



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H05B 3/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/59526</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月30日(30.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02849</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月25日(25.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/169047 1997年6月25日(25.06.97) JP 特願平9/258893 1997年9月24日(24.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.)(JP/JP) 〒140-0011 東京都品川区東大井5丁目23番37号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 須田吉久(SUDA, Yoshihisa)(JP/JP) 清水 修(SHIMIZU, Osamu)(JP/JP) 〒140-0011 東京都品川区東大井5丁目23番37号 三菱鉛筆株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CARBONACEOUS HEATING ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 炭素系発熱体とその製造方法</p> <p>(57) Abstract A carbonaceous heating element having any desired resistivity and shape both required of heating elements. One or more metal or semimetal compounds are homogeneously dispersed into a composition which has shapability and a high carbon residue yield after burning. The resultant dispersion is shaped and burned in a non-oxidizing atmosphere.</p>		

(57)要約

発熱体として必要な任意の固有抵抗値と形状を有する炭素系発熱体及びその製造方法を提供する。賦形性を有し焼成後高い炭素残査収率を示す組成物中に、金属または半金属化合物の一種または二種以上を均一に分散させ、得られた分散物を賦形し、非酸化性雰囲気において焼成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノールウエー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュー・ジーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

## 炭素系発熱体とその製造方法

## 技術分野

本発明は、発熱体として必要な任意の固有抵抗値と形状を有する炭素系発熱体とその製造方法に関する。

## 背景技術

従来、抵抗用発熱体としては主としてタングステン線やニクロム線などの金属線加工品と等方性炭素材料やガラス状炭素などの炭素の切削加工品、炭化珪素などの金属化合物が使用されてきた。その中でも金属線の加工品は主として小型の民生機器のヒーター用発熱体として、炭素や金属化合物は産業用炉などに使用されている。

従来の発熱体用素材の中でも炭素は、金属線などと異なり、発熱速度、発熱効率、遠赤外線の発生効率が良いなど優れた特徴を有している。しかし従来の炭素発熱体は、大きな板形状体やブロック形状体より切削加工により作製するため製造工程が煩雑で高価なうえ細かい物や薄い物など作製することが困難である。また、ある規格範囲の固有抵抗値を有するブロック体などから切削するため発熱量の制御は形状を変えるしか方策がないなどの問題点を有している。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は薄板形状だけでなく細い棒形状体、細い円筒形状体など従来の炭素材料では得ることのできない形状を得ることが可能なうえ任意の固有抵抗値を有することで広範な設定電流・電位の印加による発熱制御が可能で、発熱体としての炭素材料が持つ発熱速度、発熱効率、遠赤外線の発生効率に優れた炭素系発熱体及びそれを製造する方法を提

供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、このような実状に鑑み、発熱体として必要な任意の固有抵抗値と形状を有する発熱体を得ることを開発の課題として鋭意研究の結果、賦形性を有し焼成後実質的に零でない炭素残査収率を示す組成物中に、焼成・炭素化後に目標の抵抗値を持たせることを目的とし、金属炭化物、金属硼化物、金属珪化物、金属窒化物、金属酸化物、半金属窒化物、半金属酸化物、半金属炭化物等の金属或いは半金属化合物の一種または二種以上を混合し、焼成することにより得られる炭素系発熱体は、任意の固有抵抗値と形状を有し、設定どおりの電流・電位による発熱制御が可能なうえ、発熱速度、発熱効率、遠赤外線の発生効率が優れているなど前記課題が効果的に解決しうる事実を確認した。

本発明によれば、賦形性を有し焼成後実質的に零でない炭素残査収率を示す組成物と、金属或いは半金属化合物の一種または二種以上を混合し、焼成するステップを具備する炭素系発熱体の製造方法が提供される。

本発明によれば、上記の方法によって、製造される炭素系発熱体もまた提供される。

前述の金属或いは半金属化合物とは一般に入手可能な金属炭化物、金属硼化物、金属珪化物、金属窒化物、金属酸化物、半金属窒化物、半金属酸化物、半金属炭化物等が挙げられる。使用する金属或いは半金属化合物種と量は、目的とする発熱体の抵抗値・形状により適宜選択され、単独でも二種以上の混合体でも使用することができるが、抵抗値制御の簡易さから、特に炭化硼素、炭化珪素、窒化硼素、酸化アルミを使用することが好ましく、炭素の持つ優れた特

性を堅持するためにもその使用量は70重量部以下が好ましい。

前述の組成物としては、不活性ガス雰囲気中での焼成により5%以上の炭化収率を示す有機物質を使用するものである。具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル-ポリ酢酸ビニル共重合体、ポリアミド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアイミド等の熱硬化性樹脂、リグニン、セルロース、トラガントガム、アラビアガム、糖類等の縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ天然高分子物質、及び前記には含有されない、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、コプナ樹脂等の縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ合成高分子物質が挙げられる。使用する組成物種と量は、目的とする発熱体の形状により適宜選択され、単独でも二種以上の混合体でも使用することができるが、特にポリ塩化ビニル樹脂、フラン樹脂を使用することが好ましく、炭素の持つ優れた特性を堅持するためにもその使用量は30重量部以上が好ましい。

前述の組成物中には炭素粉末が含有されていることが好ましい。炭素粉末としては、カーボンブラック、黒鉛、コークス粉等が挙げられるが、使用する炭素粉末種と量は、目的とする発熱体の抵抗値・形状により適宜選択され、単独でも二種以上の混合体でも使用することができるが、特に形状制御の簡易さから黒鉛を使用することが好ましい。

本発明では、前述の有機物質の焼成により生じる炭素材料及び炭素粉は電気良導体として、そして金属或いは半金属化合物は導電阻害物質として作用しており、電流は導電阻害物質である金属或いは半金属化合物を飛び越え、いわゆるホッピングしながら炭素材料またはそれと炭素粉末を媒体として流れる。この為これら2つないし

3つの成分の種類やその比率等を変え、それらを均一に混合、分散させ焼成することにより、所望の固有抵抗値を有する本発明の炭素系発熱体を得ることができる。

また本発明の炭素系発熱体は、発熱速度、発熱効率、遠赤外線の発生効率など発熱体としての優れた特徴を具備し、設計どおりの抵抗値と形状を有するため、設定電流・電位の印加により発熱量を容易に制御することが可能である。

但し、発熱量を制御する際には、場合によりかなりの高温になることから、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気とした容器中で使用することで、酸化を防止する必要がある。またこの時遠赤外線の発生効率の妨げとならずに高温に耐える石英等の透明な容器を用いることが望ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明による炭素系発熱体の製造方法を説明する。まず、組成物と金属或いは半金属化合物とを混練機を用いて良く混合させる。得られた混合体を、真空成型機、射出成型機、押し出し成型機などの既存の成形手法により設計形状に賦形する。次に賦形体を、炭素前駆体処理し、得られた炭素前駆体を窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中もしくは真空下で1000℃程度、好ましくは2000℃程度まで加熱昇温し、炭素化し炭素系発熱体を得る。昇温速度は、特に500℃迄は3～100℃/h、好ましくは5～50℃/hとゆっくりと焼成するのが適当で、昇温速度が大きいと変形したり微細なクラックが生じるなどの欠陥が生じる。したがって、500℃迄は100℃/h以上の昇温速度を避けた方が良い。

本発明の炭素系発熱体は、発熱速度、発熱効率、遠赤外線の発生効率など発熱体としての優れた特徴を具備し、設計どおりの抵抗値

と形状を有するため、設定電流・電位の印加により発熱量を容易に制御することが可能である。

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本願発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。

(実施例 1) 塩素化塩化ビニル樹脂 (日本カーバイド社製 T-741) 45 重量%、フラン樹脂 (日立化成社製 ヒタフラン VF-302) 15 重量%、の混合樹脂系に天然黒鉛微粉末 (日本黒鉛社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 10 重量%を複合した組成物と窒化硼素 (信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ) 30 重量%に対し、可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 20 重量%を添加して、ヘンシェル・ミキサーを用いて分散した後、表面温度を  $120^\circ\text{C}$  に保ったミキシング用二本ロールを用いて十分に混練を繰り返して組成物を得、ペレタイザーによってペレット化し成形用組成物を得た。このペレットをスクリー型押し出し機で直径  $1.5 \text{mm}$  のダイスを用い脱気を行ないつつ  $130^\circ\text{C}$  で  $3 \text{m/秒}$  の速度で押し出し、これを枠に固定して、 $180^\circ\text{C}$  に加熱されたエアー・オーブン中で 10 時間処理してプレ・カーサー (炭素前駆体) 線材とした。次に、これを窒素ガス中で  $500^\circ\text{C}$ 迄を  $25^\circ\text{C/時}$  の昇温速度で昇温し、その後  $1800^\circ\text{C}$ 迄を  $100^\circ\text{C/時}$  で昇温し、 $1800^\circ\text{C}$  で 3 時間保持した後自然冷却して焼成を完了した。

得られた炭素系発熱体は直径  $1.0 \text{mm}$ 、で曲げ強度が  $340 \text{MPa}$  であった。ホイーストブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $5.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を  $165 \text{mm}$  に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気下で通電したところ  $100 \text{V}$  で瞬時に  $1200^\circ\text{C}$  に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

(実施例 2) フラン樹脂 (日立化成社製 ヒタフラン V F 3 0 3 ) 4 0 重量%、乾留ピッチ (呉羽化学工業社製 M H - 1 P ) 1 5 重量%の混合樹脂系にキッシュ黒鉛粉末 (光和精鉱社製 平均粒度  $4 \mu\text{m}$ ) 1 5 重量%を複合した組成物と、炭化珪素粉末 (出光石油化学社製 平均粒度  $1 \mu\text{m}$ ) 5 重量%、窒化硼素 (信越化学社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 2 5 重量%に対し可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 0 重量%を添加し、ヘンシェル・ミキサーを用いて分散した後、表面温度を  $100^\circ\text{C}$  に保ったミキシング用三本ロールを用いて十分に混練を繰り返してシート状組成物を得これをペレタイザーでペレット化するとともに、このペレットをプランジャー型油圧押し出し成形機で縦  $0.8 \text{ mm}$  横  $2.0 \text{ mm}$  長方形状ダイスを用い脱気をしつつ  $1 \text{ m/秒}$  の吐出速度で押し出し、これを枠に固定して、 $200^\circ\text{C}$  に加熱されたエアー・オーブン中で 1 0 時間処理してプレ・カーサー (炭素前駆体) 線材とした。次に、これを窒素ガス中で  $500^\circ\text{C}$  迄を  $25^\circ\text{C/時}$  の昇温速度で昇温し、その後  $1400^\circ\text{C}$  迄を  $100^\circ\text{C/時}$  で昇温し、 $1400^\circ\text{C}$  で 3 時間保持した後自然冷却して焼成を完了した。

得られた炭素系発熱体は縦  $0.5 \text{ mm}$  横  $1.5 \text{ mm}$  で曲げ強度が  $300 \text{ MPa}$  であった。ホイーストンプリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $4.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を  $180 \text{ mm}$  に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気下で通電したところ  $100 \text{ V}$  で瞬時に  $1200^\circ\text{C}$  に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

(実施例 3) 塩素化塩化ビニル樹脂 (日本カーバイド社製 T - 7 4 1 ) 4 5 重量部、フラン樹脂 (日立化成社製 ヒタフラン V F - 3 0 2 ) 1 5 重量部、の混合樹脂系に天然黒鉛微粉末 (日本黒鉛



社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 10 重量部を含有させた組成物と窒化硼素 (信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ) 30 重量部に対し、可塑剤としてジアリルフタレートモノマーを20 重量部添加して、分散、混合し、押し出し成形を行ない、その後窒素ガス雰囲気中で焼成し、円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は断面の直径  $0.8 \text{ mm}$ 、曲げ強度が  $340 \text{ MPa}$  であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $5.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を  $165 \text{ mm}$  に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気中の石英管中で通電したところ  $100 \text{ V}$  で瞬時に  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

(実施例 4) 塩素化塩化ビニル樹脂 (日本カーバイド社製 T-741) 30 重量部、フラン樹脂 (日立化成社製 ヒタフラン VF-302) 10 重量部、の混合樹脂系に天然黒鉛微粉末 (日本黒鉛社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 10 重量部を含有させた組成物と窒化硼素 (信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ) 50 重量部に対し、可塑剤としてジアリルフタレートモノマー20 重量部を添加して、分散した後、実施例 3 と同様の工程により円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は断面直径  $0.8 \text{ mm}$ 、曲げ強度が  $315 \text{ MPa}$  であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $7.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を  $165 \text{ mm}$  に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気中の石英管中で通電したところ  $100 \text{ V}$  で瞬時に  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

(実施例 5) 塩素化塩化ビニル樹脂 (日本カーバイド社製 T-

7 4 1) 3 0 重量部、フラン樹脂（日立化成社製 ヒタフラン V F - 3 0 2) 5 重量部、の混合樹脂系に天然黒鉛微粉末（日本黒鉛社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 5 重量部を含有させた組成物と窒化硼素（信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ) 6 0 重量部に対し、可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 0 重量部を添加して、分散した後、実施例 3 と同様の工程により円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は断面直径 0. 7 mm、曲げ強度が 3 0 0 MPa であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $9. 8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を 1 6 5 mm に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気石英管中で通電したところ 1 0 0 V で瞬時に 1 3 5 0 °C に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

（実施例 6）塩素化塩化ビニル樹脂（日本カーバイド社製 T - 7 4 1) 2 5 重量部、フラン樹脂（日立化成社製 ヒタフラン V F - 3 0 2) 5 重量部、の混合樹脂系と窒化硼素（信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ) 7 0 重量部に対し、可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 0 重量部を添加して、分散した後、実施例 3 と同様の工程により円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は断面直径 2. 0 mm、曲げ強度が 2 5 0 MPa であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $19. 8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を 1 6 5 mm に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気石英管中で通電したところ 1 0 0 V で瞬時に 1 3 5 0 °C に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

（実施例 7）塩素化塩化ビニル樹脂（日本カーバイド社製 T -

7 4 1) 5 0 重量部と、天然黒鉛微粉末（日本黒鉛社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ）4 5 重量部と窒化硼素（信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ）5 重量部に対し、可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 0 重量部を添加して、分散した後、実施例 3 と同様の工程により円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は直径 0. 1 mm、曲げ強度が 5 0 0 MPa であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $0. 3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を 1 6 5 mm に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気石英管中で通電したところ 1 0 0 V で瞬時に 1 0 0 0 °C に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

（実施例 8）フラン樹脂（日立化成社製 ヒタフラン V F 3 0 3）4 0 重量部、乾留ピッチ（呉羽化学工業社製 M H - 1 P）1 5 重量部の混合樹脂系、キッシュ黒鉛粉末（光和精鉱社製 平均粒度  $4 \mu\text{m}$ ）1 5 重量部、炭化珪素粉末（出光石油化学社製 平均粒度  $1 \mu\text{m}$ ）5 重量部、窒化硼素（信越化学社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ）2 5 重量部に対し可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 0 重量部を添加し、分散した後、実施例 1 と同様の工程により円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は断面直径 1. 5 mm で曲げ強度が 3 2 0 MPa であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $1 1. 3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を 1 8 0 mm に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気石英管中で通電したところ 1 0 0 V で瞬時に 1 2 0 0 °C に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

(実施例 9) フラン樹脂 (日立化成社製 ヒタフラン V F 3 0 3 ) 3 5 重量部、乾留ピッチ (呉羽化学工業社製 M H - 1 P ) 1 0 重量部の混合樹脂系、キッシュ黒鉛粉末 (光和精鉱社製 平均粒度  $4 \mu\text{m}$ ) 1 0 重量部、炭化珪素粉末 (出光石油化学社製 平均粒度  $1 \mu\text{m}$ ) 5 重量部、窒化硼素 (信越化学社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 4 0 重量部に対し可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 0 重量部を添加し、分散した後、実施例 3 と同様の工程により円柱状の炭素系発熱体を得た。

得られた炭素系発熱体は断面直径  $0.5 \text{mm}$  で曲げ強度が  $405 \text{MPa}$  であった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ  $3.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  の値を有していた。この炭素系発熱体を  $180 \text{mm}$  に切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気石英管中で通電したところ  $100 \text{V}$  で瞬時に  $1300^\circ\text{C}$  に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

以上説明したように、本発明の炭素系発熱体は金属系発熱体に比べ、発熱速度、発熱効率、遠赤外線発生効率が良いなど炭素系発熱体の有する優れた特性を持つうえ、従来の炭素材に比べ任意の微細形状・抵抗を具備することができるので、広範な設定電流・電位の印加が可能なうえ再現性がよく信頼性が高い極めて優れたものである。

(実施例 10) 塩素化塩化ビニル樹脂 (日本カーバイド社製 T - 7 4 1 ) 3 0 重量部に、天然黒鉛粉末 (日本黒鉛社製 平均粒度  $5 \mu\text{m}$ ) 2 重量部を含有させた組成物と、窒化硼素 (信越化学社製 平均粒度  $2 \mu\text{m}$ ) 6 0 重量部、酸化アルミニウム (アルミナ) 粉末 (平均粒度  $7 \mu\text{m}$ ) 8 重量部に対し可塑剤としてジアリルフタレートモノマー 2 4 重量部を添加し、ヘンシェル・ミキサーを用いて

分散した後、表面温度を100℃に保ったミキシング用三本ロールを用いて十分に混練を繰り返し、その後ペレタイザーでペレット化し、このペレットをスクリュウ型押出機で直径3mmのダイスを用いて脱気を行いつつ押し出し、これを枠に固定して、180℃に加熱されたエアオーブン中で10時間処理してプレ・カーサー（炭素前駆体）線材とした。次にこれを窒素ガス中で500℃迄を25℃/時の昇温速度で昇温し、その後1000℃迄を50℃/時で昇温し、1000℃で3時間保持した。

次に真空中にて1100℃まで100℃/時で昇温し、真空状態を維持しながら1100℃で3時間保持した後自然冷却して、焼成を終了した。

得られた炭素系発熱体は、直径2.3mmの円柱形状を有し、曲げ強度が200MPaであった。ホイートストーンブリッジ法により固有抵抗を測定したところ $125 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の値を有していた。この炭素系発熱体を290mmに切断し、端部にリードを接続しアルゴンガス雰囲気下で通電したところ100Vで瞬時に900℃（処理温度以下）に達するとともに、遠赤外線放射が確認できた。また使用中にクラックの発生もなく安定した発熱量を得ることができた。

## 請 求 の 範 囲

1. 賦形性を有し焼成後実質的に零でない炭素残査収率を示す組成物と、金属或いは半金属化合物の一種または二種以上を混合し、焼成するステップを具備することを特徴とする炭素系発熱体の製造方法。

2. 該金属或いは半金属化合物は、金属炭化物、金属硼化物、金属珪化物、金属窒化物、金属酸化物、半金属窒化物、半金属酸化物または半金属炭化物であることを特徴とする請求の範囲1記載の炭素系発熱体の製造方法。

3. 該組成物は、樹脂を含むことを特徴とする請求の範囲1記載の炭素系発熱体の製造方法。

4. 該組成物中には、カーボンブラック、黒鉛及びコークス粉からなる群から選ばれた1種または2種以上の炭素粉末が含有されていることを特徴とする請求の範囲1記載の炭素系発熱体の製造方法。

5. 賦形性を有し焼成後実質的に零でない炭素残査収率を示す組成物と、金属或いは半金属化合物の一種または二種以上を混合し、焼成して得られることを特徴とする炭素系発熱体。

6. 該金属或いは半金属化合物は、金属炭化物、金属硼化物、金属珪化物、金属窒化物、金属酸化物、半金属窒化物、半金属酸化物または半金属炭化物であることを特徴とする請求の範囲5記載の炭素系発熱体。

7. 該組成物は、樹脂を含むことを特徴とする請求の範囲5記載の炭素系発熱体。

8. 該組成物中には、カーボンブラック、黒鉛及びコークス粉からなる群から選ばれた1種または2種以上の炭素粉末が含有されて

いることを特徴とする請求の範囲 5 記載の炭素系発熱体。

9. 固有抵抗値が  $0.3 \sim 200 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  である請求の範囲 5 記載の炭素系発熱体。

10. 断面積が  $0.1 \sim 100 \text{ mm}^2$  の、断面形状を有する請求の範囲 5 記載の炭素系発熱体。

11. 密閉し、不活性ガスで内部を不活性な雰囲気とした耐熱容器中で使用することを特徴とする請求の範囲 5 記載の炭素系発熱体

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP98/02849

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>6</sup> H05B3/14</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>6</sup> H05B3/02-3/18, 3/40-3/82</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, 3-67316, B2 (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 22 October, 1991 (22. 10. 91), Full text ; Figs. 1 to 3 Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none)</td> <td>1-8, 10 11</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, 8-26827, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 30 January, 1996 (30. 01. 96), Full text Full text (Family: none)</td> <td>1-9 11</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, S43-26234, B1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 November, 1968 (11. 11. 68), Full text ; Figs. 1 to 4 Full text ; Figs. 1 to 4 (Family: none)</td> <td>1-8 11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, S56-46237, B2 (Kosei Arita), 31 October, 1981 (31. 10. 81), Full text ; Figs. 1 to 5 (Family: none)</td> <td>11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP, 3-67316, B2 (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 22 October, 1991 (22. 10. 91), Full text ; Figs. 1 to 3 Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-8, 10 11	X Y	JP, 8-26827, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 30 January, 1996 (30. 01. 96), Full text Full text (Family: none)	1-9 11	X Y	JP, S43-26234, B1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 November, 1968 (11. 11. 68), Full text ; Figs. 1 to 4 Full text ; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-8 11	Y	JP, S56-46237, B2 (Kosei Arita), 31 October, 1981 (31. 10. 81), Full text ; Figs. 1 to 5 (Family: none)	11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X Y	JP, 3-67316, B2 (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 22 October, 1991 (22. 10. 91), Full text ; Figs. 1 to 3 Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-8, 10 11															
X Y	JP, 8-26827, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 30 January, 1996 (30. 01. 96), Full text Full text (Family: none)	1-9 11															
X Y	JP, S43-26234, B1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 November, 1968 (11. 11. 68), Full text ; Figs. 1 to 4 Full text ; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-8 11															
Y	JP, S56-46237, B2 (Kosei Arita), 31 October, 1981 (31. 10. 81), Full text ; Figs. 1 to 5 (Family: none)	11															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.    <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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				
* Special categories of cited documents:	"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																
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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																
"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)	"&" document member of the same patent family																
"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																	
<p>Date of the actual completion of the international search 4 September, 1998 (04. 09. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 16 September, 1998 (16. 09. 98)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP98/02849 --

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, S58-15913, B2 (Donetsu Kogyo K.K.), 28 March, 1983 (28. 03. 83), Full text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>6</sup> H05B3/14

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>6</sup> H05B3/02-3/18, 3/40-3/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 3-67316, B2 (三菱鉛筆株式会社) 22. 10月. 1991 (22. 10. 91) 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-8, 10 11
X Y	J P, 8-26827, A (電気化学工業株式会社) 30. 1月. 1996 (30. 01. 96) 全文 全文 (ファミリーなし)	1-9 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04. 09. 98  
 国際調査報告の発送日 16.09.98

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平岩 正一 電話番号 03-3581-1101 内線 3332	3K 9723
---	--	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, S43-26234, B1 (松下電器産業株式会社) 11. 11月. 1968 (11. 11. 68) 全文, 第1-4図 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-8 11
Y	JP, S56-46237, B2 (有田耕政) 31. 10月. 1981 (31. 10. 81) 全文, 第1-5図 (ファミリーなし)	11
A	JP, S58-15913, B2 (導熱工業株式会社) 28. 3月. 1983 (28. 03. 83) 全文 (ファミリーなし)	1-11