

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7031436号
(P7031436)

(45)発行日 令和4年3月8日(2022.3.8)

(24)登録日 令和4年2月28日(2022.2.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	95/00	(2006.01)	C 0 8 L	95/00	
C 0 1 B	32/00	(2017.01)	C 0 1 B	32/00	
C 0 1 B	32/205	(2017.01)	C 0 1 B	32/205	
C 1 0 B	57/04	(2006.01)	C 1 0 B	57/04	1 0 1
C 1 0 C	3/02	(2006.01)	C 1 0 C	3/02	Z

請求項の数 9 (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-64735(P2018-64735)
 (22)出願日 平成30年3月29日(2018.3.29)
 (65)公開番号 特開2019-172886(P2019-172886
 A)
 (43)公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)
 審査請求日 令和2年10月29日(2020.10.29)

(73)特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (74)代理人 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (72)発明者 長谷川 辰弥
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 三菱ケミカル株式会社内
 (72)発明者 朝日 佳男
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 三菱ケミカル株式会社内
 審査官 今井 督

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質ピッチ及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

キノリン不溶分が50～99重量%、トルエン不溶分が60～99重量%であり、かつ成分（[トルエン不溶分] - [キノリン不溶分]）が10重量%以下であり、熱重量分析による窒素雰囲気下での熱分解温度が170～250である改質ピッチ。

【請求項2】

熱重量分析による窒素雰囲気下での800 までの重量減少率が45重量%以下である、請求項1に記載の改質ピッチ。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の改質ピッチの製造方法であり、キノリン不溶分が1重量%未満であるコールタールピッチを酸素含有ガスの存在下で加熱する、改質ピッチの製造方法。

【請求項4】

前記加熱を200～400 で12～30時間加熱を行う、請求項3に記載の改質ピッチの製造方法。

【請求項5】

キノリン不溶分が50～99重量%、トルエン不溶分が60～99重量%であり、かつ成分（[トルエン不溶分] - [キノリン不溶分]）が10重量%以下である改質ピッチの製造方法であり、キノリン不溶分が1重量%未満であるコールタールピッチを酸素含有ガスの存在下、200～400 で12～30時間加熱する、改質ピッチの製造方法。

【請求項6】

前記改質ピッチは、熱重量分析による窒素雰囲気下での熱分解温度が170～250である、請求項5に記載の改質ピッチの製造方法。

【請求項7】

前記加熱をキノリン不溶分が50～99重量%になるまで行う、請求項3乃至6のいずれか1項に記載の改質ピッチの製造方法。

【請求項8】

請求項1又は2に記載の改質ピッチを400～700に加熱した後、800～1700に加熱する、か焼コークスの製造方法。

【請求項9】

請求項8に記載のか焼コークスの製造方法により得られたか焼コークスを2000～3500に加熱する、黒鉛の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は改質ピッチ及びその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、熱膨張係数が制御されながらも高い硬度を有する黒鉛を得ることのできる改質ピッチ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

コークスを骨材とした成形物である黒鉛製品は、高熱伝導、適度な熱膨張、耐熱性、高い電気伝導性、高強度という優れた特性から冶金、電気、機械、化学、原子力などの幅広い産業分野で利用されているが、いずれの用途においても高い硬度が求められている。また、他の部材と組み合わせて高温下で使用する用途が多ことから適度な熱膨張係数を有することが必要である。よって、任意の熱膨張係数においてより硬い黒鉛製品が好ましいと言える。

20

【0003】

一般的に黒鉛製品の熱膨張係数、及び硬さは骨材であるコークスにより決定される。かかるコークスの熱膨張係数を制御する方法の一つとして、特許文献1ではキノリン不溶分を多く含むコールタールピッチを原料として製造する方法が示されている。また、特許文献2、3では、硬度を高めるために、コールタールピッチにカーボンブラックを添加する製造方法が示されている。更に、特許文献5では、コールタール及び/又は石油系重質油に樹脂を配合し、熱分解重縮合して得られたコークスによる熱膨張係数の制御方法が示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特公昭60-3118号公報

特開平2-69308号公報

特開2004-124014号公報

WO2002/040616

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載されている技術は熱膨張係数のみを任意に制御するものであり、熱膨張係数が大きいコークスは高い硬度を示すものの、熱膨張係数が小さくなるほど硬度が低下する傾向がある。また、特許文献2、3では、超微粒子かつ嵩密度の小さいカーボンブラックをコールタールピッチ中に均一に分散させることは困難であるためカーボンブラックの添加量には限界があった。更に、特許文献4ではコールタールや石油系重質油と樹脂との混合物を加熱する際に主に樹脂に由来する大量の分解ガスの発生によりコークスの嵩密度が小さくなり黒鉛製品の硬さ、強度が低下する可能性がある。以上のように、前述の

50

黒鉛製品の多くの特長を維持しつつ、熱膨張係数を任意に制御し、尚且つ高い硬度を示す骨材としてのコークス及び、そのコークスの原料及びその製造方法は見出されていなかった。

【 0 0 0 6 】

かかる現状を鑑みて、本発明の目的は、任意に制御した熱膨張係数の黒鉛製品においてより高い硬度を有するコークスの原料とすることのできる改質ピッチ及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者等は上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、キノリン不溶分及びトルエン不溶分を特定量含む改質ピッチにより上記課題を解決し得ることを見出した。即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

10

【 0 0 0 8 】

[1] キノリン不溶分が 5 0 ~ 9 9 重量%、トルエン不溶分が 6 0 ~ 9 9 重量%であり、かつ成分([トルエン不溶分] - [キノリン不溶分]) が 1 0 重量%以下である改質ピッチ。

【 0 0 0 9 】

[2] 熱重量分析による窒素雰囲気下での 8 0 0 までの重量減少率が 4 5 重量%以下である、[1] に記載の改質ピッチ。

【 0 0 1 0 】

[3] 熱重量分析による窒素雰囲気下での熱分解温度が 1 7 0 ~ 2 5 0 である、[1] 又は [2] に記載の改質ピッチ。

20

【 0 0 1 1 】

[4] [1] 乃至 [3] のいずれか 1 つに記載の改質ピッチの製造方法であり、キノリン不溶分が 1 重量%未満であるコールタールピッチを酸素含有ガスの存在下で加熱する、改質ピッチの製造方法。

【 0 0 1 2 】

[5] 前記加熱を 2 0 0 ~ 4 0 0 で 1 2 ~ 3 0 時間加熱を行う、[4] に記載の改質ピッチの製造方法。

【 0 0 1 3 】

[6] 前記加熱をキノリン不溶分が 5 0 ~ 9 9 重量%になるまで行う、[5] に記載の改質ピッチの製造方法。

30

【 0 0 1 4 】

[7] [1] 乃至 [3] のいずれか 1 つに記載の改質ピッチを 4 0 0 ~ 7 0 0 に加熱した後、8 0 0 ~ 1 7 0 0 に加熱する、か焼コークスの製造方法。

【 0 0 1 5 】

[8] [7] に記載のか焼コークスの製造方法により得られたか焼コークスを 2 0 0 0 ~ 3 5 0 0 に加熱する、黒鉛の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、任意に制御した熱膨張係数の黒鉛製品においてより高い硬度を有するコークスの原料とすることのできる改質ピッチ及びその製造方法が提供される。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】実施例及び比較例における熱膨張係数とショア硬度の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。なお、本発明において、「~」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前

50

後の値を含むものとして用いることとする。

【0019】

〔改質ピッチ〕

本発明の改質ピッチは、キノリン不溶分が50～99重量%、トルエン不溶分が60～99重量%であり、かつ成分（〔トルエン不溶分〕-〔キノリン不溶分〕）が10重量%以下であるものである。

【0020】

本発明の改質ピッチは、任意に制御した熱膨張係数の黒鉛製品においてより高い硬度を有するコークスの原料を提供することができるという、効果を奏する。かかる効果が得られる理由は次のように推定される。即ち、キノリン不溶分、トルエン不溶分、成分を一定の範囲に制御した改質ピッチを用いることで、ピッチコークスの結晶性を制御し、熱膨張係数を任意に制御し、より高い硬度を有するコークスを製造することができる。

10

【0021】

本発明の改質ピッチのキノリン不溶分は50～99重量%である。キノリン不溶分が50重量%未満であると、黒鉛の硬度の増加とともに熱膨張係数も大きくなり、熱膨張係数を制御できない。また、製造上の容易さを考えるとキノリン不溶分は99重量%以下に制限される。これらをより良好なものとする観点から、キノリン不溶分は、60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、一方、98重量%以下であることが好ましく、95重量%以下であることがより好ましい。なお、キノリン不溶分は、コールタールピッチもしくは粉碎した改質ピッチを、溶剤キノリンと共に混合し、不溶分重量を測定するJIS K 2425の方法に基づいて求められる。

20

【0022】

また、本発明の改質ピッチのトルエン不溶分は60～99重量%である。トルエン不溶分が50重量%未満であると、黒鉛の硬度の増加とともに熱膨張係数も大きくなり、熱膨張係数を制御できない。製造上の容易さを考えるとトルエン不溶分は99重量%以下に制限される。これらをより良好なものとする観点から、トルエン不溶分は、70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、一方、98重量%以下であることが好ましく、95重量%以下であることがより好ましい。なお、トルエン不溶分は、コールタールピッチもしくは粉碎した改質ピッチを、溶剤トルエンと共に混合し、不溶分重量を測定するJIS K 2425の方法に基づいて求められる。

30

【0023】

更に、本発明の改質ピッチは成分（〔トルエン不溶分〕-〔キノリン不溶分〕）が10重量%以下である。改質ピッチの成分が10重量%超過であると、黒鉛の硬度の増加とともに熱膨張係数も大きくなり、熱膨張係数を制御できない。これらをより良好なものとする観点から、本発明の改質ピッチの成分は、9重量%以下であることが好ましく、8重量%以下であることがより好ましい。改質ピッチの成分含有量の下限値は特に制限されず、0であるが、製造上の容易さの観点から好ましくは0.1重量%以上である。

【0024】

本発明の改質ピッチは、ある程度重質化が進行していることが結晶性制御の観点から好ましく、その指標として、熱重量分析による800℃までの重量減少率を用いることができる。この観点からは45重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、35重量%以下であることが更に好ましい。一方、その下限値は特に制限されず、0であるが、製造上の容易さの観点から好ましくは0.1重量%以上である。この重量減少率は、窒素雰囲気下、10℃/分で昇温し重量を測定する方法で求めることができる。

40

【0025】

本発明の改質ピッチは、熱重量分析による窒素雰囲気下での熱分解温度が低いと熱分解反応が起こると共に揮発する成分が多く、歩留りが悪くなることから、熱分解温度は170℃以上であることが好ましく、熱分解反応による炭化の進行のしやすさの観点からは250℃以下であることが好ましい。また、これらの観点でより良好なものとするために、

50

この熱分解温度は、180 以上であることがより好ましく、190 以上であることが更に好ましく、一方、230 以下であることがより好ましく、220 以下であることが更に好ましい。この熱分解温度は、より具体的には、窒素雰囲気下、10 /分で昇温し重量を測定する方法において、減量挙動の低温側ベースライン外挿基線と減量最大傾斜点の接線との交点より求めることができる。

【0026】

〔改質ピッチの製造方法〕

本発明の改質ピッチの製造方法は、得られる改質ピッチのキノリン不溶分、トルエン不溶分及び成分のそれぞれの量が前述の特定の範囲となるものであれば特に制限されないが、好ましい製造方法の例としては、キノリン不溶分が1重量%未満であるコールタールピッチを酸素含有ガスの存在下で加熱する方法が挙げられる。

10

【0027】

本発明において、ここで原料として用いる「コールタールピッチ」とは、石炭の乾留によって得られるコールタールを蒸留、精製して得られる混合物を意味する。コールタールピッチの成分としては通常、ナフタレン、アセナフテン、フェノキシベンゼン、メチルナフタレン、その他、三環以上の多環芳香族化合物等が含まれる。

【0028】

また、原料として用いるコールタールピッチのキノリン不溶分は1重量%未満であり、この量が1重量%以上であるとか焼コークスに金属不純物が多く残存し、各種製品の特性に悪影響を与えるおそれがある。このため、原料として用いるコールタールピッチのキノリン不溶分は、好ましくは0.5重量%以下であり、より好ましくは0.1重量%以下である。

20

【0029】

コールタールピッチを酸素含有ガスの存在下で加熱する際、加熱条件としては、好ましくは200~400、より好ましくは300~400で、好ましくは12~30時間、より好ましくは15~20時間加熱することが好ましい。また、このとき、コールタールピッチのキノリン不溶分が50~99重量%になるまで加熱を行うことが好ましく、80~95重量%になるまで加熱を行うことがより好ましい。

【0030】

コールタールピッチを酸素含有ガスの存在下で加熱する際、200 以下では改質反応が進行しにくいいため、加熱温度は200 以上が好ましく、より好ましくは300 以上である。一方、温度が400 を超えるとコールタールピッチの燃焼や炭化が起こる恐れがあるため、加熱温度は400 以下が好ましく、より好ましくは390 以下である。また、加熱時間は、十分にキノリン不溶分を増加させるため、12時間以上が好ましく、より好ましくは15時間以上である。一方、加熱時間がある程度行えば改質反応が完了しており、それ以上反応が進行しないことから、30時間以下が好ましく、より好ましくは20時間以下である。また、このとき、コールタールピッチのキノリン不溶分が50~99重量%になるまで加熱を行うことが好ましく、80~95重量%になるまで加熱を行うことがより好ましい。

30

【0031】

石炭を乾留する際に得られるコールタールを蒸留、精製して得られるコールタールピッチを空気もしくは酸素含有ガスの存在下で加熱することにより酸化脱水素反応による重質化反応が起き、改質ピッチが得られる。酸素含有ガスの酸素濃度には制限はないが、通常は空気もしくは空気(21体積%)よりも酸素濃度の低いガスが使用される。

40

【0032】

〔か焼コークスの製造方法〕

本発明の改質ピッチを400~700 に加熱した後、800~1700 に加熱することにより、か焼コークスを得ることができる。

【0033】

最初の段階での400~700 での加熱は熱分解により炭化を行い、改質ピッチが重

50

合、固化して生コークスを得る工程である。この工程での加熱温度は好ましくは450～550である。また、この加熱処理は通常、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

【0034】

その後の800～1700での加熱は生コークス中に残留している揮発成分を揮発させ、か焼コークスを得る工程である。この工程での加熱温度は好ましくは900～1400である。また、この加熱処理における雰囲気は特に制約はないが、酸素含有率が低い不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。

【0035】

[黒鉛の製造方法]

本発明において、前述の製造方法により得られたか焼コークスを2000～3500に加熱することにより、黒鉛を得ることができる。このとき、加熱条件は、2000以上であることが原料由来の不純物を揮発させる観点で好ましく、この観点からより好ましくは2200以上である。また、3500以下であると、黒鉛化の進行が停止した後での余剰なエネルギー消費を防ぐ観点で好ましく、この観点からより好ましくは3000以下である。なお、黒鉛を製造する際には、か焼コークスを上記温度範囲で焼成すればよいが、より好ましくは以下に説明するように、か焼コークスと結着成分の混合物を成形したものを2000～3500で焼成することが好ましい。なお、この焼成においては不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

【0036】

[結着成分の混合と混練]

通常黒鉛材料製造では、主要材料であるか焼コークス自身は融着性を有しない場合があるため、バインダーピッチなどの結着成分(バインダーピッチ)を混合して成形を行うことが好ましい。この際、か焼コークスとバインダーピッチを十分に馴染ませる目的で、通常、バインダーピッチの軟化点以上で加温をしつつ、か焼コークスとバインダーピッチを混合する。この工程は混練と呼ばれ、黒鉛成形体の密度、硬度、電気抵抗などの諸物性に大きく影響する。本発明でもバインダーピッチを加え、混練操作を行った上で成形体とすることも可能である。なお、ここでいうバインダーピッチとは、前述したコールタールピッチおよび、それを加熱改質したコールタールピッチを用いることができる。

【0037】

[加圧成形]

本発明の製造方法は、特に、前記か焼の後、黒鉛化する前にか焼コークスを粉砕、バインダーピッチと混合し、加圧成形を行うことが好ましい。成形に使用するか焼コークスの粒径は特に制限されないが、成形体硬度向上の観点から、200 μ m以下が好ましく、より好ましくは150 μ m以下である。また、製造上の容易さから10 μ m以上が好ましく、より好ましくは20 μ m以上である。か焼コークスとバインダーピッチの混合比は、少なすぎると結着性に乏しく、多すぎると成形体が膨張することからか焼コークス100当量に対してバインダーピッチ20当量～50当量が好ましい。より好ましくは25当量～45当量である。加圧成形の方法としては金型成形、押出成形、冷間静水当方圧加圧成形等が挙げられる。

【0038】

加圧成形の条件として、温度は通常、80～200、好ましくは100～170である。また、圧力は通常、1～100MPa、好ましくは10～50MPaである。

【0039】

本発明の製造方法は、成形後、黒鉛化する前にバインダーピッチ由来の揮発分を揮発させるため、か焼することが好ましい。成形体のか焼は通常、800～1800の間で行われ、雰囲気は不活性雰囲気下が好ましい。

【0040】

[含浸・再か焼]

成形体のか焼によって生成した空隙にさらに含浸ピッチを浸漬する工程をピッチ含浸と

10

20

30

40

50

いう。その後、再度か焼により結着成分を焼結するが、この含浸・再か焼を繰り返すことでより高密度化された黒鉛を得ることができる。この工程は成形体か焼後及び黒鉛化後に行うことができるが、含浸ピッチの浸透し易さから成形体か焼後に行うことが望ましい。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味を持つものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

10

【0042】

[実施例1]

(改質ピッチの製造)

キノリン不溶分が1重量%であるコールタールピッチ100gを空気流通下、380で17時間加熱して改質し、キノリン不溶分が93重量%、トルエン不溶分が94重量%の改質ピッチを得た。

【0043】

(生コークスの製造)

改質ピッチ20gを加圧下で480に加熱して生コークスを得た。

【0044】

(か焼コークスの製造)

得られた生コークスを窒素雰囲気下1300にて加熱してか焼コークスを得た。

20

【0045】

(か焼コークスの成形と黒鉛の製造)

金型成形により加圧成形を行った。100~53 μ mに粉碎したか焼コークス粉1.3gとバインダーピッチ0.39gを混合し、その混合物1.6gを20mmのコイン状の金型に封入・加圧して、20mm \times 厚み、約4mmのコイン型成形体を得た。得られた成形体を不活性雰囲気下、1300で2時間か焼した後2800にて黒鉛化した。得られた黒鉛化成形体を直方体に切り出して物性評価を行った。

【0046】

(熱重量分析)

熱分解温度及び800までの重量減少率は日立ハイテクサイエンス社製の熱重量分析装置(TG-DTA6300)にて、窒素雰囲気下、10/分で昇温し求めた。

【0047】

(熱膨張係数の測定)

熱膨張係数測定はRigaku社製の熱機械分析装置(Thermo plus EV O2/TMA)にて、200~1000間の成形体の長さ方向の寸法変化から線熱膨張係数を算出した。

【0048】

(成形体ショア硬度の測定)

ショア硬度測定には今井精機社製の硬さ試験機(ショア式D型)を用いて、直方体サンプルの2面(成形時圧力をかけた面と断面)を3カ所ずつ測定し、計6カ所の平均値をサンプルのショア硬度として採用した。

40

【0049】

[比較例1]

実施例1の改質ピッチの代わりにキノリン不溶分が1重量%未満であるコールタールピッチを用いた以外は実施例1と同様にして実施した。得られた黒鉛について実施例1と同様の評価を行った。

【0050】

[比較例2]

50

実施例 1 の改質ピッチの代わりにキノリン不溶分が 5 重量%、トルエン不溶分が 13 重量%のコールタールピッチを用いた以外は実施例 1 と同様にして実施した。得られた黒鉛について実施例 1 と同様の評価を行った。

【0051】

表 - 1 に実施例 1 及び比較例 1、2 の熱膨張係数、ショア硬度の詳細をまとめて示した。なお、ショア硬度は比較例 1 の成形体のショア硬度で規格化した値を示した。

【0052】

【表 1】

表 - 1

			実施例 1	比較例 1	比較例 2
改質ピッチ 又は コールタールピッチ	キノリン不溶分	[重量%]	93	<0.1	5
	トルエン不溶分	[重量%]	94	7	13
	β 成分	[重量%]	1	6.9~7	8
	熱分解温度	[°C]	197	208	220
	800°Cまでの重量減少率	[%]	32	84	76
黒鉛	熱膨張係数	[$\times 10^{-7}/K$]	43	23	44
	相対ショア硬度 (対比較例 1)	—	233	100	140

10

20

【0053】

図 - 1 に実施例 1 及び比較例 1、2 の熱膨張係数、ショア硬度をそれぞれ比較した。比較例 1、2 は改質処理を行っていないコールタールピッチを原料として使用したもので、熱膨張が小さいが、ショア硬度も熱膨張同様に低いことが確認された。

【0054】

一方、図 - 1 において実施例 1 では比較例 1 に対して熱膨張、ショア硬度共に大きく、また、比較例 2 に対して、熱膨張はほぼ同じであるがショア硬度は高いことが確認された。このように本発明の改質ピッチを原料とした黒鉛は、改質処理を行っていないコールタールピッチと比較して高熱膨張係数かつ高硬度の黒鉛となり、また、熱膨張係数が同じ場合は本発明の改質ピッチの方が高硬度の黒鉛が合成可能であることが確認された。

30

【産業上の利用可能性】

【0055】

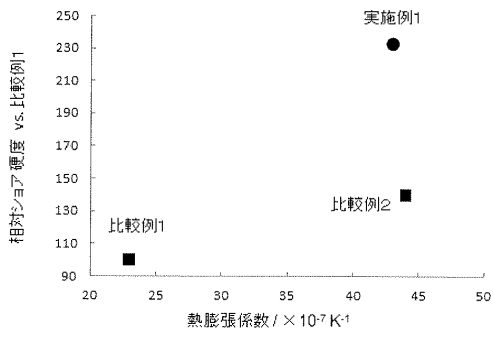
本発明の改質ピッチ及びその製造方法を用いて得られる黒鉛は、熱膨張係数が低く、かつ成形体硬度が高いことから、特に、冶金、電気、機械、化学、原子力用途等に利用される人造黒鉛として有用である。より具体的には、本発明の黒鉛は、発熱材・坩堝・断熱材、集電体、減摩材、熱交材、原子炉の減速材・遮蔽物等として好ましく用いることができる。

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 1 0 C

3/04 (2006.01)

F I

C 1 0 C

3/04

A

(56)参考文献

特開平 1 0 - 1 3 9 4 1 0 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 1 1 4 7 3 (J P , A)

特開平 0 3 - 1 0 9 4 8 7 (J P , A)

特開昭 5 9 - 1 8 2 2 1 3 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 3 6 4 5 1 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 1 7 3 6 6 3 (J P , A)

特開昭 5 6 - 2 2 6 1 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)

C 0 8 L 9 5 / 0 0

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1

C 1 0 B 5 7 / 0 0 - 5 7 / 1 8

C 1 0 C 3 / 0 0 - 3 / 1 8