

(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2019-500564

(P2019-500564A)

(43) 公表日 平成31年1月10日 (2019.1.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
F 2 7 B 7/28 (2006.01)	F 2 7 B 7/28	4 G 0 2 6
F 2 7 D 1/00 (2006.01)	F 2 7 D 1/00 D	4 K 0 5 1
C 0 4 B 35/80 (2006.01)	F 2 7 D 1/00 N	4 K 0 6 1
C 0 4 B 37/02 (2006.01)	C 0 4 B 35/80	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	C 0 4 B 37/02 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-519773 (P2018-519773)
 (86) (22) 出願日 平成28年10月4日 (2016.10.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年6月14日 (2018.6.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/073614
 (87) 国際公開番号 W02017/063911
 (87) 国際公開日 平成29年4月20日 (2017.4.20)
 (31) 優先権主張番号 15189756.8
 (32) 優先日 平成27年10月14日 (2015.10.14)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明

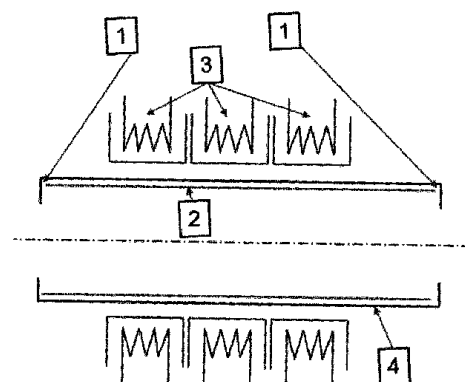
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合繊維セラミックを含有する熱透過性チューブ

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも二重壁構造を有する熱透過性チューブであって、内壁の材料は繊維複合セラミックを含み、外壁の材料は金属を含む熱透過性チューブに関連する。本発明はさらに、回転式チューブ炉におけるこのチューブの使用法、及び材料の熱処理のための前記回転式チューブ炉の使用法に関連する。さらに、本発明は、回転式チューブとして繊維複合セラミックを含む単一壁のチューブの使用法に関連する。

Figur 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも二重壁構造を有するチューブであって、内壁の材料は繊維複合セラミックを含み、外壁の材料は金属を含み、前記少なくとも二重壁のチューブ壁は、 800°C で、 $50\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 超の熱伝導率と壁厚の比（伝熱係数）を有するチューブ。

【請求項 2】

繊維、及び／又はマトリックスとして、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、希土類、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、Re、Ru、Os、Ir、Inの群からの元素の酸化物、又はこれらの酸化物の少なくとも2種の混合物が使用される請求項1に記載のチューブ。

10

【請求項 3】

繊維複合セラミックとして、SiC/SiC、C/SiC、 $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び／又はムライト／ムライトが使用される請求項1又は2に記載のチューブ。

【請求項 4】

$100 \sim 500\text{ mm}$ の範囲のチューブ内径で、前記繊維複合セラミックの壁厚が $1\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$ の範囲であり、前記金属材料の壁厚が $2\text{ nm} \sim 30\text{ mm}$ の範囲である請求項1～3のいずれか1項に記載のチューブ。

【請求項 5】

$200\text{ mm} \sim 500\text{ mm}$ の範囲の内径で、前記総壁厚が $2\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ であり、前記繊維複合セラミックを含む壁の厚さが、前記総壁厚の90%未満である請求項1～4のいずれか1項に記載のチューブ。

20

【請求項 6】

少なくとも二重壁構造を有するチューブであって、少なくとも1の壁の材料が繊維複合セラミックを含み、少なくとも他の1層の壁の材料が金属を含むチューブ。

【請求項 7】

800°C で、 $50\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 超の熱伝導率と壁厚の比（伝熱係数）を有する請求項6に記載の回転式チューブ。

【請求項 8】

請求項1～5のいずれか1項に記載のチューブを含む回転式チューブ。

30

【請求項 9】

チューブ材料として繊維複合セラミックを含む回転式チューブ、又は請求項6～8のいずれか1項に記載の回転式チューブを含む回転式チューブ炉。

【請求項 10】

熱処理、酸化、還元、表面処理、相形成、（再）結晶化、乾燥、分解、焼却、熱分解、ガス化、及び／又は合成のための請求項9に記載の回転式チューブ炉の使用法。

【請求項 11】

アルカリ性材料のか焼のための請求項9に記載の回転式チューブ炉の使用法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも二重壁構造（double-walled construction）を有するチューブであって、内壁の材料は繊維複合セラミックを含み、外壁の材料は金属を含み、前記少なくとも二重壁のチューブ壁は、 800°C で、 $50\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 超の熱伝導率（thermal conductivity）と壁厚の比（伝熱係数（heat transfer coefficient））を有するチューブに関連する。本発明はさらに、回転式チューブ炉（rotary tube furnace）におけるこのチューブの使用法、及び材料の熱処理のための前記回転式チューブ炉の使用法に関連する。さらに、本発明は、回転式チューブとして繊維複合セラミックを含む、単一壁の（single-walled）、又は少なくとも二重壁のチューブの使用法に関連する。

50

【背景技術】

【0002】

例えば、電子及び医療分野における使用のための出発材料の純度及び均一性に関して要求が増大しており、これらの材料の製造のための大きな課題がある。

【0003】

多くの製造方法において、プロセスの第一段階は、500℃より高い温度での材料の熱処理である。これらの材料の前記熱処理は、例えばセメント、クリンカー (clinker)、また、肥料、顔料、及び触媒の製造における多くのプロセスにおいて、安価な回転式チューブ炉中で実施される。

【0004】

10

原理上、2種類の回転式チューブ炉：直接加熱回転式チューブ炉、及び間接加熱回転式チューブ炉に区別される。本発明の目的のため、直接加熱回転式チューブ炉は、熱が前記炉チューブ (furnace tube) 内で発生されるか、又は熱い送気ガス (flue gas) が前記炉チューブの内部に供給される炉である。ここで、例えば前記チューブ区域に応じて、放射による、及び対流による伝熱が優勢になるように、前記回転式チューブ炉のボトムエンド (bottom end) でバーナー火炎を使用することが可能である。直接加熱回転式チューブ炉は、一般にチューブの内壁の断熱のため石積みの裏張り (masonry lining) が設けられている。前記石積みの裏張りは、通常、数センチメートルの厚さ (10~50 cm) である。前記外側チューブ壁は、通常、鋼鉄から成る。しかしながら、直接加熱回転式チューブ炉は、前記送気ガスが前記回転式チューブ炉において実施される反応に関して不活性であるか、又は前記送気ガス成分の供給材料との反応が生成物の特性に不利な影響を有さない反応のためにのみ考慮に入れるものである。間接加熱回転式チューブ炉の場合、前記熱は前記チューブ壁を通して導入される。加熱は、例えば電氣的に、天然ガスバーナーによって、又は蒸気によって実施され得る。ほとんどの用途において、前記チューブは耐熱鋼 (heat-resistant steel)、又は例えばニッケル基合等の適切な非鉄合金から成る。例えば1200℃超の温度での、又は腐食性の高い供給材料の場合等の特別な用途においては、セラミックチューブが使用される。

20

【0005】

前記チューブの内部にリフティングブレード (lifting blade) 又はその他の内部構造物 (internals) のような装置が備えられ、内部構造物が本質的に回転軸に対して平行に配置される間接加熱回転式チューブ炉がよく使用される。このような方法で、前記混合物の最適な混合が促進され、前記混合物の前記ガス相との反応に役立ち、凝集物の形成が防止される。

30

【0006】

いくつかの用途のため、金属チューブが、例えば繊維複合セラミック又はセラミック繊維等のさらなる材料に包囲される。これは、前記熱が前記チューブ中への端面で導入されるか、又は前記チューブ中で直接発生されるプロセスにおける断熱に役立つ。DE 10 200 603 871 3、及びDE 10 201 221 987 0は、鋼鉄を含む主要素、及び外側に前記主要素を包囲する少なくとも1層のセラミック繊維複合材料から成る耐压体を開示する。これらの例においては、前記繊維複合材料層は、絶縁体として役立ち、外側から内側への熱の流れ、すなわち間接加熱は不可能である。セラミック内側チューブ、又は繊維複合セラミックを含む内側チューブを有する多層構造は一切記載されていない。CN 203927100は、セラミック繊維中に包囲された金属チューブを開示する。これらのセラミック繊維は、セラミック繊維が組み込まれたセラミックマトリックスを含む複合材料ではない。US 4,932,863は、絶縁用セラミック繊維に覆われた熱伝導性の、通常、金属性の主要素を同様に開示する。

40

【0007】

複合材料はまた、US 2015/078505にも記載されており、不透過性のモノリスSiC層、及び多孔質のSiC-SiC繊維複合セラミック層を含む、核燃料の最終貯蔵用の炭化ケイ素を含む気密性の2層複合材料チューブが記載される。間接加熱チューブ

50

としての使用は開示されていない。

【0008】

さらに、その反応混合物が、凝結するか (cake on)、及び／又は一緒に凝結する (cake together) 強い傾向を有する反応のため、回転式チューブ炉は、前記チューブの内壁上への凝結を避けるため、好ましくはノッカー (knocker) を備えている。凝結の場合、凝結した材料は、もはや他の粉状材料と混合されず、その結果、生成物は、不均一であり、使用できない。さらに、前記チューブは、連続運転において、流入する材料が頂部 (入口) まで積み重なって、あふれ出るほどに閉塞され得る。

【0009】

最近、金属合金を含むチューブを有する回転式チューブ炉における腐食性固体の熱処理において、材料に対する攻撃、及びそれによる生成物の汚染、さらにはチューブの摩耗が生じ得ることが見出されている (WO 2016/083185)。高温では、腐食性のない固体の場合でさえ、前記合金表面の軟化、及びそれによる材料の侵食、及び生成物汚染の可能性がある。

【0010】

この理由で、それらの腐食性のため、例えばチューブの構成物質による生成物の汚染は許容できないため、いくつかの材料は金属チューブ中では熱処理することができない。典型的な汚染物質は、Ni 及び Cr である (Praxis handbuch Thermo prozesstechnik、第 II 巻: Anlagen, Komponenten, Sicherheit、第 2 版、2011 年、575 頁、section 「Metallische Rohre」を参照のこと)。同様に、直接加熱石積み裏張り回転式チューブ炉も、例えば温度制御のより低い正確さ、又は送気ガスによって決定され、自由に選択され得ないチューブ内の雰囲気のため、あまり問題にならない。従来型のセラミック含むチューブを有する間接加熱回転式チューブ炉は、上記問題に加えて、モノリスセラミックが十分な機械的耐衝撃性を有さず、したがって、ノッカーの使用は破碎を引き起こし得るため、ノッカーを使用することが不可能であるというさらなる問題を有する。

【0011】

金属チューブ、及び直接加熱回転式チューブ炉を、それらの熱処理に使用できない材料の場合には、セラミックチューブを有する間接加熱回転式チューブ炉を頼る必要がある。さらにノッカーの使用が要求されるか、又は制限された寸法を有するセラミックチューブを使用して、所望の固形分処理能力が (経済的に) 達成できない場合、これまでは、前記材料の熱処理には、回転式チューブ炉技術は適切ではなかった。この場合、他のより高価な炉技術を頼る必要がある。

【0012】

この種の一代替炉技術は、例えばローラーハース (roller hearth) 炉、プッシャー (pusher) 炉、又はベルト (belt) 炉を用いる、スルーパッセージ (through-passage) 炉 (トンネルキルン (tunnel kiln)) プロセスである。このプロセスにおいて、前記材料は、燃焼カプセル (firing capsule) 中に導入され、その後加熱ゾーンを通過して移動される。このプロセスは、セラミックの燃焼カプセルが使用される場合、腐食問題を最小化する。

【0013】

しかしながら、ローラー炉は、燃焼ボックス (firing box) の大きさが制限され、加熱手順の間、それらは回収されない熱を吸収するという不利な点を有する。さらに、セラミック燃焼補助器具 (ceramic firing aid) は熱衝撃に耐性を示さないため、セラミック燃焼補助器具の使用は、加熱及び冷却速度を一般に、1 ~ 3 K/分に制限する。このことは、高いエネルギー消費、並びに加熱及び冷却に起因して長いサイクル時間をもたらす。パルク材料の場合は、発生する焼結クラストによって、さらに増加される場合もある反応ガスの拡散が大きく妨げられるので、ベッド高は数センチメートルに制限され、保持時間は非常に長い。ローラーハース炉の利点は、か焼された材料の粉塵形成、及び粘性又は軟化に対する、その不感受性である。さらにローラーハース炉は、非常に柔軟に使用され得、

二次汚染（crosscontamination）が除外され、起動及び停止の損失が発生しないので、頻繁な生成物変更が可能である。

【0014】

高純度要件（電子グレード）を有する出発材料の例は、約1600℃でのか焼プロセスを経るLED用の蛍光体生成物である。現在、前記か焼は、スルーパッセージ炉（トンネルキルン）中で実施される。

【0015】

高純度要件を有する出発材料の別の例は、リチウム電池用の電極材料として使用される、リチウム含有遷移金属酸化物、及びリチウム鉄ホスフェートである。

【0016】

これらの研究活動のほとんどは、そのような材料に関係する（例えばUS8,992,794B2、US8,377,412B2、US8,980,475B2、WO14180686A1又はEP2351139B1参照のこと）。しかしながら、各電極材料の特性、及び製造プロセスのコストに対する熱処理工程の影響を過小評価してはならない。

【0017】

WO2012/177833では、異なる温度を有する2段の炉のカスケードにおける酸化物カソード材料の熱処理であって、好ましくは、第一段は金属回転式チューブ炉であり、第二段は回転式チューブ炉、又はローラーハース炉である熱処理を記載される。しかしながら、特に、場合によって900℃を上回る温度での第二の回転式チューブ炉において、可能性がある腐食の問題は解決されないままである。

【0018】

EP2696406Aでは、容器（燃焼カプセル）における処理に先立って、回転式チューブ炉における処理を有する2段階熱処理を同様に記載される。回転式チューブ炉に提案された材料は、例えばニッケル、チタン、又はステンレス鋼又はその他のセラミック等の優れた熱伝導性を有するものである。指示された温度は、700～1100℃である。EP2696406Aに開示された実施例において、その壁が優れた熱伝導性を有する二重壁回転式チューブ炉が使用される。この開示においても、可能性がある腐食の問題は考慮されていない。

【0019】

したがって、安価な回転式チューブ炉技術は、これまでは、非常に高い純度要件、及び腐食性を有する材料の熱処理には不適切であった。これらの材料の場合、他の炉技術を頼る必要がある。工業的に、例えばリチウムイオン電池用のこれらの電極材料等は、現在、ローラーハース炉で製造されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】DE102006038713

【特許文献2】DE102012219870

【特許文献3】CN203927100

【特許文献4】US4,932,863

【特許文献5】US2015/078505

【特許文献6】WO2016/083185

【特許文献7】US8,992,794B2

【特許文献8】US8,377,412B2

【特許文献9】US8,980,475B2

【特許文献10】WO14180686A1

【特許文献11】EP2351139B1

【特許文献12】WO2012/177833

【特許文献13】EP2696406A

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【0021】

【非特許文献1】Praxis handbuch Thermoprozesstechnik、第11巻：Anlagen、Komponenten、Sicherheit、第2版、2011年、575頁、section「Metallische Rohre」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

したがって、本発明の目的は、有利な方法で、高い生成物純度が要求される、特にリチウムイオン電池用のアルカリ性カソード材料のような腐食性材料の500℃～1600℃の温度での材料の高温処理を構成することである。さらに、高温でのいくつかの材料の凝集性のため、ノッカーの使用は必須であり、従来型のセラミック材料の使用は除外する。前記材料によっては、金属材料は、大気温度から出発しても、合金成分、特にクロムによる生成物の重大な汚染を引き起こし得る。高温では、腐食性を有さない固体の場合であっても、合金表面の軟化、並びにそれによる材料の侵食、及び生成物汚染の可能性もある。

10

【0023】

したがって、本発明の目的は、選択された材料、雰囲気、及び熱力学的パラメーターについて腐食性である、及び／又は凝結する、及び一緒に凝結する傾向がある材料を、高い純度で、例えば10ppm未満の不純物で、且つ高い均一性で、例えば20%未満の結晶子サイズの変動で、間接加熱によって熱処理するための、500℃超の温度で適切である反応系を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0024】

驚くべきことに、腐食性である、及び／又は凝結する、及び一緒に凝結する傾向がある材料の熱処理のため、熱透過性チューブ(heat-permeable tube)であって、前記チューブは、少なくとも二重壁構造を有し、内壁の材料は繊維複合セラミックを含み、外壁の材料は金属を含み、前記少なくとも二重壁のチューブ壁は、800℃で、50W/(m²・K)超の熱伝導率と壁厚の比(伝熱係数)を有するチューブが、前記目的を達成するのに適していることが見出された。

【0025】

30

さらに、本発明は、間接加熱回転式チューブ炉におけるチューブ材料として、任意に単一壁チューブとしてでも、好ましくは二重壁チューブとしての、繊維複合セラミック材料の使用方法を包含する。

【0026】

さらに、本発明は、少なくとも二重壁構造を有する回転式チューブであって、少なくとも1層の壁の材料が繊維複合セラミックを含み、少なくとも他の1層の壁の材料が金属を含む回転式チューブを包含する。

【0027】

本発明は、有利には、熱処理される生成物の金属の合金成分による汚染を完全に、すなわち、測定精度内で、少なくとも10ppm未満に防ぐことを可能にする。さらに、本発明は、前記チューブ上に凝結生成物(caked-on product)を防ぐため、ノッカーを使用することを可能にする。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は、側面から見た断面図で、3ゾーンの加熱ゾーン[3]を有する間接加熱回転式チューブ炉の概略図である。

【図2】図2は、端面から見た二重壁チューブを示す。

【発明を実施するための形態】

【0029】

これまでは、繊維複合セラミックは、もっぱら、外側の絶縁層として使用されていた(

50

例えばUS6,733,907)。

【0030】

略して「本発明に従うチューブ壁」とも称される、本発明に従う前記少なくとも二重壁のチューブは、800℃で、有利には20W/(m²・K)超、好ましくは30W/(m²・K)超、さらに好ましくは50W/(m²・K)超、さらに好ましくは100W/(m²・K)超、さらに好ましくは200W/(m²・K)超、さらに好ましくは300W/(m²・K)超、さらに好ましくは500W/(m²・K)超、特に1000W/(m²・K)超の熱伝導率と壁厚の比(伝熱係数)を有する。このことは、本発明のチューブ、及び本発明の回転式チューブにも適用される。熱伝導率と壁厚の比(伝熱係数)の上限は、現在、技術的理由のため、約5000W/(m²・K)である。前記伝熱係数を測定する手順は、当業者に公知である(chapter Cb: Waermedurchgang、VDI-Waermeatlas、第8版、1997年)。本発明に関連して、対応するチューブは「本発明のチューブ」とも称される。

【0031】

本発明のチューブは、有利には半径方向に気密である。本発明の目的のため、用語「気密」は、DIN EN 623-2に従って、ゼロの開放気孔率(open porosity)を有する固体のことを称する。許容される測定精度は、0.3%未満である。

【0032】

本発明のチューブは、当業者に公知の全ての形状、例えば、円筒状、又は円錐状等の形状を有し得る。断面は、角柱形、円形、楕円形であり得る。例えば、入口端及び／又は出口端で、先細り(taper)及び狭窄(constriction)が可能である。

【0033】

前記繊維複合セラミックは、巻き付け体(wound body)として、又は織物(textile)として、セラミック繊維、特に長い繊維の間のセラミック粒子を含むマトリックスを有する。使用される用語は、繊維強化セラミック、複合セラミック、又は単に繊維セラミックである。マトリックス及び繊維は、原則として、互いに独立して全ての公知のセラミック材料から成り、これに関連して、炭素もセラミック材料であると考えられる。

【0034】

好ましい繊維及び／又はマトリックスの酸化物は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、希土類、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、Re、Ru、Os、Ir、Inの群からの元素の酸化物、及びこれらの酸化物の混合物である。

【0035】

繊維及びマトリックスの両方の材料として、混合物が有利に適切である。繊維及びマトリックスは一般に、同じ材料を含む必要はない。

【0036】

原則として、二元だけでなく、三元以上の混合物も適切であり、重要である。個々の成分は、混合物中に同じモル量で存在し得るが、成分が1%未満の濃度で存在する混合物については、ドーピングまで前記混合物の非常に異なる濃度の個々の成分を有する混合物が有利である。

【0037】

以下の混合物が特に有利である：酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムの二元及び三元混合物(例えば、二酸化ジルコニウム強化酸化アルミニウム(zirconium dioxide-reinforced aluminum oxide))；炭化ケイ素及び酸化アルミニウムの混合物；酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムの混合物(MgOスピネル)；酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混合物(ムライト)；珪酸アルミニウム及び珪酸マグネシウムの混合物、酸化アルミニウム、酸化ケイ素及び酸化マグネシウムの三元混合物(コーディライト(cordierite))；ステアタイト(steatite)(ケイ酸マグネシウム)；二酸化ジルコニウム強化酸化アルミニウム；安定化二酸化ジルコニウムZrO₂；酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)又は酸化イットリウム(Y₂O₃)の形態の安定

剤（任意に酸化セリウム（ CeO_2 ）、酸化スカンジウム（ ScO_3 ）又は酸化イットルビウム（ YbO_3 ）を安定剤として使用することも可能である）；さらには、チタン酸アルミニウム（酸化アルミニウム及び酸化チタンの化学量論混合物）；；窒化ケイ素および酸化アルミニウム（シリコンアルミニウム酸窒化物（silicon aluminum oxynitride）S I A L O N）。

【0038】

二酸化ジルコニウム強化酸化アルミニウムとして、10～20mol%の ZrO_2 を有する Al_2O_3 を使用することが有利である。 ZrO_2 を安定化するため、10～20mol%、好ましくは16mol%の CaO 、10～20mol%、好ましくは16mol%の MgO 、又は5～10mol%、好ましくは8mol%の Y_2O_3 （「完全に安定化された二酸化ジルコニウム」）、若しくは1～5mol%、好ましくは4mol%の Y_2O_3 （「部分的に安定化された二酸化ジルコニウム」）を使用することが有利であり得る。三元混合物として、例えば、80%の Al_2O_3 、18.4%の ZrO_2 、1.6%の Y_2O_3 が有利である。

10

【0039】

本発明の別の実施形態において、玄武岩（basalt）、窒化ホウ素、炭化タンゲステン、窒化アルミニウム、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛及び／又は炭化ホウ素を含む繊維が選択される。

【0040】

可能性のある繊維は、有利には、酸化、炭化、窒化繊維、又はC繊維（C fiber）及びS i B C N繊維の種類に含まれる強化繊維である。酸化アルミニウム、ムライト、炭化ケイ素、二酸化ジルコニウム、及び／又は炭素繊維から選択されるセラミック複合材料の繊維が好ましい。ムライトは、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混晶（mixed crystal）を含む。セラミック酸化物（ Al_2O_3 、 SiO_2 、ムライト）、又はセラミック非酸化物（C、S i C）を含む繊維を使用することが好ましい。酸化物繊維（oxidic fiber）が好ましい。

20

【0041】

マトリックスとして、セラミック酸化物及びセラミック炭化物、特に酸化アルミニウム、ムライト、炭化ケイ素、二酸化ジルコニウム及びスピネルが有利である。

【0042】

耐クリープ性繊維、すなわち、クリープ範囲、つまり1400℃以下の温度範囲で、永久ひずみ（permanent deformation）、すなわちクリープひずみ（creep strain）の経時的な増加を示さない、又は最小の増加を示す繊維を使用することが有利である。3M社は、NEXTEL繊維の70MPaの引張荷重下で1000時間後の1%の永久伸びについて、以下の限界温度を示す：NEXTEL440：875℃、NEXTEL550及びNEXTEL610：1010℃、NEXTEL720：1120℃（参照：Nextel（商標）Ceramic Textiles Technical Notebook、3M、2004年）。化学的には、前記繊維は、特に、大気下、高い運転温度で確保される、高いクリープ強度を特徴とする。

30

【0043】

本発明の目的のため、前記繊維は、有利には10～12μmの範囲の直径を有する。それらは、有利には、通常リネン織り、又はサテン織りで互いに織り交ぜられ、織物シート（textile sheet）を得、編まれてチューブを形成するか、又は型（pattern）の周囲に繊維束（fiber bundle）として巻き付けられている。前記セラミック複合材料系を製造するため、前記繊維束、又は繊維織物は、例えば、将来のセラミックマトリックスの成分、有利には Al_2O_3 、二酸化ジルコニウム、又はムライトを含むスリップ（slip）で含浸される（Schmuecker, M.（2007年）、Faserverstaerkte oxidkeramische Werkstoffe. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik、38（9）、698-704頁）。700℃超での熱処理は、有利には50MPa超、好ましくは70MPa超、

40

50

さらに好ましくは100MPa超、特に120MPa超の引張強度を有する、前記セラミック繊維、及び前記セラミックマトリックスを含む高い強度の複合構造を形成する。

【0044】

繊維複合セラミックとして、SiC/SiC、C/SiC、ZrO₂/ZrO₂、ZrO₂/Al₂O₃、Al₂O₃/ZrO₂、Al₂O₃/Al₂O₃、及び／又はムライト／ムライトを使用することが好ましい。酸化物繊維複合セラミックSiC/Al₂O₃、SiC/ムライト、C/Al₂O₃、C/ムライト、Al₂O₃/Al₂O₃、Al₂O₃/ムライト、ムライト/Al₂O₃、及び／又はムライト／ムライトもまた好ましく、用語「酸化物繊維複合セラミック」は、酸化物セラミック粒子を含み、且つセラミック、酸化物及び／又は非酸化物繊維を含むマトリックスのことを称する。したがって、繊維及びマトリックスが、
10
同じ材料、又は同様に挙動する材料から成る系が特に好ましい。ここで、前記斜線前の材料は繊維の種類であり、前記斜線後の材料はマトリックスの種類である。シロキサン、Si前駆体、及び／又は種々の酸化物、例えば二酸化ジルコニウム等もまた、前記セラミック繊維複合構造のためのマトリックス系として使用され得る。前記繊維複合セラミックは、好ましくは少なくとも99質量%のAl₂O₃、及び／又はムライトを含む。

【0045】

本発明の一実施形態において、前記マトリックスは、20～40%の繊維の充填度(degree of fill) (前記複合構造における繊維の体積率)を有し、前記複合構造の総固形分は、50～80%の範囲である。酸化セラミック繊維に基づく繊維複合セラミックは、酸化性ガス雰囲気中で、及び還元性ガス雰囲気中で化学的に安定であり(すなわち、空気中、
20
1200℃で15時間貯蔵後、質量変化が無い(参照:Nextel(商標)Ceramic Textiles Technical Notebook、3M、2004年))、且つ1300℃超まで熱的に安定である。繊維複合セラミックは、擬似延性変形(pseudoductile deformation)挙動を有する。したがって、それらは温度変化に対して耐久性があり、擬似靱性破壊(pseudotough fracture)挙動を有する。したがって、成分の不具合は、それが破壊される前に明らかである。

【0046】

前記繊維複合セラミックは、好ましくは20%～50%の多孔率を有し、そのため、それはDIN623-2の定義に従う気密ではない。

【0047】

前記系は、特に好ましくは、特にNCM電極材料のためのか焼プロセスに使用される場合、酸化アルミニウム繊維-酸化アルミニウムマトリックスである(実施例参照)。

【0048】

当業者は、それぞれの場合に最終生成物に許容される不純物を考慮して、該当する本発明のチューブにおいて実施される反応に基づいて、特定の場合に好ましい繊維-マトリックス系を最適化することができる。

【0049】

金属として、合金、例えば、グレード1.47xx、若しくは1.48xxの鋼鉄、又はグレード2.48xx、好ましくは1.48xxのニッケル基合金を使用することが有利である。

【0050】

本発明のチューブの総壁は、有利には2層以上の壁から成る。さらなる壁は、特定の壁の内側、外側、及び／又は間に、例えば摩耗に対する保護層、前記材料の異なる熱膨張を補償するための減衰層、電気絶縁層、密封層、加熱層(電気加熱)、又はそれを通して、窒素又はアルゴン等の不活性ガスが通過され得るか、又は内部空間を加熱するために、それを通して蒸気を流すことができる中空層等が存在し得る。

【0051】

2層より多い壁を有する本発明に従うチューブの場合、外側金属チューブ、及び内側繊維複合セラミックチューブの間の中間壁は、例えば、前記材料の異なる熱膨張を吸収するため、膨張黒鉛(expanded graphite)又はグラファイト箔(graphite foil)、例えばS
50

igraphflex（登録商標）（SGL Carbon）から成り得る。

【0052】

さらに、2層より多い壁を有する本発明に従うチューブの場合、1層のチューブは、例えば、抵抗加熱（resistance heating）として使用され得る。このチューブは、例えば、金属外側チューブ及び繊維複合セラミック内側チューブの間に存在し得る。

【0053】

4層の壁を有する本発明に従うチューブの場合、2種の前述の例の組合せが可能であり、例えばグラファイト層の位置、及び抵抗加熱の位置が可変である。

【0054】

さらに、3層以上の壁を有する本発明に従うチューブであり、その内側の2層の壁の1層、又は内側の3層の壁の1層、又は内側の4層の壁の1層が抵抗加熱チューブであり、最も外側の壁が、熱若しくは電気絶縁層、又は熱及び電気の両方の絶縁層であり、前記熱絶縁層は、ここでは、その機能に基づいて1層の壁と考えられ得る複数の個々の層からなり得るチューブが有利である。

【0055】

繊維複合セラミックの金属材料との組合せにおいて、100～500mmの範囲のチューブ内径で、前記繊維複合セラミックの壁厚は、有利には1mm～10mm、好ましくは1.5～6mm、特に2mm～6mmの範囲であり、前記金属材料の壁厚は、有利には、2～30mm、好ましくは2.5～25mm、特に3～15mmの範囲である。

【0056】

前記繊維複合セラミックの熱伝導率は、有利には200℃で0.4W/m・K～8W/m・K、又は1000℃で0.3～5W/m・Kである。

【0057】

前記金属合金の熱伝導率は、有利には200℃で10～25W/m・K、又は1000℃で15～35W/m・Kである。

【0058】

500～1200mmのチューブ内径で、前記繊維複合セラミックの金属材料との組合せの場合、前記繊維複合セラミックの壁厚は、有利には2mm～15mm、好ましくは2.5～10mm、特に4mm～8mmの範囲であり、前記金属材料の壁厚は、有利には3mm～40mm、好ましくは5mm～30mm、特に6mm～25mmの範囲である。

【0059】

より大きい内径を有する本発明に従うチューブの場合、より大きい壁厚が有用であり得る。

【0060】

回転式チューブ炉の長さ及び直径は、材料の所要の処理能力、及び所望の生成物の特性を達成するための前記チューブ内の材料の所要の滞留時間に従って設計される。

【0061】

間接加熱回転式チューブ炉は、通常5～20、好ましくは6～12の範囲の直径に対する長さの比を有する。しかしながら、それから大きく逸脱する回転式チューブ炉、特にバッチ式で運転される回転式チューブ炉も存在する。間接加熱回転式チューブ炉のチューブ長は、一般に1～20mの範囲であり、それらの0.5m～20mで加熱される。全長の小部分のみが加熱される（50%未満）回転式チューブについては、前記長さの残りは、乾燥、又は予熱区域として、又は冷却区域として役立ち、例えば外側チューブ壁への冷却水を供給すること等による能動冷却が可能である。これらの間接加熱回転式チューブ炉の内径は、通常50～1500mmの範囲であり、100mm超、大部分は250mm超の内径を有するチューブが、通常、生産規模（production scale）で使用される。

【0062】

本発明のチューブの封止（sealing）は、例えば回転式チューブ炉において使用される場合、有利には外側チューブを介して達成される。有利には固体が前記チューブ間に到達しない、すなわち、有利には最初の質量流量に基づいて固体の0.1%未満が前記チュー

10

20

30

40

50

ブ間に到達するように、又は有利には固体が中間空間から再び出ることが出来ないように、繊維複合セラミックを含む内側チューブが、金属外側チューブ内に挿入される。

【0063】

本発明のチューブの少なくとも2層の壁は、例えばセラミック接着剤、又は金属-セラミックはんだ付け (metal-ceramic soldering)、又は溶接点 (welding point) によって接合され得る。収縮される金属鍍装 (metallic sheath) の使用も可能である。ここで、前記金属の異なる熱膨張係数を考慮する必要がある。前記金属合金の熱膨張係数は、一般に前記繊維セラミック複合材料の熱膨張係数 ($4.3 \sim 8.4 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Whipox (登録商標)) の範囲である) の約2倍である。

【0064】

このことは、本発明に従うチューブの製造において、内側チューブが、例えば、有利には予熱した外側チューブ中に挿入され、これにより低温状態で正確に嵌合する表面对合 (surface pairing) が有利に存在することを意味する。したがって、高温状態では、有利には、内側チューブ及び外側チューブの間に遊びが存在している。

【0065】

別法として、例えば、1~20 mm、好ましくは2~10 mm、特に2~6 mmのわずかな間隔 (外側チューブの内径及び内側チューブの外径の差) が、低温状態でさえ、内側チューブ及び外側チューブの間に提供され得る (図1)。前記間隔は、例えばセラミック繊維マット/織物、グラファイト又はその他の繊維セラミック複合材料を含むスプリングによって維持され得る。内側チューブ及び外側チューブの端面の間の間隙 (gap) は、端面で、有利には適切な材料で封止される (ルーズ-ルーズ取り付け (loose-loose mounting))。内側チューブはまた、外側チューブに、一端面で、固定手段 (fixed manner) で接合され得、これにより片側にのみ間隙が存在する (固定-ルーズ取り付け (fixed-loose mounting))。前記チューブは、必ずしも同軸上に配置されることはないが、このことは、機械的理由 (取り付けの応力) のために有利である。

【0066】

前記複合チューブの2端、又は1端の封止は、種々の方法で実施され得る。

【0067】

例えば、封止は、前記外側壁、又は前記内側壁のポリマー、有利には無孔セラミック、熱分解炭素、及び/又は金属による含浸、又はコーティングによって達成され得る。前記封止領域は、封止面 (sealing surface) として役立つ。この変形法は、400℃未満の範囲の温度まで使用され得る。前記チューブは、有利には、金属接続部品に面して周辺領域 (peripheral region) においてのみコーティングされる。「周辺領域」は、他の材料への移行前の最後の部分を意味し、好ましくは前記チューブの内径の0.05~10倍に相当する、好ましくは前記内径の0.1~5倍に相当する、特に前記内径の0.2~2倍に相当する長さを有する。前記含浸の厚さは、有利には前記周辺領域における前記チューブの総壁厚に相当する。含浸方法は、当業者に公知である。

【0068】

この多重壁チューブ (multiwall tube)、好ましくは、二重壁チューブは、例えば回転式チューブ炉における回転式チューブとして使用される。回転式チューブ炉は、処理されるバルク材料が、それ自体によって攪拌される炉である。

【0069】

別法として、本発明のチューブは、前記チューブが静的に取り付けられ、外側から加熱され、か焼される材料が前記チューブを通して頂部から下方へ移動する、垂直型か焼炉において使用され得る。前記垂直型か焼炉は、下流反応器、又は「移動固定床 (moving fixed bed)」のいずれかとして構成され得る。

【0070】

前記多重壁チューブはまた、ドラム式、若しくは回転式乾燥機のため、又は冷却チューブとしても使用され得る。

【0071】

本発明はまた、本発明に従う回転式チューブを含む回転式チューブ炉も包含する。

【0072】

本発明は、好ましくは、少なくとも二重壁構造を有する回転式チューブを含む回転式チューブ炉であって、少なくとも1層の壁の材料が繊維複合セラミックを含み、前記少なくとも他の1層の壁がセラミック又は金属を含む回転式チューブ炉を提供する。

【0073】

材料の熱処理（か焼）は、典型的には回転式チューブ炉において実施される。特に、本発明の回転式チューブは、高温、特に前記材料が、300～1800℃、好ましくは400～1600℃、特に500～1300℃の範囲でか焼される温度での熱処理に適切である。

10

【0074】

特に内壁としての繊維複合セラミック、及び特に外壁としての金属材料の組合せは、300～1300℃、好ましくは500～1200℃、特に600～1100℃の範囲の温度で有利である。

【0075】

本発明の回転式チューブは、好ましくは間接加熱される。熱の導入は、有利には前記チューブ中に存在する前記材料に、前記金属チューブ、及び前記繊維複合セラミックチューブの両方を通して、外側から生じる。当業者に公知の全ての間接加熱方法が使用され得る。加熱は、例えば電氣的に、天然ガスバーナーによって、又は蒸気によって達成され得る。

20

【0076】

回転式チューブの一般的な構造は、例えばA. A. Boatengによる「Rotary Kilns」、Kantorowitschによる「Chemiemaschinen. Zentrifugen-Filter-Drehrohroefen」、又はPraxis handbuch Thermoprozesstechnik, volume II: Anlagen, Komponenten, Sicherheit. 第2版、2011年、571-579頁から、当業者に公知である。

【0077】

回転式チューブ炉は、典型的には粉末又は成形体として存在し得る固体の熱処理用の連続運転炉である。前記炉は、前記チューブの軸を中心とした回転により、例えば、 10^{-5} ～0.9の範囲のFr数（Fr number）で、固体の軸方向の移送をもたらすため、通常数度の、典型的には0～5°の小さな傾斜をつけて運転される。しかしながら、バッチ式の回転式チューブ炉、及び傾斜を有さない、又は負の傾斜を有する回転式チューブ炉、並びに個体の移送が、主として内部構造物（らせん構造、又は供給スクリュウ）によってもたらされる回転式チューブ炉も存在する。

30

【0078】

回転式チューブ炉は、通常、それらを通じてガス流で運転される：連続運転炉の場合、固体の流れに対して、ガス流は並流又は向流で生じ得る。前記ガスの流速は、典型的には0～1 m/sの範囲である。雰囲気は、反応性、不活性、酸化性、又は還元性であり得る。前記回転式チューブ炉における固体の滞留時間は、通常数分～数時間（10～240分）であるが、特に直接加熱回転式チューブ炉の場合は、有意により高位でもよい。

40

【0079】

当業者に公知の全てのロッカー（A. A. Boatengによる「Rotary Kilns」参照）は、本発明の回転式チューブにおいて使用され得る。ロッカーは、通常、回転式チューブ炉の頂部（固体入口端）及び底部（固体出口端）で、前記チューブの外側に取り付けられる。複数のロッカー、又は適切な位置に固定される機械的ロッカー（ハンマー）用のつり上げ装置が、前記チューブの外周に沿って取り付けられ得る。空気圧式ロッカーは頂部位置及び底部位置だけでなく、前記チューブに沿っても取り付けられ得る。この目的のため、加熱ジャケットは、有利にはラム（ram）の辺りで中断される。

【0080】

50

本発明の回転式チューブ炉は、例えば、粒子状固体、又は粉末、破片、凝集物、ペレット若しくは押出物のような成形体の形態のバルク材料等の、材料の熱処理に特に適切である。

【0081】

さらに、前記回転式チューブ炉は、酸化、還元、表面処理（例えば、熱窒化等）、相形成、（再）結晶化、乾燥、分解、焼却、熱分解、ガス化、及び全ての種類の合成にも適切である。

【0082】

本発明の回転式チューブ炉はまた、複数の熱処理工程を有するプロセスにおける使用のためにも適切である。これらのプロセスにおいて、1工程以上の熱処理が、有利には、本発明の回転式チューブで実施され得、他の熱処理は、例えばトンネルキルン等の他の反応器で実施される。したがって、例えば、解離反応、及び再結晶又は焼き戻し（tempering）工程の組合せが、以下の通り実施され得る：回転式チューブ炉における、対応する酸化物及び二酸化炭素、又は対応する窒素酸化物を形成する炭酸塩又は硝酸塩の分解等の解離反応、並びに下流のトンネルキルンにおける再結晶、又は焼き戻し工程。

【0083】

か焼される材料が混合される前記回転式チューブ炉は、か焼される材料において、より良好な熱及び質量移動を特徴とする。このことは、実施される反応に好ましい効果を有する。前記回転式チューブ炉において所要の滞留時間は、か焼される材料が混合されないトンネルキルンの場合よりも短い。

【0084】

しかしながら、いくつかの熱処理工程は、温度及び／又は滞留時間に関するそれらの要求のため、又は、例えば、高温でか焼される材料の凝集性（cohesive property）等のため、前記回転式チューブ炉においては実施され得ない。そのような場合は、少なくとも1工程の熱処理が回転式チューブ炉で実施され得る場合、先行する前記回転式チューブ炉における熱処理を有するプロセスが有利である。これにより、トンネルキルンにおける滞留時間が短縮され、したがって、より高い生産能力が導かれる。さらに、化学反応又は乾燥が、先行する回転式チューブ炉で実施され得た場合、トンネルキルンにおける燃焼補助器具（firing aid）（るつぼ（crucible））の、より高い負荷がよく達成され得る。回転式チューブ炉及びトンネルキルンを使用する複合プロセスは、この場合に特に有利であることが見出されている。

【0085】

高純度の要求を有する、特に、熱処理の間に生成物に混入され得る材料によって、50 ppm（体積、モル、又は質量単位で）超の汚染がない材料の熱処理が好ましい。

【0086】

さらに、凝結する強い傾向を有する、特に前記チューブの内壁に沈着物の形成を引き起こし、それにより、前記チューブの内側の周囲の少なくとも50%が、少なくとも一箇所で前記チューブの回転軸に沿って覆われるような材料の熱処理が好ましい。

【0087】

本発明の回転式チューブ炉は、例えばアルカリ性材料のか焼で、例えばニッケル、コバルト及びマンガンのリチオ化層酸化物（lithiated layer oxide）の調製で使用され得る。この用途において、前記繊維複合セラミックは、有利には Al_2O_3 ／ Al_2O_3 系で作製される。

【0088】

処理される材料に応じて、他の繊維セラミック複合材料が好ましい。

【0089】

本発明に従うチューブは、任意のリチオ化遷移金属酸化物（lithiated transition metal oxide）を調製するために使用され得る。用語「リチオ化遷移金属酸化物」は、リチウム及び少なくとも1種の遷移金属を含む混合金属酸化物を包含するが、それに限定されない。有利には、リチオ化遷移金属酸化物は、ニッケル、コバルト、マンガン、及びこれら

10

20

30

40

50

の少なくとも２種の組合せのリチオ化遷移金属酸化物である。リチウム及び総遷移金属の間の化学量論比は、好ましくは１．１３：０．８７～１：２である。リチオ化遷移金属酸化物は、総遷移金属含有量に基づいて、５ｍｏｌ％以下のＡｌを含み得る。

【００９０】

好ましいリチオ化遷移金属酸化物は、リチオ化スピネル、及び層構造を有するリチオ化遷移金属酸化物である。

【００９１】

好ましいリチオ化遷移金属酸化物は、リチオ化スピネル、リチオ化 Ni-Co-Al 酸化物、及び層構造を有するリチオ化遷移金属酸化物から成る群から選択される。

【００９２】

リチオ化遷移金属酸化物の例は、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、及び一般式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d)_{1-x}\text{O}_2$ 〔式中、 M^1 は、 Ca 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Zn 、 Mo 、 V 及び Fe から成る群から選択され、他の変数は、有利には以下の通り定義される：

x は、０．０１５～０．１３の範囲、

a は、０．３～０．７の範囲、

b は、０～０．３５の範囲、

c は、０．２～０．５の範囲、

d は、０～０．０３の範囲であり、

$a+b+c+d=1$ である〕の化合物

である。

【００９３】

本発明の特定の実施形態において、ドーピングされた、又はドーピングされていない、 LiCoO_2 コーティングされたリチオ化ニッケル-コバルト-マグネシウム酸化物を含むリチオ化遷移金属酸化物が選択され、例としては、 LiCoO_2 コーティングされた $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ である。原則として、 LiCoO_2 コーティングされたリチオ化ニッケル-コバルト-マグネシウム酸化物を調製するための熱処理工程のそれぞれは、本発明に従う回転式チューブにおいて実施され得る。

【００９４】

リチオ化遷移金属酸化物のさらなる例は、一般式 $\text{Li}_{1+y}(\text{M}^2)_{2-y}\text{O}_{4-r}$ 〔式中、 r は、有利には０～０．４の範囲であり、 y は、有利には０～０．４の範囲であり、 M^2 は、周期表の３族～１２族の１種以上金属、例えば、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Mo の中から選択され、 Mn 、 Co 、及び Ni 並びにそれらの組合せが好ましい〕の化合物である。 Ni 及び Mn の組合せが特に好ましい。 LiMn_2O_4 、及び $\text{LiNi}_{2-t}\text{Mn}_t\text{O}_4$ 〔式中、 t は、有利には０～１の範囲である〕が、非常に特に好ましい。

【００９５】

Li-Ni-Co-Al 酸化物の例は、一般式 $\text{Li}(\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Al}_j)\text{O}_{2+r}$ の化合物である。 h 、 i 及び j の典型的な値としては：

h は、０．８～０．８５の範囲、

i は、０．１５～０．２０の範囲、

j は、０．０１～０．０５の範囲、

r は、０～０．４の範囲である。

【００９６】

上述のリチオ化遷移金属酸化物を調製するプロセスは、以後、工程（ａ）、工程（ｂ）及び工程（ｃ）と称される：

（ａ）少なくとも１種のリチウム塩、並びに遷移金属酸化物、遷移金属オキシ水酸化物、遷移金属水酸化物、及び遷移金属炭酸塩から選択される前駆体（遷移金属水酸化物及び遷移金属オキシ水酸化物が好ましい）を混合する工程、

（ｂ）工程（ａ）で得られた混合物の、３００～７００℃の範囲の温度での予備焼（precalcination）、

10

20

30

40

50

(c) 工程 (b) から得られた予備か焼された混合物の $550^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度でのか焼、
の 3 工程を含む。

【0097】

工程 (b) 及び (c) の 1 工程、又は両工程は、本発明のチューブで実施され得る。工程 (b) 及び (c) 2 工程は、本発明に従う 1 個のチューブのみで一緒に実施することも可能である。

【0098】

ここで記載される用途においては、本発明のチューブの、特に高温で腐食性の媒体に対する耐薬品性 (chemical resistance) が非常に重要である。単一壁のモノリスセラミックの使用と比較して、繊維複合セラミックは、2 つの重大な利点を提供する：第一に、所要の寸法、特に大きい直径及び長さにおける成分のより良好な利用可能性であり、第二に、繊維複合セラミックが、機械的に擬似延性であり、ノッカーの使用を可能にすることである。遷移セラミックチューブは、十分に薄い壁で作製され得るので、二重壁構造にもかかわらず、前記チューブ壁を介する熱の間接導入が可能である。

【0099】

酸化物繊維複合セラミックの利点は、要約すると、高い耐熱性、セラミック繊維の高い弾性降伏点 (elastic yield point) (約 1%)、並びに擬似延性変形及び破壊挙動である。さらに、繊維セラミック複合材料の、温度勾配及び熱衝撃に対する不感受性のため、純粋なセラミック材料を使用する場合に可能なものより大きい直径、及びより大きい長さを有するチューブが製造され得、使用され得る。

【0100】

図面の説明：

図 1 は、側面から見た断面図で、3 ゾーンの加熱ゾーン [3] を有する間接加熱回転式チューブ炉の概略図である。前記回転軸は一点鎖線で示される。この図では、外側チューブ [4] より若干短い内側チューブ [2] の端面で封止されるチューブの外周 [1] が示される。前記外側チューブ [4] は、この実例となる図においては、入口及び出口に、越流堰 (overflow weir) を有する；これらは任意である。

【0101】

図 2 は、端面から見た二重壁チューブを示す。この実例となる概略図 (縮尺比は真実ではない) においては、前記内側チューブ [5] は、互いに対して 90° の角度に位置する 4 個のスプリング [6] によって、前記外側チューブ [7] 中に適切な位置に保持される。前記スプリングは、内側及び外側チューブの異なる熱膨張を補償するのに役立つ。

【実施例】

【0102】

ガス体積は、標準立方メートルで、すなわち ISO 6358 / ISO 8778 に従って、 0.1 MPa (1 bar)、 20°C で報告される。

【0103】

I. 混合物の製造

Li_2CO_3 と MO (O) 前駆体粒子 ($\text{M} = \text{Ni}$ 、 Co 及び Mn (モル比 1 : 1 : 1))、平均粒径 $10 \mu\text{m}$) との乾燥混合物を製造した。 Li_2CO_3 の MO (O) に対する質量比は、1 : 2 であった。混合物を得た。

【0104】

II. か焼実験

比較実験：NCM カソード材料の金属チューブでのか焼。NCM カソード材料は腐食物であり、約 700°C 超での回転式チューブにおける熱処理中に、前記チューブ壁に強く付着する傾向がある。このことは、ノッカー又はスクレーパー (scraper) 等の補助装置の使用を必要にさせる。そのような補助装置の使用なしでは、前記チューブの内壁は、凝結した材料で完全に覆われることになる。

【0105】

II. 1 : 675℃での連続か焼

II. 1. 1 : ニッケル基合金を含むチューブの使用

I. からの混合物を、供給スクリューを介して、グレード2. 4851のニッケル基合金を含むチューブを有する「Linn High Therm」からの回転式チューブ炉（チューブ長さ2 m、その1 mが3ゾーンで加熱され、内側チューブ径100 mmであり、内部構造物はない）中に供給した。混合物の供給速度は、1. 3 kg / 時間に設定した。前記炉は、それぞれ330 mmの長さを有する3ゾーンの加熱ゾーンを有し、前記回転式チューブ炉中の熱処理の実例となる場合は、これらは550℃、675℃、及び675℃に設定した。前記チューブの傾斜は1°であり、回転速度は毎分2回転であった。ロッカーは使用しなかった。

10

【0106】

前記熱処理において、前記混合物を、約400 mmの長さを有する前記チューブの非加熱部分を通して移動させ（前記供給スクリューの端早く100 mm前記チューブ中に突き出ている）、そこで対流（加熱領域から来る向流のガス）、伝導（バルク材料、及び金属チューブにおける熱伝導）、並びに放射によって予熱した。加熱ゾーンの後、前記材料を排出する前に、500 mmの長さを有するさらなる非加熱区分を続けた。前記回転式チューブ炉を向流で運転し、2 標準m³ / 時間の空気を固体排出端に供給した。

【0107】

生成物形成をもたらす化学反応は、非加熱の吸入ゾーンを含む全てのゾーンで、計量 / 供給スクリュー中でさえ進行した。このことは、供給スクリューから試料を採取することによる炭酸リチウムの酸化リチウム（及びCO₂）への部分分解によって確認され得た。

20

【0108】

II. 1. 2 : 鋼鉄「SS330」を含むチューブの使用

I. からの混合物を、製造業者「Harper International」からの回転式チューブ炉中で熱処理した。ここでは、内部構造物がなく、鋼鉄合金「SS330」を含み、10フィート（US、3. 05 mに相当する）の全長、10インチ（25. 4 cm）の内径を有するチューブを使用した。全長の内、8フィート（2. 44 m）を、それぞれ2フィート（0. 61 m）の長さを有する4ゾーンの加熱ゾーンで加熱した。加熱ゾーンの温度は、550℃（第1ゾーン）、及び675℃（ゾーン2～4）に設定した。

【0109】

I. からの混合物を8. 4 kg / 時間で前記炉に供給した。前記チューブの傾斜は1. 5°に設定し、回転速度は毎分1. 5回転に設定した。10 標準m³ / 時間の空気を向流で導入した。ロッカーを使用した。

30

【0110】

両方の実験において、前記熱処理プロセス中に、前記チューブの合金からのクロムが、生成物中に蓄積した。クロムによる生成物の汚染は、前記供給混合物中、及び前記供給スクリュー中では見つけられなかった。実験を3回繰り返し、クロム濃度の平均分析値を表1に示す。

【0111】

【表1】

40

表1 : 675℃でのか焼後のクロム汚染

サンプリング位置	比較例 1.1	比較例1.2
供給混合物	< 10 ppm	< 10 ppm
供給スクリュー	< 10 ppm	< 10 ppm
炉出口	20 ppm	30 ppm

【0112】

Crの測定精度は± 2 ppmである。

【0113】

50

I I. 2 : 900℃での連続か焼－比較例

実験 I I. 1. 1 と同様な方法で、か焼を 2. 4851（ニッケル基合金）を含むチューブを有する同じ回転式チューブ炉中で 900℃で実施した。

【0114】

例 I I. 1. 1 に記載されたプロセスにより製造された材料を 1. 2 kg / 時間で供給した。前記加熱ゾーンを、それぞれ 925℃に設定した。前記チューブの傾斜は 2°であり、回転速度は毎分 2 回転であった。

【0115】

実験は、重度の凝結（caking）のため中止しなけりなかつた。前記材料は、素の特性：高温での粘着性のため、前記チューブ壁に凝結した。手作業で取り出した前記生成物は、表 2 の通り汚染を示した。

10

【0116】

【表 2】

表 2 : 925℃でのか焼後のクロム及び鉄汚染（質量単位で）

サンプリング位置	グレード2.4851のニッケル基合金からのクロム	グレード2.4851のニッケル基合金からの鉄
実験中止後の手作業サンプリング	0.15% / 1500 ppm	0.009% / 90 ppm

20

【0117】

Cr 及び鉄の測定精度は ± 2 ppm である。

【0118】

I I I. : バッチ式か焼

I I I. 1 : 酸化アルミニウムについての材料試験／汚染試験

材料試験において、高密度に焼成された、又は多孔質のセラミックの形態、及び繊維複合セラミック（ Al_2O_3 / Al_2O_3 ）としての形態の両方で、酸化アルミニウムは、処理する材料に対して耐性であることが示された。

【0119】

連続繊維「3M（商標）Nextel（商標）Ceramic Fiber 610」に基づく繊維複合セラミックを使用した。前記繊維は 99% 超の Al_2O_3 の比率を有する。さらに、使用される前記繊維複合セラミックは、固体中に 99% 超の Al_2O_3 を有するセラミックスリップに基づいていた。前記繊維複合セラミックは、密度、多孔率、表面の性質等のさらなる特性に関して異なっていた。

30

【0120】

実験をバッチ式で運転されたチャンバー炉中で実施した。前記材料の試料を、I. からの混合物と接触させ、900℃に加熱し（3K / 分で）、6時間の保持時間後、冷却した。このような方法で、化学ストレスに加えて、温度変化ストレスが加えられる。冷却後、得られた生成物を、I. の通り未処理の混合物に置き換え、前記サイクルを繰り返した。前記試料は、30サイクル超、又は 90 / 100 サイクル超を耐えた。30サイクルは、材料の適合性を決定し得る典型的な数字である。

40

【0121】

これらの材料の試験において、生成物の汚染は検出されなかつた。

【0122】

【表 3】

表 3：セラミック、及び繊維複合セラミックの耐薬品性

	高密度に焼成 された酸化アルミニウム	多孔質のセラミック の酸化アルミニウム	繊維複合セラミック ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)
サイクル	>100	>30	>90
Cr、Fe及びCuによる汚染	-	-	-

10

【0123】

III. 2：耐高温鋼（high-temperature-resistant steel）及びニッケル基合についての材料試験／汚染試験

アルミニウムのための材料試験と同様な方法で、I. の通り、未処理の混合物を、各サイクルの前に試験プレート上に置いた。試験プレートは、 $100 \times 100 \text{ mm}$ の寸法で、 $2 \sim 3 \text{ mm}$ の厚さを有するプレートであった。

【0124】

グレード1. 48454の耐高温鋼、及びグレード2. 4856のニッケル基合金を使用する比較試験において、表4の通り、Cr及びFeの汚染が、 900°C 、又は 700°C の最高温度で同様に実施された試験で検出された。5サイクル後でさえ、新たな汚染が生じ、安定化は認められなかった。 900°C での試験シリーズは、生成物の甚だしく高度の汚染のため、5サイクル後に中止した。

20

【0125】

【表 4】

表 4：金属材料による汚染

1 サイクル後の汚染					
		900°C		700°C	
材料		2.4856	1.4845	2.4856	1.4845
		NiCr22Mo9Nb	X8CrNi25-21	NiCr22Mo9Nb	X8CrNi25-21
	Cr	2100	14400	5	583
	Fe	320	300	3	5

10

5 サイクル後の汚染					
		900°C		700°C	
材料		2.4856	1.4845	2.4856	1.4845
		NiCr22Mo9Nb	X8CrNi25-21	NiCr22Mo9Nb	X8CrNi25-21
	Cr	2400	2500	<1	229
	Fe	300	1500	3	37

20

10 サイクル後の汚染			
		700°C	
材料		2.4856	1.4845
		NiCr22Mo9Nb	X8CrNi25-21
	Cr	31	251
	Fe	10	7

30

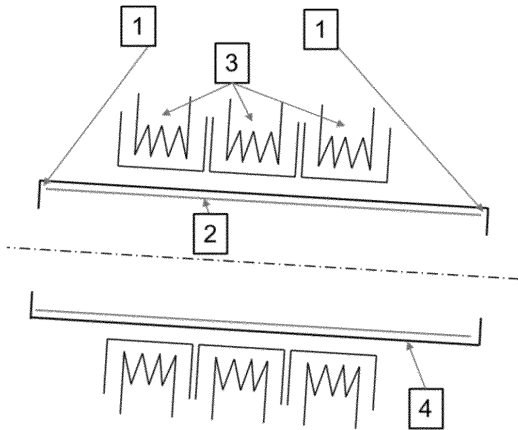
【0126】

実験 I I I . 3：本発明に従うチューブ反応器中でのか焼

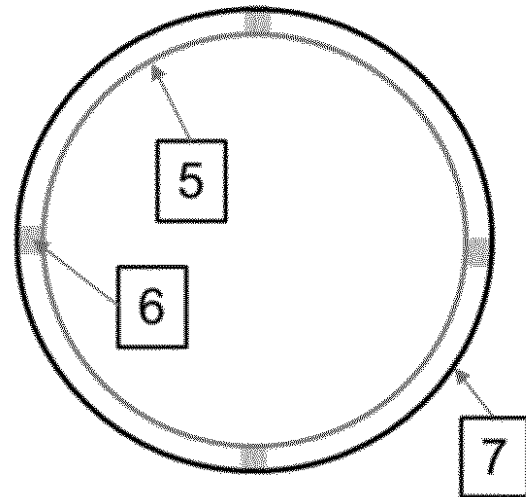
繊維複合セラミック、 Al_2O_3/Al_2O_3 を含む内壁、鋼鉄 S S 3 3 0 を含む外壁を有する回転式チューブ反応器を組立てることで、800℃で、 $50W/(m^2 \cdot K)$ 超、ただし $5000W/(m^2 \cdot K)$ 未満の熱伝導率と壁厚の比（伝熱係数）を有する本発明に従う回転式チューブ炉を得る。前記チューブの傾斜は 1.5° に設定し得る。I . からの混合物を $8.4kg/時間$ で本発明に従う回転式チューブ炉に供給し、 $675^\circ C$ で、毎分 1.5 回転の回転速度で、向流で 10 標準 $m^3/時間$ の空気流入でか焼する場合、結果として得られるカソード材料は、I I . 1 . 2 で製造されたカソード材料よりも Fe 及び Cr による汚染が低いことが見出される。接合されたチューブは、前記チューブ壁に凝結することを防止するノッカーの使用を可能にする。

40

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成29年10月13日(2017.10.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも二重壁構造を有するチューブであって、内壁の材料は繊維複合セラミックを含み、外壁の材料は金属を含み、前記少なくとも二重壁のチューブ壁は、 800°C で、 $50\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 超の熱伝導率と壁厚の比（伝熱係数）を有するチューブ。

【請求項 2】

繊維、及び／又はマトリックスとして、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、希土類、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、Re、Ru、Os、Ir、Inの群からの元素の酸化物、又はこれらの酸化物の少なくとも2種の混合物が使用される請求項1に記載のチューブ。

【請求項 3】

繊維複合セラミックとして、 SiC/SiC 、 C/SiC 、 $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び／又はムライト／ムライトが使用される請求項1又は2に記載のチューブ。

【請求項 4】

$100\sim 500\text{ mm}$ の範囲のチューブ内径で、前記繊維複合セラミックの壁厚が $1\text{ mm}\sim 10\text{ mm}$ の範囲であり、前記金属材料の壁厚が $2\text{ mm}\sim 30\text{ mm}$ の範囲である請求項1

～ 3 のいずれか 1 項に記載のチューブ。

【請求項 5】

200 mm～500 mm の範囲の内径で、前記総壁厚が 2 mm～100 mm であり、前記繊維複合セラミックを含む壁の厚さが、前記総壁厚の 90 % 未満である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のチューブ。

【請求項 6】

摩耗に対する保護層、減衰層、電気絶縁層、密封層、加熱層、及び中空層の中から選択されるさらなる壁を外側に含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のチューブ。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のチューブを含む回転式チューブ炉。

【請求項 8】

熱処理、酸化、還元、表面処理、相形成、（再）結晶化、乾燥、分解、焼却、熱分解、ガス化、及び／又は合成のための請求項 7 に記載の回転式チューブ炉の使用方法。

【請求項 9】

アルカリ性材料のか焼のための請求項 7 に記載の回転式チューブ炉の使用方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/073614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F27B7/28 F27D1/00 F27D1/10 ADD.		
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) F27B F27D B32B		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2006 038713 A1 (SCHUNK KOHLENSTOFFTECHNIK GMBH [DE]) 29 November 2007 (2007-11-29) cited in the application paragraphs [0006] - [0011], [0012], [0014], [0016], [0017], [0025]; figure 1 -----	2-11
X	WO 2014/067706 A1 (SCHUNK KOHLENSTOFFTECHNIK GMBH [DE]) 8 May 2014 (2014-05-08) page 11, lines 3-29; claims 1-22; figures 1-2 -----	6,7
X	CN 203 927 100 U (YAWEI HAN) 5 November 2014 (2014-11-05) cited in the application abstract; figure 1 -----	6,7
-/-		
☒ 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 1 December 2016		Date of mailing of the international search report 15/12/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gavriliu, Alexandru

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/073614

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 932 863 A (ANDERSON RUSSELL W [US]) 12 June 1990 (1990-06-12) cited in the application the whole document -----	6,7,9-11
X	US 2012/003128 A1 (HIS CHRISTIAN [FR] ET AL) 5 January 2012 (2012-01-05) paragraphs [0242], [0243] - [0248]; claims 1,21-24; figures 3,7 -----	1,6,8-11
X	CN 201 242 344 Y (YAWEI HAN [CN]) 20 May 2009 (2009-05-20) abstract; figure 1 -----	6,9
A	US 5 261 943 A (FRIEDRICHS HANS A [DE] ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/073614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006038713 A1	29-11-2007	CA 2651100 A1	15-11-2007
		CN 101448636 A	03-06-2009
		DE 102006038713 A1	29-11-2007
		EP 2015935 A1	21-01-2009
		JP 5249924 B2	31-07-2013
		JP 2009536297 A	08-10-2009
		KR 20090019823 A	25-02-2009
		US 2009101658 A1	23-04-2009
		WO 2007128837 A1	15-11-2007

WO 2014067706 A1	08-05-2014	DE 102012219870 A1	15-05-2014
		EP 2914427 A1	09-09-2015
		US 2015290885 A1	15-10-2015
		WO 2014067706 A1	08-05-2014

CN 203927100 U	05-11-2014	NONE	

US 4932863 A	12-06-1990	NONE	

US 2012003128 A1	05-01-2012	CN 102414146 A	11-04-2012
		EP 2401245 A1	04-01-2012
		FR 2942471 A1	27-08-2010
		US 2012003128 A1	05-01-2012
		WO 2010097764 A1	02-09-2010

CN 201242344 Y	20-05-2009	NONE	

US 5261943 A	16-11-1993	DE 4039504 A1	17-06-1992
		EP 0492229 A1	01-07-1992
		JP H04314834 A	06-11-1992
		US 5261943 A	16-11-1993
		US 5314171 A	24-05-1994
		ZA 9107775 B	26-08-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/073614

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. F27B7/28 F27D1/00 F27D1/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) F27B F27D B32B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 038713 A1 (SCHUNK KOHLENSTOFFTECHNIK GMBH [DE]) 29. November 2007 (2007-11-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0006] - [0011], [0012], [0014], [0016], [0017], [0025]; Abbildung 1 -----	2-11
X	WO 2014/067706 A1 (SCHUNK KOHLENSTOFFTECHNIK GMBH [DE]) 8. Mai 2014 (2014-05-08) Seite 11, Zeilen 3-29; Ansprüche 1-22; Abbildungen 1-2 -----	6,7
X	CN 203 927 100 U (YAWEI HAN) 5. November 2014 (2014-11-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	6,7
-/--		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Dezember 2016		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15/12/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gavrilu, Alexandru

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/073614

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 932 863 A (ANDERSON RUSSELL W [US]) 12. Juni 1990 (1990-06-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	6,7,9-11
X	US 2012/003128 A1 (HIS CHRISTIAN [FR] ET AL) 5. Januar 2012 (2012-01-05) Absätze [0242], [0243] - [0248]; Ansprüche 1,21-24; Abbildungen 3,7 -----	1,6,8-11
X	CN 201 242 344 Y (YAWEI HAN [CN]) 20. Mai 2009 (2009-05-20) Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	6,9
A	US 5 261 943 A (FRIEDRICHS HANS A [DE] ET AL) 16. November 1993 (1993-11-16) das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/073614

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006038713 A1	29-11-2007	CA 2651100 A1	15-11-2007
		CN 101448636 A	03-06-2009
		DE 102006038713 A1	29-11-2007
		EP 2015935 A1	21-01-2009
		JP 5249924 B2	31-07-2013
		JP 2009536297 A	08-10-2009
		KR 20090019823 A	25-02-2009
		US 2009101658 A1	23-04-2009
		WO 2007128837 A1	15-11-2007

WO 2014067706 A1	08-05-2014	DE 102012219870 A1	15-05-2014
		EP 2914427 A1	09-09-2015
		US 2015290885 A1	15-10-2015
		WO 2014067706 A1	08-05-2014

CN 203927100 U	05-11-2014	KEINE	

US 4932863 A	12-06-1990	KEINE	

US 2012003128 A1	05-01-2012	CN 102414146 A	11-04-2012
		EP 2401245 A1	04-01-2012
		FR 2942471 A1	27-08-2010
		US 2012003128 A1	05-01-2012
		WO 2010097764 A1	02-09-2010

CN 201242344 Y	20-05-2009	KEINE	

US 5261943 A	16-11-1993	DE 4039504 A1	17-06-1992
		EP 0492229 A1	01-07-1992
		JP H04314834 A	06-11-1992
		US 5261943 A	16-11-1993
		US 5314171 A	24-05-1994
		ZA 9107775 B	26-08-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M	4/525	(2010.01)	H O 1 M	4/505
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	4/525
			H O 1 M	4/36 Z

(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, DJ, 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, KW, 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

(72)発明者 カロ、ベネディクト

ドイツ、68163 マンハイム、ベレンシュトラッセ 47

Fターム(参考) 4G026 BA01 BA03 BA05 BA06 BA14 BA21 BB24 BB28 BE02 BF01
 BF11 BG02 BG05 BG08 BH13
 4K051 AA00 AA03 AA04 AA05 AA09 AB03 BB01 BB07 BE03
 4K061 AA07 AA08 BA00 BA05 BA09 CA11 CA12 CA13 CA17 DA05
 5H050 AA19 BA17 CA08 CA09 GA02 GA15 GA29 GA30 HA00 HA04
 HA14