(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2025-509405
(P2025-509405A)
(43)公表日　令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類　　FI
C04B 35/52 (2006.01)　　C04B 35/52
C04B 35/80 (2006.01)　　C04B 35/80
C04B 41/87 (2006.01)　　C04B 41/87　S

審査請求　未請求　予備審査請求　有　（全34頁）

(21)出願番号　特願2024-553775(P2024-553775)
(86)(22)出願日　令和5年3月11日(2023.3.11)
(85)翻訳文提出日　令和6年11月8日(2024.11.8)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/056258
(87)国際公開番号　WO2023/170312
(87)国際公開日　令和5年9月14日(2023.9.14)
(31)優先権主張番号　22161574.3
(32)優先日　令和4年3月11日(2022.3.11)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号　23156939.3
(32)優先日　令和5年2月15日(2023.2.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ
最終頁に続く

(71)出願人　508362284
フォセコ・インターナショナル・リミテッド
英国 ダービーシャー Ｓ４３ ４ＸＡ，バールボロー リンクス，セントラルパーク，ミッドランドウェイ １
(74)代理人　100099759
弁理士　青木 篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋 真二
(74)代理人　100187702
弁理士　福地 律生
(74)代理人　100162204
弁理士　齋藤 学
(74)代理人　100195213
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　グラファイトを含む複合材を含む物品

(57)【要約】
グラファイトを含む複合材を含む物品を形成する方法が、開示される。この物品は、アルミニウムのような溶融金属を、収容又は処理するのに好適である。この方法は、少なくともカーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークスを、少なくとも１つの樹脂と混合することによって、少なくとも１つの造粒混合物を形成することを含み、少なくとも１つの樹脂は、ＩＳＯ ８６１９：２００３によって測定される、２０mm～１５０mmの流動距離を有する。この方法は、造粒混合物を成形体に成形することと、成形体を焼成することとを更に含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
グラファイトを含む複合材を含む物品を形成する方法であって、前記物品が、溶融金属を収容又は処理するのに好適であり、前記方法が、
（ａ）少なくともカーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークスを、少なくとも１つの樹脂と混合することによって、少なくとも１つの造粒混合物を形成するステップであって、前記少なくとも１つの樹脂が、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～１５０ｍｍの流動距離を有する、ステップと、
（ｂ）前記少なくとも１つの造粒混合物を少なくとも１つの成形体に成形するステップと、
（ｃ）前記少なくとも１つの成形体を焼成するステップと、
を含む、方法。
【請求項２】
前記造粒混合物の総重量に対して、
前記カーボンブラックが、前記造粒混合物中に、約５重量％～約１０重量％、好ましくは、約５重量％～約８重量％の量で存在し、
前記フレーク状グラファイトが、前記造粒混合物中に、約６５重量％～約８５重量％、好ましくは、約７５重量％～約８０重量％の量で存在し、
前記ニードルコークスが、前記造粒混合物中に、約１重量％～約５重量％、好ましくは、約２重量％～約４重量％の量で存在し、及び
前記樹脂が、前記造粒混合物中に、約２重量％～約１０重量％、好ましくは、約６重量％～約８重量％の量で存在する、
請求項１に記載の方法。
【請求項３】
少なくとも１つの溶剤を、前記少なくとも１つの樹脂に添加して、前記少なくとも１つの樹脂と前記少なくとも１つの溶剤とからなる、少なくとも１つの結合剤を形成する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記少なくとも１つの溶剤が、前記造粒混合物中に、前記造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％、好ましくは、約３重量％～約４重量％の量で存在する、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
少なくとも前記カーボンブラック、前記フレーク状グラファイト、前記ニードルコークス、及び前記少なくとも１つの樹脂が、前記造粒混合物の総重量の１００％である、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記少なくとも１つの造粒混合物が、前記造粒混合物の総重量に対して、約５重量％～約１５重量％の少なくとも１つの酸化防止剤を更に含み、任意選択的に、前記少なくとも１つの酸化防止剤が、炭化ホウ素、炭化ケイ素、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記少なくとも１つの造粒混合物が、前記造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％の少なくとも１つの強靭化／強度向上添加剤を更に含み、任意選択的に、前記少なくとも１つの強靭化／強度向上添加剤が、炭素繊維、チョップド炭素繊維束、バサルト繊維束、アルミナシリケート繊維、チョップド鋼繊維、又はそれらの任意の組み合わせを含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記造粒混合物が、前記造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約１０重量％の少なくとも１つの耐摩耗性／耐食性剤を更に含み、任意選択的に、前記少なくとも１つの耐摩耗性／耐食性剤が、金属酸化物、金属窒化物、金属ホウ化物、又はそれらの任意の組合

を含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記少なくとも１つの造粒混合物が、前記造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％の断熱強化剤を更に含み、任意選択的に、前記少なくとも１つの断熱強化剤が、コロイダルシリカショット、好ましくは、アルミノコロイダルシリケートショット、繊維、好ましくは、ナトリウム及びチョップドシリカ繊維の混合物、又はそれらの混合物を含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記複合材の少なくとも一部が、前記焼成するステップの前又は後に、シロキサン、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせで浸潤される、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記樹脂がフェノール樹脂であり、任意選択的に、前記フェノール樹脂が、液体フェノール樹脂である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
グラファイトを含む複合材を含む物品であって、前記複合材が、ＡＳＴＭ　Ｃ８３０－００（２０１６）規格に従って測定される、総細孔容積及び細孔径分布において、前記総細孔容積の少なくとも９５％が、直径１μｍ未満の細孔であり、前記直径１μｍ未満の細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、直径０．１μｍ未満の細孔である、物品。
【請求項１３】
前記複合材が、約１．６ｇ／ｃｍ^3～約１．９２ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する、請求項１２に記載の物品。
【請求項１４】
前記複合材が、６５％以上のグラファイトを有する、請求項１２又は１３に記載の物品。
【請求項１５】
前記複合材が、３．２μｍ～０．０２５μｍの間の表面粗さR_aを有し、前記表面粗さR_aが、ＩＳＯ　１３０２：１９９２規格に基づいて測定される、請求項１２～１４のいずれか一項に記載の物品。
【請求項１６】
前記複合材の少なくとも一部が、コーティングで更にコーティングされ、前記コーティングが、好ましくは、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、又はアルミナ－チタネートからなる群から選択される少なくとも１つである、請求項１２～１５のいずれか一項に記載の物品。
【請求項１７】
前記物品が、るつぼであり、前記るつぼが、前記るつぼを提供するために互いに均一に上に積層される、複数のるつぼリングで構成される、請求項１２～１６のいずれか一項に記載の物品。
【請求項１８】
請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法により得られたグラファイトを含む複合材を含む物品。
【請求項１９】
前記複合材が、ＡＳＴＭ　Ｃ８３０－００（２０１６）規格に従って測定される、総細孔容積及び細孔径分布を有し、総細孔容積の少なくとも９５％が、直径１μｍ未満の細孔であり、直径１μｍ未満の細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、直径０．１μｍ未満の細孔である、請求項１８に記載の物品。
【請求項２０】
前記複合材の少なくとも一部が、コーティングで更にコーティングされ、前記コーティングが、好ましくは、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、又はアルミナ－チタネートからなる群から選択される、少なくとも１つである、請求項１８又は請求項１９に記載の物

品。
【請求項２１】
前記物品が、るつぼであり、前記るつぼが、前記るつぼを提供するために互いに均一に上に積層される、複数のるつぼリングで構成される、請求項１８～２０のいずれか一項に記載の物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、グラファイトを含む複合材を含む物品を形成する方法、及びグラファイトを含む複合材を含む物品に関する。
【背景技術】
【０００２】
溶融金属処理に使用される、例えば、精錬容器、移送容器などの製造物品は、従来、熱を吸収する重量のある物品となる、鋳鉄から作成されてきた。セラミックファイバー繊維真空成形物品は、鋳鉄製相当品に関連する問題を克服するために開発されている。しかし、このようなセラミック繊維成形物品は、基本的な性能要件を満たすのが困難である。近年、鋳鉄やセラミックファイバー真空成形物品の代替品として、強化繊維材料が開発されている。しかし、強化繊維材料から作成された物品は、それに伴うコストが高く、又は品質が低い。従って、鋳鉄物品、セラミック繊維真空物品、及び強化繊維材料含有物品に関連する問題を克服した、溶融金属用途、及びその他の用途に使用できる、製造用物品を提供する必要がある。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００３】
本出願は、グラファイトを含む複合材を含む物品を形成する方法を提供し、前記物品は、アルミニウムなどの溶融金属を、収容又は処理するのに好適である。本方法は、以下、
（ａ）少なくともカーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークスを、少なくとも１つの樹脂と混合することによって、少なくとも１つの造粒混合物を形成するステップであって、前記樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～１５０ｍｍの流動距離を有する、ステップと、
（ｂ）少なくとも１つの造粒混合物を少なくとも１つの成形体に成形するステップと、
（ｃ）少なくとも１つの成形体を焼成するステップと、
を含む。
【０００４】
本出願は、アルミニウムのような溶融金属を、収容又は処理するのに好適な、グラファイトを含む複合材を含む物品を形成する方法を提供する。このような物品の非限定的な例としては、取鍋、るつぼ、フィルタ、ローター、及びローターサブコンポーネント、連続繊維織物、メッシュ、機械加工部品などが挙げられる。本発明の方法は、所望の及び制御された多孔率及びグラファイト配向を有する、物品を提供する。本文中の以降では、「多孔率」及び「微細多孔率」という用語は、同一の意味を有し、互換的に使用することができる。本開示の方法はまた、高強度（例えば、複合材は、約１０ＭＰａ～２５ＭＰａ、又は任意選択的にそれ以上の、曲げ強度を有する）、及び非濡れ性（すなわち、非粘着性）表面を有する、物品の形成を可能にする。次に、本開示の、これらの及び他の態様について、より詳細に記載する。
【図面の簡単な説明】
【０００５】
【図１】焼成前の本開示に従った造粒混合物の粒度分布、及び焼成後の部品の細孔径分布を示すプロットである。いくつかの実施形態では、図１（例えば、「グラファイトミックス中の顆粒径」と表示された左端を参照）に示すように、造粒混合物は、約５０μｍ～約１００μｍの顆粒径直径を有する顆粒の第１のセットと、約１１０μｍ～約１０００μｍ

の顆粒径直径を有する顆粒の第２のセットとを有する、二峰性顆粒径分布を有する。顆粒の第１のセットは、総造粒混合物の約３０体積％～約６０体積％を構成することができ、顆粒の第２のセットは、総造粒混合物の約２０体積％～約４０体積％を構成することができる（本開示の他の箇所に記載されているように、本明細書で表される粒径は、Ｄ５０粒径であり、すなわち、表現された値超の粒子が半分であり、他の半分は表現された値未満である）。図１はまた、焼成後の例示的な造粒混合物の細孔径分布を示す。

【図２】Ａ及びＢは、本開示の実施形態による、グラファイトの複合構造のＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）画像であり、複合構造中のグラファイトが配向グラファイトであることを示している。Ａ及びＢは、配向グラファイトを含む、本開示に従って調製されたグラファイト複合材を示すＳＥＭ画像である。グラファイト中の配向の使用は、溶融金属の容器としてのるつぼの製造において周知である。いくつかの実施形態では、このような物品中のグラファイトの配向は、ローラー形成や、同様の他の技術によって達成される。一実施形態では、グラファイトの配向は、物品が３Ｄプリントされる際に、３Ｄプリンターヘッドが移動する、パターン又は方法の結果である。一実施形態では、グラファイトの配向は、造粒混合物が押出ヘッドを通して押し出される、方法の結果である。一実施形態では、グラファイトの配向は、一軸プレス、又はアイソスタティックプレスによって達成される。様々な実施形態では、配向グラファイトの存在は、メタルアタックに対する優れた耐性及び機械的靭性をもたらし得る。いくつかの実施形態では、更に、配向グラファイトの存在は、フラックス、スラグ、メタルアタックに対する、製造物品の耐食性を改善する、潜在的な経路を提供する。様々な実施形態では、配向グラファイトを含む複合材は、配向グラファイトの形成をもたらす方法によって、そのような物品を形成することによって、優れた耐食性を示す物品の形成をもたらし得る。

【図３】本開示の一実施形態による、複合材のＳＥＭ画像であり、粘土、リン酸Ａｌ，Ｚｎが、ニードルコークスに隣接して配置される。図３は、ニードルコークスに隣接して配置された、リン酸アルミニウム－亜鉛（（Ａｌ，Ｚｎ）Ｐ）酸化防止剤（例えば、第１段階の酸化防止剤、及び／又は第２段階の酸化防止剤として添加される）を含む、本開示による複合材のＳＥＭ画像である。このＳＥＭ画像は、図４に示すように、酸化防止剤の添加が複合構造の孔を閉塞していることを示す。注目すべきは、本開示による基本複合材Ｓ１と、本開示の実施形態による様々な添加剤を含む複合材Ｓ２、Ｓ３、及びＳ４との、孔径分布を比較する図４である。基本複合材Ｓ１は、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び結合剤のみの造粒混合物から作製され、複合材Ｓ２は、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、結合剤、及び（Ａｌ，Ｚｎ）Ｐの造粒混合物から作製され、複合材Ｓ３は、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、結合剤、及び（Ａｌ，Ｚｎ）Ｐの造粒混合物から作製され、焼成後、シロキサンで浸潤され、複合材Ｓ４は、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、結合剤から作成され、焼成後、シロキサンで浸潤された。図４は、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び結合剤の造粒混合物に、（Ａｌ，Ｚｎ）Ｐを添加すると、ガラス（Ｓ１とＳ２を比較）又は同様の他のグレージング若しくはグレージング様層が形成されることによって、細孔が閉塞され、密度が、Ｓ１の１．６４ｇ／ｃｍ^{3}からＳ２の１．６７ｇ／ｃｍ^{3}に変化することを示す。図４はまた、（Ａｌ，Ｚｎ）Ｐの有無に関わらず、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び結合剤の造粒混合物に、シロキサンを浸潤させると、密度の変化を伴って、残存する細孔の全て又は大部分が閉塞されることを示す（Ｓ３とＳ２、Ｓ１とＳ４を比較）。

【図４】本開示に従った基本複合材の細孔径分布を、本開示の実施形態に従った様々な添加剤を含む複合材と比較したプロットである。

【図５】Ａ及びＢは、本開示の実施形態による、強靭化／強度向上添加剤を含む、複合材のＳＥＭ画像である。Ａ及びＢは、本開示の実施形態による、強靭化／強度向上添加剤（例えば、炭素繊維束）を含む複合材のＳＥＭ画像を提供する。これらのＳＥＭ画像は、強靭化／強度向上添加剤が、マトリックスグラファイトに良好に結合していることを示す。

また、酸化パッケージは良好な結合を保証し、シロキサンの浸潤は、更に結合を強化する。炭素繊維束は、破壊プロセスに関与し、長い亀裂のブリッジングや靭性の向上をもたらす。

【図６】本開示の実施形態による、耐摩耗性／耐食性剤を含む、複合材のＳＥＭ画像である。図６は、本開示の実施形態による、耐摩耗性／侵食性剤（例えば、酸化ジルコニウム）を含む、複合材のＳＥＭ画像である。耐摩耗性／耐侵食性剤（例えば、酸化ジルコニウム）の添加は、酸化防止剤と反応し、耐侵食性／耐酸化性ジルコン（ケイ酸ジルコニウム、$ZrSiO_4$）、及び／又はＺｒＳｉガラスを形成することができる。

【図７】図６に示す複合材の、細孔径分布を示すプロットである。

【図８】Ａ及びＢは、本開示の実施形態による、断熱強化剤を含む、複合材のＳＥＭ画像である。Ａは、断熱強化剤が、複合材を提供するために使用される、造粒混合物の顆粒中に分散していることを示し、Ｂは、断熱強化剤が、複合材を提供するために使用される、造粒混合物の顆粒間に位置していることを示す。Ａは、断熱強化剤が、複合材Ｓ５を提供するために使用される、造粒混合物の顆粒中に分散していることを示し、Ｂは、断熱強化剤が、複合材Ｓ６を提供するために使用される、造粒混合物の顆粒間に位置していることを示す。

【図９】図８Ａ（Ｓ５）及び８Ｂ（Ｓ６）に示す複合材の、細孔径分布を示すプロットである。

【図１０】本開示の実施形態による、ＮｉＰを含む複合材の明相像である。

【図１１】図１０の複合材の、細孔径分布を示すプロットである。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

次に、本開示を、以下の考察、及び本開示に関連する図面を参照することにより、より詳細に記載する。以下の記載では、本開示の様々な実施形態の理解を提供するために、特定の構造、構成要素、材料、寸法、処理ステップ、及び技術など、多数の具体的な詳細を記載する。しかしながら、本開示の様々な実施形態が、これらの特定の詳細なしで実施され得ることが、当業者には明らかであろう。本開示全体を通じて使用される場合、「約」という用語は、一般に、数値から、±１０％、±５％、±２％、±１％又は±０．５％以下を示す。本開示では、範囲が、ある数値から別の数値までの範囲（例えば、２０～４０）として表現される場合、本開示は、その範囲内にある任意の数値（すなわち、２２、２４、２６、２８．５、３１、３３．５、３５、３７．７、３９、若しくは４０）、又はその範囲内にある２つの値のいずれか（例えば、２８．５～３５）に境界を接する任意の量を、企図する。

【０００７】

本明細書で使用される用語は、特定の実施形態を記載するだけの目的のものであり、本発明を限定することを意図するものではない。本明細書で使用される場合、単数形「１つの（ａ）」、「１つの（ａｎ）」、及び「その（ｔｈｅ）」は、文脈が明らかに他を示す場合を除き、複数形をも含むことが意図される。「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」、及び／又は「含んでいる（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という用語は、本明細書で使用される場合、記載された特徴、要素、ステップ、動作、成分、及び／又は構成要素の存在を指定するが、１つ以上の他の特徴、要素、ステップ、動作、成分、構成要素、及び／又はそれらの群の、存在又は追加を排除しないことが、更に理解されるであろう。

【０００８】

本発明の文脈では、「少なくとも１つのＸ」という表現は、１つ以上のＸを示すことを意図されている。Ｘの混合物もまた、本発明の目的で使用できる。

【０００９】

本明細書で提供される粒子径は、粒子が球状又は実質的に球状である場合、直径を指すことができる。粒子が球形から実質的に逸脱している場合、粒子径は、粒子の等価直径に基づく。当該技術分野で既知であるように、「等価直径」という用語は、不定形物体のサイズを、不定形物体と同一の体積を有する球体の直径で、物体のサイズを表現することに

よって、表現するために、使用される。本明細書で表現される粒子径はまた、Ｄ５０粒子径、すなわち、表現された値超の粒子が半分であり、他の半分は表現された値未満である。

【００１０】

本発明によれば、物品は、溶融金属を、収容又は処理するのに好適である。このような物品の非限定的な例としては、ローター、取鍋、フィルタ、るつぼ、又はその構成要素がある。この物品は、溶融アルミニウムなどの溶融金属を使用する、低圧及び高圧ダイカスト鋳造に適合する。

【００１１】

本発明の方法は、少なくともカーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークスを、少なくとも１つの樹脂と混合することによって、少なくとも１つの造粒混合物を形成する、ステップ（ａ）を含み、前記樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～１５０ｍｍの流動距離を有する。他に記載のない限り、流動距離は、１２５℃で測定した。

【００１２】

本明細書で使用する場合、「造粒混合物」という用語は、少なくともカーボンブラック、フレーク状グラファイト、及びニードルコークスを、少なくとも１つの樹脂と含む、ブレンドされた混合物を指す。

【００１３】

本発明者らは、驚くべきことに、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークスが、造粒混合物から成形体を形成する時に、高度の圧縮をもたらす、相補的な形状プロファイルを提供することを、発見した。この粉末（すなわち、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、及びニードルコークス）を、上述のような流動距離を呈する樹脂と共に混合すると、多孔率、密度、表面粗さ、強度、及び濡れ性の点で、高い性能を呈する、グラファイトを含む複合材が達成される。

【００１４】

本発明者らは、本発明の方法によって、総細孔容積の少なくとも９５％が、１μｍ未満の直径又は相当径を有する細孔に含まれるような、細孔容積及び細孔径分布を有する、細孔プロファイルを有する、複合材が提供されること、更なる実施形態又は同一の実施形態では、１μｍ未満の直径又は相当径を有する細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、０．１μｍ未満の直径又は相当径を有する細孔に含まれることを発見した。製造時の複合材に形成される微細な細孔プロファイルは、物品における複合材の達成可能な表面粗さの、大幅な低減を可能にする。本発明の文脈では、細孔プロファイル（細孔直径）は、多孔率と理解され、ＡＳＴＭ　Ｃ８３０－００（２０１６）規格に従って、測定された。細孔プロファイルは、水銀（Ｈｇ）圧入分析によって、測定された。この分析を実施するために使用した装置は、ＡｕｔｏＰｏｒｅ　Ｖ，ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｒｉｃｓ（登録商標）であった。本発明の方法から得られる複合材の表面粗さR_aに関して、本発明の方法は、３．２μｍ～０．０２５μｍの間の表面粗さR_aを有する複合材を達成することができ、ここで、表面粗さR_aは、ＩＳＯ　１３０２：１９９２規格に規定されている通りである。表面粗さの低減はまた、溶融金属と製造物品との間に発生する、付着力（付着エネルギー）、又は拡散力（表面エネルギー）、及び濡れ力（接触角）にも影響する。このことは、製造物品の、回転体（例えば、ローター）としての性能、又は静止部品（例えば、るつぼ）としての性能に、重要な影響を及ぼす。

【００１５】

本発明による方法から物品（例えば、製造用物品）が作成されると、非濡れ性表面を有する実質的に完成形状の物品が得られる。「実質的に完成形状」とは、本開示の方法から製造される物品が、完成した製品又は物品の、所望の寸法（大きさ及び形状）に近似した（少なくとも９０％以上）、寸法（すなわち、大きさ及び形状）を有することを意味する。実質的に完成形状の物品を形成することによって、最終製品の製造に関連した、製造コストと時間が大幅に削減される。

【００１６】
「非濡れ性表面」とは、本開示の複合材から製造される物品が、高圧P_0であっても、例えば、銅やアルミニウムのような溶融／液体金属によって、浸潤されないことを意味する。溶融金属を担持する容器のような、グラファイト物品では、溶融金属の浸潤は、十分に高い圧力P_0を印加して、毛管圧P_cを克服することで達成することができ、ここで、$P_c = -(2\sigma_{LV}/r_{eff})\cos\theta$であり、式中、$\sigma_{LV}$は、液体の表面エネルギーであり、$r_{eff}$は、複合材の有効細孔半径であり、θは、細孔壁の接触角である。本開示の複合材の有効細孔半径では、毛管圧が大きすぎて、溶融金属の浸潤が不可能である。有利なことに、本開示の実施形態では、長時間の溶融金属曝露後、又は溶融金属への反復曝露後でさえ、細孔を通して浸潤する溶融金属による物品の攻撃はほとんどない。

【００１７】
混合ステップ（すなわち、上記で詳述したステップ（ａ））は、様々な方法で実施することができる。例えば、本開示の造粒混合物は、最初に、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、以下に定義される任意選択的な１つ以上の添加剤、及び樹脂を添加することによって、調製することができる。様々な成分／原料の添加は、任意の順序で実施してもよい。例えば、一実施形態では、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、任意選択的な１つ以上の添加剤は、樹脂を添加する前に添加される。他の実施形態では、樹脂を最初に添加し、その後、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークスを添加する。混合は、様々な成分／原料の添加中に連続的に実施することもでき、様々な成分／原料の添加中に、断続的に実施することもできる。造粒混合物を提供する際に使用される様々な成分／原料は、以下に指定される量である。

【００１８】
混合中、粉末粒子（すなわち、カーボンブラック、フレーク状グラファイト及びニードルコークス）は、樹脂によって一緒に結合され、それによって、顆粒を形成する。この実施形態では、混合は、造粒と呼ぶこともできる。好ましくは、顆粒は、約２５μｍ～約４ｍｍ、好ましくは、約７０μｍ～約７００μｍの粒径を有することができる。

【００１９】
別の実施形態では、本発明によるプロセスは、更に、混合ステップの後に造粒ステップを含むことができる。

【００２０】
一例では、混合は、原料の高剪断混合を含む。混合プロセスで高剪断混合装置が使用される一実施例では、樹脂は、原料の凝集物の形成やコーティングを補助することができる。混合パラメータは、その後の処理ステップでの使用を最適化するために、所望に応じて、顆粒の粒径及び分布を増減するように変更することができる。高剪断混合装置の一例としては、Ｅｉｒｉｃｈミキサー、又は同様のものがある。この混合プロセスにより、本開示の顆粒状混合物が形成される。

【００２１】
いくつかの実施形態では、造粒混合物は、約５０μｍ～約１００μｍの顆粒径直径を有する顆粒の第１のセットと、約１１０μｍ～約１０００μｍの顆粒径直径を有する顆粒の第２のセットとを有する、二峰性顆粒径分布を有する。顆粒の第１のセットは、総造粒混合物の約３０体積％～約６０体積％を構成することができ、顆粒の第２のセットは、総造粒混合物の約２０体積％～約４０体積％を構成することができる（本開示の他の箇所に記載されているように、本明細書で表される粒径は、Ｄ５０粒径であり、すなわち、表現された値以上の粒子が半分であり、他の半分は表現された値以下である）。

【００２２】
次に、本開示の造粒混合物に使用できる様々な成分（すなわち、原料）について、更に詳細に記載する。

【００２３】
本開示の造粒混合物に使用できるカーボンブラックは、少なくとも９９重量％の炭素を

含有し、１重量％以下の灰分を有する。典型的には、本開示で使用できるカーボンブラック中の炭素含有量は、約９９．５重量％～約１００重量％である。本出願に使用できるカーボンブラックは、球状又は実質的に球状であり、完全に球状であることから逸脱した、形状にいくらかの不規則性を有してもよい。本開示で使用できるカーボンブラックは、約１０μｍ～約５０μｍの粒径、好ましくは、約２５μｍ～約４０μｍの粒径を有する。

【００２４】

有利には、カーボンブラックは、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、２重量％以上、好ましくは、３重量％以上、より好ましくは、５重量％以上の量で存在する。

【００２５】

好ましくは、造粒混合物中のカーボンブラックの量の上限は、造粒混合物の総重量に対して、１５重量％以下、好ましくは、１０重量％以下、より好ましくは、８重量％以下である。

【００２６】

少なくとも１つの実施形態によれば、カーボンブラックは、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、約５重量％～約１０重量％、好ましくは約５重量％～約８重量％の量で存在する。本発明で表される範囲において、本開示は、その範囲内にある任意の数値を使用すること、又は２つの数値のいずれかに境界を接する任意の量を使用することを、企図している。例えば、造粒混合物中のカーボンブラックの含有量は、５重量％、５．５重量％、６重量％、６．５重量％、７重量％、７．５重量％、８重量％、８．５重量％、９重量％、９．５重量％、１０重量％、又は、例えば、５．５重量％～８．５重量％とすることができる。

【００２７】

本開示の造粒混合物に使用できるニードルコークスは、少なくとも９９重量％の炭素を含有し、１重量％以下の硫黄含有量を有する。典型的には、本開示で使用できるニードルコークス内の炭素含有量は、約９９．５重量％～約１００重量％である。本開示の造粒混合物に使用できるニードルコークスは、不規則な形状のニードルコークスである。「不規則な形状のニードルコークス」とは、繊維状、円筒状、又は針状の構造から発達した（又はそれを有する）ものを意味する。本開示で使用できるニードルコークスは、約１０μｍ～約５０μｍの粒子径を有し、約２５μｍ～約４０μｍの粒子径がより典型的である。

【００２８】

本発明者らは、ニードルコークスが、例えば、チョップドカーボン繊維のような、他のタイプのカーボンと比較して、同様の靭性を示し、熱衝撃に対する耐性が向上していることを確認した。本発明者らはまた、ニードルコークスが、炭素繊維と比較して優れた耐酸化性を示すこと、更に、（炭素繊維とは対照的に）ニードルコークスを使用することが、成形体を焼成してグラファイトを含む複合材を提供する際に形成される、グラファイトを含む複合材において、優れた表面平滑性を提供することを確認した。従って、ニードルコークスを使用することによって、複合材の表面平滑性が改善する。

【００２９】

有利には、ニードルコークスは、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、０．５重量％以上、好ましくは、１重量％以上、より好ましくは、２重量％以上の量で存在する。

【００３０】

好ましくは、造粒混合物中のニードルコークスの量の上限は、造粒混合物の総重量に対して、７重量％以下、好ましくは、５重量％以下、より好ましくは、４重量％以下である。

【００３１】

本発明の好ましい実施形態では、ニードルコークスは、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％の量で、好ましくは、約２重量％～約４重量％の量で存在する。

【００３２】

本開示の造粒混合物に使用できるフレーク状グラファイトは、少なくとも９５重量％の炭素を含有し、１重量％以下の灰分を有する。典型的には、本開示で使用できるフレーク状グラファイト中の炭素含有量は、約９５重量％～約９９重量％である。本開示で使用できるフレーク状グラファイトは、約１０μｍ～約５００μｍの粒径を有し、約２５μｍ～約４０μｍの粒径がより典型的である。一実施形態では、本開示の造粒混合物に使用できるフレーク状グラファイトは、天然に存在するタイプのグラファイトであり、典型的には、離散的なフレークの形態であり、離散的なフレークは、六角形状の結晶を含むことができ、完全に六角形であることから逸脱した、形状にいくらかの不規則性を有してもよい。一実施形態では、本開示の造粒混合物に使用できるフレーク状グラファイトは、明瞭なフレーク状、又は板状の形態を有する。

【００３３】

有利には、フレーク状グラファイトは、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、５０重量％以上、好ましくは、６５重量％以上、より好ましくは、７５重量％以上の量で存在する。

【００３４】

好ましくは、造粒混合物中のフレーク状グラファイトの量の上限は、造粒混合物の総重量に対して、９０重量％以下、好ましくは、８５重量％以下、より好ましくは、８０重量％以下である。

【００３５】

本発明の好ましい実施形態では、フレーク状グラファイトは、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、約６５重量％～約８５重量％、好ましくは、約７５重量％～約８０重量％の量で存在する。

【００３６】

少なくとも１つの実施形態では、フレーク状グラファイトのほぼ六角形の結晶形状、ニードルコークスの繊維状、円筒状、針状、又は不規則な形状、及びカーボンブラックの実質的に球状の形状は、造粒混合物から成形体を形成する時に、高度の圧縮をもたらす、相補的な形状プロファイルを提供する。

【００３７】

好ましくは、カーボンブラックの少なくとも一部は、ほぼ球状の形状を有する。好ましくは、ニードルコークスの少なくとも一部は、ほぼ円筒形、繊維状、又は針状のプロファイルを有し、好ましくは、フレーク状グラファイトの少なくとも一部は、ほぼ六角形、又は三角形のプロファイルを有する。

【００３８】

本発明によれば、樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～１５０ｍｍのボタンフロー距離を有する。当業者であれば、本発明が要求する流動距離を得るために、適切な樹脂を選択することができるであろう。本発明者らは、驚くべきことに、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～１５０ｍｍのボタンフロー距離を有する樹脂を含む、本開示の造粒混合物が、先行技術の結合剤と比較して、混合ステップにおける複雑さとステップを低減することを見出した。

【００３９】

有利には、樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ以上、好ましくは、４０ｍｍ以上、より好ましくは、７０ｍｍ以上のボタンフロー距離を有する。

【００４０】

好ましくは、樹脂の流動距離の上限は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、１５０ｍｍ以下、好ましくは、７０ｍｍ以下、より好ましくは、４０ｍｍ以下である。

【００４１】

本発明の好ましい実施形態では、樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、７０ｍｍ～１５０ｍｍ、好ましくは、４０ｍｍ～７０ｍｍ、より好ましくは、２０

ｍｍ～４０ｍｍのボタンフロー距離を有する。
【００４２】
本発明による方法の一実施形態では、使用され得る樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３で測定される、７０ｍｍ～１５０ｍｍのボタンフロー距離を有する。このような流動距離を有する樹脂は、本明細書では、「低分子量樹脂」として特徴付けることができる。本開示の別の実施形態では、本開示で使用され得る樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、４０ｍｍ～７０ｍｍのボタンフロー距離を有する。このような流動距離を有する樹脂は、本明細書では、「中分子量樹脂」として特徴付けることができる。本開示の更に別の実施形態では、本開示で使用され得る樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～７０ｍｍのボタンフロー距離を有する。このような流動距離を有する樹脂は、本明細書では、「高分子量樹脂」として特徴付けることができる。本開示の更に他の実施形態では、低分子量樹脂、中分子量樹脂、高分子量樹脂の、任意の組み合わせを使用することができる。
【００４３】
樹脂の種類（すなわち、上記で定義される、低分子量樹脂、中分子量樹脂、高分子量樹脂）は、結合剤全体の粘度を制御するために選択できることに留意されたい。更に、樹脂の種類（すなわち、上記で定義される、低分子量樹脂、中分子量樹脂、高分子量樹脂）は、加圧成形体の強度に影響することに留意されたい。例えば、本明細書で定義される高分子量樹脂は、最高強度の加圧成形体（曲げ強度が２ＭＰａ以上）を提供し、本明細書で定義される中分子量樹脂は、中強度の加圧成形体（曲げ強度が１ＭＰａ～２ＭＰａ）を提供し、本明細書で定義される低分子量樹脂は、最低強度の加圧成形体（曲げ強度が１ＭＰａ未満）を提供する。加圧成形体は、成形後、焼成前の造粒混合物を表す。
【００４４】
本開示の樹脂は、造粒混合物を形成する、造粒混合ステップを補助することに留意されたい。樹脂の有機物は、典型的には、焼成プロセス中に除去される。
【００４５】
好ましくは、樹脂は、約９０００ｃｐｓ～約３０，０００，０００ｃｐｓの粘度を有するように選択される。より好ましくは、樹脂は、約９０００ｃｐｓ～約１５０，０００ｃｐｓの粘度を有するように選択される。特に断りのない限り、粘度は、２５℃で測定した。
【００４６】
有利には、樹脂は、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、２重量％以上、好ましくは、４重量％以上、より好ましくは、６重量％以上の量で存在する。
【００４７】
好ましくは、造粒混合物中の樹脂の量の上限は、造粒混合物の総重量に対して、１５重量％以下、好ましくは、１０重量％以下、より好ましくは、８重量％以下である。
【００４８】
本発明の好ましい実施形態では、樹脂は、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、約２重量％～約１０重量％、好ましくは、約６重量％～約８重量％の量で存在する。
【００４９】
本発明の文脈において、樹脂は、様々な物理的状態にあり得、好ましくは、樹脂は、液体状態である。
【００５０】
好ましくは、樹脂は、熱硬化性樹脂である。
【００５１】
樹脂の選択は、熱分解後に高いチャー収率を有することによって、有利に決定される。以下の表１は、様々な炭素源材料の熱分解後の、典型的なチャー収率を収載している。好ましくは、樹脂は、熱分解後に、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上の高いチャー収率を提供する。
【００５２】

【表１】
表１

炭素源	熱分解後の典型的なチャー収率（重量%）
コールタールピッチ	45~55
フェノール樹脂	40~70
フラン樹脂	45~60
ポリアクリロニトリル（PAN）セルロース	35~45
エポキシ樹脂	25~35
不飽和ポリエステル樹脂	15~25
ポリプロピレン（PP）	<2
ポリエチレンテレフタレート（PET）	<0.5

【００５３】
当業者が理解するように、成形体を高温に焼成すると、非晶質炭素（すなわち、グラファイトを含む複合材を提供するために成形体を焼成した時に、樹脂の変換から生じた非晶質炭素）は、更に、例えば、炭素のナノチューブの形態の結晶化炭素、グラフェン、及び同様の他の材料などの、他の形態の炭素に、自己改質することができる。
【００５４】
有利には、樹脂は、フェノール樹脂、セルロースベースの誘導体、シロキサン変性樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリイミド、ベンゾオキサジン、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される。市販のポリイミドの非限定的な例としては、ＺＴ１０００［Ｐｏｌｙｉｍｉｄｅｓ］、及びＣｏｒｎｅｒｓｔｏｎｅ（１８Ｃ０２１）が挙げられる。市販のベンゾオキサジンの非限定的な例としては、Ｈｕｎｔｓｍａｎ（１８Ｂ０２８）が挙げられる。いくつかの実施形態では、樹脂は、更に、カルボアのような添加剤を含む。より好ましくは、樹脂は、フェノール樹脂である。フェノール樹脂を使用する利点の１つは、例えば、成形体を焼成してグラファイトを含む複合材を提供する際に、フェノール樹脂の最大７０重量％が、非晶質炭素の形態で炭素に変換できることである。
【００５５】
本発明の好ましい実施形態では、樹脂は、触媒の存在下、フェノール又はフェノール誘導体と、アルデヒド、特にホルムアルデヒドとの縮合によって、形成される。本開示の一実施形態では、本開示で使用できるフェノール樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、７０ｍｍ～最大１５０ｍｍのボタンフロー距離を有する。このような流動距離を有するフェノール樹脂は、本明細書では、「低分子量フェノール樹脂」として特徴付けることができる。本開示の別の実施形態では、本開示で使用できるフェノール樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、４０ｍｍ～７０ｍｍのボタンフロー距離を有する。このような流動距離を有するフェノール樹脂は、本明細書では、「中分子量フェノール樹脂」として特徴付けることができる。本開示の更に別の実施形態では、本開示で使用できるフェノール樹脂は、ＩＳＯ　８６１９：２００３によって測定される、２０ｍｍ～７０ｍｍのボタンフロー距離を有する。このような流動距離を有するフェノール樹脂は、本明細書では、「高分子量フェノール樹脂」として特徴付けることができる。一例として、本開示で使用できるフェノール樹脂は、Ｓｕｍｉｔｏｍｏ　ＸＦ３０１１Ｐと呼ばれる、市販のフェノール樹脂である。本開示の更に別の実施形態では、使用されるフェノール樹脂は、液体フェノール樹脂である。本開示の更に他の実施形態では、低分子量フェノール樹脂、中分子量フェノール樹脂、高分子量フェノール樹脂、又は液体フェノール樹脂の、任意の組み合わせを使用することができる。
【００５６】
少なくとも１つの実施形態によれば、樹脂の流動性及び／又は粘度を更に改善するため

に、少なくとも１つの溶剤を、樹脂に添加することができる。この実施形態では、樹脂は、少なくとも１つの樹脂と少なくとも１つの溶剤とからなる、結合剤とも呼ぶことができる。樹脂の種類と溶剤の種類は、結合剤全体の粘度を制御するために選択できることに留意されたい。少なくとも１つの実施形態によれば、溶剤は、二塩基酸エステルを含む。一実施形態では、溶剤は、式$CH_3O_2C(CH_2)_nCO_2CH_3$を有する、ジカルボン酸のエステルである二塩基性エステルとすることができ、式中、ｎは、２、３、又は４に等しい。いくつかの実施形態では、使用される溶剤は、酢酸エステルである。更なる実施形態では、酢酸エステルは、プロピレングリコールジアセテートである。他の溶剤も可能であり、本開示の結合剤として、樹脂と共に使用することができる。本開示の一実施形態に従って、樹脂及び溶剤は、造粒混合物中に、約１：１～約６：１の重量比で存在する。本開示の別の実施形態に従って、樹脂及び溶剤は、造粒混合物中に、約２：１～約４：１の重量比で存在する。

【００５７】

樹脂が溶剤を更に含む場合、溶剤は、造粒混合物中に、造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％、好ましくは、約３重量％～約４重量％の量で存在する。

【００５８】

いくつかの実施形態では、造粒混合物の樹脂は、更に、任意選択的な、バインダ可塑剤を含む。従って、いくつかの実施形態では、樹脂は、例えば、デキストリン、プロピレンカーボネート、ステアリン酸、オレイン酸、グリドール、及び／又はトリアセチンのような、バインダ可塑剤を更に含むことができ、他の実施形態では、バインダ可塑剤は使用されない。

【００５９】

いくつかの実施形態では、本開示の造粒混合物は、意図的に添加された水を含まない。更に他の実施形態では、水を、本開示の造粒混合物中に含めることができる。本開示のいくつかの実施形態では、造粒混合物は、造粒混合物の総重量に対して、約５．０重量％未満、好ましくは、４．０重量％以下、より好ましくは、３．０重量％以下の含水率を有する。有利には、造粒混合物は、造粒混合物の総重量に対して、０．５重量％以上、好ましくは、１重量％以上、より好ましくは、２．０重量％以上の含水率を有する。一実施例では、造粒混合物中の含水率は、造粒混合物の総重量に対して、約１．０重量％～４．０重量％である。

【００６０】

少なくとも１つの実施形態によれば、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び樹脂は、造粒混合物の総重量の１００％を提供する。この実施形態では、造粒混合物は、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び樹脂から完全に構成され、造粒混合物を提供する際に、他の成分／添加剤は使用されない。この実施形態は、有利には、例えば、合成グラファイトの製造に使用されるるつぼのように、炭素以外の異物の存在が望ましくない物品の製造に使用できる。

【００６１】

一実施形態では、造粒混合物は、約６重量％、６．２重量％、６．４重量％、６．６重量％、６．８重量％、７重量％、７．２重量％、７．５重量％、又は前記値の任意の２つの数値に境界を接する範囲内のカーボンブラック、約１重量％、１．２重量％、１．４重量％、１．６重量％、１．８重量％、２重量％、２．２重量％、２．５重量％、又は前記値の任意の２つの数値に境界を接する範囲内のニードルコークス、約７８重量％、７８．２重量％、７８．４重量％、７８．６重量％、７８．８重量％、７９重量％、７９．２重量％、７９．５重量％、又は前記値の任意の２つの数値に境界を接する範囲内のフレーク状グラファイト、及び約７重量％、７．２重量％、７．４重量％、７．６重量％、７．８重量％、８重量％、８．２重量％、８．４重量％、又は前記値の任意の２つの数値に境界を接する範囲内の樹脂を含む。造粒物が、更に、溶剤を、約３重量％、３．２重量％、３．４重量％、３．６重量％含有する時、造粒混合物は、更に、約３．８重量％、４重量％、４．２重量％、４．５重量％、又は前記値の任意の２つの数値に境界を接する範囲内の

溶剤を含む。

【００６２】

他の実施形態では、造粒混合物は、更に、酸化防止剤、強靭化／強度向上添加剤、耐摩耗性／耐食性剤、断熱性向上剤、及び元素周期律表第４族～第１２族から選択される遷移金属の、１つ以上を含む。これらの添加物は、粉末の形態、又は顆粒の形態を取ることができる。

【００６３】

少なくとも１つの実施形態によれば、造粒混合物は、更に、造粒混合物の総重量に対して、約５重量％～約１５重量％、好ましくは、約８重量％～約１２重量％の酸化防止剤を含む。少なくとも１つの実施形態によれば、酸化防止剤は、炭化ホウ素、炭化ケイ素、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【００６４】

酸化防止剤は、得られる複合材の酸化を減少させる役割を果たすと同時に、気孔を閉塞し、得られる複合材の嵩密度を増加させる。本開示の造粒混合物中に存在し得る例示的な酸化防止剤としては、炭化ホウ素、炭化ケイ素、ベントナイト、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態では、酸化防止剤は、酸化防止剤の総重量に対して、約２重量％～約７重量％の炭化ホウ素、約１重量％～約５重量％の炭化ケイ素、約０．２５重量％～約０．７５重量％のベントナイト、及び約２重量％～約５重量％のリン酸アルミニウム－亜鉛の混合物を含む。

【００６５】

炭化ホウ素が酸化防止剤として使用されるいくつかの実施形態では、炭化ホウ素は、約５０μｍ未満の粒径を有する微粒子の形態で提供され、好ましくは、約２５μｍ～約４０μｍの範囲内の粒径を有する。炭化ケイ素が酸化防止剤として使用されるいくつかの実施形態では、炭化ケイ素は、約５０μｍ未満の粒径を有する微粒子の形態で提供され、好ましくは約２０μｍ～約４０μｍの範囲内の粒径を有する。ベントナイトが酸化防止剤として使用されるいくつかの実施形態では、ベントナイトは、約１０μｍ未満の粒径を有する微粒子の形態で提供され、好ましくは約１μｍ～約７μｍの範囲内の粒径を有する。様々な実施形態では、炭化ホウ素、炭化ケイ素、及びベントナイトは、粉末の形態、又は顆粒の形態を取ることができる。

【００６６】

いくつかの実施形態では、抗酸化剤の添加は、２つの別個の段階、又は異なる段階で行われ得る。抗酸化添加が２段階で行われる実施形態では、２段階のうちの第１段階中、第１段階の酸化防止剤が造粒混合物に添加される。その後、造粒混合物は、造粒混合物からなる成形体に成形される。２段階のうちの第２段階では、第２段階の酸化防止剤を、成形体の露出表面の一部又は全体に施用し、その後、成形体を焼成することによって、グラファイトから構成される複合材を得る。いくつかの実施形態では、第１段階で添加される第１段階の酸化防止剤は、第２段階で添加される第２段階の酸化防止剤と比較して、異なる材料である。いくつかの実施形態では、第１段階で添加される第１段階の酸化防止剤は、第２段階で添加される第２段階の酸化防止剤と、同一の材料である。

【００６７】

少なくとも１つの実施形態によれば、造粒混合物は、更に、造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％、好ましくは、約２．５重量％～約４．５重量％の、強靭化／強度向上添加剤を含む。少なくとも１つの実施形態によれば、強靭化／強度向上添加剤は、炭素繊維、チョップド炭素繊維束、バサルト繊維束、アルミナシリケート繊維、チョップド鋼繊維、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【００６８】

強靭化／強度向上添加剤は、得られる複合材の、靭性及び／又は強度を向上させる役割を果たす。本開示の造粒混合物中に存在し得る例示的な強靭化／強度向上添加剤としては、炭素繊維、チョップド炭素繊維束、バサルト繊維束、アルミナシリケート繊維、チョップド鋼繊維、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。い

くつかの実施形態では、強靭化／強度向上添加剤は、炭素繊維、チョップド炭素繊維束、又はそれらの組み合わせを含み、そのような強靭化／強度向上添加剤は、本出願の造粒混合物から作成される結果物の靭性を向上させる。いくつかの実施形態では、強靭化／強度向上添加剤は、バサルト繊維、アルミナシリケート繊維、又はそれらの組み合わせを含み、そのような強靭化／強度向上添加剤は、本出願の造粒混合物から作成される結果物の強度を向上させ、熱伝導率を低下させる。いくつかの実施形態では、強靭化／強度向上添加剤は、チョップド鋼繊維を含み、そのような強靭化／強度向上添加剤は、本出願の造粒混合物から作成される結果物の強度及び靭性を向上させる。

【００６９】

少なくとも１つの実施形態によれば、造粒混合物は、更に、造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約１０重量％、好ましくは、約４．５重量％～約８．５重量％の耐摩耗性／耐食性剤を更に含む。少なくとも１つの実施形態によれば、耐摩耗性／耐食性剤は、金属酸化物、金属窒化物、金属ホウ化物、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【００７０】

耐摩耗性／耐食性剤は、得られる複合材の、摩耗を増加させ、及び／又は侵食を減少させる役割を果たす。本願で使用できる例示的な耐摩耗性／耐食性剤としては、金属酸化物（例えば、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムなど）、金属窒化物（例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素など）、金属ホウ化物（例えば、二ホウ化チタンなど）、又はそれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、酸化ジルコニウムが、耐摩耗／耐侵性剤として使用される。このような実施形態では、酸化ジルコニウムは、強い結合、高い耐酸素性、高い耐摩耗性／耐食性、及び／又は非常に微細な細孔プロファイルをもたらすことができる、ケイ化ジルコニウム、又はケイ酸ジルコニウムをその場で形成することができる。このような実施形態では、酸化ジルコニウムは、非常に高い耐摩耗性／耐食性を有する、ホウ化ジルコニウムを形成することができる。本開示で使用できる耐摩耗性／耐食性剤は、典型的には、約４０μｍ未満の粒径を有するナノミクロンサイズの粉末であり、約５μｍ～約２５μｍの範囲内の粒径がより典型的である。

【００７１】

少なくとも１つの実施形態によれば、造粒混合物は、更に、造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％、好ましくは、２．５重量％～４重量％の断熱強化剤を含む。これらの薬剤は、得られる複合材に対して断熱性を向上させる。本開示において使用され得る例示的な断熱強化剤としては、コロイダルシリカショット、繊維、又はそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。少なくとも１つの実施形態によれば、断熱強化剤は、コロイダルシリカショット、繊維、又はそれらの混合物を含む。少なくとも１つの実施形態によれば、断熱強化剤は、ナトリウムアルミノシリケートショットとチョップドシリカ繊維との混合物を含む。少なくとも１つの実施形態によれば、任意選択的に、断熱強化剤は、コロイダルシリカショット、好ましくは、アルミノコロイダルシリケートショット、繊維、好ましくは、ナトリウムとチョップドシリカ繊維の混合物、又はそれらの混合物を含む。このような実施形態では、混合物は、断熱強化剤の総重量に対して、約５重量％～約５０重量％のアルミノケイ酸ナトリウムショットと、約２０重量％～約７０重量％のチョップドシリカ繊維とを含むことができる。

【００７２】

少なくとも１つの実施形態によれば、造粒混合物は、更に、造粒混合物の総重量に対して、約１重量％～約５重量％、好ましくは、約２．５重量％～約４重量％の元素周期表の第４族～第１２族から選択される遷移金属を含む。遷移金属は、得られる複合材に、特定の機能性（触媒機能など）を付加するために、使用することができる。本開示で使用できる好適な遷移金属の例示としては、鉄、チタン、ニッケル、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【００７３】

いくつかの実施形態において、粘土もまた、本開示の造粒混合物中に存在し得る、粘土が存在する場合、粘土は、好ましくは、造粒混合物の総重量に対して、約０．２５重量％

～約０．７５重量％の量で存在する。
【００７４】
混合ステップが造粒物を提供し、造粒混合物が、上記で定義された強靭化／強度向上添加剤、上記で定義された耐摩耗性／耐食性向上剤、上記で定義された断熱性向上剤、上記で定義された遷移金属、又はそれらの任意の組み合わせを含む実施形態では、それらの添加剤は、造粒混合物の造粒物内に配置（分散）することができ、又はそれらの添加剤は、造粒混合物の造粒物間に配置することができる。
【００７５】
少なくとも１つの実施形態によれば、上記で詳述した造粒混合物は、本質的に顆粒からなり、強靭化／強度向上添加剤、耐摩耗性／耐食性剤、断熱性向上剤、元素周期律表第４族～第１２族から選択される遷移金属、又はそれらの任意の組み合わせが、顆粒内に配置される。少なくとも１つの実施形態によれば、上記で詳述した造粒混合物は、本質的に顆粒からなり、強靭化／強度向上添加剤、耐摩耗性／耐食性剤、断熱性向上剤、元素周期表第４族～第１２族から選択される遷移金属、又はそれらの任意の組み合わせが、造粒混合物の顆粒間に配置される。
【００７６】
本開示のいくつかの実施形態では、造粒混合物は、約５重量％～約１０重量％のカーボンブラック、約６５重量％～約８５重量％のフレーク状グラファイト、約１重量％～約５重量％のニードルコークス、約２重量％～約１０重量％のフェノール樹脂、及び約１重量％～約５重量％の溶剤を含む。更に他の実施形態では、造粒混合物は、約５重量％～約８重量％のカーボンブラック、約７５重量％～約８０重量％のフレーク状グラファイト、約２重量％～約４重量％のニードルコークス、約６重量％～約８重量％のフェノール樹脂、及び約３重量％～約４重量％の溶剤を含む。上記の範囲では、本開示は、その範囲内にある任意の数値を使用すること、又は２つの数値のいずれかに境界を接する任意の量を使用することを、企図している。例えば、造粒混合物中のカーボンブラックの含有量は、５重量％、５．５重量％、６重量％、６．５重量％、７重量％、７．５重量％、８重量％、８．５重量％、９重量％、９．５重量％、１０重量％、又は、例えば、５．５重量％～８．５重量％とすることができる。
【００７７】
造粒混合物を形成（すなわち、上記で詳述したステップ（ａ））した後、造粒混合物を成形体に成形し（すなわち、ステップ（ｂ））、この成形体は、加圧成形体と呼ぶことができる。成形としては、アイソプレス（すなわち、アイソスタテリックプレス）、水圧プレス、押出成形、成形、３Ｄプリンティングなどが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、成形は、造粒混合物中に存在する樹脂の量によって、決定することができる。例えば、粒状混合物中の４重量％～８重量％の樹脂は、アイソプレスや水圧プレスに有利であり、８重量％～１２重量％の樹脂は、押出成形に有利であり、１２重量％～１７重量％の樹脂は、３Ｄ印刷に有利である。いくつかの実施形態では、造粒混合物を成形体に成形することは、以下を含む：造粒混合物を機械加工又はネットシェイプして、ローター構成要素を形成すること；造粒混合物を取鍋に成形すること；造粒混合物を成形して、るつぼを形成すること；及び造粒混合物を押出成形又は３Ｄプリントして、るつぼを形成すること。一例では、造粒混合物は、金属マンドレルに押付けられた成形ポリウレタンバッグを使用して、アイソプレスに供することができる。成形体は、例えば、ローター又はローター構成要素、取鍋、るつぼ、及び溶融金属フィルタ又はフィルタ構成要素の形状を含む、任意の形状を含むことができる。いくつかの実施形態では、成形体は、焼成前に、例えば、鋼メッシュ、フィルタ又はフィルタ構成要素、連続炭素織物などの、プレハブ構造上に形成することができる。
【００７８】
本発明者らは、本発明の方法が、曲げ強度が約１ＭＰａ～約５ＭＰａの加圧成形体強度、約１．５ｇ／ｃｍ^3～約１．７ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度、及び約０．５ｇ／ｃｍ^3～約０．７ｇ／ｃｍ^{3}の粉末充填密度を有する、成形体を提供することを見出した。本開

示において、加圧成形体強度は、テストピースの３点曲げ試験（例えば、曲げ強度を測定するため）によって測定することができ、加圧成形体密度は、テストピースの体積測定及び重量測定によって測定することができ、粉末充填密度は、既知の容積の容器を満たす粉末の重量を測定することによって測定することができる。本明細書で使用する「加圧成形体強度」は、極限破壊強度を形成するために加工された材料の強度を示すことができる。本明細書で使用する「加圧成形体密度」とは、熱処理前の成形体の密度のことである。

【００７９】

好ましくは、成形がアイソプレス（すなわち、アイソスタティックプレス）の場合、混合工程（すなわち、上記で詳述したステップ（ａ））の間に、粉末粒子（すなわち、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、及びニードルコークス）は、樹脂によって互いに結合され、それによって、顆粒を形成することができる。この実施形態では、混合は、造粒と呼ぶこともできる。

【００８０】

いくつかの実施形態では、成形体は、るつぼ形状を含むことができ、前記るつぼ形状は、るつぼ形状を提供するために互いに均一に上に積層される、複数のるつぼリングによって構成される。るつぼリングは、好ましくは、造粒混合物を正確なリング形状にネット成形するか、又は造粒混合物を大きなるつぼ形状に成形し、大きなるつぼ形状をるつぼリングに切断し、前記るつぼリングを機械加工することによって得られる。この成形は、特に有利には、るつぼ全体を交換する必要はなく、るつぼの一部を交換できるため、それによって、修復時間が長くなり、コストが下がり、全体的な効率が向上する。

【００８１】

いくつかの実施形態では、成形体は、焼成前に硬化させることができる。焼成前の成形体の硬化は、樹脂の架橋を引き起こし、焼成前の成形体の操作と取扱いを改善することができる。硬化は、焼成前に、空気中で実施することもできる。硬化は、単一の硬化温度で実施することもできるし、様々な硬化温度を使用することもできる。本開示の一実施形態では、硬化は、約２００℃～約３００℃の温度で、約１時間～約５時間実施される。本開示では、他の硬化温度、及び／又は時間を使用することができる。硬化は、当該技術分野で一般的に使用されている、任意の硬化装置で実施することができる。

【００８２】

本開示のいくつかの実施形態では、成形体は、焼成前に、コーティングプロセス、グレージングプロセス、含浸プロセス、浸潤プロセス、又はそれらの任意の組み合わせに供され得る。コーティングプロセス、グレージングプロセス、含浸プロセス、及び／又浸潤プロセスは、成形体に直接行うことができ、又はそのようなプロセスは、最初に硬化に供された成形体に対して実施することができる。

【００８３】

コーティングプロセスを実施する場合、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部を、例えば、噴霧、浸漬、ブラッシングなどの周知のコーティング技術を利用して、任意の好適なコーティング材料で、コーティングすることができる。いくつかの実施形態では、炭化ケイ素（ＳｉＣ）、アルミナ、又はアルミナ－チタネートコーティングを、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部に、形成することができる。いくつかの実施形態では、窒化ホウ素コーティングを、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部に、形成することができる。コーティングは、複合材の多孔率及び／又は仕上げを改変することができる。

【００８４】

グレージングプロセスを実施する場合、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部を、例えば、噴霧、浸漬、ブラッシングなどの周知のグレージング技術を利用して、任意の好適なグレージング材料で、グレージング処理することができる。一例として、フリットベースの組成物から調合されたグレージング材料を、使用することができる。

【００８５】

含浸プロセスを実施する場合、例えば、ローラー含浸、カスケード含浸、ディップ含浸などの任意の周知の含浸プロセスを利用して、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部

に、材料を含浸させることができる。一例では、ホウ砂混合物を、焼成前に、硬化及び／又は未硬化の成形体の少なくとも一部に、含浸させることができる。一実施形態では、造粒混合物から構成される成形体の少なくとも一部は、含浸材料（例えば、酸化防止剤）でコーティングされ、その後、成形体を焼成し、含浸材料（例えば、酸化防止剤）が、成形体を焼成することから生じるグラファイトから構成される複合材に含浸される。

【００８６】

浸潤プロセスを実施する場合、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部を、例えば、注入、化学蒸気浸潤などの周知の浸潤技術を利用して、任意の好適な材料で浸潤させることができる。好ましくは、硬化又は未硬化の成形体の少なくとも一部は、焼成ステップの前又は後に、シロキサン、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせで浸潤される。一実施例では、シロキサン前駆体、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせを、焼成前に、成形体の少なくとも一部に浸潤させることができる。いくつかの実施形態では、複合材の少なくとも一部は、焼成ステップの前又は後に、シロキサン、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせで浸潤される。一実施例では、シロキサン前駆体、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせを、焼成後に、前記複合材の少なくとも一部に浸透させることができる。一実施形態では、造粒混合物から構成される成形体の少なくとも一部は、浸潤材料（例えば、酸化防止剤）で浸潤され、その後、成形体を焼成し、浸潤材料（例えば、酸化防止剤）が、成形体を焼成することから生じるグラファイトを含む複合材に浸潤される。

【００８７】

次に、成形体を焼成し、グラファイトを含む複合材を提供する（すなわち、ステップ（ｃ））。本開示の造粒混合物を含む成形体の焼成は、グラファイトを含む複合材を提供する。複合材はまた、複合材からなる物品であってもよい。あるいは、複合材は、複合材を含む物品を提供するための製造ステップに、更に供することができる。この物品は、物品を提供するために一緒に積層される、複数の複合材からなってもよい。例えば、物品がるつぼである場合、前記るつぼは、るつぼを提供するために互いに均一に上に積層された、複数のるつぼリングからなってもよい。代替的又は付加的に、複合材は、コーティングプロセス、グレージングプロセス、含浸プロセス及び／又は浸透プロセスに供され、物品を提供することができる。このような物品の非限定的な例としては、ローター、取鍋、フィルタ、及びるつぼ又はその構成要素が挙げられる。

【００８８】

本発明者らは、本発明の方法が、約１０％～約２５％の多孔率を有するような、改善された特性を有する、グラファイトを含む複合材を提供することを見出した。また、本発明のプロセスによって得られる複合材は、約１．６ｇ／ｃｍ^3～約１．９２ｇ／ｃｍ^{3}の嵩密度を有する。有利には、複合材は、総細孔容積及び細孔径分布を有し、総細孔容積の少なくとも９５％が、１μｍ未満の直径又は相当直径を有する細孔に含まれ、１μｍ未満の直径又は相当直径を有する細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、０．１μｍ未満の直径又は相当直径を有する細孔に含まれる。製造品の複合材に形成された微細孔プロファイルは、物品の複合材の達成可能な表面粗さの大幅な低減を可能にする。成形体の焼成によって生じる複合材の表面粗さＲａに関しては、ＩＳＯ　１３０２：１９９２が、表面粗さを示す方法を規定している。実際、平均粗さ（Ｒａ）は、多くの場合、表面の平滑性の尺度として使用されている。本発明の方法により、３．２μｍ～０．０２５μｍの間の表面粗さＲａを有する複合材を達成することが可能であり、表面粗さＲａは、ＩＳＯ　１３０２：１９９２規格に規定されている通りである。表面粗さの低減はまた、溶融金属と製造された物品との間に発生する、付着力（付着エネルギー）、又は拡散力（表面エネルギー）、及び濡れ力（接触角）にも影響する。このことは、製造物品の、回転体（例えば、ローター）としての性能、又は静止部品（例えば、るつぼ）としての性能に、重要な影響を及ぼす。

【００８９】

更に、本発明によれば、上記のように、実質的に完成形状の物品であり、非濡れ性表面

を有する物品（例えば、製造用物品）を提供することが可能である。

【００９０】

焼成は、単一の焼成温度で実施することもできるし、様々な焼成温度を使用することもできる。一実施形態では、焼成は、約８００℃～約１５００℃の温度で実施される。一実施形態では、焼成温度は、８００～１３００℃である。一実施形態では、焼成温度は、約１２５０℃～約１３００℃、好ましくは、約１０００℃～約１２５０℃である。一実施形態では、焼成温度は、約１４００℃～約１５００℃である。一実施形態では、焼成温度は、約１２５０℃である。一実施形態では、焼成温度は、約１０５０℃である。

【００９１】

焼成時間は、焼成プロセスの温度や、成形体の正確な構成に依存して、異なる場合がある。一例として、約１２５０℃～約１５００℃の温度範囲内で、ピーク温度までの昇温時間と保持時間を含めて５時間～５０時間の間、焼成を実施することができる。焼成は、例えば、還元性環境や、例えば、一酸化炭素のような炭素環境など、様々な周囲条件で実施することができる。炭素環境は、不活性キャリアガス（すなわち、ヘリウム、アルゴン、及び／又は窒素）と混合することができる。

【００９２】

本開示では、様々な焼成プロファイルを、使用することができる。一実施例では、グレージングされた成形体の焼成は、約１２５０℃～約１３００℃の温度で、還元雰囲気中で、実施することができる。別の実施例では、グレージング／コーティングされた成形体では、空気中で、約１０００℃～約１２５０℃の温度での焼成を、使用することができる。更なる例では、コーティング又は非コーティングされた成形体は、約１４００℃～約１５００℃の温度で、還元環境下で、焼成することができる。

【００９３】

いくつかの実施形態では、焼成段階酸化防止剤（本明細書では、代替的に、第２段階酸化防止剤と呼ばれることがある）が、焼成プロセス中に、成形物品に添加されてもよい。本開示で使用できる焼成段階酸化防止剤の例示としては、ベントナイト、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。焼成段階酸化防止剤は、約１重量％～約６重量％の量で添加することができ、約２重量％～約４重量％の範囲がより典型的である。いくつかの実施形態では、焼成段階酸化防止剤は、存在する唯一の酸化防止剤である。他の実施形態では、焼成段階酸化防止剤は、造粒混合物を形成するために添加される、酸化防止剤と共に使用される。このような実施形態では、造粒混合物を形成するために添加される酸化防止剤は、上記で定義したように、炭化ホウ素、炭化ケイ素、ベントナイト、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせを含む、第１段階酸化防止剤セットと呼ばれてもよく、一方、焼成段階酸化防止剤は、第１の酸化防止剤セットとは異なる、第２段階酸化防止剤セットと呼ばれてもよく、ベントナイト、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【００９４】

様々な実施形態では、（本開示の造粒混合物を含む）成形体の焼成は、総細孔容積の少なくとも９５％が、１μｍ未満の直径を有する細孔に含まれ、１μｍ未満の直径を有する細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、０．１μｍ未満の直径を有する細孔に含まれる、微細孔プロファイルを有する、グラファイトを含む複合材を提供する。本開示の複合材中に形成されるこの微細孔プロファイルは、複合材又は複合材から形成される物品の、優れた表面平滑性をもたらす。成形体の焼成によって生じる複合材の表面粗さＲａに関しては、ＩＳＯ　１３０２：１９９２が、表面粗さを示す方法を規定している。実際、平均粗さ（Ｒａ）は、多くの場合、表面の平滑性の尺度として使用されている。

【００９５】

本開示のいくつかの実施形態では、本発明の方法は、更に、焼成工程の前又は後に、上述のように、コーティング、グレージング、含浸、浸潤、又はそれらの任意の組み合わせのステップを含む。好ましくは、コーティングステップが提供される場合、複合材の少な

くとも一部が、コーティングによってコーティングされる。換言すれば、複合材の表面の少なくとも一部は、コーティングでコーティングされる。有利には、コーティングは、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、又はアルミナチタネートからなる群から選択される、少なくとも１つである。

【００９６】

少なくとも１つの実施形態によれば、浸潤ステップが提供される場合、複合材の少なくとも一部は、焼成ステップの前又は後に、シロキサン、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせで、浸潤される。

【００９７】

本開示の別の態様では、グラファイトを含む複合材が、提供される。更に、グラファイトを含む前記複合材を含む物品が、提供される。上述したように、複合材はまた、複合材からなる物品であってもよい。あるいは、複合材は、複合材を含む物品を提供するための製造ステップに、更に供することができる。このような物品の非限定的な例としては、ローター、取鍋、フィルタ、及びるつぼ、又はその構成要素が挙げられる。本発明の好ましい実施形態では、物品は、るつぼであり、前記るつぼは、るつぼを提供するために互いに均一に上に積層される、複数のるつぼリングから構成される。代替的又は追加的に、複合材は、更に、コーティングプロセス、グレージングプロセス、含浸プロセス、及び／又は浸潤プロセスに供され、物品を提供することができる。

【００９８】

この複合材は、総細孔容積及び細孔径分布を有し、総細孔容積の少なくとも９５％が、１μｍ未満の直径又は相当直径を有する細孔に含まれ、１μｍ未満の直径又は相当直径を有する細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、０．１μｍ未満の直径又は相当直径を有する細孔に含まれる。好ましくは、複合材は、総細孔容積、及び細孔径分布を有し、総細孔容積の少なくとも９７％が、１μｍ未満の直径を有する細孔に含まれ、１μｍ未満の直径を有する細孔の細孔容積の少なくとも４０％が、０．１μｍ未満の直径を有する細孔に含まれる。

【００９９】

このような細孔プロファイルは、「焼成グラファイトミックスの細孔径」と題された、図１の右側に見ることができる。製造物品の複合材に形成された微細孔プロファイルは、物品の複合材の達成可能な表面粗さの、大幅な低減を可能にする。表面粗さの低減はまた、溶融金属と製造された物品との間に発生する、付着力（付着エネルギー）、又は拡散力（表面エネルギー）、及び濡れ力（接触角）にも影響する。このことは、製造物品の、回転体（例えば、ローター）としての性能、又は静止部品（例えば、るつぼ）としての性能に、重要な影響を及ぼす。

【０１００】

更に、上述したような全ての定義、及び選好は、グラファイトを含む複合材にも、物品にも、等しく適用されることが理解される。

【０１０１】

好ましくは、この複合材は、約１０％～約２５％、より好ましくは、約１５％～約２０％の多孔率を有する。

【０１０２】

好ましくは、複合材は、約１．６ｇ／ｃｍ^3～約１．９２ｇ／ｃｍ^3、より好ましくは、約１．７ｇ／ｃｍ^3～約１．８ｇ／ｃｍ^{3}の嵩密度を有する。

【０１０３】

いくつかの実施形態では、本開示の複合材は、約１５％～約２０％の微多孔率、約１．７ｇ／ｃｍ^3～約１．８ｇ／ｃｍ^{3}の密度、並びに全細孔容積、及び細孔径分布を有し、全細孔容積の少なくとも９７％は、１μｍ未満の直径を有する細孔に含まれ、１μｍ未満の直径を有する細孔の細孔容積の少なくとも４０％は、０．１μｍ未満の直径を有する細孔に含まれる。

【０１０４】

好ましくは、本発明の複合材は、複合材の総重量に対して、少なくとも６５重量％、好ましくは、少なくとも７５重量％、より好ましくは、少なくとも８５重量％の量のグラファイトを含む。いくつかの実施形態では、本発明の複合材は、複合材の総重量に対して、約６５重量％～約８５重量％、好ましくは、約７５重量％～約８０重量％の量のグラファイトを含む。

【０１０５】

少なくとも１つの実施形態によれば、複合材は、３．２μｍ～０．０２５μｍの間の表面粗さＲａを有し、表面粗さＲａは、ＩＳＯ　１３０２：１９９２規格に規定されている通りである。

【０１０６】

以下の表２は、ＩＳＯ　１３０２：１９９２規格によって規定されている、ＲａとＮ数の等価値である。表２は、更に、米国で任意選択的に使用されている、ＡＮＳＩ　Ｂ４６．１規格に基づく、マイクロインチ又はμｉｎ．単位の、Ｒａ値を提供する。

【０１０７】

【表２】

表２

粗さN-ISOグレード番号	粗さ値Ra-マイクロメートル(μm)	粗さ値Ra-マイクロメートル(μm)	RMS	CLA(μin.)-センターライン平均	Rt-粗さ、ミクロン
N12	50	2000	2200	2000	200
N11	25	1000	1100	1000	100
N10	12.5	500	550	500	50
N9	6.3	250	275	250	25
N8	3.2	125	137.5	125	13
N7	1.6	63	64.3	63	8.0
N6	0.8	32	32.5	32	4.0
N5	0.4	16	17.6	16	2.0
N4	0.2	8	8.8	8	1.2
N3	0.1	4	4.4	4	0.8
N2	0.05	2	2.2	2	0.5
N1	0.025	1	1.1	1	0.3

【０１０８】

以下は、ＩＳＯ　１３０２：１９９２で規定される、いくつかの例示的なＮ値の記載である。Ｎ＝１０（Ｎ１０＝１２．５μｍ）は、視認できるツールマークを有する荒削りを示す。Ｎ＝８（Ｎ８＝３．２μｍ）は、平滑な加工面を示す。Ｎ＝７（Ｎ７＝１．６μｍ）は、静的な嵌合面（又はデータむ）を示す。Ｎ＝６（Ｎ６＝０．８μｍ）は、ベアリング表面を示す。そしてＮ＝１（Ｎ１＝０．０２５μｍ）は、非常に微細なラップ表面を示す。様々な実施形態では、本開示の複合材の表面粗さ（Ｒａ）値は、Ｎ＝８（Ｎ８＝３．２μｍ）～Ｎ＝１（Ｎ１＝０．０２５μｍ）間の値である。少なくとも１つの実施形態では、本開示の複合材の「プレスしたまま」の表面仕上げは、Ｎ＝８（３．２μｍ）～Ｎ＝１（Ｎ１＝０．０２５μｍ）との間である。別の言い方をすれば、少なくとも１つの実施形態では、複合材の「プレスしたまま」の表面仕上げは、Ｎ１（非常に微細なラップ表面）～Ｎ８（平滑な機械加工面）の範囲であり得る。様々な実施形態では、複合材は、適切な仕上げにより、研磨された鏡面を保持することができる。

【０１０９】

少なくとも１つの実施形態によれば、複合材は、約１０ＭＰａ～２５ＭＰａの曲げ強度を有し、１２ＭＰａ～１５ＭＰａの曲げ強度が更に好ましい。

【０１１０】
少なくとも１つの実施形態によれば、複合材中に存在するグラファイトは、配向グラファイトであり、そこでは、グラファイトは所定の方向に配向する。いくつかの実施形態では、このような物品中のグラファイトの配向は、ローラー形成や、同様の他の技術によって達成される。一実施形態では、グラファイトの配向は、物品が３Ｄプリントされる際に、３Ｄプリンターヘッドが移動する、パターン又は方法の結果である。一実施形態では、グラファイトの配向は、造粒混合物が押出ヘッドを通して押し出される、方法の結果である。一実施形態では、グラファイトの配向は、一軸プレス、又はアイソスタティックプレスによって達成される。様々な実施形態では、配向グラファイトの存在は、メタルアタックに対する優れた耐性及び機械的靭性をもたらし得る。いくつかの実施形態では、更に、配向グラファイトの存在は、フラックス、スラグ、メタルアタックに対する、製造物品の耐食性を改善する、潜在的な経路を提供する。様々な実施形態では、配向グラファイトを含む複合材は、配向グラファイトの形成をもたらす方法によって、そのような物品を形成することによって、優れた耐食性を示す物品の形成をもたらし得る。
【０１１１】
様々な実施形態では、複合材は、更に非濡れ性表面を有する。
【０１１２】
少なくとも１つの実施形態によれば、複合材は、実質的に完成形状である。
【０１１３】
いくつかの実施形態では、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び結合剤は、造粒混合物の総重量の１００％を提供する。このような実施形態では、カーボンブラック、フレーク状グラファイト、ニードルコークス、及び結合剤以外の他の成分（上記の「添加剤」を含む）は、本開示の造粒混合物中に存在しない。このような実施形態では、このような造粒混合物を、造粒混合物から構成される成形体に成形し、成形体を焼成して、グラファイトを含む複合材を提供する場合、得られる複合材は、少なくとも９９％の総炭素含有量を有する。
【０１１４】
少なくとも１つの実施形態によれば、複合材は、酸化防止剤で閉塞される０．００５μｍより大きい細孔を有する。少なくとも１つの実施形態によれば、物品中の酸化防止剤は、炭化ホウ素、炭化ケイ素、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせを含む、第１の酸化防止剤セットと、第１の酸化防止剤セットとは異なる、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アルミニウム－亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせを含む、第２の酸化防止剤セットとを含む。
【０１１５】
好ましくは、複合材の少なくとも一部は、更に、コーティングでコーティングされる。換言すれば、複合材の表面の少なくとも一部は、コーティングでコーティングされる。有利には、コーティングは、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、又はアルミナチタネートからなる群から選択される、少なくとも１つである。
【０１１６】
いくつかの実施形態では、複合材は、シロキサン、選択されたリン酸塩溶液、又はそれらの任意の組み合わせで浸潤される。
【０１１７】
一実施形態では、グラファイトを含む複合材が、本発明の方法によって得られる。少なくとも１つの実施形態によれば、物品は、上記で詳述したような複合材から得られる。
【０１１８】
図１、４、７、９、及び１１に示す細孔径は、上記で詳述したように、水銀（Ｈｇ）圧入分析に基づいていることに、留意されたい。
【実施例】
【０１１９】
実施例１：

この実施例では、造粒混合物は、８８．０重量％の天然フレーク状グラファイト、７．０重量％の中分子量フェノール樹脂粉末、及び５．０重量％の二塩基酸エステルから完全に構成されていた。天然フレーク状グラファイトとフェノール樹脂は、ミキサーに添加される前に１つのホッパーにまとめられ、二塩基酸エステルは、別個に保管された。乾燥成分をミキサーに添加し、約２分間、ドライブレンドした。ドライブレンド後、二塩基性エステル成分を添加し、ミキサーの強度を上げた。混合プロセスは、造粒混合物中が十分に造粒されるまで、約３０～４５分間続けられた。造粒混合物の緩い充填密度は、約０．５１ｇ／ｃｍ^{3}と測定された。室温まで冷却した後、造粒混合物を、約５，０００ｐｓｉで、アイソスタティックプレスに曝露した。プレス成形された本体は、１．６ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度を有し、非常に低い加圧成形体強度を有していた。フェノール樹脂とＤＢＥを増加させると、流動性のない粉末をもたらし、容易には成形体に形成することができなかった。それにもかかわらず、成形体を２００℃で硬化させたが、これは、成形体の更なる弱化、及び最終的な破損をもたらしただけだった。

【０１２０】

実施例２：

この実施例では、造粒混合物は、７６．０重量％の天然フレーク状グラファイト、７．５重量％のカーボンブラック、３．０重量％のニードルコークス、７．５重量％の中分子量フェノール樹脂粉末、及び５．０重量％の二塩基酸エステルの組み合わせを含有していた。乾燥成分は、ミキサーに添加される前に１つのホッパーにまとめられ、二塩基酸エステルは、別個に保管された。乾燥成分をミキサーに添加し、約２分間、ドライブレンドした。ドライブレンドの後、二塩基性エステルを添加し、ミキサーの強度を上げた。混合プロセスは、造粒混合物が十分に造粒されるまで、約３０～４５分間実施した。混合物の緩い充填密度は、約０．６５ｇ／ｃｍ^{3}と測定された。室温まで冷却した後、混合物を、約５，０００ｐｓｉで、アイソスタティックプレスに曝露した。プレス成形された本体は、１．７ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度を有し、取り扱い易い加圧成形体強度を有していた。プレス後、成形体を、２００℃で硬化させた。硬化プロセスにより、樹脂が架橋し、取扱い強度が更に向上する。硬化した成形体を、１２００℃で、４時間、最終焼成サイクルに曝露した。得られた物品は、本開示に開示されているような、細孔プロファイルを含んでいた。表面粗さとプロファイルが測定され、先行実施例及び図、特に図２Ａ及び２Ｂに開示されている通りである。

【０１２１】

実施例３：

この実施例は、プレス成形体を、２００℃で硬化させた後、シロキサン溶液、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させ、１２００℃で１回焼成した以外は、実施例２と同一のプロセスに従って実施された。得られた複合材（物品）は、図４に示すような、細孔径分布を示した。

【０１２２】

実施例４：

この実施例は、焼成品を、シロキサン、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させた以外は、実施例２と同一のプロセスに従って実施された。乾燥後、浸潤させた物品に、炭素質環境下で、１０００℃で２回目の焼成を行った。得られた複合材（物品）は、図４に示すような、細孔径分布を示した。図３を参照すると、この実施例による複合材のＳＥＭ画像を示し、この複合材では、粘土、及びリン酸Ａｌ，Ｚｎが、ニードルコークスに隣接して配置される。

【０１２３】

本出願人は、浸潤処理が、現場での使用中、炭素繊維の酸化を防止することを助け、また、粗大な細孔の多くが閉塞され、したがって、高い密度を有する物品が得られることに留意した。

【０１２４】

実施例５：

この実施例では、造粒混合物は、７６．０重量％の天然フレーク状グラファイト、７．５重量％のカーボンブラック、３．０重量％のニードルコークス、１３．０重量％の液体中分子量フェノール樹脂混合物の組み合わせを含有していた。液体フェノール樹脂は、フェノール樹脂と、二塩基酸エステルとを、７０：３０の割合で、又はエチレングリコールとを、５５：４５の割合で、予備混合することによって調製された。乾燥成分は、ミキサーに添加される前に１つのホッパーにまとめられ、ミキサー内で、約２分間、ドライブレンドされた。ドライブレンドの後、樹脂をミキサーに添加し、ミキサーの強度を上げた。混合プロセスは、造粒混合物が十分に造粒されるまで、約３０～４５分間実施した。粒状混合物の緩い充填密度は、約０．６５ｇ／ｃｍ^{3}と測定された。室温まで冷却した後、混合物を、約５，０００ｐｓｉで、アイソスタティックプレスに曝露した。プレス成形された本体は、１．７ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度を有し、取り扱い易い加圧成形体強度を有していた。プレス後、成形体をキルンに移し、２００℃で硬化させた。硬化プロセスは、樹脂を架橋させ、ハンドリング強度を更に向上させる。硬化した成形体を、１２００℃で、４時間、最終焼成サイクルに曝露した。得られた物品は、本開示に開示されているような、細孔プロファイルを含んでいた。表面粗さとプロファイルが測定され、先の実施例と図に開示された通りである。

【０１２５】

実施例６：

この実施例は、プレス成形体を、２００℃で硬化させた後に、シロキサン溶液、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させ、１２００℃で１回焼成した以外は、実施例５と同一のプロセスに従って実施された。得られた成形体は、本開示に開示されるような、細孔プロファイルを含んだ。表面粗さとプロファイルを測定し、本特許出願に開示されている通りである。

【０１２６】

実施例７：

この実施例は、焼成品を、シロキサン、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤した以外は、実施例５と同一のプロセスに従って実施された。乾燥後、浸潤させた物品に、炭素質環境下で、１０００℃で２回目の焼成を行った。本出願人は、浸潤処理が、現場での使用中、炭素繊維の酸化を防止することを助け、また、粗大な細孔の多くが閉塞され、したがって、高い密度を有する物品が得られることに留意した。

【０１２７】

実施例８：

この実施例では、造粒混合物は、７０．０重量％の天然フレーク状グラファイト、６．０重量％のカーボンブラック、及び２．０重量％のニードルコークス、５．０重量％の炭化ホウ素、３．３重量％の炭化ケイ素、７．０重量％の中分子量フェノール樹脂粉末、及び５．０重量％の二塩基酸エステルの組み合わせを含有していた。この実施例では、１．７重量％の量のジルコニア粉末を、乾燥成分に添加した。乾燥成分は、ミキサーに添加される前に１つのホッパーにまとめられ、二塩基酸エステルは、別個に保管された。乾燥成分をミキサーに添加し、約２分間、ドライブレンドした。ドライブレンドの後、二塩基酸エステルをミキサーに添加し、ミキサーの強度を上げた。混合プロセスは、造粒混合物が十分に造粒されるまで、約３０～４５分間実施した。混合物の緩い充填密度は、約０．６８ｇ／ｃｍ^{3}と測定された。室温まで冷却した後、造粒混合物を、約５，０００ｐｓｉで、アイソスタティックプレスに曝露した。プレスされた成形体は、１．７５ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度を有し、取扱い易い加圧成形体強度を有していた。プレス後、成形体を、２００℃で硬化させた。硬化プロセスにより、樹脂が架橋し、取扱い強度が更に向上する。硬化した成形体を、１２００℃で、４時間、最終焼成サイクルに曝露した。本実施例による耐摩耗性／侵食性剤を含む複合材のＳＥＭ画像である、図６を参照されたい。得られた物品は、図７に示すような、細孔プロファイルを含んで。本発明者らは、ジルコニア粉末が、より高い耐摩耗性を、得られた物品に提供することを発見した。

【０１２８】

実施例９：

この実施例は、プレス成形体を、２００℃で硬化させた後に、シロキサン溶液、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させ、１２００℃で１回焼成した以外は、実施例８と同一のプロセスに従って実施された。得られた成形体は、本開示に開示されるような、細孔プロファイルを含んだ。表面粗さとプロファイルが測定され、先の実施例と図に開示された通りである。

【０１２９】

実施例１０：

この実施例は、実施例８と同一のプロセスに従って実施され、焼成品は、シロキサン、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤された。乾燥後、浸潤させた物品に、炭素質環境下で、１０００℃で２回目の焼成を行った。

【０１３０】

本出願人は、浸潤処理が、現場での使用中、炭素繊維の酸化を防止することを助け、また、粗大な細孔の多くが閉塞され、したがって、高い密度を有する物品が得られることに留意した。

【０１３１】

実施例１１：

この実施例では、造粒混合物は、７０．０重量％の天然フレーク状グラファイト、６．０重量％のカーボンブラック、及び２．０重量％のニードルコークス、５．０重量％の炭化ホウ素、３．３重量％の炭化ケイ素、７．０重量％の中分子量フェノール樹脂粉末、及び５．０重量％の二塩基酸エステルの組み合わせを含有していた。乾燥成分は、ミキサーに添加される前に１つのホッパーにまとめられ、二塩基酸エステルは、別個に保管された。乾燥成分をミキサーに添加し、約２分間、ドライブレンドした。ドライブレンドの後、二塩基酸エステルをミキサーに添加し、ミキサーの強度を上げた。混合プロセスは、造粒混合物が十分に造粒されるまで、約３０～４５分間実施した。１．７重量％の量の絶縁性アルミノシリケート繊維を添加し、更に、１～２分間混合を続けた。造粒混合物の緩い充填密度は、約０．６３ｇ／ｃｍ^{3}と測定された。室温まで冷却した後、造混合物を、約５，０００ｐｓｉで、アイソスタティックプレスに供した。プレスされた成形体は、１．７２ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度を有し、取扱い易い加圧成形体強度を有していた。プレス後、成形体を、２００℃で硬化させた。硬化プロセスは、フェノール樹脂を架橋させ、取扱い強度を更に増加させる。硬化した成形体を、１２００℃で、４時間、最終焼成サイクルに曝露した。本実施例に従って得られた複合材のＳＥＭ画像を示す、図８Ａ及び８Ｂを参照する。図８Ａは、断熱強化剤が、複合材を提供するために使用される、造粒混合物の顆粒中に分散していることを示し、図８Ｂは、断熱強化剤が、複合材を提供するために使用される、造粒混合物の顆粒間に位置していることを示した。複合材の細孔径分布を、図９に示す。

【０１３２】

実施例１２：

この実施例は、プレス成形体を、２００℃で硬化させた後に、シロキサン溶液、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させ、１２００℃で１回焼成した以外は、実施例１１と同一のプロセスに従って実施された。得られた成形体は、本開示に開示されるような、細孔プロファイルを含んだ。表面粗さとプロファイルが測定され、先の実施例と図に開示された通りである。

【０１３３】

実施例１３：

この実施例は、焼成品を、シロキサン及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させた以外は、実施例１１と同一のプロセスに従って実施された。乾燥後、浸潤させた物品に、炭素質環境下で、１０００℃で２回目の焼成を行った。

【０１３４】

出願人は、浸透処理が、粗い細孔の多くを閉塞させ、したがって、増加した密度を有す

る物品をもたらすことに留意した。

【０１３５】

実施例１４：

この実施例では、造粒混合物は、７０．０重量％の天然フレーク状グラファイト、６．０重量％のカーボンブラック、及び２．０重量％のニードルコークス、５．０重量％の炭化ホウ素、３．５重量％の炭化ケイ素、７．０重量％の中分子量フェノール樹脂粉末、及び５．０重量％の二塩基酸エステルの組み合わせを含有していた。乾燥成分は、ミキサーに添加される前に１つのホッパーにまとめられ、二塩基酸エステルは、別個に保管された。乾燥成分をミキサーに添加し、約２分間、ドライブレンドした。ドライブレンドの後、二塩基酸エステルをミキサーに添加し、ミキサーの強度を上げた。混プロセスは、造粒混合物が十分に造粒されるまで、約３０～４５分間実施した。長さ６ｍｍ及び幅３ｍｍの、１．５重量％のチョップドカーボンファイバー束を添加し、更に１～２分間混合を続けた。粒状混合物の緩い充填密度は、約０．６３ｇ／ｃｍ^{3}と測定された。室温まで冷却した後、造粒混合物を、約５，０００ｐｓｉで、アイソスタティックプレスに曝露した。プレスされた成形体は、１．７２ｇ／ｃｍ^{3}の加圧成形体密度を有し、取扱い易い加圧成形体強度を有していた。プレス後、成形体を、２００℃で硬化させた。硬化プロセスは、フェノール樹脂を架橋させ、ハンドリング強度を更に向上させる。硬化した成形体を、１２００℃で、４時間、最終焼成サイクルに曝露した。本開示の実施形態による強靭化／強度向上添加剤を含む複合材のＳＥＭ画像を示す、図５Ａ及び５Ｂを参照する。

本出願人は、強度と靭性の両方が、炭素繊維を含まないグラファイト物品と比較して、向上することを、観察した。炭素繊維束は、グラファイトと強く結合し、破壊メカニズムに関与していることがわかった。表面粗さとプロファイルが測定され、先の実施例と図に開示された通りである。

【０１３６】

実施例１５：

この実施例は、プレス成形体を、２００℃で硬化させた後に、シロキサン溶液、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させ、１２００℃で１回焼成した以外は、実施例１４と同一のプロセスに従って実施された。

【０１３７】

実施例１６：

この実施例は、焼成品を、シロキサン、及び／又はリン酸塩溶液で浸潤させた以外は、実施例１４と同一のプロセスに従って実施された。乾燥後、炭素質環境下で、１０００℃で、２回目の焼成を行った。

【０１３８】

出願人は、現場での使用中に炭素繊維の酸化を防止するために、浸潤処理が非常に重要であることに留意した。先の実施例で報告されたように、浸潤処理はまた、粗大な細孔の多くを閉塞させ、したがって、増加した密度を有する物品をもたらした。

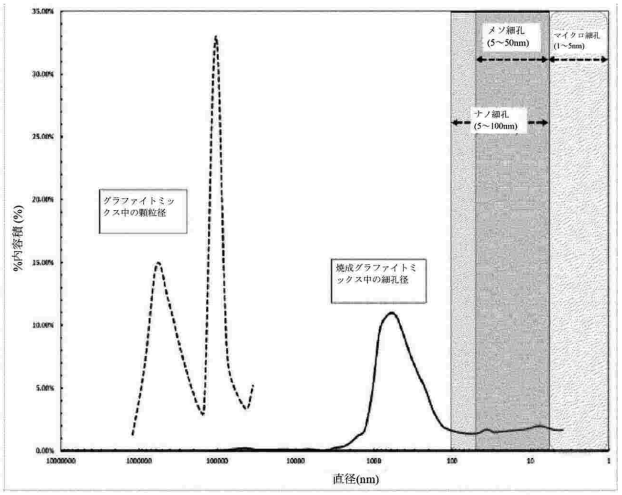
【０１３９】

本開示は、その好ましい実施形態に関して特に示され、記載されてきたが、本開示の精神、及び範囲から逸脱することなく、前述の、及び他の形態、及び詳細の変更がなされ得ることは、当業者には理解されるであろう。したがって、本開示は、記載、及び図示された正確な形態、及び詳細に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲に属することが意図される。

【図面】

【図１】

図１



【図２Ａ】

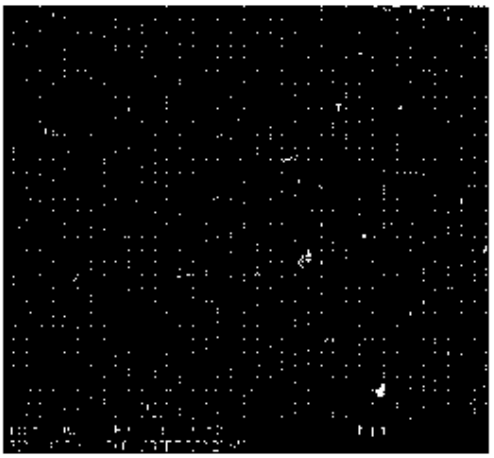


FIG. 2A

【図２Ｂ】

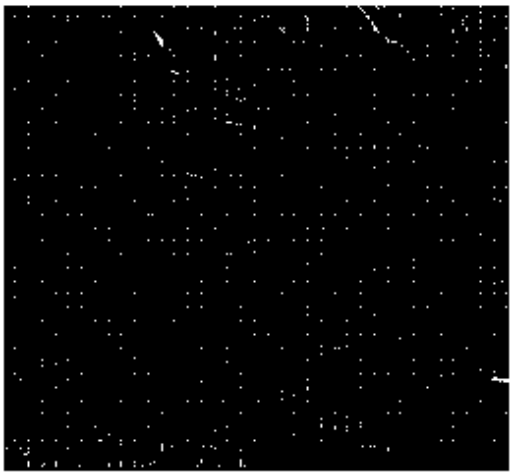
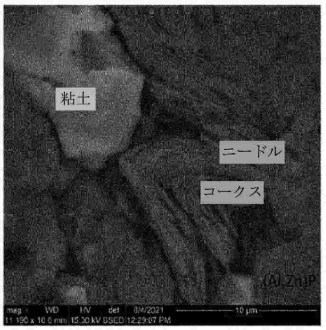


FIG. 2B

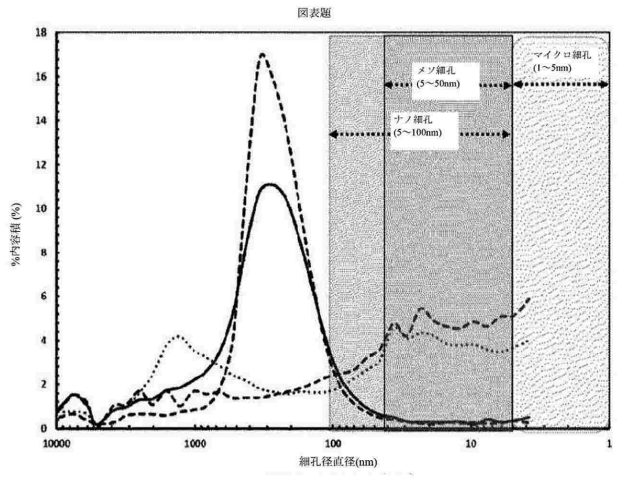
【図３】

図３



【図４】

図４



【図５Ａ】

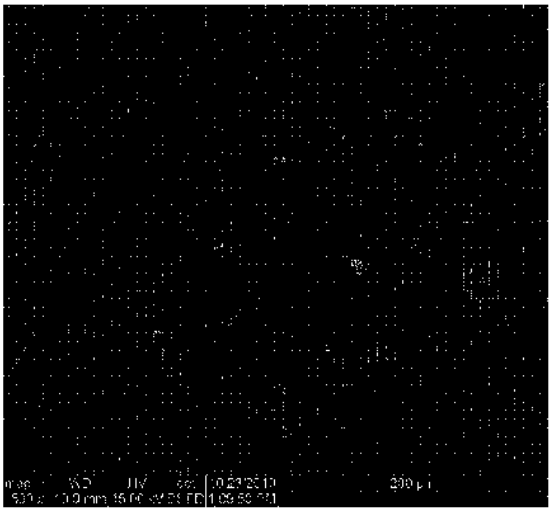


FIG. 5A

【図５Ｂ】

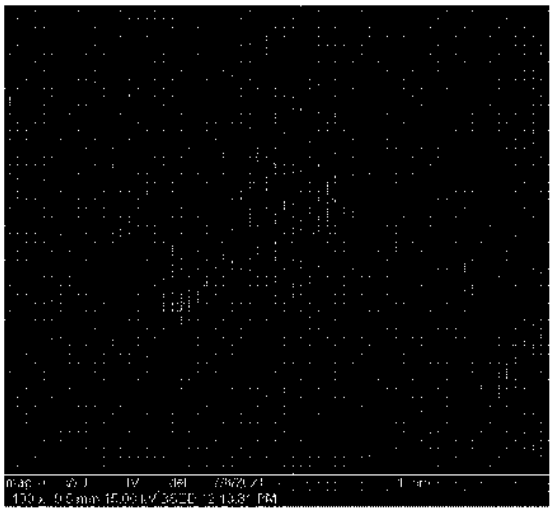


FIG. 5B

【図６】

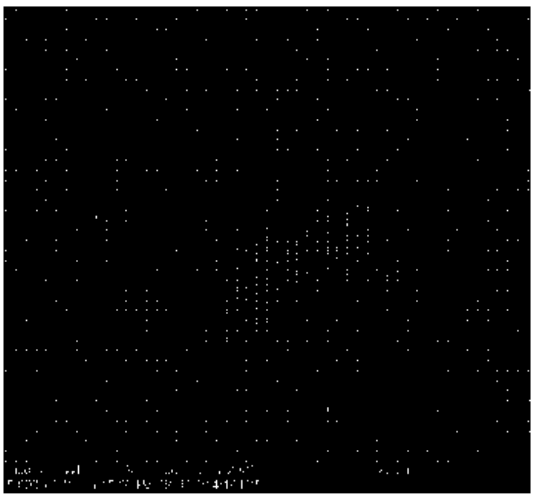
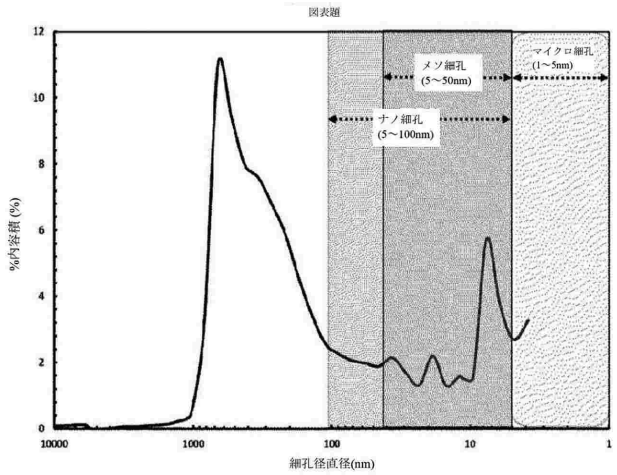


FIG. 6

【図７】

図７



【図８Ａ】

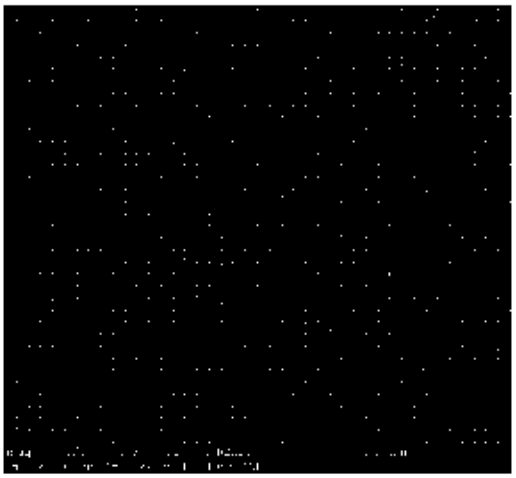


FIG. 8A

【図８Ｂ】

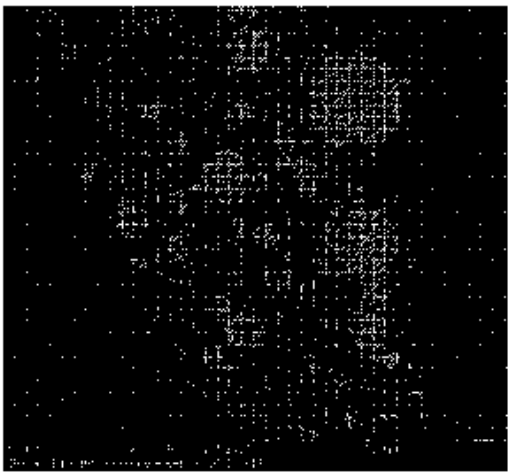
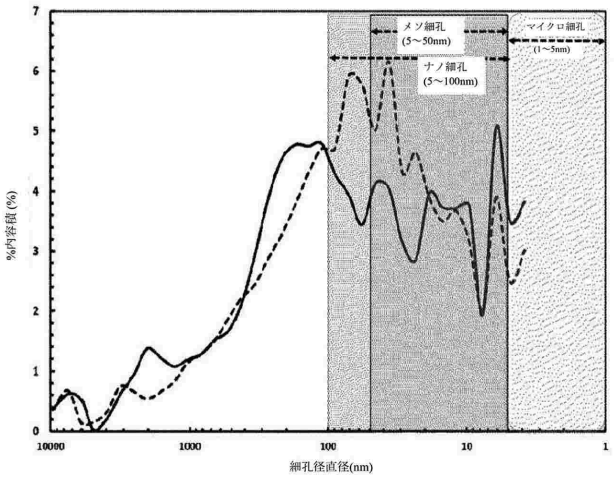


FIG. 8B

【図９】

図９



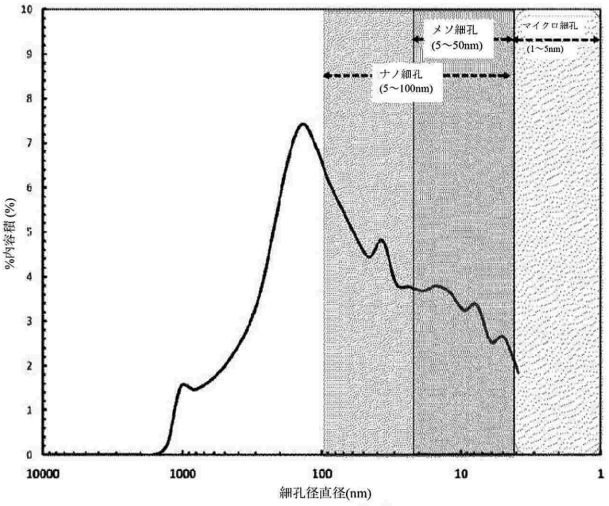
【図１０】



FIG. 10

【図１１】

図１１



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/056258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/52 C04B35/532 C04B35/622 C04B35/76 C04B35/80
C04B35/83 C04B35/626 B22D41/00 B22C9/08 B01D39/00
C04B38/00 C04B38/06 C04B41/00
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)
C04B B22D B22C B01D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	DE 39 22 539 A1 (SINTEC KERAMIK GMBH [DE]) 10 January 1991 (1991-01-10) figure 4 page 3, lines 3-9 page 4, lines 4-5, 19-23 page 6, lines 9-10, 31 page 14, lines 17-20, 32-33 page 21; table 1 claims 18, 20	1,3-9, 11-21 10 2
A	US 4 540 675 A (MORRIS MARTIN [US] ET AL) 10 September 1985 (1985-09-10) column 1, lines 7-11 column 4, lines 9-16	6,8

-/--

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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	Date of mailing of the international search report
8 May 2023	16/05/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Buffet, Noemie

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/056258

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/052196 A1 (MA YUECHU [US] ET AL) 1 March 2012 (2012-03-01) claims 1-6 paragraphs [0003], [0005], [0007], [0016] - [0020]	1-3,6-11
A	US 2004/128857 A1 (BELL DAVID A [GB] ET AL) 8 July 2004 (2004-07-08) claims 1-2	12-15
Y	US 6 559 082 B1 (DESVIGNES CECILE [FR] ET AL) 6 May 2003 (2003-05-06) column 3, lines 8-10	10
X	CN 109 867 522 A (BYD CO LTD) 11 June 2019 (2019-06-11) abstract claims 1, 4 examples 2-5	1,12,13, 15,18,19

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/056258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3922539 A1	10-01-1991	NONE	
US 4540675 A	10-09-1985	NONE	
US 2012052196 A1	01-03-2012	CA 2809049 A1	01-03-2012
		EP 2609054 A1	03-07-2013
		ES 2764407 T3	03-06-2020
		US 2012052196 A1	01-03-2012
		WO 2012027394 A1	01-03-2012
US 2004128857 A1	08-07-2004	AR 030494 A1	20-08-2003
		AT 257753 T	15-01-2004
		AU 8235501 A	13-03-2002
		AU 2001282355 B2	10-03-2005
		BR 0112344 A	01-07-2003
		CA 2413496 A1	07-03-2002
		CN 1449312 A	15-10-2003
		CZ 300723 B6	29-07-2009
		DE 60101793 T2	25-11-2004
		DK 1282477 T3	26-04-2004
		EP 1282477 A1	12-02-2003
		ES 2214439 T3	16-09-2004
		KR 20030059081 A	07-07-2003
		MY 138532 A	30-06-2009
		PL 361156 A1	20-09-2004
		PT 1282477 E	31-05-2004
		SK 17282002 A3	05-08-2003
		TR 200400114 T4	23-02-2004
		TW I227221 B	01-02-2005
		US 2004128857 A1	08-07-2004
		US 2006264315 A1	23-11-2006
		US 2007090047 A1	26-04-2007
		US 2009123645 A1	14-05-2009
		WO 0218075 A1	07-03-2002
US 6559082 B1	06-05-2003	AR 026461 A1	12-02-2003
		AT 540006 T	15-01-2012
		AU 2370101 A	30-05-2001
		BR 0015630 A	09-07-2002
		CN 1391540 A	15-01-2003
		CZ 20021689 A3	15-01-2003
		EP 1235762 A1	04-09-2002
		ES 2378057 T3	04-04-2012
		JP 2003514748 A	22-04-2003
		KR 20020063573 A	03-08-2002
		MX PA02005009 A	18-09-2002
		TW I267548 B	01-12-2006
		US 6559082 B1	06-05-2003
		WO 0136348 A1	25-05-2001
CN 109867522 A	11-06-2019	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,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,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士　木村 健治

(72)発明者　ナジェンドラ ナグ

アメリカ合衆国，ペンシルベニア １５０１７，ブリッジビル，リンゼイ レーン ８７１９