

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/171073 A1

- (51) 国際特許分類:
F24J 1/00 (2006.01) *B22F 3/02* (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01) *C09K 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062056
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 15 日(15.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-087990 2015 年 4 月 23 日(23.04.2015) JP
- (71) 出願人: DOWA エレクトロニクス株式会社
(DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目
14 番 1 号 Tokyo (JP). DOWA IP クリエイ
ション株式会社(DOWA IP CREATION CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7028053 岡山県岡山市南区築港栄町 7
番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 瀬戸 博(SETO, Hiroshi); 〒7028053 岡山
県岡山市南区築港栄町 7 番地 DOWA IP
クリエイション株式会社内 Okayama (JP). 飯田
智英(IIDA, Tomohide); 〒7028053 岡山県岡山市南
区築港栄町 7 番地 DOWA IP クリエイ
ション株式会社内 Okayama (JP). 佐々木 信也
(SASAKI, Shinya); 〒7028053 岡山県岡山市南区築

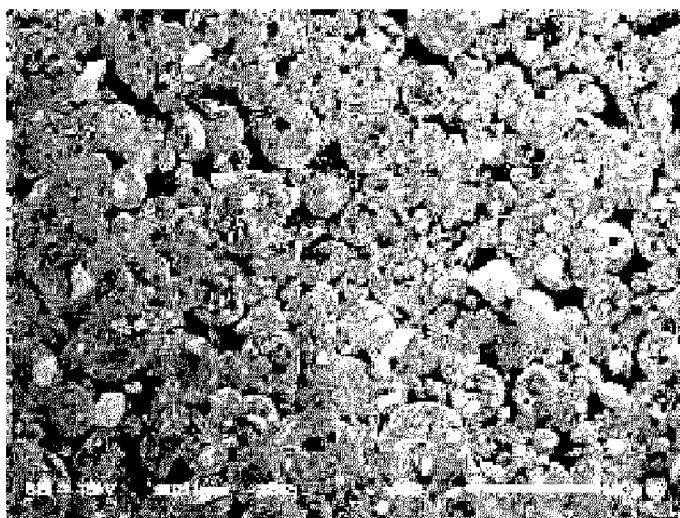
港栄町 7 番地 DOWA IP クリエイション
株式会社内 Okayama (JP). 濱田 心(HAMADA,
Shin); 〒7028053 岡山県岡山市南区築港栄町 7 番
地 DOWA IP クリエイション株式会社内
Okayama (JP). 石川 洋平(ISHIKAWA, Yohei); 〒
7028053 岡山県岡山市南区築港栄町 7 番地 D
OWA IP クリエイション株式会社内
Okayama (JP).

- (74) 代理人: 山田 茂樹(YAMADA, Shigeki); 〒6308253
奈良県奈良市内侍原町 6 番地 奈良県林業会館
3 階 Nara (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: MOLDED HEATING ELEMENT

(54) 発明の名称: 成型発熱体



(57) Abstract: A heating element which is
compression molded and contains a metal
powder and a metal oxide powder. This mol
ded heating element is characterized by hav
ing a porosity of from 35% by volume to
60% by volume (inclusive) and a crushing
strength of 100 kg/cm² or more. Con
sequently, this molded heating element is
free from the occurrence of expansion and
cracks even if being at high temperatures due
to combustion.

(57) 要約: 金属粉末と金属酸化物粉末
とを含有し、圧縮成型された発熱体
であって、空隙率が 35 体積%以上
60 体積%以下であり、圧壊強度が
100 kg/cm² 以上であることを
特徴とする。これにより、燃焼に
よって高温となっても膨張や割れが
生じないようにする。



ロツパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：成型発熱体

技術分野

[0001] 本発明は、金属の酸化還元反応を利用する成型発熱体に関するものである。

背景技術

[0002] 食品の加温や加熱調理に用いる発熱体として、酸素供与体を含む自己燃焼型の発熱体が開発されている。例えば、特許文献1には、フェロシリコン粉末と、酸化第2鉄とこれより低次の酸化鉄粉末の混合粉末を圧縮成形した発熱体が提案されている。このような発熱体では、酸化第2鉄とこれより低次の酸化鉄がフェロシリコン中の珪素に対して酸素供与体として作用するので、外部から酸素を供給しなくても自己燃焼する。

[0003] ところが、このような粉末原料を混合して加圧成形しただけの発熱体では、発熱体の燃焼時の高熱によって水分や炭素分などに起因して発生するガスによって発熱体に膨張や割れが発生する。

[0004] 特許文献2には、酸化鉄粉末と、珪素と鉄の合金粉末とからなる自己燃焼性粉末に、アルカリ性化合物の水溶液を添加してプレス成形することによって発熱体の強度を向上させる技術が提案されている。

[0005] しかしながら、このような提案技術によっても燃焼時の発熱体の膨張や割れを十分に抑制することはできない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平4－177056号公報

特許文献2：特開平2－229881号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は

、圧縮成型された発熱体であって、燃焼によって高温となっても膨張や割れが生じない発熱体を提供することにある。

[0008] また本発明の他の目的は、自己燃焼によって高温となっても膨張や割れが生じない発熱体の製造方法を提供することにある。

[0009] そしてまた本発明の他の目的は、燃焼によって高温となっても膨張や割れが生じない発熱体を圧縮成型することによって作製できる造粒物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 前記目的を達成する本発明に係る成型発熱体（以下、単に「発熱体」と記すことがある）は、金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し、圧縮成型された発熱体であって、空隙率が35体積%以上60体積%以下で且つ圧壊強度が 100 kg/cm^2 以上であることを特徴とする。

[0011] ここで、発熱体の密度としては、 1.90 g/cm^3 以上 2.70 g/cm^3 以下の範囲であるのが好ましい。

[0012] また本発明によれば、金属粉末と金属酸化物粉末とを分散媒中に投入してスラリーを得る工程と、前記スラリーを噴霧乾燥して球形状の造粒物を得る工程と、前記造粒物を圧縮成型する工程とを有することを特徴とする成型発熱体の製造方法が提供される。

[0013] ここで、前記造粒物の、下記式（1）から算出される円形度は0.75以上であるのが好ましい。

$$\text{円形度} = 4\pi \times (A/L^2) \dots\dots (1)$$

（式中、L：造粒物の周囲長，A：造粒物の投影面積）

[0014] また、前記造粒物の体積平均粒径は $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であるのが好ましい。

[0015] そしてまた本発明によれば、圧縮成型によって発熱体とされる、金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し球形状の造粒体であって、下記式から算出される円形度が0.75以上である成型発熱体用の造粒物が提供される。

$$\text{円形度} = 4\pi \times (A/L^2)$$

(式中、 L : 造粒物の周囲長、 A : 造粒物の投影面積)

[0016] ここで前記造粒物の体積平均粒径としては $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であるのが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の発熱体によれば、圧縮成型された発熱体であっても燃焼による膨張や割れが生じない。

[0018] また本発明の製造方法によれば、自己燃焼によって高温となっても膨張や割れが生じない発熱体を製造方法できる。

[0019] そしてまた本発明の造粒物を用いて圧縮成型すれば、自己燃焼によって高温となっても膨張や割れが生じない発熱体を製造できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1の発熱体の断面SEM写真である。

[図2]比較例1の発熱体の断面SEM写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の発熱体は、金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し圧縮成型されたものである。

[0022] 本発明で使用する金属粉末としては、鉄やアルミニウムなどの金属粉末、ホウ素や珪素などの半金属の単体粉末、フェロシリコンの粉末などが挙げられる。これらの中でもフェロシリコンが好適に使用される。フェロシリコンとしては、シリコン含有量70%以上で、平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが望ましい。金属粉末の含有量としては、20重量%～35重量%の範囲が好ましい。金属粉末の含有量が20重量%未満であると、燃焼が円滑に進まないおそれがある一方、金属粉末の含有量が35重量%を超えると、単位重量当たりの発熱量が低下するおそれがある。

[0023] 本発明で使用する金属酸化物粉末としては、酸化第2鉄、酸化スズ、酸化チタンなどの金属酸化物粉末及びこれらよりも低次の酸化物粉末が挙げられる。これらの中でも酸化第2鉄粉末及びこれよりも低次の酸化鉄粉末が好適に使用される。金属酸化物粉末の平均粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より

好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また金属酸化物の含有量としては、 $10\text{重量}\%$ ～ $70\text{重量}\%$ の範囲が好ましい。金属酸化物粉末の含有量が $10\text{重量}\%$ 未満であると、圧縮成型後の強度が低下するおそれがある一方、金属酸化物粉末の含有量が $70\text{重量}\%$ を超えると、単位重量当たりの発熱量が低下するおそれがある。

[0024] 酸化第2鉄よりも低次の酸化鉄粉末としてはマグネタイト ($\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, $x: 0.33$) が好適に使用される。前記低次の酸化鉄粉末の平均粒径は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが望ましい。また前記低次の酸化鉄粉末の含有量としては、 $10\text{重量}\%$ ～ $60\text{重量}\%$ の範囲が好ましい。前記低次の酸化鉄粉末の含有量が $10\text{重量}\%$ 未満であると、燃焼が円滑に進まないおそれがある一方、前記低次の酸化鉄粉末の含有量が $60\text{重量}\%$ を超えると、単位重量当たりの発熱量が低下するとともに発熱体の強度も低下するおそれがある。

[0025] その他、燃焼速度調整剤などの添加剤を必要により本発明の効果を害さない範囲において添加してもよい。

[0026] 本発明に係る発熱体の大きな特徴の一つは、圧縮成型された発熱体であって、空隙率が $35\text{体積}\%$ ～ $60\text{体積}\%$ で且つ圧壊強度が $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上である点にある。これまでの圧縮成型された発熱体では、圧縮力を強くすることによって圧壊強度を高くすることはできたが、この場合、空隙率は小さくなる。発熱体の空隙率が小さいと、発熱体の燃焼時の高熱によって発生するガスによって発熱体に膨張や割れが発生する。反対に、発熱体の空隙率を大きくすると、圧壊強度が低下する。これに対して、本発明の発熱体では、後述する製造方法によって、所定の空隙率を得ながらしかも高い圧壊強度が得られるようになった。

[0027] 本発明に係る発熱体の空隙率は $35\text{体積}\%$ ～ $60\text{体積}\%$ の範囲である。発熱体の空隙率が $35\text{体積}\%$ 未満であると、発熱体の燃焼時に発生するガスの抜け道が十分には確保されず発熱体に膨張や割れが発生する。一方、発熱体の空隙率が $60\text{体積}\%$ を超えると発熱体の強度が急激に低くなる。より好ましい発熱体の空隙率は、 $40\text{体積}\%$ ～ $60\text{体積}\%$ の範囲である。

[0028] 本発明に係る発熱体の圧壊強度は 100 kg/cm^2 以上である。発熱体の圧壊強度が 100 kg/cm^2 未満であると、圧縮成型された発熱体の実使用において損壊するおそれがある。より好ましい圧壊強度は 110 kg/cm^2 以上である。

[0029] また、本発明に係る発熱体の密度は $1.90\text{ g/cm}^3 \sim 2.70\text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましい。発熱体の密度が 1.90 g/cm^3 未満であると、体積当たりの発熱量が低下するおそれがある。一方、発熱体の密度が 2.70 g/cm^3 を超えると、発熱が急速に進行し持続的な発熱が得られないおそれがある。より好ましい発熱体の密度は $1.90\text{ g/cm}^3 \sim 2.50\text{ g/cm}^3$ の範囲である。

[0030] 本発明に係る発熱体の製造方法に特に限定はないが、以下に説明する製造方法が好適である。

[0031] まず、金属粉体原料、金属酸化物粉体原料を秤量する。次いで、原料を分散媒中に投入しスラリーを作製する。本発明で使用する分散媒としては水が好適である。分散媒には、前記原料の他、必要によりバインダー、分散剤等を配合してもよい。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが好適に使用できる。バインダーの配合量としてはスラリー中の濃度が $0.5\text{ 質量}\% \sim 2\text{ 質量}\%$ 程度とするのが好ましい。また、分散剤としては、例えば、ポリエーテルやポリカルボン酸アンモニウム等が好適に使用できる。分散剤の配合量としてはスラリー中の濃度が $0.5\text{ 質量}\% \sim 2\text{ 質量}\%$ 程度とするのが好ましい。その他、本発明の効果を阻害しない範囲で従来公知の添加剤を配合してもよい。スラリーの固形分濃度は $50\text{ 質量}\% \sim 90\text{ 質量}\%$ の範囲が望ましい。より好ましくは $60\text{ 質量}\% \sim 80\text{ 質量}\%$ である。

[0032] 次に、以上のようにして作製されたスラリーを湿式粉砕する。例えば、ボールミルや振動ミルを用いて所定時間湿式粉砕する。粉砕後の原材料の平均粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。振動ミルやボールミルには、所定粒径のメディアを内在させるのがよい。メディアの材質としては、鉄系のクロム鋼や酸化物系のジルコニア、チタニア、アルミ

ナなどが挙げられる。粉碎工程の形態としては連続式及び回分式のいずれであってもよい。粉碎物の粒径は、粉碎時間や回転速度、使用するメディアの材質・粒径などによって調整される。

[0033] そして、粉碎されたスラリーを噴霧乾燥させて造粒する。具体的には、スプレードライヤーなどの噴霧乾燥機にスラリーを導入し、雰囲気中へ噴霧することによって球形状に造粒する。噴霧乾燥時の雰囲気温度は $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。これにより、球形状の造粒物が得られる。前記式(1)から算出される造粒物の円形度としては0.75以上であるのが好ましい。円形度が0.75未満であると、造粒物の流動性が悪く、圧縮成型時に型へ充填が隅々まで行われず、成型体に欠けが発生するなど、十分な形状が得られないおそれがある。次いで、得られた造粒物を振動ふるいを用いて分級し所定の粒径範囲の造粒物を作製する。造粒物の平均粒径は $25\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。平均粒径が $25\mu\text{m}$ 未満であると、造粒物の流動性が悪く、圧縮成型時に型へ充填が隅々まで行われず、成型体に欠けが発生するなど、十分な形状が得られないおそれがある。平均粒径が $400\mu\text{m}$ を超える場合は、型へ充填時に十分な密度がえられず、成型体として十分な強度が得られないおそれがある。

[0034] 次に、得られた造粒物を所定の型に投入し圧縮成型して本発明の成型発熱体とする。成型圧力としては、前記の空隙率及び圧壊強度を満足する成型発熱体を得られる範囲において特に限定はないが、通常、 $200\text{kg}/\text{cm}^2\sim 500\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲が好適である。成型発熱体の形状に特に限定はなく、円柱形状や円板形状、円筒形状など実際の使用形態を考慮し適宜決定すればよい。

実施例

[0035] 以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。

[0036] (実施例1)

出発原料として、平均粒径 $11\mu\text{m}$ のフェロシリコン(Fe28%)を9

k g (30重量部)、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の Fe_2O_3 を18k g (60重量部)、平均粒径 $15\mu\text{m}$ のマグネタイト粉末($\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, $X:0.33$)を3k g (10重量部)混合し、純水10k g中に分散し、分散剤としてポリエーテル系分散剤を450g添加して混合物とした。この混合物を湿式ボールミル(メディア径2mm)により粉砕処理してスラリーを得た。

このスラリーをスプレードライヤーにて約 160°C の熱風中に噴霧し、粒径 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の造粒物を得た。この造粒物から、粒径 $100\mu\text{m}$ を超える粗粒は篩網を用いて除去した。得られた造粒物の平均粒径及び円形度を後述の方法で測定した。

次いで、この造粒物15gを直径2cmの円柱状凹部が形成された金型に入れ、圧力 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ で圧縮成型し、厚さ1.5cmの円柱形状の発熱体を得た。目視観察において、得られた発熱体に割れ、欠け、形状の崩れは確認されず、形状保持性は良好であった。発熱体の密度、空隙率、圧壊強度、燃焼後の割れの有無を下記方法で測定及び観察した。結果を表1にまとめて示す。また図1に、発熱体の断面SEM写真を示す。

[0037] (実施例2)

平均粒径が $27.1\mu\text{m}$ の造粒物を用いた以外は実施例1と同様にして発熱体を作製した。そして作製した発熱体の形状保持性、密度、空隙率、圧壊強度、燃焼後の割れの有無を実施例1と同様にして測定及び観察した。結果を表1にまとめて示す。

[0038] (実施例3)

平均粒径が $304.1\mu\text{m}$ の造粒物を用いた以外は実施例1と同様にして発熱体を作製した。そして作製した発熱体の形状保持性、密度、空隙率、圧壊強度、燃焼後の割れの有無を実施例1と同様にして測定及び観察した。結果を表1にまとめて示す。

[0039] (実施例4)

成型体作製時の成型圧力を $500\text{kg}/\text{cm}^2$ と得た以外は、実施例1と同様にして発熱体を作製した。そして作製した発熱体の形状保持性、密度、空隙

率、圧壊強度、燃焼後の割れの有無を実施例1と同様にして測定及び観察した。結果を表1にまとめて示す。

[0040] (比較例1)

出発原料として、平均粒径 $11\mu\text{m}$ のフェロシリコン($\text{Fe}28\%$)を 9kg (30重量部)、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の Fe_2O_3 を 18kg (60重量部)、平均粒径 $15\mu\text{m}$ のマグネタイト粉末($\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, $X:0.33$)を 3kg (10重量部)ヘンシェルミキサーを用いて混合し、実施例1と同様の条件で圧縮成型して発熱体を作製した。作製した発熱体の形状保持性、密度、空隙率、圧壊強度、燃焼後の割れの有無を実施例1と同様にして測定及び観察した。結果を表1にまとめて示す。また図2に、発熱体の断面SEM写真を示す。

[0041] (比較例2)

成型体作製時の成型圧力を $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした以外は、比較例1と同様にして造粒物、成型体を作製し、特性評価を行った。評価結果を表1に合わせて示す。

[0042] (造粒物の体積平均径の測定)

造粒物の体積平均径(D_{50})をSYMPATEC社製の「HELOS」を用いて測定した。

[0043] (造粒物の円形度測定)

走査型電子顕微鏡(日本電子製「JSM-6510LA」)を用いて、加速電圧は 5kV 、スポットサイズは45, 倍率は30倍~150倍(粒径に対応して変化)として、粒子が重ならないように造粒物を分散させて撮影した。そして、その画像情報を、インターフェースを介してメディアサイバネティクス社製「画像解析ソフト(Image-Pro PLUS)」に導入して解析を行い、 A (造粒物の投影面積)及び L (造粒物の周囲長)を求め、下記式(1)から造粒物の円形度を算出した。なお、円形度は、100個の造粒物の平均値をその造粒物の円形度とした。

$$\text{円形度} = 4\pi \times (A/L^2) \cdots \cdots (1)$$

(式中、 L : 造粒物の周囲長、 A : 造粒物の投影面積)

[0044] (発熱体の密度)

発熱体の重量及び体積から密度を算出した。

[0045] (発熱体の空隙率)

発熱体の密度と、Quantachrome社製のウルトラピクノメータ1000型を用いて測定した造粒物の真密度とから発熱体中の固形分体積を算出し、発熱体の体積から固形分体積より差し引いて空隙体積を求め、発熱体の空隙率を求めた。

[0046] (発熱体の圧壊強度)

造粒物15gを直径20mmの金型に入れ、300kg/cm²で圧縮成型した発熱体に軸方向から力を加えて圧壊強度を測定した。

[0047] (燃焼試験)

発熱体を断熱材の上に載せ、発熱体のほぼ中央部に、鉄粉、フェロシリコン、酸化銅、過酸化バリウムの混合粉末0.2~0.3gを着火剤としておき、マッチで着火剤に点火した。そして、発熱状態、発熱体が燃焼した後の発熱体に割れなどがあるかどうかを目視にて観察した。

[0048] [表1]

サンプル	造粒物の粒度分布				発熱体				燃焼後
	D ₁₀ μm	D ₅₀ μm	D ₉₀ μm	円形度	割れ、欠け 崩れ	密度 g/cm ³	空隙率 体積%	圧壊強度 kg/cm ²	
実施例1	30.9	52.0	78.9	0.88	無	2.25	47.6	123	無
実施例2	15.9	27.1	38.4	0.90	無	2.44	43.2	137	無
実施例3	180.8	304.1	461.6	0.75	無	1.93	55.1	113	無
実施例4	30.9	52.0	78.9	0.88	無	2.67	37.8	148	無
比較例1	1.0	5.2	24.7	—	無	2.96	31.1	173	有
比較例2	1.0	5.2	24.7	—	有	1.95	54.5	73	—

[0049] 表1から明らかなように、空隙率及び圧壊強度が本願発明の規定範囲を満足している実施例1~4の発熱体では、圧縮成型時の割れ・欠け・崩れは見られなかった。また、発熱状態は良好で、発熱体の膨張や燃焼後の割れも見られなかった。

[0050] これに対して、出発原料を造粒せずに圧縮成型して作製した比較例1の発

熱体では空隙率が31.1体積%と低く、密度は2.96 g/cm³と高かった。このため、発熱体の燃焼試験では、燃焼によって生じた気体が発熱体の外部に円滑に抜け出ることができず、発熱体の膨張及び燃焼後に割れが確認された。

[0051] また、比較例1と比較し小さい成型圧力で作製した比較例2の発熱体では、空隙率が54.5体積%であったが、圧縮強度が73 kg/cm²と低い値を示し、発熱体に欠けが確認された。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の発熱体は、圧縮成型された発熱体であるが燃焼による膨張や割れが生じず有用である。

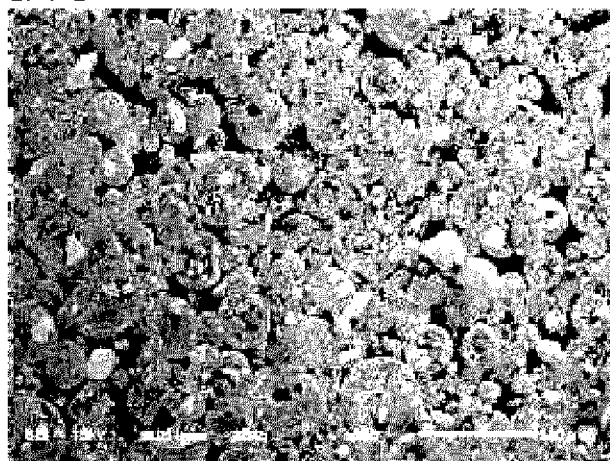
請求の範囲

- [請求項1] 金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し、圧縮成型された発熱体であって、
空隙率が35体積%以上60体積%以下であり、
圧壊強度が100kg/cm²以上である
ことを特徴とする成型発熱体。
- [請求項2] 密度が1.90g/cm³以上2.70g/cm³以下の範囲である請求項1記載の成型発熱体。
- [請求項3] 金属粉末と金属酸化物粉末とを分散媒中に投入してスラリーを得る工程と、前記スラリーを噴霧乾燥して球形状の造粒物を得る工程と、前記造粒物を圧縮成型する工程とを有することを特徴とする成型発熱体の製造方法。
- [請求項4] 下記式(1)から算出される前記造粒物の円形度が0.75以上である請求項3記載の成型発熱体の製造方法。
$$\text{円形度} = 4\pi \times (A/L^2) \dots\dots (1)$$

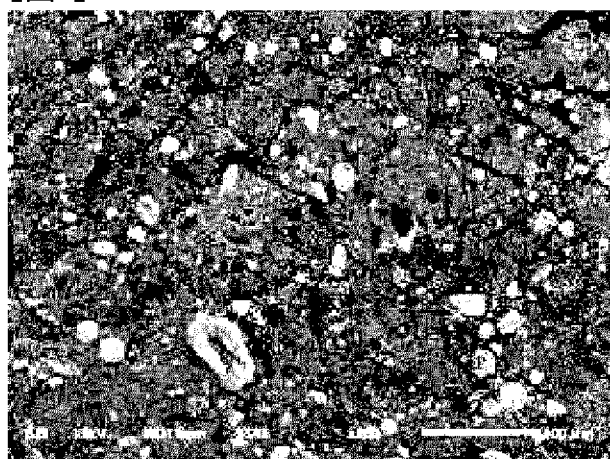
(式中、L：造粒物の周囲長、A：造粒物の投影面積)
- [請求項5] 前記造粒物の体積平均粒径が25μm以上400μm以下の範囲である請求項3又は4記載の成型発熱体の製造方法。
- [請求項6] 圧縮成型によって発熱体とされる、金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し球形状の造粒物であって、下記式から算出される円形度が0.75以上である成型発熱体用の造粒物。
$$\text{円形度} = 4\pi \times (A/L^2)$$

(式中、L：造粒物の周囲長、A：造粒物の投影面積)
- [請求項7] 体積平均粒径が25μm以上400μm以下の範囲である請求項6記載の造粒物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F24J1/00(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, B22F3/02(2006.01)i, C09K5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F24J1/00, B01J2/04, B22F3/02, C09K5/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2862364 B2 (Dowa Iron Powder Co., Ltd.), 03 March 1999 (03.03.1999), page 2, column 3, line 16 to column 4, line 44 & JP 4-177056 A & US 5220908 A column 1, line 54 to column 6, line 11 & US 5230715 A & EP 485905 A1 & DE 69104956 C	1-7
Y	JP 6-60304 B2 (Nippon Steel Corp.), 10 August 1994 (10.08.1994), page 2, column 3, line 12 to column 4, line 5 & JP 2-229881 A	1-7
Y	JP 2832226 B2 (Powdertech Co., Ltd.), 09 December 1998 (09.12.1998), page 2, column 3, line 41 to column 4, line 8 & JP 4-168190 A	1-2

☒ 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

"I" 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
16 June 2016 (16.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-111518 A (Neomax Co., Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), paragraphs [0026] to [0027]; fig. 1 (Family: none)	3-7
Y	JP 2006-206349 A (Tosoh Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), paragraphs [0007] to [0010] (Family: none)	3-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062056

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

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

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

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

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

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See (extra sheet) .

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062056

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-2

Since claims 1 and 2 have a special technical feature that is "a molded heating element having a porosity of from 35% by volume to 60% by volume (inclusive), a crushing strength of 100 kg/cm² or more, -omitted-", claims 1 and 2 are placed in Invention 1.

(Invention 2) claims 3-7

Claims 3-7 and claim 1 in Invention 1 have a common technical feature that is "a compression molded heating element which contains a metal powder and a metal oxide powder".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in JP 2862364 B2 and JP 6-60304 B2 which are cited on (the second page).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

In addition, claims 3-7 are not dependent on claim 1.

Further, claims 3-7 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claims 3-7 cannot be classified into Invention 1.

In addition, since claims 3-7 have a special technical feature that is "a spherical granulated material for molded heating element, which contains a metal powder and a metal oxide powder", claims 3-7 are placed in Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F24J1/00(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, B22F3/02(2006.01)i, C09K5/18(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. F24J1/00, B01J2/04, B22F3/02, C09K5/18

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
Y	JP 2862364 B2（同和鉄粉工業株式会社）1999.03.03, 第2ページ第3欄第16行-同ページ第4欄第44行 & JP 4-177056 A & US 5220908 A, 第1欄第54行-第6欄第11行 & US 5230715 A & EP 485905 A1 & DE 69104956 C	1-7
Y	JP 6-60304 B2（新日本製鐵株式会社）1994.08.10, 第2ページ第3欄第12行-同ページ第4欄第5行 & JP 2-229881 A	1-7

☑ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

の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

16.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

鈴木 貴雄

3 L

9523

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

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 請求項の番号
Y	JP 2832226 B2 (パウダーテック株式会社) 1998. 12. 09, 第 2 ページ第 3 欄第 41 行ー同ページ第 4 欄第 8 行 & JP 4-168190 A	1 - 2
Y	JP 2006-111518 A (株式会社NEOMAX) 2006. 04. 27, 段落 0026-0027, 図 1 (ファミリーなし)	3 - 7
Y	JP 2006-206349 A (東ソー株式会社) 2006. 08. 10, 段落 0007-0010 (ファミリーなし)	3 - 7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（特別ページ）を参照のこと。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(発明 1) 請求項 1 - 2

請求項 1、2 は、「空隙率が 35 体積%以上 60 体積%以下であり、圧壊強度が $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上である…成型発熱体」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 3 - 7

請求項 3 - 7 は、発明 1 に区分された請求項 1 と、「金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し、圧縮成型された発熱体」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、(第 2 ページ) で引用された JP 2862364 B2 又は JP 6-60304 B2 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 3 - 7 は、請求項 1 の従属請求項ではない。また、請求項 3 - 7 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 3 - 7 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 3 - 7 は、「金属粉末と金属酸化物粉末とを含有し球状の成型発熱体用の造粒物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。