

(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2017-535499

(P2017-535499A)

(43) 公表日 平成29年11月30日 (2017. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 32/22 (2017. 01)	C O 1 B 32/22	4 G 1 4 6
C 2 2 C 47/14 (2006. 01)	C 2 2 C 47/14	4 K O 2 O
C O 4 B 35/528 (2006. 01)	C O 4 B 35/528	
C 2 2 C 19/05 (2006. 01)	C 2 2 C 19/05	B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-512387 (P2017-512387)	(71) 出願人	301008534
(86) (22) 出願日	平成27年8月13日 (2015. 8. 13)		ベーカー ヒューズ インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月1日 (2017. 3. 1)		アメリカ合衆国, テキサス州 77210
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/044950		, ヒューストン, ビー. オー. ボックス
(87) 国際公開番号	W02016/043876		4740
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016. 3. 24)		P. O. Box 4740, Houston,
(31) 優先権主張番号	14/488, 851		n, TX 77210, U. S. A.
(32) 優先日	平成26年9月17日 (2014. 9. 17)	(74) 代理人	100144048
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 坂本 智弘
		(72) 発明者	ヅィユー・スー
			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 2929 スウィート 210
			O

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素複合体

(57) 【要約】

炭素複合体は、炭素マイクロ構造であって該炭素マイクロ構造間に格子間空間を有する炭素マイクロ構造と、該格子間空間の少なくとも一部に配列された結合剤とを含み、前記炭素マイクロ構造が前記炭素マイクロ構造内に未充填空隙を含む。

【選択図】 図 1

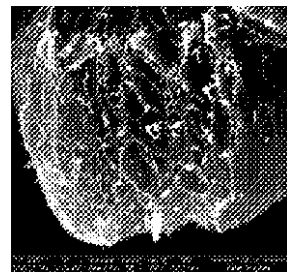


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素ミクロ構造（１）であって該炭素ミクロ構造（１）間に格子間空間（５）を有する炭素ミクロ構造（１）と、

該格子間空間（５）の少なくとも一部に配列された結合剤と、を含み

前記炭素ミクロ構造（１）が前記炭素ミクロ構造（１）内に未充填空隙（６）を含む、炭素複合体。

【請求項 2】

前記格子間空間（５）が約 0.1 ミクロン～約 100 ミクロンのサイズを有し、且つオブションにより前記結合剤が前記炭素ミクロ構造（１）間に前記格子間空間（５）の約 10%～約 90%を占有する、請求項 1 に記載の炭素複合体。

10

【請求項 3】

前記結合剤が次の：SiO₂；Si；B；B₂O₃；金属；又は該金属の合金の 1 種以上を含み、前記金属が次の：アルミニウム；銅；チタン；ニッケル；タングステン；クロム；鉄；マンガン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブウム；モリブデン；スズ；ビスマス；アンチモン；鉛；カドミウム；又はセレンの 1 種以上である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の炭素複合体。

【請求項 4】

少なくとも 2 つの炭素ミクロ構造（１）と、

該少なくとも 2 つの炭素ミクロ構造（１）の間に配列された結合相（２）と、を含み、前記結合相（２）が次の：SiO₂；Si；B；B₂O₃；金属；又は該金属の合金の 1 種以上を含む結合剤を含み、前記金属が次の：アルミニウム；銅；チタン；ニッケル；タングステン；クロム；鉄；マンガン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブウム；モリブデン；スズ；ビスマス；アンチモン；鉛；カドミウム；又はセレンの 1 種以上である、炭素複合体。

20

【請求項 5】

前記結合相（２）が結合剤層（３）及び前記少なくとも 2 つの炭素ミクロ構造（１）の片方を前記結合剤層（３）にボンドする界面層（４）を含み、オブションにより該界面層（４）が次の：C-メタルボンド；C-B ボンド；C-Si ボンド；C-O-Si ボンド；C-O-メタルボンド；又は金属炭素溶液の 1 種以上を含む、請求項 4 に記載の炭素複合体。

30

【請求項 6】

次のうち少なくとも 1 つが適用される：前記炭素ミクロ構造（１）が約 1～約 200 ミクロンの厚みを有する；前記炭素ミクロ構造（１）が約 10～約 500 ミクロンの直径を有する；又は前記炭素ミクロ構造（１）内の前記未充填空隙（６）約 20 nm～約 1 ミクロンのサイズを有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

【請求項 7】

前記炭素ミクロ構造（１）が黒鉛のミクロ構造を含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

【請求項 8】

前記炭素ミクロ構造（１）が機械的インターロッキングによって境界をつけられ、及びオブションにより化学結合、固溶体、又はそれらの組み合わせが少なくとも幾つかの炭素ミクロ構造（１）と前記結合剤との間に形成される、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

40

【請求項 9】

前記結合剤が次の：銅；ニッケル-クロム系合金；又はニッケル-銅系合金の 1 種以上を含む、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

【請求項 10】

次の：炭素繊維；カーボンブラック；雲母；粘土；ガラス繊維；セラミック繊維；又はセラミック中空構造体の 1 種以上を更に含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の炭素

50

複合体。

【請求項 1 1】

前記炭素複合体の合計重量を基準にして約 20 ～ 約 80 重量 % の前記炭素を含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

【請求項 1 2】

次の 1 つ以上が適用される：

前記炭素複合体が約 4 % より大きい弾性伸びを有する；

前記炭素複合体が約 0.5 ～ 約 10 g / cm³ の密度を有する；

前記炭素複合体が約 -65 ° F から最大約 1200 ° F までの動作温度の範囲で耐熱性を有する；

前記炭素組成物が水、オイル、かん水（ブライン）、及び酸に対して化学的に耐性がある；

前記炭素複合体がショア A で約 50 からショア D スケールで最大約 75 までの硬度を有する；又は

15 % 歪み及び 600 ° F における前記複合体の試料が緩和なしで約 5800 psi において少なくとも 20 分間維持される、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

【請求項 1 3】

前記複合体がバー、ブロック、シート、チューブ、円筒形ビレット、ロイド、粉末、又はペレットの形態である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の炭素複合体。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の前記炭素複合体を含むシートであって、該シートが約 10 μm ～ 約 10 cm の厚みを有する、シート。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の前記炭素複合体を含む組成物であって、該組成物が約 10 μm ～ 約 1 cm の平均サイズを有する粒子を含む粉末である；又は前記組成物が約 0.5 cm ～ 約 5 cm の平均サイズを有する粒子を含む複数のペレットを含む、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は 2014 年 9 月 17 日に出願された米国特許出願第 14 / 488, 851 号の利益を請求するものであり、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

発明の詳細な説明

発明は、ミクロ構造を含む炭素複合に関し、より詳しくは、格子間空間及び結合剤を有するミクロ構造に関する。

【背景技術】

【0003】

黒鉛が炭素の同素体でありかつ積層、平面構造を有する。各層において、炭素原子が共有結合により六角形アレイ又は網目状組織で配列されている。しかしながら、異なる炭素層が弱いファンデルワールズ力のみによって共に保持されている。

【0004】

黒鉛は、その優れた熱伝導率・電気伝導率、軽量、低摩擦、及び高い耐熱性・耐食性に起因してエレクトロニクス、原子エネルギー、溶銑処理法、コーティング、航空宇宙などをはじめとする多種多様な用途に使用されてきた。しかしながら、黒鉛は弾性ではなくかつ低強度を有し、これはその更なる用途を制限し得る。そこで、業界は改善された弾性及び機械的強度を有する新しい黒鉛材料に対して常に受容力を持っている。このような材料がまた改善された高温耐食性を有するならば更なる利点になるであろう。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【0005】

発明が解決しようとする手段

先行技術における上記の及び他の欠点は、一実施形態において、炭素マイクロ構造であって、該炭素マイクロ構造間に格子間空間を有する炭素マイクロ構造と、該格子間空間の少なくとも一部において配列された結合剤とを含み、前記炭素マイクロ構造が前記炭素マイクロ構造内に未充填空隙を含む、炭素複合体によって克服される。

【0006】

別の実施形態において、前記炭素複合体が、少なくとも2つの炭素マイクロ構造と、該少なくとも2つの炭素マイクロ構造間に配列された結合相とから成り、該結合相が SiO_2 ; Si ; B ; B_2O_3 ; 金属; 又は前述したものの少なくとも1種で構成される結合体を含み、前記金属がアルミニウム; 銅; チタン; ニッケル; タングステン; クロム; 鉄; マンガン; ジルコニウム; ハフニウム; バナジウム; ニオブウム; モリブデン; スズ; ビスマス; アンチモン; 鉛; カドミウム; 又はセレンの少なくとも1種である。

【0007】

該複合体がバー、ブロック、シート、チューブ、円筒形ビレット、トロイド、粉末、又はペレットの形態で存在することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

次の説明はとにかく制限するものとして考えられるべきではない。添付図面を参照して、同様の要素は同様に参照番号が付けられる。

【0009】

【図1】図1は、膨張黒鉛及び室温及び大気圧において混合されたマイクロ又はナノサイズの結合剤を含有する組成物の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像である。

【図2】図2は、開示の一実施形態に係る高圧力及び高温条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体のSEM画像である。

【図3】図3は、開示の別の実施形態に係る炭素マイクロ構造のSEM画像である。

【図4】図4は、開示の一実施形態に係る炭素複合体の概略図である。

【図5】図5は、（A）天然黒鉛；（B）膨張黒鉛；（C）膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物（試料は室温及び高圧力において圧縮成形される）；（D）高温及び低圧力において膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物から圧縮成形された開示の一実施形態に係る炭素複合体（「ソフト複合体」とも呼ばれている）；及び（E）高圧力及び高温条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ及びナノサイズの結合剤から形成された開示の別の実施形態に係る炭素複合体（「ハード複合体」とも呼ばれている）の応力-歪み曲線を示す。

【図6】図6は、異なる負荷における炭素複合体のループ試験結果を示す。

【図7】図7は、室温及び500°Fにおいてそれぞれ試験された炭素複合体のヒステリシス結果を示す。

【図8】図8は、500°Cにおいて25時間空気にさらされる前及びさらされた後の炭素複合体を比較している。

【図9（A）】図9（A）は、熱衝撃後の炭素複合体の写真である。

【図9（B）】図9（B）は熱衝撃に関する条件を例示する。

【図10】図10は、200°Fにおいて20時間水道水にさらされる前（A）及びさらされた後（B）、若しくは200°Fにおいて3日間水道水にさらされた後（C）の炭素複合体試料を比較する。

【図11】図11は、200°Fにおいて20時間インヒビターとともに15% HCl 溶液にさらされる前（A）及びさらされた後（B）、若しくは200°Fにおいて3日間15% HCl 溶液にさらされた後（C）の炭素複合体試料を比較する。

【図12】図12は、600°Fにおける炭素複合体のシール力緩和試験結果を示す。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0010】

本発明の発明者は、高温において黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体が黒鉛単独、同じ黒鉛だが異なる結合剤から形成された組成物、若しくは大気圧又は高圧力の下で室温において混合された同じ黒鉛でありかつ同じ結合剤の混合物と比較してバランスの取れた特性を改善したことを見いだした。この新しい炭素複合体は、優れた弾性を有する。加えて、炭素複合体は高温において優れた機械的強度、耐熱性、及び耐薬品性を有する。更に有利な特徴において、複合体は熱伝導率、電気伝導率、潤滑性などのような黒鉛の様々な優れた特性を保持する。

【0011】

理論によって縛られることを望まないで、炭素マイクロ構造間に配列された結合相によって機械的強度の改善をもたらせることが確信されている。力が全くないか若しくは弱いファンデルワールズ力だけのいずれかが炭素マイクロ構造間に存在し、したがって黒鉛バルク材料が弱い機械的強度を有する。高温において、マイクロ及びナノサイズの結合剤が液化し且つ炭素マイクロ構造間に均等に分散される。冷却と同時に、結合剤は機械的インターロッキングにより炭素ナノ構造を共に結合する結合相を凝固させかつ形成する。

10

【0012】

理論によって縛られることを更に望まずに、改善された機械的強度及び改善された弾性の両方を有する複合体に関して、炭素マイクロ構造それら自身が積層間に空間を有する層状構造体であることが確信されている。結合剤は、マイクロ構造に浸透しないで、マイクロ構造をそれらの境界において選択的に遮断するだけである。そこでマイクロ構造内の非境界層（unbounded layers）が弾性をもたらしかつ炭素マイクロ構造間に配列された結合相が機械的強度をもたらす。

20

【0013】

炭素マイクロ構造は、高度に凝縮された状態へ黒鉛を圧縮した後に形成された黒鉛の顕微鏡構造である。炭素マイクロ構造は、圧縮方向に沿って共に積み重ねられた黒鉛ベーサル平面で構成される。本明細書において使用されるとき、炭素ベーサル平面とは炭素原子の実質的に平坦な、平行シート又は層を指し、そこでは各シート又は層は単一の原子の厚みを有する。黒鉛ベーサル平面は炭素層とも呼ばれている。炭素マイクロ構造は一般的に平坦でかつ薄い。それらは異なる形状を有することができかつマイクロフレーク、マイクロディスクなどとも呼ぶことができる。一実施形態において、炭素マイクロ構造は互いに実質的に平行である。

30

【0014】

炭素複合体には2つのタイプの空隙がある：炭素マイクロ構造間の空隙又は格子間空間及び各個別の炭素マイクロ構造内の空隙。炭素マイクロ構造間の格子間空間は、約0.1～約100ミクロン、具体的には約1～約20ミクロンのサイズを有するに対して、炭素マイクロ構造内の空隙はこれより遥かに小さくかつ一般的に約20ナノメートル～約1ミクロンの間に、具体的には約200ナノメートル～約1ミクロンの間にある。空隙又は格子間空間の形状は特に制限されていない。本明細書において使用されるとき、空隙又は格子間空間のサイズとは空隙又は格子間空間の最も大きい寸法を指しかつ高分解能電子又は原子間力顕微鏡技術によって決定されることができる。

40

【0015】

炭素マイクロ構造間の格子間空間は、マイクロ又はナノサイズの結合剤で充填されている。例えば、結合剤は炭素マイクロ構造間の格子間空間の約10%～約90%を占有することができる。しかしながら、結合剤は個別の炭素マイクロ構造に浸透しない、かつ炭素マイクロ構造内の空隙は充填されていない、すなわちいかなる結合剤でも充填されない。したがって、炭素マイクロ構造内の炭素層は結合剤によって共に遮断されていない。この機構によって、炭素複合体の柔軟性は、特に、膨張炭素複合体が保存されることができる。

【0016】

炭素マイクロ構造は、約1～約200ミクロン、約1～約150ミクロン、約1～約100ミクロン、約1～約50ミクロン、又は約10～約20ミクロンの厚みを有する。炭素

50

マイクロ構造の直径又は最も大きい寸法は、約 5 ～ 約 500 ミクロン又は約 10 ～ 約 500 ミクロンである。炭素マイクロ構造の縦横比は、約 10 ～ 約 500、約 20 ～ 約 400、若しくは約 25 ～ 約 350 とすることができる。一実施形態において、炭素マイクロ構造における炭素層間の距離は約 0.3 ナノメートル～約 1 ミクロンである。炭素マイクロ構造は約 0.5 ～ 約 3 g/cm³、又は約 0.1 ～ 約 2 g/cm³ の密度を有することができる。

【0017】

本明細書において使用されるとき、黒鉛は天然黒鉛、合成黒鉛、膨張性黒鉛、膨張黒鉛、若しくは前述の少なくとも 1 つで構成される結合体を含む。天然黒鉛は自然によって形成された黒鉛である。それは“フレーク”黒鉛、“結晶性 (vein)”黒鉛、及び“非結晶性”黒鉛として分類されることができる。合成黒鉛は炭素材料から作製された製造製品である。熱分解性黒鉛は合成黒鉛の 1 つの形態である。膨張性黒鉛とは、天然黒鉛又は合成黒鉛の層の間に挿入された層間挿入 (intercalant) 材料を有する黒鉛を指す。黒鉛材料を入れ込ませるために多種多様な薬品が使用されてきた。これらの薬品としては酸、酸化剤、ハロゲン化合物などが挙げられる。例示的層間挿入材料としては、硫酸、硝酸、クロム酸、ホウ酸、SO₃、又は FeCl₃、ZnCl₂、及び SbCl₅ などのハロゲン化合物が挙げられる。加熱と同時に、層間挿入材料は液体又は固体状態から気相へ変換される。ガス発生は圧力を発生させ、これにより隣接の炭素層が離れる方向に押圧されて結果的に膨張黒鉛を生じる。膨張黒鉛粒子は外観が虫状になっていて、またしたがって広く虫 (worm) と呼ばれている。

【0018】

有利なことには、炭素複合体は膨張黒鉛マイクロ構造で構成されている。黒鉛の他の形成と比較して、膨張黒鉛は高い柔軟性及び圧縮回復 (compression recovery)、及びより大きな異方性を有する。高圧力及び高温条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成される複合体は、したがって望ましい機械的強度に加えて優れた弾性を有することができる。

【0019】

炭素複合体において、炭素マイクロ構造は結合相によって共に保持される。該結合相は機械的インターロッキングにより炭素マイクロ構造を結合する結合剤を含む。オブションにより、界面層は結合剤と炭素マイクロ構造との間に形成される。該界面層は化学結合、固溶体、又若しくはそれらの組み合わせから構成されることができる。存在しているとき、化学結合、固溶体、若しくはそれらの組み合わせは炭素マイクロ構造のインターロッキングを強化し得る。炭素マイクロ構造が、機械的インターロッキング及び化学結合の両方によって共に保持され得ることが正しく評価されている。例えば、化学結合、固溶体、若しくはそれらの組み合わせは幾つかの炭素マイクロ構造と結合剤との間に、あるいは特定の炭素マイクロ構造に関しては炭素マイクロ構造の表面上の炭素の一部分と結合剤との間のみに形成され得る。化学結合、固溶体、又はそれらの組み合わせを形成しない炭素マイクロ構造又は炭素マイクロ構造の部分に関しては、炭素マイクロ構造は機械的インターロッキングによって境界をつけることができる。結合相の厚みは約 0.1 ～ 約 100 ミクロン又は約 1 ～ 約 20 ミクロンである。結合相は炭素マイクロ構造を共に結合する連続又は不連続網目構造を形成することができる。

【0020】

例示的結合剤は、SiO₂、Si、B、B₂O₃、金属、合金、又は少なくとも前述したものの 1 種で構成される結合体を含む。金属はアルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛カドミウム、及びセレンとすることができる。合金としてはアルミニウム合金、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、鉄合金、マンガン合金、ジルコニウム合金、ハフニウム合金、バナジウム合金、ニオブウム合金、モリブデン合金、スズ合金、ビスマス合金、アンチモン合金、鉛合金、カドミウム合金、及びセレン合金が挙げられる。一実施形態において、結合剤は銅、ニッケル、クロム、鉄、チタン、銅の合金、ニッケルの合金、クロムの合金

、鉄の合金、チタンの合金、若しくは前述した金属又は金属合金の少なくとも1種で構成される結合体を含む。例示的合金としては、合金鋼、インコネル*などのニッケル-クロム系合金、及びモネル合金などのニッケル-銅系合金が挙げられる。ニッケル-クロム系合金は約40～75%のNi、約10～35%のCrを含有することができる。ニッケル-クロム系合金はまた約1～約15%の鉄を含有することができる。少量のMo、Nb、Co、Mn、Cu、Al、Ti、Si、C、S、P、B、若しくは前述したものの少なくとも1種で構成される結合体はニッケル-クロム系合金にも含まれることができる。ニッケル-銅系合金は基本的にはニッケル（最大約67%）及び銅から構成される。ニッケル-銅系合金はまた少量の鉄、マンガン、炭素、及びシリコンを含有することができる。これらの材料は、粒子、繊維、及びワイヤなどの異なる形状にすることができる。材料の結合体を使用されることができる。

【0021】

炭素複合体を作製するために使用される結合剤は、マイクロ又はナノサイズである。一実施形態において、結合剤は約0.05～約10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ミクロンの平均粒径を有する。理論によって縛られることを望まずに、結合剤がこれらの範囲内のサイズを有する場合には、それが炭素マイクロ構造間に均一に分散することが確信されている。

【0022】

界面層が存在する場合、結合相は結合剤及び少なくとも2つの炭素マイクロ構造の1つを結合剤層にボンドする界面層で構成される結合剤層を含む。一実施形態において、結合相は結合剤層、炭素マイクロ構造の一方を結合剤層にボンドする第1の界面層、及びマイクロ構造の他方を結合剤層にボンドする第2の界面層で構成される。第1の界面層及び第2の界面層は同じ又は異なる組成物を有することができる。

【0023】

界面層はC-金属ボンド、C-Bボンド、C-Siボンド、C-O-Siボンド、C-O-金属ボンド、金属炭素溶液、若しくは前述したものの少なくとも1種で構成される結合体を含む。ボンドは炭素マイクロ構造の表面上の炭素及び結合剤から形成される。

【0024】

一実施形態において、界面層は結合剤の炭化物を含む。該炭化物はアルミニウム、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、モリブデンの炭化物、若しくは前述したものの少なくとも1種で構成される結合体を含む。これらの炭化物は、対応する金属又は金属合金結合剤を炭素マイクロ構造の炭素原子と反応させることによって形成される。該結合相はまたSiO₂又はSiを炭素マイクロ構造の炭素と反応させることによって形成されるSiC、若しくはB又はB₂O₃を炭素マイクロ構造の炭素と反応させることによって形成されるB₄Cによって形成される。結合剤材料の結合体を使用される場合、界面層はこれらの炭化物の結合体で構成されることができる。該炭化物は塩に似た炭化物などのアルミニウム塩化物、SiC、B₄Cなどの共有結合炭化物、4族、5族、及び5族遷移金属の格子間炭化物、若しくは中間遷移金属炭化物、例えばCr、Mn、Fe、Co、及びNiの炭化物とすることができる。

【0025】

別の実施形態において、界面層は炭素の固溶体及び結合剤を含む。炭素はある特定の金属基内で又はある特定の温度範囲において溶解度を有し、これは炭素マイクロ構造上への金属相の加湿及び結合の両方に助けになる。熱処理により、金属内の炭素の高い溶解度は低温において維持されることができる。これらの金属は、Co、Fe、La、Mn、Ni、若しくはCuを含む。結合剤層はまた固溶体及び炭化物の結合体で構成されることができる。

【0026】

炭素複合体は、複合体の合計重量を基準にして約20～約95重量%、約20～約80重量%、又は約50～約80重量%の炭素を含む。結合剤は複合体の合計重量を基準にし

て、約 5 重量%～約 75 重量%又は約 20 重量%～約 50 重量%の量において存在する炭素複合体において、結合剤に対する炭素の重量比は約 1 : 4～約 20 : 1、又は約 1 : 4～約 4 : 1、又は約 1 : 1～約 4 : 1 である。

【0027】

図 1 は、室温及び大気圧において混合された膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤を含有する組成物の SEM 画像である。図 1 に示されるように、結合剤（白色領域）が芋虫状の膨張黒鉛の幾つかの表面上に析出されているだけである。

【0028】

図 2 は、高圧力及び高温条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体の SEM 画像である。図 2 に示されるように、結合相（明るい領域）が膨張黒鉛マイクロ構造（暗い領域）との間に均等に分布されている。

10

【0029】

炭素黒鉛マイクロ構造の SEM 画像が図 3 に示されている。炭素複合体の一実施形態が図 4 に例示されている。図 4 に示されるように、複合体は、炭素マイクロ構造 1 及び炭素マイクロ構造をロックする結合相 2 で構成されている。結合相 2 は結合剤層 3 と、結合剤層と炭素マイクロ構造との間に配列されたオプシンの界面層 4 とで構成される。炭素複合体は炭素マイクロ構造 1 間に格子間空間 5 を含有する。炭素マイクロ構造内に、未充填空隙 6 がある。

【0030】

炭素複合体はオプシンのにより充填剤を含む。例示的充填剤としては、炭素繊維、カーボンブラック、雲母、粘土、ガラス繊維、セラミック繊維、及びセラミック中空構造体が挙げられる。セラミック材料は SiC、Si₃N₄、SiO₂、BN などを含む。充填剤は約 0.5～約 10 重量%又は約 1～約 8% の量で存在することができる。

20

【0031】

複合体は、バー、ブロック、シート、チューブ、円筒形ビレット、トロイド、粉末、ペレット、又は製造の有用な物品を形成するために機械加工され、形成され、あるいは使用され得る他の形態を含む、任意の所望の形状を有することができる。これらの形態のサイズ又は寸法は特に制限されない。例示的には、シートは約 10 μm～約 10 cm の厚み及び約 10 mm～約 2 m の幅を有する。粉末は約 10 μm～約 1 cm の平均サイズを有する粒子で構成される。ペレットは約 1 cm～約 5 cm の平均サイズを有する粒子で構成される。

30

【0032】

炭素複合体を形成する 1 つの方法は、冷間加圧成形することによって圧粉体を提供するために炭素及びマイクロ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体を圧縮すること、及び該圧粉体を圧縮及び加熱することであり、これによって炭素複合体を形成する。別の実施形態において、結合体は圧縮成形体を形成するために室温において加圧成形されることができ、また次いで炭素複合体を形成するために該圧縮成形体は大気圧において加熱される。これらのプロセスは 2 工程プロセスと呼ぶことができる。あるいは、炭素及びマイクロ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体は、炭素複合体を形成するために直接に圧縮及び加熱されることができる。このプロセスは 1 工程プロセスと呼ぶことができる。

40

【0033】

結合体において、黒鉛などの炭素は該結合体の合計重量を基準にして、約 20 重量%～約 95 重量%、約 20 重量%～約 80 重量%、若しくは約 50 重量%～約 80 重量%の量で存在する。結合剤は該結合体の合計重量を基準にして、約 5 重量%～約 75 重量%又は約 20 重量%～約 50 重量%の量で存在する。結合体内の黒鉛はチップ、粉末、血小板、フレークなどの形態で存在することができる。一実施形態において、黒鉛は約 50 ミクロン～約 5,000 ミクロン、好ましくは約 100～約 300 ミクロンの直径を有するフレークの形態で存在する。黒鉛フレークは約 1～約 5 ミクロンの厚みを有することができる。結合体の密度は約 0.01～約 0.05 g/cm³、約 0.01～約 0.04 g/cm³、約 0.01～約 0.03 g/cm³ 又は約 0.026 g/cm³ である。結合体は当

50

該技術において知られているいずれかの適切な方法を介して黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤とを混合することによって形成されることができる。適切な方法の例としては、ボールミキシング、音響ミキシング、リボン・ブレンディング、縦型スクリーミキシング、及びV-ブレンディングが挙げられる。

【0034】

2工程プロセスについて言及すると、冷間加圧成形は黒鉛及びマイクロサイズ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体が、結合剤が黒鉛マイクロ構造と十分に結合しない限り室温において又は高温において圧縮されることを意味する。一実施形態において、マイクロ構造の約80重量%超、約85重量%超、約90重量%超、約95重量%超、若しくは約99重量%超が圧粉体においてボンドされない。圧粉体を形成する圧力は約500 psi～約10 ksiとすることができる及び温度は約20℃～約200℃とすることができる。この段階における縮小率、すなわち結合体の容積に対する圧粉末の容積が、約40%～約80%である。圧粉体の密度は約0.1～約5 g/cm³、約0.5～約3 g/cm³、若しくは約0.5～約2 g/cm³である。

10

【0035】

圧粉体は、炭素複合体を形成するために約350℃～約1200℃、具体的には約800℃～約1200℃の温度において加熱されることができる。一実施形態において、温度は結合剤の融点を超える、例えば、結合剤の融点に比べて約20℃～約100℃より高い、又は約20℃～約50℃より高い。温度がより高いとき、結合剤は粘性がより少なくなりかつより良く流動する、また結合剤が炭素マイクロ構造間の空隙において均等に分布されるためには要求される圧力がより少なくてよい。しかしながら、もし温度が余りにも高すぎると、それは計器に悪影響を及ぼし得る。

20

【0036】

温度は所定の温度スケジュール又は温度上昇率に従って与えることができる。加熱手段は特に限定されていない。例示的加熱方法としては、直流(DC)加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱、及び放電プラズマ焼結(SPS)が挙げられる。一実施形態において、該加熱はDC加熱を介して行われる。例えば、黒鉛及びマイクロ又はナノサイズの結合剤で構成される結合体には電流が供給されることができ、該電流は結合体の中を流れて極めて迅速に熱を発生する。オプションにより、加熱はまた不活性雰囲気の下で、例えばアルゴン又は窒素の下で行われることができる。一実施形態において、圧粉体は空気の存在の下で加熱される。

30

【0037】

加熱は約500 psi～約30,000 psi又は約1000 psi～約5000 psiの圧力において行われることができる。該圧力は大気圧以上又は大気圧未満とすることができる。理論によって縛られることを望まずに、大気圧以上が結合体に加えられると、マイクロ又はナノサイズの結合剤が浸透により炭素マイクロ構造間の空隙内に押し込まれることが確信されている。大気圧未満が結合体に加えられると、マイクロ又はナノサイズの結合剤はまた表面張力によって炭素マイクロ構造間の空隙内に押し込まれる。

【0038】

一実施形態において、炭素複合体を形成するための望ましい圧力は一度にすべてを加えるのではない。圧粉体が装填された後、組成物内の大きな孔を閉鎖するために室温において又は低温度において低い圧力が組成物に初めに加えられる。そうでないと、溶融された結合剤はダイの表面へ流動し得る。いったん温度が所定の最大温度に到達すると、炭素複合体を作製するのに要求される望ましい圧力を加えることができる。温度及び圧力を所定の最大温度及び所定の最大温度において約5分～約120分間保持することができる。

40

【0039】

この段階における縮小率、すなわち圧粉体の容積に対する炭素複合体の容積は、約10%～約70%又は約20～約40%である。炭素複合体の密度は、圧縮の程度を制御することによって変えることができる。炭素複合体は、約0.5～約10 g/cm³、約1～約8 g/cm³、約1～約6 g/cm³、約2～約5 g/cm³、約3～約5 g/cm³

50

、若しくは約 2 ～約 4 g / c m ³ の密度を有する。

【0040】

あるいは、また 2 工程プロセスについて言及すると、結合体はまず圧縮成形体を形成するために室温及び約 500 p s i ～ 30, 000 p s i の圧力において加圧成形される；圧縮成形体は結合剤の融点よりも高い温度において更に加熱されることができる。一実施形態において、温度は結合剤の融点に比べて約 20℃～約 100℃より高く又は約 20℃～約 50℃より高くすることができる。加熱は大気圧において行われることができる。

【0041】

別の実施形態において、炭素複合体は圧粉体を作製しないで直接に黒鉛及び結合剤で構成される結合体から作製されることができる。加圧成形すること及び加熱することは同時に実施されることができる。適切な圧力及び温度は 2 工程プロセスの第 2 の工程に関して本明細書において論述されることと同じにすることができる。

【0042】

熱間加圧成形プロセスは、温度と圧力を同時に加えるプロセスである。熱間加圧成形プロセスは、炭素複合体を作製するために 1 工程及び 2 工程プロセスの両方において使用されることができる。

【0043】

炭素複合体は 1 工程又は 2 工程プロセスによって成型型において作製されることができる。得られる炭素複合体は、バー、ブロック、チューブ、円筒形ビレット、若しくはトロイドを形成するために更に機械加工又は整形されることができる。機械加工としては、例えば、フライス盤、鋸、旋盤、くり抜き機、放電加工機などを使用して切断、鋸引き、融除、フライス削り、表面仕上げ、旋削、穴あけなどが挙げられる。あるいは、炭素複合体は所望の形状を有する成型型を選ぶことによって有用な形状に直接に成形されることができる。

【0044】

織物（ウェブ）、用紙、帯（ストリップ）、テープ、箔（フォイル）、敷物（マット）などのシート材料はまた熱間圧延を介して作製されることができる。一実施形態において、熱間圧延によって作製される炭素複合体シートは、結合剤が効果的に炭素ミクロ構造を共にボンドすることを可能にするために更に加熱されることができる。

【0045】

炭素複合体ペレットは押出し成形することによって作製されることができる。例えば、黒鉛及びミクロ又はナノサイズの結合剤の結合体は、まず容器内に装填されることができる。結合体はピストンを介して押出機内に押し込まれる。押出し温度は約 350℃～約 1200℃又は約 800℃～約 1200℃とすることができる。一実施形態において、押出し温度は結合剤の融点よりも高い、例えば、結合剤の融点よりも約 20～約 50℃より高い。一実施形態において、ワイヤは押出し成形から得られ、ペレットを形成するように切断されることができる。別の実施形態において、ペレットは押出機から直接に得られる。オプションにより、後処理プロセスはペレットに対して施すことができる。例えば、もし炭素ミクロ構造が押出し成形中にボンドされなかったか若しくは適切にボンドされなかった場合に結合剤が炭素ミクロ構造を共にボンドすることができるように、ペレットは結合剤の融解温度以上に炉内で加熱されることができる。

【0046】

炭素複合体粉末は、剪断力（切断力）により、例えば固体片に、炭素複合体をフライス削りすることによって作製されることができる。炭素複合体が衝突を受けてはならないことに留意する。さもなければ、炭素ミクロ構造内の空隙が破壊される恐れがあり、これによって炭素複合体が弾性を失う。

【0047】

炭素複合体は多種多様な用途に使用するために複数の有利な特性を有している。特に有利な特徴において、炭素複合体を形成することによって、黒鉛などの炭素の機械的強度とエラストマー特性の両方が改善される。

10

20

30

40

50

【0048】

炭素複合体によって達成された弾性エネルギーの改善を例示するために、次の試料に関して応力-歪み曲線が図5に示されている：（A）天然黒鉛、（B）膨張黒鉛、（C）室温及び大気圧において形成された膨張黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物、（D）高温及び大気圧において形成された膨張黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物；及び（E）によって高圧力及び高温条件の下で膨張黒鉛及びマイクロ及びナノサイズの結合剤から形成された炭素複合体。天然黒鉛に関しては、試料は高圧力において鋼製ダイの中で天然黒鉛を圧縮することによって作製された。膨張黒鉛試料はまた同様にして作製された。

【0049】

図5に示されるように、天然黒鉛は非常に低い弾性エネルギー（応力-歪み曲線下の面積）を有しかつ非常に脆い。膨張黒鉛の弾性エネルギー及び室温及び高圧力において圧縮成形された膨張黒鉛とマイクロ又はナノサイズの結合剤の混合物の弾性エネルギーは天然黒鉛のそれより高い。逆に、開示のハード及びソフト炭素複合体の両方は、天然黒鉛単独、膨張黒鉛単独、及び室温及び高圧力において圧縮成形された膨張黒鉛と結合剤の混合物と比較して弾性エネルギーの著しい増加によって示される大幅に改善された弾性を示す。一実施形態において、炭素複合体は約4%超、約6%超、又は約4%と約40%の間の弾性伸びを有する。

【0050】

炭素複合体の弾性は図6と図7に更に例示される。図6は、異なる負荷における炭素複合体のループ試験結果を示す。図7は、室温及び500°Fにおいてそれぞれ試験された炭素複合体ヒステリシス結果を示す。図7に示されるように、炭素複合体の弾性は500°Fにおいて維持されている。

【0051】

機械的強度及び弾性に加えて、炭素複合体はまた高温において優れた熱安定性を有することができる。図8は500°Cにおいて25時間空気にさらされる前及びさらされた後の炭素複合体を比較する。図9（A）は8時間熱衝撃を受けた後の炭素複合体試料の写真である。熱衝撃の条件は図9（B）に示されている。図8及び9（A）に示されるように、500°Cにおいて25時間空気にさらされた後の又は熱衝撃を受けた後の炭素複合体試料に対してはなんの変化もない。炭素複合体は、約-65°Fから約1200°Fまで、具体的には約1100°Fまで、より具体的には約1000°Fの動作温度の範囲で高い耐熱性を有することができる。

【0052】

炭素複合体はまた、昇温時において優れた耐薬品性を有することができる。一実施形態において、複合体は水、オイル、かん水（ブライン）、及び酸類に対して化学的耐性を有しており、「良」から「優」までの耐性格付けがなされている。一実施形態において、炭素複合体は塩基性及び酸性条件を含む、湿潤条件の下で、高温及び高圧力において、例えば、約68°F～約1200°F、又は約68°F～約1000°F、又は約68°F～約750°Fにおいて連続して使用されることができる。こうして、炭素複合体は長時間にわたり200°Fまで昇温、かつ昇圧（大気圧より大きい）時でさえも化学薬品（例えば、水、かん水（ブライン）、炭化水素類、HClなどの酸類、溶媒トルエンなどの、その他）にさらされる際に膨潤及び特性の劣化に耐えられる。炭素複合体の耐薬品性が図10と図11に例示されている。図10は、200°Fにおいて20時間水道水にさらされる前及びさらされた後、又は200°Fにおいて3日間水道水にさらされた後の炭素複合体試料を比較している。図10に示されるように、試料に対してなんの変化もない。図11は、200°Fにおいて20時間インヒビターとの15% HCl溶液にさらされる前及びさらされた後、又は200°Fにおいて3日間15% HCl溶液にさらされた後の炭素複合体試料を比較している。再び、炭素複合体試料に対してなんの変化もない。

【0053】

炭素複合体は、ショアAスケール約50からショアDスケール約75までの硬さを有し

て半硬質乃至極硬質である。

【0054】

更に有利な特徴として、炭素複合体は高温度において安定したシール力を有する。一定の圧縮歪み下での構成部品の応力緩和 (stress decay) は、圧縮応力緩和 (compression stress relaxation) として知られている。シール力緩和試験としても知られている圧縮応力緩和試験は、2枚のプレート間の圧縮下でシール又はOリングによって加えられるシール力を測定する。それは試料時間、温度及び環境の関数としてシール力減衰を測定することによって材料の耐用寿命の予測のために決定的な情報を提供する。図12は、炭素複合体試料600 ° Fのシール力緩和試験結果を示す。図12に示されるように、炭素複合体のシール力は高温度において安定している。一実施形態において、15%歪み及び600 ° Fにおける複合体の試料のシール力は、少なくとも20分間緩和無しで約5800 psiに維持される。

10

【0055】

炭素複合体は、エレクトロニクス、原子エネルギー、溶銑処理法、コーティング、航空宇宙、自動車、石油・ガス、及び海洋用途を含むがこれらに限定されない広範な用途に対応して物品を調製するためには有用である。例示的な物品としては、シール、軸受、軸受座、パッカー、バルブ、エンジン、反応器、冷却システム、及びヒートシンクが挙げられる。このようにして、一実施形態において、1つの物品は炭素複合体を含む。炭素複合体はある物品の全部又は一部分を形成するために使用され得る。

【0056】

20

該物品はダウンホール要素とすることができる。例示的な物品としては、シール、シール・ボア・プロテクタ、スワッピング要素・プロテクタ、フラクプラグのコンポーネント、ブリッジプラグ、コンプレッション・パッキング要素プレミアムシール)、エキスパンディング・パッキング要素 (ARCシール)、Oリング、ボンデッドシール、ブレットシール、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、若しくはESPシールが挙げられる。一実施形態において、該物品はパッカー、シール、又はOリングである。

【0057】

本明細書において開示されているすべての範囲は終点を含んでいる、かつ終点は独立して互いに結合可能である。接尾辞“(s)”は、本明細書において使用されるとき、その接尾辞が修飾する用語の単数及び複数の両方を含むことが意図され、これによってその用語の少なくとも1つを含む(例えば、colorant(s)は少なくとも1種のcolorants着色剤を含む)。“Or”は“及び/又は”を意味する。“Optional (オプションの)”又は“Optionally (オプションにより)”はその後に続いて記載される事象又は状況が起こる可能性もあれば起こらない可能性もあること、及びその記載がその事象が起こる場合及び起こらない場合を含むことを意味する。本明細書において使用されるとき、“combination (結合体)”はブレンド、混合物、合金、反応生成物などを含んでいる。“A combination thereof (それらの組み合わせ)”は“掲げられた項目のうちの1つ以上及びオプションにより掲げられていない同様の項目から成る組み合わせを意味する。すべての参照文献は参照により本明細書に組み込まれている。

30

40

【0058】

本発明について記載する文脈において(特に次の請求項の文脈において)用語“a”及び“an”並びに“the”及び同様の指示物(リファラント)の使用は、本明細書において特段の指示がない限り若しくは文脈によって明らかに食い違わない限り、単数及び複数の両方をカバーするように理解されるものとする。また、本明細書において用語“first (第1の)”、“second (第2の)”などはいかなる順番、数量、又は重要性を表すものではなく、むしろ一方の要素を他方から区別するために使用されることが更に注目されるべきである。数量と関連して使用される修飾語“about (約)”は、明

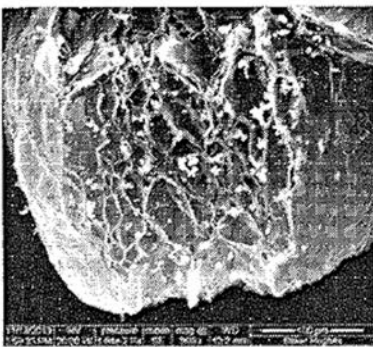
50

記された値を含みかつ文脈によって要求される意味を持つ（例えば、特定の数量の測定に関連付けられた誤差の程度を含む）。

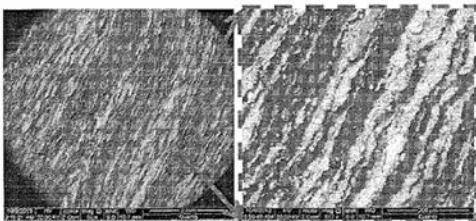
【0059】

典型的な実施形態が例示の目的で記述されてきたが、前述した説明は本明細書における範囲に対する制限であるとは見なされるべきでない。それに応じて、様々な修正、 改変、及び代替物が本明細書における趣旨及び範囲を逸脱しないで当該技術における当業者によって行われることが可能である。

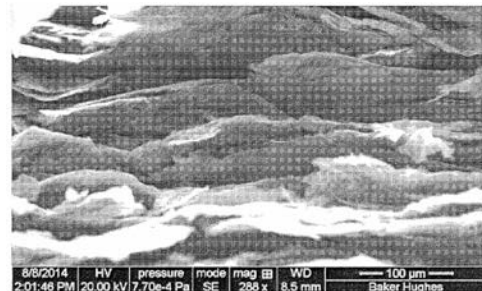
【図 1】



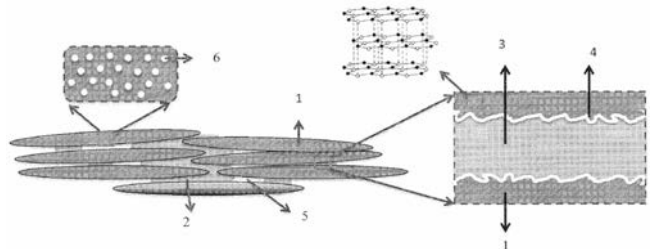
【図 2】



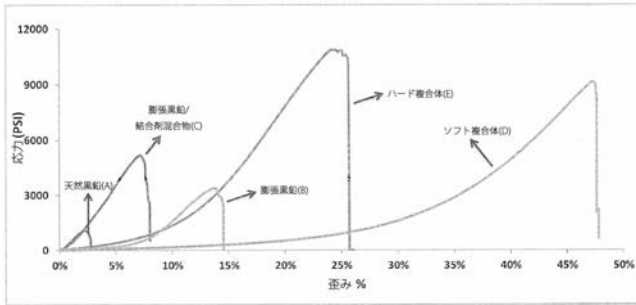
【図 3】



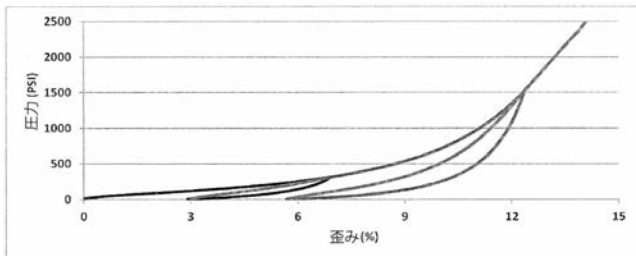
【図 4】



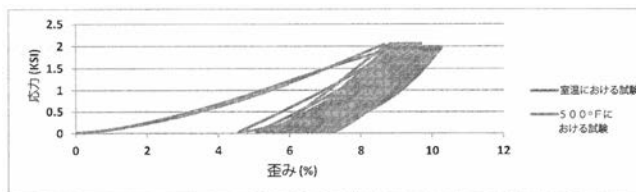
【図 5】



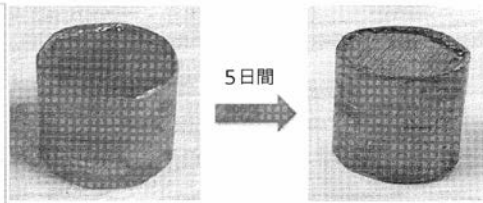
【図 6】



【図 7】



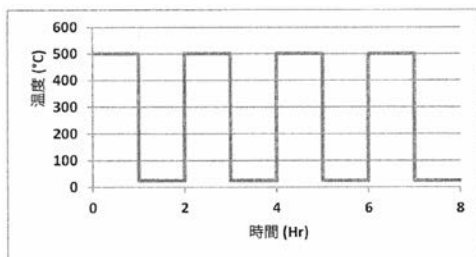
【図 8】



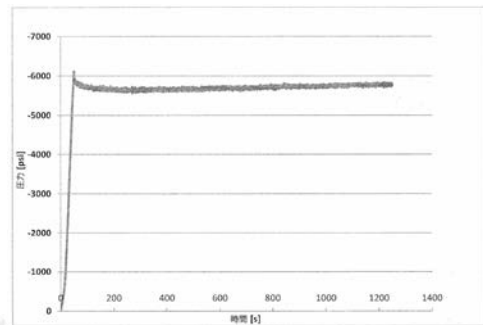
【図 9 (A)】



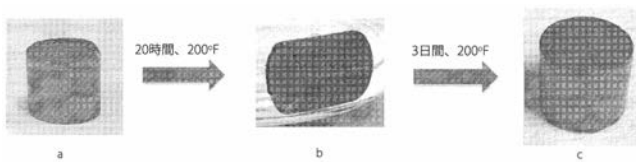
【図 9 (B)】



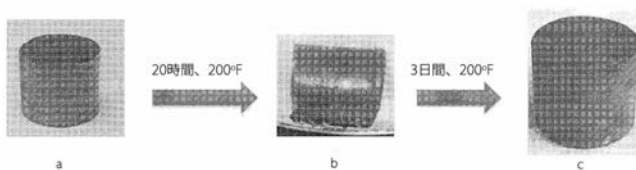
【図 12】



【図 10】



【図 11】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/044950
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01B 31/02(2006.01)i, C01B 33/02(2006.01)i, C01B 33/12(2006.01)i, C01B 35/00(2006.01)i, C01B 35/10(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) C01B 31/02; H01M 2/12; B01J 20/30; B05D 1/36; H01B 1/12; H01M 4/90; H01M 8/10; H01B 1/24; H01B 1/04; C01B 33/02; C01B 33/12; C01B 35/00; C01B 35/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: carbon composite, microstructure, interstitial space, binder		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4885218 A (ANDOU, MASAYASU et al.) 05 December 1989 See column 2, lines 6-21, column 3, lines 21-36, column 4, line 47 - column 5, line 7; figure 1.	1-5
A	US 2013-0045423 A1 (LIM, PAU YEE et al.) 21 February 2013 See claims 1-8; paragraphs [0007]-[0011]; figure 1.	1-5
A	US 2009-0130515 A1 (SON, IN-HYUK et al.) 21 May 2009 See claims 1-12; paragraphs [0042]-[0048].	1-5
A	US 2011-0278506 A1 (TOYOKAWA, TAKUYA) 17 November 2011 See claims 1-6; paragraphs [0046]-[0047]; figure 1.	1-5
A	US 2013-0096001 A1 (CHOI, HEECHUL et al.) 18 April 2013 See paragraphs [0021]-[032]; figure 2.	1-5
☐ 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 30 September 2015 (30.09.2015)		Date of mailing of the international search report 30 September 2015 (30.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer CHO, Han Sol  Telephone No. +82-42-481-5580

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/044950

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 6-15
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/044950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4885218 A	05/12/1989	JP 01-221856 A JP 05-077146 B2	05/09/1989 26/10/1993
US 2013-0045423 A1	21/02/2013	TW 201212360 A TW 1442618 B	16/03/2012 21/06/2014
US 2009-0130515 A1	21/05/2009	CN 101179129 A EP 1921700 A1 EP 1921700 B1 JP 2008-123985 A KR 10-2008-0042551 A US 8637208 B2	14/05/2008 14/05/2008 25/01/2012 29/05/2008 15/05/2008 28/01/2014
US 2011-0278506 A1	17/11/2011	CN 102256897 A EP 2383224 A1 EP 2383224 A4 JP 2011-057541 A JP 2012-038735 A JP 4922457 B2 JP 5369031 B2 JP 5771104 B2 KR 10-1511821 B1 KR 10-2011-0100290 A MY 152442 A RU 2011131045 A US 8940192 B2 WO 2010-074243 A1	23/11/2011 02/11/2011 28/08/2013 24/03/2011 23/02/2012 25/04/2012 18/12/2013 26/08/2015 18/05/2015 09/09/2011 30/09/2014 10/02/2013 27/01/2015 01/07/2010
US 2013-0096001 A1	18/04/2013	CN 103043644 A KR 10-1354712 B1 KR 10-2013-0039528 A US 8455393 B2 WO 2013-055135 A2 WO 2013-055135 A3	17/04/2013 24/01/2014 22/04/2013 04/06/2013 18/04/2013 04/07/2013

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

(72)発明者 レイ・ツァオ

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 2929 スウィート 2100

Fターム(参考) 4G146 AA02 AA13 AA16 AA17 AA28 AB01 AB05 AB07 AB08 AC01A
AC02A AC11A AC11B AC21A AC21B AC22A AC23B AC25A AD03 AD08
AD17 AD26 BA02 BA45 BB04 BB05 BC02 BC27 BC33B BC34B
BC38B BC43 BC45 BC46 CB02
4K020 AA04 AA24 BB08 BB29 BC01