然としてある。

## 【発明の概要】

## 【0006】

一態様において、炭素複合材は、複数の膨張黒鉛粒子と、炭化物、ポリマーの炭化生成物、又はその組合せを有する第二相とを含み、該第二相は同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面(basal planes)を接合する。

## 【0007】

別の態様において、炭素複合材を形成する方法は、複数の膨張黒鉛粒子と充填材とを含有する配合物を圧縮して予備形成物を作製し、該充填材の融点よりも20 ~ 100 高い温度に該予備形成物を加熱して同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面と基礎面とを接合する第二相を形成することを含み、任意に前記充填材が約0.05 ~ 約250ミクロンの平均粒子径を有している。

10

## 【0008】

更に別の態様において、炭素複合材を製造する方法は、複数の膨張黒鉛粒子を作製し、蒸着によって膨張黒鉛粒子の基礎面に充填材を付着させて充填材付着膨張黒鉛を作製し、該充填材付着膨張黒鉛を圧縮して予備形成物を作製し、前記充填材の融点よりも20 ~ 100 高い温度に該予備形成物を加熱して同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合する第二相を形成することを含み、任意に前記充填材が約0.05 ~ 約250ミクロンの平均粒子径を有している。

## 【0009】

更にまた別の態様においては、炭素複合材を形成する方法は、膨張黒鉛粒子、充填材、架橋可能なポリマー、及び架橋剤を含有する配合物を圧縮して予備形成物を作製し、該架橋可能なポリマーを架橋剤で架橋して架橋ポリマーを含有する組成物を作製し、該組成物を加熱して該架橋ポリマーから誘導された炭化生成物を形成することを含み、ここにおいて、該炭化生成物は同じ膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合し、該炭化生成物はある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面とを更に接合し、また、任意に前記充填材が約0.05 ~ 約250ミクロンの平均粒子径を有している。

20

## 【0010】

前記炭素複合材を含有する物品も開示されている。

## 【0011】

以下の記載は、いかなる様態にも本発明を限定するものと理解すべきではない。添付の図面に関しては、類似の要素には同様の番号が付されている。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1A】図1(a)は圧縮前の膨張黒鉛構造体の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図1BC】図1(b)と1(c)とは圧縮後の膨張黒鉛構造体の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図2】膨張黒鉛の機械的強度を向上させる好適なメカニズムの略図である。

【図3】熱拡散法による炭素複合材の形成を説明するフロー・チャートである。

【図4】蒸着法による炭素複合材の形成を説明するフロー・チャートである。

40

【図5】ポリマーの炭素化による炭素複合材の形成を説明するフロー・チャートである。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0013】

黒鉛は炭素原子の六角形配列又は六角形ネットワークで作られている。六角形に配置された炭素原子のこれらの層面はほぼ平坦であり、相互にほぼ平行又は等距離であるように配向又は配列されている。炭素原子のほぼ平坦で平行且つ等距離なシート又は層は、通常、基礎面と称されている。したがって、黒鉛は炭素の積層構造体として特徴付けることができる。

## 【0014】

黒鉛の複数の基礎面は、弱いファンデルワールス力によってまとめられている。黒鉛、

50

特に天然黒鉛は、層に垂直な方向に大きく膨張することができるように、重ね合わされた炭素層又は炭素積層体の間の空間がかなり開くように処理することができる。このようにして、炭素の層の薄層性がほぼ維持される膨張黒鉛構造体を形成することができる。

【0015】

黒鉛構造又は膨張黒鉛構造を検討すると、2つの軸又は方向、即ち、「c」軸又は「c」方向及び「a」軸又は「a」方向、が常に注目されている。「a」軸又は「a」方向は炭素層に平行な方向、又は「c」方向に垂直な方向として考えることができる。

【0016】

膨張黒鉛粒子は外観が芋虫のようであり、それ故に一般に芋虫と称されている。図1(a)は膨張黒鉛構造体の顕微鏡(SEM)画像である。図1(a)に示されているように、膨張黒鉛は芋虫の軸に垂直で相互に平行な複数の基礎面を有している。

10

【0017】

複数の芋虫状膨張黒鉛粒子を圧縮して物品にすることができ、得られた物品は、元の黒鉛とは異なり、可撓性があり、良好な弾性を有している。しかしながら、圧縮の最中にこれらの芋虫状膨張黒鉛粒子が潰れて、膨張黒鉛粒子の基礎面が圧縮方向に実質的に垂直になるように配向する。理論に縛られることは望まないが、1つの膨張黒鉛粒子内の基礎面と基礎面との間には弱いファンデルワールス力のみが存在し、ある膨張黒鉛粒子の基礎面と別の膨張黒鉛粒子の基礎面との間には何の力も存在せず、それ故に膨張黒鉛の集合体は機械的強度が弱いと考えられている。図1(b)と1(c)とは圧縮後の膨張黒鉛のSEM画像である。

20

【0018】

出願人は、膨張黒鉛の集合体の機械的強度を向上させる方法を見出した。都合の良いことに、当該方法は、膨張黒鉛の芋虫状構造体の表面ではなく、構造体の内側に第二相を導入することによって基礎面レベルで膨張黒鉛の機械的強度を高める。この第二相は、図2に機構Aとして図示されているように、1つの膨張黒鉛粒子内で基礎面と基礎面とを接合することができる。或いは、この第二相は同一の黒鉛粒子内の基礎面同士を接合すると同様に、ある黒鉛粒子の基礎面と別の黒鉛粒子の基礎面とを接合する。この機構は、機構Bとして図2に示されている。

【0019】

基礎面レベルで第二相を形成する方法の1つは、複数の膨張黒鉛粒子と充填材との配合物を圧縮して予備成形物を作製し、該充填材の融点よりも20 ~ 100 高い温度に該予備成形物を加熱して同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面と基礎面とを接合することである。

30

【0020】

膨張黒鉛は、天然黒鉛を化学的インターカレーションと高温での突然の膨張とによって合成することができる。一態様において、膨張黒鉛は、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛材料を硫酸、硝酸、クロム酸、ホウ酸、又は $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{SbCl}_5$ 等のハロゲン化物で処理して膨張可能な黒鉛を形成する段階、得られた膨張可能な黒鉛を例えば800 以上の高温で急速に加熱して熱分解ガスを発生させ、その圧力を黒鉛の層間の間隔を広げるのに使用して膨張黒鉛を形成する段階を経て製造される。

40

【0021】

膨張黒鉛粒子は、用途に適したあらゆる形状又は大きさを有することができる。ここで用いられている「黒鉛粒子」は、黒鉛粒、片状黒鉛、又は黒鉛結晶を含む。

【0022】

膨張黒鉛粒子を充填材と均一に混合して配合物を作製する。混合は、黒鉛粒子全体に完全に充填材を分散させることのできる公知のあらゆる混合方法で行うことができる。好適な充填材は、 $\text{SiO}_2$ 、Si、B、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、又は金属若しくは合金を含む。金属としては、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、又は鉄を挙げることができる。合金は、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、又は鉄の合金を含む。好適な合金の1つは鋼鉄である。これらの材料は、粒子状、繊維状、及びワイヤ状

50

などの様々に異なる形状を有することができる。このような材料の組合せも用いることができる。一態様において、充填材は、約0.05～約250ミクロン、約0.05～約50ミクロン、約1～約40ミクロン、具体的には約0.5～約5ミクロン、より具体的には約0.1～約3ミクロンの平均粒子径を有している。理論に縛られることは望まないが、充填材がこれらの範囲内の大きさを有するときには、充填材は膨張黒鉛粒子の中に均一に分散する。粒子径は、例えば、レーザー光源を用いた静的光散乱法（SLS）又は動的光散乱法（DLS）等の粒子径を測定する適切な方法によって測定することができる。

#### 【0023】

膨張黒鉛粒子は、配合物全体の重量に基づいて25重量%～95重量%又は50重量%～80重量%の量で配合物中に存在する。充填材は、配合物全体の重量に基づいて5重量%～75重量%又は20重量%～50重量%の量で存在する。

10

#### 【0024】

次に、膨張黒鉛粒子と充填材とを含有する配合物は圧縮されて予備成形物になる。この予備成形物は任意に気孔を有している。充填材を溶解した後に、溶解した充填材が気孔を埋めて膨張黒鉛粒子との接触を最大にすることができる。

#### 【0025】

予備成形物は、充填材の融点よりも20～100 高い温度又は20～50 高い温度で、5分～3時間又は30分～3時間加熱することができる。この加熱は、大気圧下又は5,000psi～30,000psiの過圧下で行うことができる。不活性雰囲気下、例えば、アルゴンガス又は窒素ガス下で加熱を行うこともできる。加熱の手段は特に限定されていない。一態様において、オープン内で加熱を行うことができる。

20

#### 【0026】

理論に縛られることは望まないが、このようなプロセス条件下では、充填材が膨張黒鉛粒子の芋虫状構造体の壁を通り抜けて膨張黒鉛の炭素と反応して炭化物を形成し、このようにして基礎面と基礎面とを接合すると考えられている。充填材は、ある膨張黒鉛粒子と別の膨張黒鉛粒子との境界にあってもよい。このように、第二相は、さらに、ある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面とを接合することができる。一態様において、第二相は、同一の黒鉛粒子の複数の基礎面を含むと共に複数の異なる黒鉛粒子を含む連続母材である。

#### 【0027】

30

第二相は、例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、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、又は鉄合金の炭化物等の金属炭化物を含有することができる。これらの炭化物は、対応する金属又は金属合金を膨張黒鉛の基礎面の炭素と反応させることによって形成される。第二相は、また、SiO<sub>2</sub>若しくはSiを膨張黒鉛の炭素と反応させて形成したSiC、又はB若しくはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を膨張黒鉛の炭素と反応させて形成したB<sub>4</sub>Cを含有することもできる。充填材の組合せが使用されるときは、第二相はこれらの炭化物の組合せを含有することができる。

#### 【0028】

この方法によって炭素複合材を製造する好適な体系が図3に示されている。図3に示されているように、膨張黒鉛と金属粉末とを混合・圧縮して予備成形物を形成する。次いで、予備成形物を加熱して、浸透及び侵入によって金属を同一の黒鉛粒子の基礎面と基礎面との間に配置し、更に、金属を異なる複数の黒鉛粒子の基礎面と基礎面との間に配置する。熱処理によって、また、金属が膨張黒鉛の炭素と反応して最終的な複合材を形成する。

40

#### 【0029】

別の態様において、炭素複合材を製造する方法は、複数の膨張黒鉛粒子を作製し、蒸着によって膨張黒鉛粒子の基礎面に充填材を付着させて充填材付着膨張黒鉛を作製し、該充填材付着膨張黒鉛を圧縮して予備成形物を作製し、該予備成形物を加熱して同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面と基礎面とを接合する第二相を形成することを含む。

#### 【0030】

50

膨張黒鉛と充填材とについては先に記載した。充填材は、膨張黒鉛粒子の基礎面に蒸着によって付着させることができる。「蒸着」工程とは、気相を介して基板上に材料を付着させることを意味する。蒸着方法としては、物理気相蒸着、化学気相蒸着、原子層蒸着、レーザー蒸着、及びプラズマ蒸着を含むことができる。充填材前駆体の例としては、トリメチルアルミニウムとニッケルカルボニルとを挙げることができる。物理蒸着、化学蒸着及びプラズマ蒸着に様々な変更を加えた方法も用いることができる。好適な蒸着方法としては、プラズマアシスト化学蒸着、スパッタリング、イオンビーム蒸着、レーザーアブレーション、又は熱蒸発を挙げることができる。理論に縛られることは望まないが、膨張黒鉛の芋虫状構造体は、強い吸収能力を有する高度に多孔質の構造体であると考えられている。この理由により、充填材の前駆体ガスは芋虫状構造体の壁を通り抜けて拡散し、膨張黒鉛の基礎面に付着した状態の充填材を形成する。

10

#### 【0031】

蒸着によって充填材が付着した膨張黒鉛が作られ、それは粉末の形態であることもある。充填材が付着した膨張黒鉛を圧縮して予備成形物を形成することができる。次いで、予備成形物を加熱して充填材を膨張黒鉛の炭素と反応させ、膨張黒鉛粒子の複数の基礎面を保持する第二相を形成することができる。

#### 【0032】

一態様において、加熱温度は充填材の融点よりも高い。このような状況下で、第二相は液相接合によって形成された炭化物を含有している。或いは、加熱温度は充填材の融点よりも50～100 低い。この場合、第二相は固相接合によって形成された炭化物を含有している。一態様において、加熱温度は600 ～1400 、又は600 ～1000 である。加熱は、大気圧下又は5,000psi～30,000psiの過圧下で行うことができる。不活性雰囲気下、例えば、アルゴンガス又は窒素ガス下で加熱を行うこともできる。

20

#### 【0033】

炭素複合材における充填材の量は、堆積材料の濃度、蒸着温度、及び膨張黒鉛が蒸着反応装置に滞留する時間に応じて変えることができる。充填材は、炭素複合材の全重量に基づいて2重量%～50重量%又は10重量%～25重量%の量で存在することができる。膨張黒鉛粒子は、炭素複合材の全重量に基づいて50重量%～98重量%又は75重量%～90重量%の量で存在することができる。

#### 【0034】

この方法によって炭素複合材を製造する好適な体系が図4に示されている。図4に示されているように、蒸着技術によって膨張黒鉛の基礎面に金属が付着する。圧縮の後に、予備成形物を加熱し、金属を膨張黒鉛の炭素と反応させて最終的な複合材を形成する。

30

#### 【0035】

炭素複合材を製造する方法は、複数の膨張黒鉛粒子、充填材、架橋可能なポリマー、及び架橋剤を含有する配合物を圧縮して予備成形物を作製し、該架橋可能なポリマーを架橋剤で架橋して架橋ポリマーを含有する組成物を作製し、該組成物を加熱して該架橋ポリマーから誘導された炭化生成物を形成することを含み、ここにおいて、該炭化生成物は同一の膨張黒鉛粒子の少なくとも2つの隣接する基礎面を接合し、該炭化生成物は、更に、ある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面とを接合する。この方法によって炭素複合材を製造する好適な体系が図5に示されている。

40

#### 【0036】

架橋可能なポリマーは、ポリフェノール、ポリアクリロニトリル、エポキシ樹脂、レーヨン、ピッチ、又はこれらの少なくとも1つを含む組合せから選択される。好適な架橋剤としては、アミン、及び環状酸無水物等を挙げることができる。前記配合物は、2重量%～50重量%の架橋可能なポリマーと、2重量%～20重量%の充填材と、30重量%～96重量%の膨張黒鉛粒子とを含有することができる。

#### 【0037】

架橋条件は、架橋可能なポリマーそれぞれと使用される架橋剤とに応じて変えることができる。一態様において、50 ～300 の温度、特に100 ～200 の温度で架橋が行われ

50

る。

【0038】

架橋されたポリマー、膨張黒鉛粒子、及び充填材を含有する組成物を、700 ~ 1400 又は700 ~ 1200 、特に800 ~ 1000 の温度に加熱することができ、このような温度下で架橋ポリマーは膨張黒鉛の基礎面と基礎面とを接合する炭化生成物を形成する。

【0039】

ここで用いられている「炭化」とは、ポリマーを炭素及び/又は炭素含有残渣へと変換することを意味する。「炭化生成物」とは、無定形炭素及び/又は炭素含有残渣のことを意味している。架橋されたポリマーを炭化生成物に変換することにより、炭素-炭素結合により基礎面と基礎面とが接合される。

10

【0040】

本開示は、前記方法で作られた炭素複合材も提供する。複合材は、複数の膨張黒鉛粒子と、炭化物、ポリマーの炭化生成物、又はそれらの組合せを含有する第二相とを有し、該第二相が同一の膨張黒鉛粒子の隣接する2つの基礎面と基礎面とを接合する。膨張黒鉛の量は、炭素複合材の全重量に基づいて50~98重量%とすることができる。

【0041】

第二相は、さらに、ある黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面を、別の黒鉛粒子の少なくとも1つの基礎面と接合することができる。膨張黒鉛粒子の量は、炭素複合材の全重量に基づいて25重量%~95重量%である。

【0042】

前記第二相は、アルミニウム、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、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、若しくは鉄合金の炭化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、又はポリマーの炭化生成物を含有する。この第二相に加えて、炭素複合材は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ から選択される充填材、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、若しくは鉄から選択される金属、該金属の合金、又はこれらの少なくとも1つを含む組合せをさらに含有することができる。

20

【0043】

一態様において、前記第二相は架橋ポリマーの炭化生成物を含有する。架橋ポリマーは、ポリフェノール、ポリアクリロニトリル、エポキシ樹脂、レーヨン、ピッチ、又はこれらの少なくとも1つを含む組合せから誘導される。炭素複合材は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ から選択される充填材、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、若しくは鉄から選択される金属、該金属の合金、又はこれらの少なくとも1つを含む組合せをさらに含有することができる。炭素複合材は、2重量%~50重量%の充填材、2重量%~20重量%の第二相、及び30重量%~96重量%の膨張黒鉛粒子を含有する。

30

【0044】

本発明の炭素複合材から物品を作ることができる。このように、一態様においては、物品は炭素複合材を含有している。炭素複合材は物品の全体又は部分を形成するのに用いることができる。物品の例としては、シール材、掘削孔シール保護材(seal bore protector)、スワッピング要素の保護材、フラック・プラグ(frac plug)の部品、ブリッジ・プラグ、圧縮型パッキン要素(プレミアム・シール)、拡張パッキン要素(ARCシール)、O-リング、ボンデッドシール、ブレットシール(bullet seals)、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、又はESPシールを挙げることができる。物品はダウンホールの要素であってもよい。一態様において、物品はパッカー、シール、又はO-リングである。

40

【0045】

引用されている特許文献、特許出願文献、及び他の参照文献の全ての全文をこの参照によって本明細書中に取り入れる。しかしながら、本願における用語が取り入れられた参照文献における用語と不一致であったり矛盾したりする場合は、取り入れた参照文献からの矛盾する用語よりも本願の用語を優先する。

50



## 【 0 0 4 6 】

ここに開示されているすべての範囲は、起点及び終点の値を含み、また、起点と終点とは相互に独立して組み合わせることができる。括弧に入った「(複数の)」という表記は当該表記に続く用語で示される物が1つである場合も複数である場合も含まれること、即ち、当該用語で示される物が少なくとも1つ含まれていることを意図して用いられている(例えば、「(複数の)着色剤」は少なくとも1つの着色剤を含むことを意味する。)。 「任意の」又は「任意に」は、その後に続いて記載されている事柄又は状況が起こり得ることもあるし、又、起こり得ないこともあることを意味し、当該事柄が起こる例と起こらない例とを含んでいることを意味する。また、ここで使用されている「配合物」及び「組み合わせ」という用語は、ブレンド、混合物、合金、及び反応生成物等を含んでいる。

10

## 【 0 0 4 7 】

さらに、「複数の」という限定がない部材等の用語は、そうではないことが明細書に記載されていない限り、又は文脈を考慮すると明らかに矛盾していることがない限り、(特に以下の特許請求の範囲の文脈において)当該部材等が1つしかないことを意味するのではなく、少なくとも1つあることを意味している。また、第一、第二等の用語は順序、量又は重要度の順番を意味するのではなく、1つの要素を他の要素から区別するために使用されている。量と共に使用されている「約」という語は、記載されている値を含み、そして文脈から決定される意味を有している(例えば、ある特定の量の測定に関連する所定程度の誤差を含む。 )。

## 【 0 0 4 8 】

20

1以上の好適な態様を参照しながら本発明を記載してきたが、本発明の範囲から離れずに、様々な変更を加えてもよく、また、その要素を同等物で置換してもよいことは、当業者には理解されるであろう。さらに、本発明の本質的な範囲から離れることなく、特定の状況又は材料を発明の教示に適合させるために、数多くの変更を行ってもよい。したがって、本発明を実施するために考えられた最良の形態として開示された特定の態様に本発明が限定されることはなく、本発明は特許請求の範囲内の全態様を含む。また、図面及び明細書には、発明の好適な態様が開示されており、特定の用語が用いられてきたかもしれないが、別に記載がない限り、一般的且つ記述的な意味でのみ使用され、限定のために用いられているのではない。したがって、発明の範囲がそれによって限定されることはない。さらに、第一、第二等の用語は重要度の順を意味するのではなく、1つの要素を他の要素から区別するために使用されている。さらに、「複数の」という限定がない部材等の用語は当該部材等が1つしかないことを意味するのではなく、少なくとも1つあることを意味している。

30

【図 1 A】

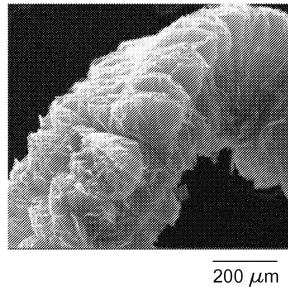


FIG.1A

【図 1 B C】

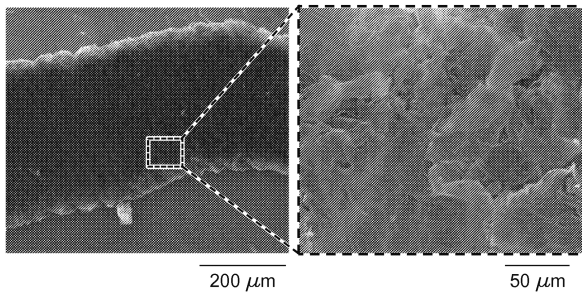
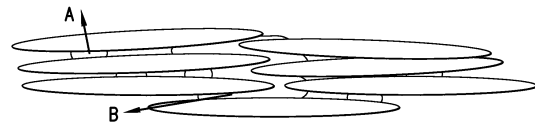


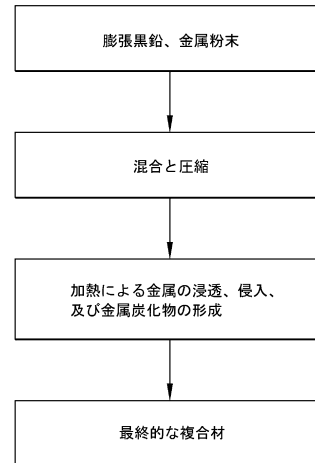
FIG.1B

FIG.1C

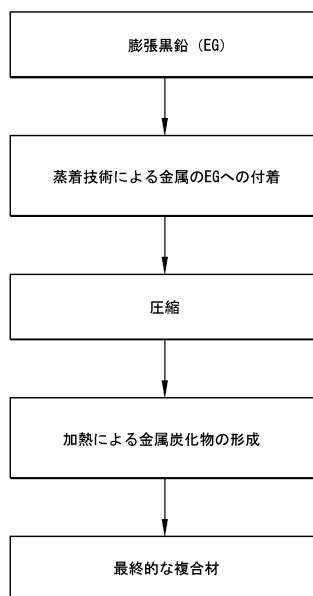
【図 2】



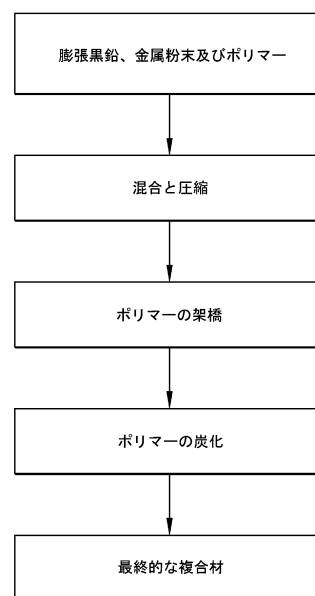
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジャオ, レイ  
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, スイート 2100
- (72)発明者 シュウ, ジーユエ  
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, スイート 2100

審査官 谷本 怜美

- (56)参考文献 特開昭54-091507(JP, A)  
特開昭54-024910(JP, A)  
特開平02-038365(JP, A)  
特開昭59-129142(JP, A)  
米国特許出願公開第2009/0059474(US, A1)  
特開昭61-031355(JP, A)  
特開昭58-181713(JP, A)  
特開平06-016404(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/00-35/84  
C01B 32/00-32/991  
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)