(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
2007 年1 月25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/011038 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/66 (2006.01) *C04B 35/628* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314524

(22) 国際出願日: 2006 年7 月21 日 (21.07.2006)

(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2005-213531 2005 年7 月22 日 (22.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 黒崎播磨株式会社 (KROSAKI HARIMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町１番１号 Fukuoka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保木井 利之 (HOKII, Toshiyuki). 淵本 博之 (FUCHIMOTO, Hiroyuki). 駿河 俊博 (SURUGA, Toshihiro). 吉富 丈記 (YOSHITOMI, Jyouki). 浅野 敬輔 (ASANO, Keisuke).

(74) 代理人: 石田 和人 (ISHIDA, Kazuto); 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの２番１号 北九州学術研究都市産学連携センターＴ－３０２ Fukuoka (JP).

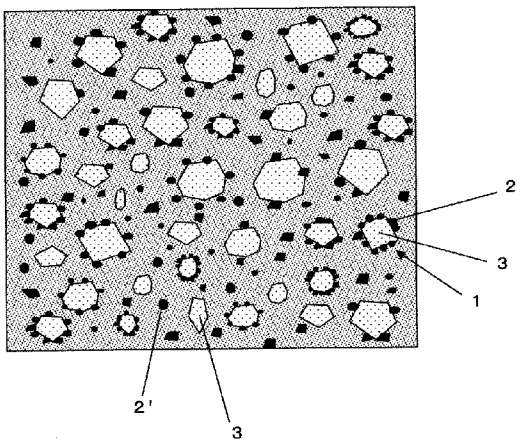
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title:** CARBON-CONTAINING REFRACTORY, METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF, AND PITCH-CONTAINING REFRACTORY RAW MATERIAL

(54) 発明の名称: カーボン含有耐火物及びその製造方法並びにピッチ含有耐火原料



(57) **Abstract:** A pitch-containing refractory raw material (1) comprising pitch particles (2) having a softening point of 70 to 200°C and a particle size of 30 μm or smaller carried on the surfaces of refractory raw material particles (3) having a particle size of 50 μm or smaller. In the pitch-containing refractory raw material (1), the pitch particles are hardly aggregated to get hard even when the material (1) is stored for a prolonged period of time. Therefore, the material (1) can be used in the form of microparticles on every occasions. When the material (1) is used as a part of the raw materials in the manufacture of a carbon-containing refractory, the pitch can be dispersed uniformly in the form of microparticles during mixing or kneading. The finished carbon-containing refractory shows a significantly high corrosion resistance. The refractory can be also prevented from increasing in Young's modulus while retaining a satisfactory strength level, and can show an extremely excellent thermal spolling resistance even when the carbon content is low.

[続葉有]

WO 2007/011038 A1

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

軟化点が７０～２００℃であって粒径３０μｍ以下のピッチ粒子２を、粒径５０μｍ以下の耐火原料粒子３の表面に担持した構成とする。このピッチ含有耐火原料１は、長期間保存しておいても、ピッチ粒子どうしが凝集して固まらず、常に微粒子の状態で使用することができる。これを原料配合の一部として使用することで、混合あるいは混練中にピッチが微細な状態で均一に分散する。そして製造されるカーボン含有耐火物は、耐食性が極めて高い。しかも、強度レベルを維持したままヤング率の増加を抑えることができ、低カーボン化した場合でも耐熱スポーリング性に極めて優れた効果が得られる。

明 細 書

カーボン含有耐火物及びその製造方法並びにピッチ含有耐火原料

技術分野

[0001] 本発明は、カーボン含有耐火物及びその製造方法に関し、特に、カーボン含有量によらず優れた耐熱スポーリング性を示すカーボン含有耐火物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 黒鉛、ピッチ、カーボンブラック、あるいはフェノールレジン等の炭素原料を含有するカーボン含有耐火物は、耐熱スポーリング性及び耐スラグ性に優れており、鉄鋼、非鉄金属、セメント、焼却炉、及び廃棄物溶融炉等で広く使用されている。例えば、転炉、取鍋、混銑車、または真空脱ガス炉等の内張材としてのれんがや、不定形耐火物、浸漬ノズル等の連続鋳造用ノズル、吹付け材、または焼付け材等の補修材として広く使用されている。

[0003] ところで、近年では、より一層の鋼製品の高品質化、より厳しい組成コントロールが求められるようになってきている。そのため、カーボン含有耐火物の内部に含有されるカーボンが溶鋼中へ溶解する現象(以下「カーボン・ピックアップ」という。)による溶鋼の汚染の問題が顕在化しつつある。中でも、転炉、真空脱ガス装置、取鍋等で使用されているマグネシア・カーボンれんがにおいては、もともと10～30質量%もの黒鉛を含有しており、この黒鉛を低減するユーザーの要求は非常に大きい。かかるカーボン・ピックアップを抑えるためには、カーボン含有耐火物の低カーボン化を図る必要がある。

[0004] さらには、カーボンが高熱伝導率であるため溶鋼温度低下などの熱ロス、容器の鉄皮変形あるいはカーボンの燃焼にともなうCOガスの放出などの諸問題から耐火物の低カーボン化が要求されている。

[0005] 耐火物中のカーボン含有量を減らす場合、同時に耐火物の耐熱スポーリング性が低下するという問題が伴う。耐熱スポーリング性を表す指標である熱衝撃に対する破壊抵抗係数Rは、破壊強度S、ヤング率(縦弾性係数)E、ポアソン比ν、及び線膨張

係数αを用いてR＝S(1－ν)／Eαにより表される。耐火物中のカーボン含有量を減少させると、特に線膨張係数が増大する。また、カーボン含有量が少ない場合、マグネシア等の耐火性原料からなる骨材同士の接触頻度が高くなるため、高温で長時間使用された場合に骨材同士の焼結が過度に進行し、耐火物のヤング率Eも増加することが報告されている(非特許文献1参照)。従って、全体として、破壊抵抗係数Rはカーボン含有量の減少とともに減少する。

[0006] そこで、カーボン含有耐火物中のカーボンを減少させる場合、この線膨張係数とヤング率の上昇を抑えるために、従来から耐火物にピッチを使用する技術が適用されている(例えば、特許文献1～3参照)。ピッチは熱間において、れんが組織の空隙や骨材粒子間に浸入し、これらの空隙を充填する。これにより、骨材粒子間の接触を遮断し、骨材粒子間の焼結を抑制する。また、このマトリックス部が高温下の使用中で骨材粒子の膨張を吸収・緩和し、線膨張を抑える。その結果、耐熱スポーリング性が改善されると考えられている(非特許文献2参照)。また、ピッチは、れんが組織を緻密化するため、スラグ、溶銑、あるいは溶鋼の浸透を抑制し、強度を向上する効果もある。

[0007] 特許文献1には、軟化温度が250℃以下の低軟化点ピッチを使用した低カーボン質MgO－Cれんがが記載されている。ピッチの軟化温度が250℃以下とすることにより、熱間で添加したピッチ粉末が溶融し、炭化する過程で、れんが組織中の微細な間隙に侵入してカーボンボンドを形成する。その結果、れんがの熱間強度が増大し、かつ熱間での耐摩耗性が向上すると記載されている。

特許文献1:特開平9－309762号公報

特許文献2:特開平9－132461号公報

特許文献3:特開平6－321626号公報

非特許文献1:鳥越淳志, 井上一浩, 星山泰宏,「低炭素質MgO-Cれんがの耐スポーリング性改善」, 耐火物, Vol.56〔6〕, pp.278-281, 2004年.

非特許文献2:駿河俊博, 波多江英一郎, 保木井利之, 浅野敬輔,「マグネシア・カーボンれんがの耐スポーリング性と熱間挙動」, 耐火物, Vol.56〔10〕, pp.498-502, 2004年.

非特許文献3:城野勝文, 前田榮造, 中井一吉, 吉田年弘,「キャスタブルのカーボンボンド形成に与えるピッチの効果」, 耐火物, Vol.55〔11〕, pp.530-531, 2003年.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、低軟化点ピッチの粉末を微粒化するには限界がある。すなわち、ピッチは軟化点が下がるほど粘性が小さくなる。また、ピッチの粒径が小さくなるほど比表面積が増大するためピッチ粒子の表面活性度が大きくなる。そのため付着凝集性が増大し常温におけるピッチ粉体のハンドリングがきわめて困難となり、種々のトラブルを引き起こす原因となる。また、低軟化点ピッチを微粒化すると、複数のピッチの一次粒子が付着、固結又は凝集することにより集合して凝集粒となり、一次粒子が単独でバラバラに存在することができなくなる。従って、実際に低軟化点ピッチを耐火物の工業的製造過程で使用する場合には、上述のような付着凝集性増大の問題を避ける必要があり、低軟化点ピッチの微粒化限界は粒径0．5mm前後に制限される。

[0009] 一方、ピッチは耐火物中で熱を受けると、溶融しれんが組織や骨材粒子の間隙に吸収される。その結果、ピッチ粒子の残痕として空隙が生じる(非特許文献3参照)。ピッチ粒子の粒径が大きいほどこの空隙が大きく、マトリックスの緻密性を低下させ耐蝕性低下の原因となる。故に、低軟化点ピッチを耐火物の工業的製造過程で使用する場合、ピッチの残痕空隙が大いため、スラグなどと接すると容易に溶損が進行するという問題があった。

[0010] 特許文献2には、軟化点が90～350℃、メソフェーズ含有率80%以下、平均粒径30μm以下の低軟化点のピッチ粒子を、フェノール樹脂を含有する液状バインダーに均一分散させたバインダーが提案されている。このように、フェノール樹脂を含有する液状バインダーに予めピッチ粒子を分散させることで、バインダーと骨材との混練時にピッチの凝集や偏析が発生しないため、加熱過程における極端な膨張、収縮や骨材との剥離、バインダー組織の残留炭素組織が改善され、耐火物の特性が向上すると記載されている。

[0011] しかしながら、あらかじめフェノール樹脂を含有する液状バインダーにピッチを含有させるとバインダーの粘度が増大し、バインダーと骨材とを混合混練する際に分散し

にくくなる。バインダーの粘性が高い場合、十分な混練効果を得るために多量のバインダーを使用する必要がある。そのため、加熱時の揮発成分が増え、比較的ポーラスなマトリックス組織となり耐蝕性が低下するという問題がある。

[0012] 従って、バインダーの粘性増大を抑制するためには、ピッチの使用量に制限があり、少量のピッチしか使用できないという問題がある。例えば、特許文献2の場合には、従来のマグネシア・カーボンれんがとしてはピッチ含有量0．7wt％程度が限界である。

[0013] 特許文献3には、マグネシア粒子をピッチで被覆したピッチ被覆マグネシア粒子を用いてMgO－C質不焼成れんがを製造する方法が記載されている。この製法により製造された耐火物は、使用時の加熱によりピッチが液化し周囲のマトリックス中に吸収されるため、マグネシア粒子の表面に空隙が生じる。さらに、空隙の内壁には、結晶度が低い黒鉛が存在する。この空隙と内壁の黒鉛は、熱衝撃により発生した亀裂の伝搬を阻止する。この阻止作用により、れんがが剥落するほどの大きな亀裂は発達しない。これにより、れんがの耐熱スポーリング性が向上する。

[0014] しかしながら、マグネシア粒子の周囲に生成される空隙は、耐熱スポーリング性の向上には効果的であるが、耐蝕性に問題がある。マグネシア粒子は表面の空隙のために周囲との結合が不十分となり、しかも溶融したスラグがその空隙に浸入し、その結果マグネシア粒子が脱落しやすくなると推定されるからである。

[0015] そこで、本発明の解決しようとする課題は、工業的製造過程においても低軟化点ピッチを微粉状態で耐火物中に均一に分散させることを可能とすることで、従来よりも耐蝕性が高く高耐熱スポーリング性を達成することが可能なカーボン含有耐火物及びその製造方法、並びにそれを製造するのに使用するピッチ含有耐火原料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明に係るピッチ含有耐火原料は、軟化点が70～200℃のピッチの一次粒子と担体粒子とを含む混合物からなるピッチ含有耐火原料であって、前記ピッチの一次粒子が前記担体粒子の表面に担持された二次粒子の状態で、混合物中に分散されていることを特徴とする。（請求項1）

[0017] 「一次粒子」とは、粉体，凝集体を構成する粒子で、分子間の結合を破壊することなく存在する最小単位の粒子をいう。「二次粒子」とは、一次粒子が複数個凝集して形成された粒子をいう。

[0018] ピッチは軟化点が低いほど軟化時の粘性が低く流動性が高いため、耐火物中の微細な空隙に侵入しやすく、バインダーとしての強度向上効果が大きい。また、原料粒子間の接触を遮断し、原料粒子間の焼結を抑制し、ヤング率の上昇を押さえる効果も大きい。そこで、軟化点が70～200℃のピッチを用いることにより、ピッチをバインダーとして有効に機能させるとともに、原料粒子間の焼結を抑制することができる。

[0019] また、低軟化点ピッチ微粒子における付着凝集性増大の問題を解決するため、本発明ではピッチ微粒子を担体粒子の表面に担持させることとした。このピッチ含有耐火原料では、図1(a)に示すように、ピッチの微粒子であるピッチの一次粒子2は、担体粒子3の表面に担持され、二次粒子1として安定に存在する。従って、微粒子化に伴うピッチ同士の付着・凝集が抑えられる。

[0020] ここで、二次粒子1は、担体粒子3の表面にピッチの一次粒子2が付着したものであり(図1(a)参照)、この点において、担体粒子3の表面をピッチで液体コーティングした特許文献3記載のピッチ被覆マグネシア粒子(図1(b)参照)とは相違する。このように、ピッチの一次粒子2を微粒子状態で付着させることで、加熱によりピッチの残痕に空隙ができても、担体粒子3とマトリックスとの間が完全に空隙で隔たることは防止される。また、ピッチが微粒状であるためピッチの残痕に生じる空隙の大きさは微小であり、空隙同士が連通することも少ない。従って、溶融したスラグがその空隙に浸入しにくい。故に、担体粒子3の脱落を防止できる。

[0021] また、ピッチの一次粒子2は、担体粒子3の表面に付着して安定し分散状態が保たれるため、長期間保存しておいてもピッチの一次粒子2同士が凝集して固結することがなく、いつも微粒子の状態で使用することが可能である。

[0022] さらにこの二次粒子1を含むピッチ含有耐火原料は、従来の耐火物を製造するときに原料配合の一部として使用することで、低軟化点ピッチを極めて微細な粒子状態でしかも凝集することなく耐火物中に均一に分散させることができる。従って、あらゆる耐火物に従来のピッチの代わりとして使用することが可能であるし、さらに従来ピッ

チを使用してなかった耐火物にも広く適用することが可能である。例えば、耐火れんがの場合には、他の耐火原料とともに混練し、成形後熱処理することができる。不定形耐火物の場合には、他の耐火原料とともに混合することで、キャスタブル等の粉末製品を得ることができる。

[0023] ピッチとしては、軟化点が70～200℃のピッチであれば、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、合成ピッチなどの何れをも使用することが可能である。軟化点が70℃以下では、混練中の摩擦熱でピッチが軟化しバインダーの粘度が高くなり混練しにくくなり、ピッチどうしが合体して大きな粒子になってしまう。また揮発成分が多く熱間で使用する場合において十分な残炭率を確保できない。一方、軟化点が200℃以上では、熱処理において軟化したピッチの粘性が大きく、マトリックス中の微細空隙に溶解したピッチが侵入しにくい。このような、ピッチ粒子のハンドリングの容易さ、熱間における残炭率、微細空隙へのピッチの侵入の容易さの観点から、特に、本発明で使用するピッチの軟化点は、100～150℃とすることがより好ましい。ただし、本発明のピッチ含有耐火原料の特徴を阻害しない範囲で200℃以上の軟化点のピッチを併用してもよい。

[0024] 前記ピッチを担持する担体粒子としては、通常耐火物の原料として使用されるピッチ以外の耐火原料であれば問題なく用いられる。例えば、マグネシア、アルミナ、シリカ、ジルコニア等の金属酸化物、炭化珪素等の金属炭化物、窒化珪素等の金属窒化物、黒鉛等のカーボン質原料、アルミニウム等の金属、または硼化ジルコニウム等の硼化物などで、これらの混合物としても使用することができる。

[0025] また、本発明に係るピッチ含有耐火原料は、軟化点が70～200℃のピッチの一次粒子と担体粒子とを含む混合物からなるピッチ含有耐火原料であって、前記ピッチの一次粒子を前記担体粒子に外添してなり、平均粒径が50μm以下である混合粉末を有することを特徴とする。(請求項2)

[0026] ピッチ含有耐火原料は、その粒径が小さい程担持されているピッチが耐火物のマトリックス中により均一に分散されるため、その平均粒径は50μm以下が好ましい。50μmを越えるとピッチの分散が悪くなり、期待する耐スポーリング性と強度が得られない。ここでいう「平均粒径」とは、ピッチの一次粒子が担体粒子に外添された混合粉

体のメジアン径である。すなわち、ピッチ含有耐火原料の粒度を測定した結果を重量積算グラフに表示し、重量割合が50wt%である粒度のことをいう。尚、粒度の測定は、例えば、篩やレーザー回折式粒度分布測定装置等の公知の測定器を使用することができる。

[0027] また、本発明において、前記担体粒子の表面に担持された前記ピッチの一次粒子の平均粒径が30μm以下とすることができる。(請求項3)

[0028] 加熱時にピッチの残痕として生じる空隙同士の連通が少なく、溶融したスラグがその空隙に浸入しにくいからである。30μmを超えると、ピッチ残痕の空隙が大きいために溶融スラグが浸潤しやすくなり、耐蝕性が低下する傾向が見られる。より好ましくは、平均粒径が5～20μmである。5μm未満では熱応力の吸収が不十分で耐熱スポーリング性が得られず、20μmを超えるとピッチの揮発分が消失した跡にできる空隙の跡が大きくなり耐蝕性が低下する。

[0029] また、本発明において、前記ピッチの含有量が10質量%以上50質量%以下とすることができる。(請求項4)

[0030] ピッチ量が10質量%未満ではピッチの熱応力低減効果が得られにくい傾向が見られ、また、50質量%を超えると二次粒子がピッチを介して接触し付着、融着、凝集し団子状となる傾向が見られる。

[0031] 本発明に係るカーボン含有耐火物は、軟化点が70～200℃で平均粒径が30μm以下の微粒状のピッチが、耐火物中に分散された状態で存在することを特徴とする。(請求項5)

[0032] このような組成のカーボン含有耐火物は、従来のピッチを使用した耐火物と比較すると、耐蝕性が極めて高い。しかも、強度レベルを維持したままヤング率の増加を抑えることができ、耐熱スポーリング性に極めて優れた効果が得られることが知見された。

[0033] その理由は、軟化点が70～200℃の低軟化点のピッチが、平均粒径が30μm以下の微粒子として耐火物中に均一に分散して存在することに起因すると考える。つまり、耐火物中のピッチの微粒子は、まず熱処理によって揮発成分が気化するとともに不揮発成分が液状化しマトリクス中の原料粒子間の微細な隙間へ浸透すると考えら

れる(非特許文献3参照)。そして、高温になるとこの原料粒子間に入ったピッチは原料粒子同士の焼結を抑制しながら、原料粒子同士をくっつけるボンドを形成する。このボンドは、ピッチの軟化点が低くしかも粒径が従来のピッチと比較して極めて小さいことから、マトリックスを構成するより微細な原料粒子間の微細な隙間により均等に浸透し拡散することができる。その結果、マトリックスの中にピッチ同士が連続するネットワーク構造を形成することが可能になる。このため連続したピッチボンドが形成されるために従来のピッチ粒子のみを添加する場合と比較して極めて低弾性でしかも高強度な結合組織が得られる。

[0034] 一方、もともとピッチが存在していた場所は、空隙となる。そこで、本発明においては、耐火物中に存在するピッチの粒子径が従来と比べてはるかに小さい。すなわち、細かい空隙が小さくしかも均一に分散させる。これによって従来の低軟化点ピッチで問題になっていた耐蝕性の低下を大幅に抑制することができる。さらに、従来と比較して空隙がより小さくしかも均一に分散しているためより低弾性率化(低ヤング率)とすることができると考える。したがって本発明者等は、低カーボン含有量でも、耐火物中に分散する微粒子状のピッチを平均粒径30μm以下と特定することで耐熱スポーリング性及び耐蝕性に格段に優れたカーボン含有耐火物となることを知見した。

[0035] 以上の理由からカーボン含有耐火物に含有される微粒子状のピッチは平均粒径が小さい方がよく30μm以下が好ましいが、弾性率を低くする観点からより好ましくは0.1～20μm、耐火物をより高強度にする観点からさらに好ましくは0.1～10μmである。尚、平均粒径が0.1μ未満としたのは、粒径が小さすぎると製造に手間を要し高コストとなるからである。またこのピッチの軟化点については100～150℃がより好ましい。100℃未満では製造時に凝集しやすくなり、150℃を越えるとマトリックス中の微細空隙に溶解したピッチが侵入しにくい。

[0036] 尚、本発明に係るカーボン含有耐火物は、不定形耐火物でも定形耐火物でも特に問題なく適用することができるが、なかでもカーボン含有率が15質量%以下のカーボン含有耐火物に使用した場合に効果的である。この場合には、ピッチ含有耐火原料を添加することによってカーボン含有量、特に黒鉛量を少なくすることができる。中でも、マグネシア・カーボンれんが及びアルミナ・カーボンれんがに適用した場合にそ

の効果が著しい。

[0037] マグネシア・カーボンれんがは、黒鉛が1～20質量%、マグネシアが50～80質量%、及び、スピネル、ジルコニア、アルミナ、シリカ、炭化物、金属、又は炭素等のうち1種以上が1～20質量%からなる配合に対して、ピッチ含有耐火原料を外掛けで3～30質量%添加した配合を使用する。その結果、黒鉛量を大幅に減らすことができる。

[0038] また、アルミナ・カーボンれんがとしては、スライディング・ノズル装置に使用されるプレートやノズル等においては、より強度が向上し、しかも低弾性化が達成されるために、耐用性が飛躍的に向上する効果が得られる。また、浸漬ノズルやロングノズルで使用されているアルミナ・カーボンれんがでは、黒鉛使用量を大幅に減らすことで、耐用性が大幅に向上することになる。

[0039] また、本発明のカーボン含有耐火物において、全体のカーボン含有量を15質量%以下(ゼロを含まず)とすることができる。(請求項6)

[0040] これにより、優れた耐熱スポーリング性を有すると共に、熱伝導率を低減することができるため、溶融金属容器に使用する場合、溶鋼からの熱損失を抑えることができる。また、カーボン・ピックアップを抑えることができる。

[0041] ここで、「カーボン含有量」とは、熱間で使用されているときに耐火物中に含まれる固定炭素分の量をいい、炭素原料の他に有機バインダーに由来する炭素も含まれる。

[0042] また、本発明において、上記カーボン含有耐火物を、500～1200℃で焼成してもよい。(請求項7)

[0043] この焼成によって、ピッチが炭化され、より強度、耐熱スポーリング性を向上させることができる。

[0044] 本発明に係るカーボン含有耐火物の製造方法は、担体粒子の表面に、軟化点が70～200℃で平均粒径が30μm以下のピッチの一次粒子が担持された二次粒子を形成する第1工程と、耐火原料配合物に前記二次粒子を外掛けで3～30質量%添加して均一混合することによりカーボン含有耐火物を製造する第2工程と、を有することを特徴とする。(請求項8)

[0045] 第1工程において、低軟化点ピッチが担体粒子に担持されたピッチを含むピッチ含有耐火原料を製造し、第2工程において、このピッチ含有耐火原料を耐火原料配合物と混合することで、微粒子状の低軟化点ピッチを耐火原料配合物中に均質に分散させることができる。このピッチ含有耐火原料を含む耐火原料配合物を、混練し、成形後、熱処理することでカーボン含有耐火物が得られる。これにより、低軟化点のピッチが微粒子状態で耐火物のマトリックス中に均質に分散され、バインダーとして有効に機能する。従って、上述したように、カーボン含有量によらず高い耐熱スポーリング性を維持することが可能となる。

[0046] また、第2工程において、バインダーとしてフェノール樹脂等の有機高分子樹脂を併せて混合することがより好ましい。有機高分子樹脂から生成されるカーボンボンドが、ピッチから生成されるカーボンボンドにより補強され、より高強度で低弾性な耐火物が得られるからである。

[0047] 尚、第1工程におけるピッチ含有耐火原料の製造方法は特に限定しない。例えば、ピッチ粉末(一次粒子)と担体粒子とを混合して製造することができる。具体的には、ピッチを平均粒径が30μm以下の微粒子に粉砕した直後に、ピッチと同程度かやや大きな平均粒径を有する担体粒子とV型ミキサーで混和することで、担持処理を行う方法を採ることが可能である。このとき、ピッチの割合は、目的のピッチ含有耐火原料と同じ割合となるようにしておく。さらに、ピッチは冷却して粉砕した直後にピッチが凝集しない程度の温度で担体粒子と混合することで、ピッチの一次粒子同士の凝集を効果的に防止することができる。尚、一旦ピッチの一次粒子が担体粒子に担持されて二次粒子となると安定するため、常温で保管してもピッチの一次粒子同士が凝集することはほとんどない。

[0048] また、本発明において、前記二次粒子及び前記耐火原料配合物はカーボン質原料を含み、それらカーボン含有量の合計量は、前記カーボン含有耐火物全体のカーボン含有量が15質量%以下(ゼロを含まず)となる量にすることができる。(請求項9)

[0049] また、本発明において、前記第2工程において得られるカーボン含有耐火物を、500～1200℃の温度で熱処理を行う第3工程を有する構成とすることもできる。(請求項10)

[0050] 熱処理温度を500～1200℃とするのは、500℃未満ではピッチ等の揮発分が残存しカーボンの結合が十分得られず、1200℃を超えるとカーボン以外の酸化物の焼結が進行し弾性率が大きくなるためである。

発明の効果

[0051] 以上のように、本発明に係るピッチ含有耐火原料は、低軟化点ピッチが担体粒子の表面に担持された状態で存在するため、ピッチ同士が凝集することなく非常に細かい微粒子状態で安定に存在することができる。そのため、このピッチ含有耐火原料により製造されるカーボン含有耐火物は、耐火物のマトリックス中に低軟化点ピッチの微粒子が一様に分散混合した状態となり、ピッチがバインダーとして有効に機能する。その結果、耐蝕性が大幅に改善されるとともに、高強度且つ高耐熱スポーリング性となり、耐用性が大幅に向上する。

[0052] また、本発明のカーボン含有耐火物によれば、微粒子状の低軟化点ピッチ微粒子を耐火物中に略均一に分散させたことにより、ピッチがバインダーとして有効に機能する。その結果、耐蝕性が大幅に改善されるとともに、高強度且つ高耐熱スポーリング性となり、耐用性が大幅に向上する。また、従来のカーボン含有耐火物においては、黒鉛等のカーボン含有率を下げることができるため、耐火物の耐酸化性が向上する。また溶鋼中へのカーボン・ピックアップを抑制し、溶融金属容器の保温性が向上する。

[0053] また、本発明のカーボン含有耐火物の製造方法によれば、低軟化点のピッチが凝集しない状態でしかも微粉で存在した耐火原料配合物や成形体を得ることができる。その結果、本発明で得られた耐火物は、従来の低軟化点ピッチを使用した場合より、耐蝕性が大幅に改善されるとともに、高強度且つ高耐熱スポーリング性となり、耐用性が大幅に向上する。

図面の簡単な説明

[0054] [図1]本発明に係るピッチ含有耐火原料の二次粒子(a)と特許文献3記載のピッチ被覆マグネシア粒子(b)のイメージ図である。

[図2]ピッチ含有耐火原料のイメージ図である。

符号の説明

[0055] 1 二次粒子

2 ピッチの一次粒子

2' ピッチの二次粒子

3 担体粒子

発明を実施するための最良の形態

[0056] 以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

[0057] 以下に説明する実施形態におけるピッチ含有耐火原料は、鉄鋼用の溶融金属容器などに使用するカーボン含有耐火物を製造するために用いられるものである。本実施形態におけるカーボン含有耐火物は、耐火原料配合物に微粒子状のピッチ(ピッチの一次粒子)が担体粒子の表面に担持された二次粒子を含むピッチ含有耐火原料を添加して混合し、混練後成形し、乾燥、熱処理することにより製造される。

[0058] ここで、耐火原料配合物とは、通常耐火物の耐火原料として一般に使用されている耐火原料を所定の割合で配合したものである。耐火原料としては、例えば、マグネシア、アルミナ、シリカ、ジルコニア等の金属酸化物、炭化珪素等の金属炭化物、または窒化珪素等の金属窒化物、ピッチ、タール、カーボンブラックまたは黒鉛等のカーボン質原料、アルミニウム等の金属、または硼化ジルコニウム等の硼化物などで、これらの1種または2種以上の混合物として使用することができる。更に耐火物の種類によっては、公知の分散材、結合材、急結材、硬化剤等を含んでいても良い。例えばキャスタブルの場合は、この耐火原料配合物にピッチ含有耐火原料を加え所定量の水を添加してミキサーで混練し、流し込み成形後、熱処理することで溶融金属容器等の内張りとなる。また耐火れんがの場合には、この耐火原料配合物にピッチ含有耐火原料を加え液状のバインダーを添加して混練後、混練物を加圧成形し、熱処理することで耐火れんがとなる。

[0059] 本発明で言うピッチ含有耐火原料とは、図1(a)に示すようなピッチの一次粒子2が担体粒子3の表面に担持された二次粒子1の混合物、あるいは図2に示すように、残部として、担体粒子3に担持されていないピッチの一次粒子、ピッチの二次粒子2'、又はピッチの一次粒子2を担持していない担体粒子3が少量混在した混合物を言う。図2における二次粒子以外のものは、担持処理した際のもとの原料あるいは副生成

物であり、分離し難いものである。これらの担持されていないピッチはこのまま使用しても凝集粒になることもないので使用することができる。この図2の混合物の場合には、二次粒子1はより好ましくはピッチ含有耐火原料中に70質量%以上含まれていれば良い。

[0060] したがって、ピッチ含有耐火原料におけるピッチの含有量は、図2に示す担持されていない少量のピッチの一次粒子、ピッチの二次粒子2'を含むこととする。また、本発明では、混合物としてその全体の平均的状態を特定している。その平均的状態を表すには、ピッチ含有耐火原料1000g以上のサンプルから任意に抜き取った20個以上の粒子の混合物であればその平均的数値を代表していることとする。例えば、担持されているピッチの平均粒径とは、顕微鏡で20個以上のその粒径を測定した平均値とすることができる。

[0061] また、このピッチ含有耐火原料は、その製法を特定するものではなく、例えばピッチと担体粒子とを混合する等の方法で簡単に得ることができる。具体的には、微粉砕した直後のピッチと担体粒子とをV型ミキサーを用いて混合する方法で得られる。これにより、ピッチ微粒子が担体粒子に均質に担持された状態となって、ピッチ微粒子同士が集結して団子状となることが防止される。尚、このような製法によって得られるピッチ含有耐火原料の場合には、2次粒子及び担持されるピッチの粒径は、使用するピッチ及び担体粒子の粒径、混合時間あるいは温度等の条件によってコントロールすることができる。また、使用するピッチと担体粒子の重量比によりピッチ含有耐火原料中のピッチ含有量をコントロールすることができる。この混合物を必要に応じ、篩いによって粒径の大きなものを除いたりすることで粒度調整し必要な平均粒度のものを得ることができる。

[0062] このようなピッチ含有耐火原料を耐火原料配合物と混合するに際して、混合比は、耐火原料配合物100重量部に対して、ピッチ含有耐火原料を外掛けで3～30重量部の割合で配合する。3重量部未満ではピッチの特性が得られず、30重量部を超えると強度が低下する。またピッチとしての含有量は、耐火物に対して0．8～10質量%であることがより好ましい。

[0063] ピッチ含有耐火原料は、耐火原料配合物に所定量添加することで不定形耐火物あ

るいは耐火れんがを製造することができる。例えば、不定形耐火物の場合には耐火原料配合物を秤量する工程で、ピッチ含耐火原料を所定量添加後、混合することで粉末状としての不定形耐火物を得ることができる。そして不定形耐火物の場合には、施工現場で吹付け施工や流し込み施工をすることで、ピッチ微粒子が均一に分散された施工体を得ることができる。また、耐火れんがの場合には、ピッチ含有耐火原料を所定量添加した耐火原料配合物に、液状のバインダーを添加し混練し、成形、熱処理することでピッチ微粒子が均一に分散された耐火れんがが得られる。

[0064] 尚、本実施形態のカーボン含有耐火物は、不焼成耐火物であっても焼成耐火物であってもよい。熱処理温度については特に規制されず、任意の温度で加熱することができる。例えば、不焼成耐火物とする場合には、熱処理は、カーボン含有耐火物原料の成形体を150～250℃で3～24時間加熱して行う。また、高温焼成耐火物とする場合には、カーボン含有耐火物原料の成形体を500～1200℃で2～10時間加熱して行う。

[0065] このようにして得られたカーボン含有耐火物は、マトリックス中に微粒子状のピッチが均質によく混ざり合って分散された組織を示す。この分散されるピッチの平均粒径は、使用するピッチ含有耐火原料中のピッチの平均粒径とほぼ同じになる。ただし加熱によりピッチ粒子は軟化、流動することにより耐火物原料の間隙に移動するため、熱処理後の耐火物中にはピッチは組織中に均一に拡散した状態になっている。熱処理後の耐火物の組織を顕微鏡で観察すると、従来のようにピッチが凝集した痕跡となる断面が円形かそれに近い形状の空隙はほとんど観察されないことが特徴である。一方、従来のように低軟化点ピッチを微粉として使用した場合には、混練中にピッチが凝集するため、耐火物組織を顕微鏡で観察すると、ピッチの凝集粒である断面が円形かそれに近い形状の空隙が数多く観察される。

[0066] 最後に、本発明についてのより具体的な実施例を比較例とともに挙げて、本発明に係るカーボン含有耐火物についてより詳細に説明する。

実施例 1

[0067] 表1は各例で使用したピッチ含有耐火原料の配合組成と得られたピッチ含有耐火原料及び担持されたピッチの平均粒径を示し、表2は表1のピッチ含有耐火原料を

使用したマグネシア・カーボンれんがの配合組成とその試験結果である。表1において、ピッチを表1の平均粒径に粉砕した直後に、マグネシア原料と表1の割合(質量%)で混合した。混合後の混合物を観察すると、図2のように、マグネシア原料(担体粒子)3にピッチの一次粒子2が担持された二次粒子1、ピッチの二次粒子2'、および担体粒子3の混合物とからなっていた。また、表1の使用原料ピッチ含有耐火原料の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した。ここで平均粒径とはメジアン径である。また、得られたピッチ含有耐火原料をサンプリングし顕微鏡で測定したところ、いずれも二次粒子1が95%以上あった。また同時に担持されているピッチの平均粒径も顕微鏡で測定した。

[0068] 各例は表2に示す配合物(質量%)を混練し、フリクションプレスにて並形に加圧形後、250℃で24時間加熱した。こうして得られた供試耐火物について、曲げ強さ、耐熱衝撃性、耐蝕性を測定した。破壊抵抗係数R(R=S(1−ν)/Eα;S:曲げ強さ、ν:ポアソン比、E:ヤング率、α:線膨張係数)は曲げ強さ、ヤング率、線膨張係数のそれぞれの測定値から計算で求めた。曲げ強さはJIS−R2213に準じて測定した。ヤング率(弾性率)は超音波法で測定した。線膨張係数はJIS−R2207に準じて熱間線膨張率を測定し膨張曲線の勾配より求めた。耐熱衝撃性は1500℃の溶銑中に3分間浸漬し、その後空冷を15分行い、この操作を10回繰り返した後の亀裂の大きさを目視で測定した。耐蝕性は回転侵食法により、転炉スラグを用いて1700℃で5時間の方法で行った。溶損寸法を測定し、比較例1の溶損寸法を100として指数で示した。

[0069] [表1]

		A	B	C
使用原料(質量%)	マグネシア (平均粒径18μm)	85	65	85
	ピッチa (平均粒径7μm、軟化点150℃)	15	35	
	ピッチb (平均粒径20μm、軟化点400℃)			15
ピッチ含有耐火原料の平均粒径(μm)		35	41	55
担持されたピッチの平均粒径(μm)		<15	<15	>30

[0070] なお、曲げ強さ、ヤング率、耐熱スポーリング性の測定は、各供試耐火物を所定の形状に切り出し、コークスブリーズ中に埋め込んだ状態で1400℃×3時間焼成した後試験した。実機試験はRH脱ガス炉の側壁に内張に使用した。

[0071] 表2から明らかなように、本発明の実施例により得られる耐火物は、いずれも破壊抵

抗係数が増大するとともに耐熱スポーリング性が格段に向上し、耐蝕性も従来品に相当する比較例2もしくは比較例3に比べて優れた数値が得られた。その結果、実機試験において、実施例1は、従来から使用されていた比較例3に比べ約1．2倍もの耐用寿命が得られた。

[0072] 比較例1は、ピッチの軟化点が本発明の範囲外のものを担持したピッチ含有耐火原料を使用した例であるが、加熱時のピッチの軟化が不十分なためか低強度になっている。比較例2は担持せずに低軟化点ピッチのみを使用した例で、比較例3は担持せずに高軟化点ピッチのみを使用した例であるが、実施例と比較すると耐蝕性及び耐熱スポーリング性共大幅に劣っている。

[0073] [表2]

	本発明実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
マグネシア	92	89	92	91	92	96	96
鱗状黒鉛	3	1	5	2	3	3	3
ピッチ含有耐火原料A	5	10					
ピッチ含有耐火原料B			3	7			
ピッチ含有耐火原料C					5		
ピッチa						1	
ピッチb							1
炭化硼素	(1)			(1)		(1)	
金属アルミニウム	(2)	(1)	(2)		(2)	(2)	
Al－Mg合金		(1)		(2)			(2)
フェノール樹脂	(2)		(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
フラン樹脂		(2)					
カーボン含有量(質量%)	3.9	2.4	6.1	3.9	4.1	4.1	4.3
曲げ強さ(Mpa)	25	20	18	15	25	24	28
耐食性*	100	98	95	90	100	130	130
耐熱スポーリング性**	無	無	無	無	中	中	中
破壊抵抗係数(R)	1	1.1	1.2	1.2	0.8	0.8	0.8

( )内数字は外掛けの割合を示す
*耐食性の数字は小さいほど優れる
**発生した亀裂の程度
***実施例1を1とした指数で表し、数字が大きいほど耐熱スポーリング性に優れる

実施例 2

[0074] 表3は各例で使用したピッチ含有耐火原料の配合組成と得られたピッチ含有耐火原料及び担持されたピッチの平均粒径を示し、表4は表3のピッチ含有耐火原料を使用したアルミナ・カーボンれんがの配合組成とその試験結果である。表3において

、ピッチを表3の平均粒径に粉砕した直後に、アルミナ原料と表3の割合(質量%)で、V型ミキサーで混合し、ピッチ含有耐火原料を得た。このピッチ含有耐火原料を顕微鏡で観察すると、図2のように、アルミナ原料(担体粒子)3にピッチの一次粒子2が担持された二次粒子1、ピッチの二次粒子2'、および担体粒子3の混合物からなっていた。また、得られたピッチ含有耐火原料をサンプリングし顕微鏡で測定したところ、いずれも二次粒子1が95%以上あった。また同時に担持されているピッチの平均粒径も顕微鏡で測定した。

[0075] 各列は、表4に示す配合物を混練し、フリクションプレスにて並形に加圧形後、250℃で24時間加熱し、更にその後、還元雰囲気において1000～1100℃で熱処理を行った。

[0076] こうして得られた供試耐火物について、実施例1と同様に曲げ強さ、耐熱衝撃性、耐蝕性を測定した。

[0077] [表3]

		D	E	F
使用原料(質量%)	アルミナ (平均粒径17μm)	80	60	80
	ピッチa (平均粒径5μm、軟化点150℃)	20	40	
	ピッチb (平均粒径20μm、軟化点400℃)			20
ピッチ含有耐火原料の平均粒径(μm)		33	42	59
担持されたピッチの平均粒径(μm)		<15	<15	>30

[0078] 表4から明らかなように、本発明の実施例により得られる耐火物は、何れも耐熱衝撃性が格段に向上し、耐蝕性も、従来品に相当する比較例に比べて同等以上の数値が得られた。その結果、スライディング・ノズル装置のプレートれんがとして実機試験を行った結果、実施例5は従来使用されていたプレートれんがである実施例6に比べて約1．5倍の耐用寿命が得られた。

[0079] 比較例4は、ピッチの軟化点が本発明の範囲外で高いものを担持したピッチ含有耐火原料を使用した例であるが、加熱時のピッチの軟化が不十分なためか低強度になっている。比較例5は担持せずに低軟化点ピッチのみを使用した例で、比較例6は担持せずに高軟化点ピッチのみを使用した例であるが、実施例と比較すると耐蝕性及び耐熱スポーリング性共に劣っている。

[0080] [表4]

	本発明実施例				比較例		
	5	6	7	8	4	5	6
アルミナ	89	82	94	92	89	96	96
ピッチコークス	3	3	3	3	3	3	3
ピッチ含有耐火原料D	8	15					
ピッチ含有耐火原料E			3	5			
ピッチ含有耐火原料F					8		
ピッチa						1	
ピッチb							1
金属シリコン	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
フェノール樹脂	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
カーボン含有量(質量%)	4.2	4.8	4.1	4.5	4.1	4.1	4.3
曲げ強さ(Mpa)	19	15	17	19	11	18	21
耐食性*	100	100	105	110	120	140	130
耐熱スポーリング性**	無	無	無	無	中	小	中
破壊抵抗係数(R)	1	1.3	1.4	1.5	0.8	0.9	0.7

( )内数字は外掛けの割合を示す
*耐食性の数字は小さいほど優れる
**発生した亀裂の程度
***実施例1を1とした指数で表し、数字が大きいほど耐熱スポーリング性に優れる

請求の範囲

[1] 軟化点が70～200℃のピッチの一次粒子と担体粒子とを含む混合物からなるピッチ含有耐火原料であって、前記ピッチの一次粒子が前記担体粒子の表面に担持された二次粒子の状態で、混合物中に分散されているピッチ含有耐火原料。

[2] 軟化点が70～200℃のピッチの一次粒子と担体粒子とを含む混合物からなるピッチ含有耐火原料であって、前記ピッチの一次粒子を前記担体粒子に外添してなり、平均粒径が50μm以下である混合粉末を有するピッチ含有耐火原料。

[3] 前記担体粒子の表面に担持された前記ピッチの一次粒子の平均粒径が30μm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のピッチ含有耐火原料。

[4] 前記ピッチの含有量が10質量%以上50質量%以下で残部が担体粒子であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか一記載のピッチ含有耐火原料。

[5] 軟化点が70～200℃で平均粒径が30μm以下の微粒状のピッチが、耐火物中に分散された状態で存在するカーボン含有耐火物。

[6] 全体のカーボン含有量が15質量%以下（ゼロを含まず）であることを特徴とする請求項5のカーボン含有耐火物。

[7] 請求項5又は6記載のカーボン含有耐火物を、500～1200℃で熱処理することによって製造されるカーボン含有耐火物。

[8] 担体粒子の表面に、軟化点が70～200℃で平均粒径が30μm以下のピッチの一次粒子が担持された二次粒子を形成する第1工程と、

耐火原料配合物に前記二次粒子を外掛けで3～30質量%添加して均一混合することによりカーボン含有耐火物を製造する第2工程と、

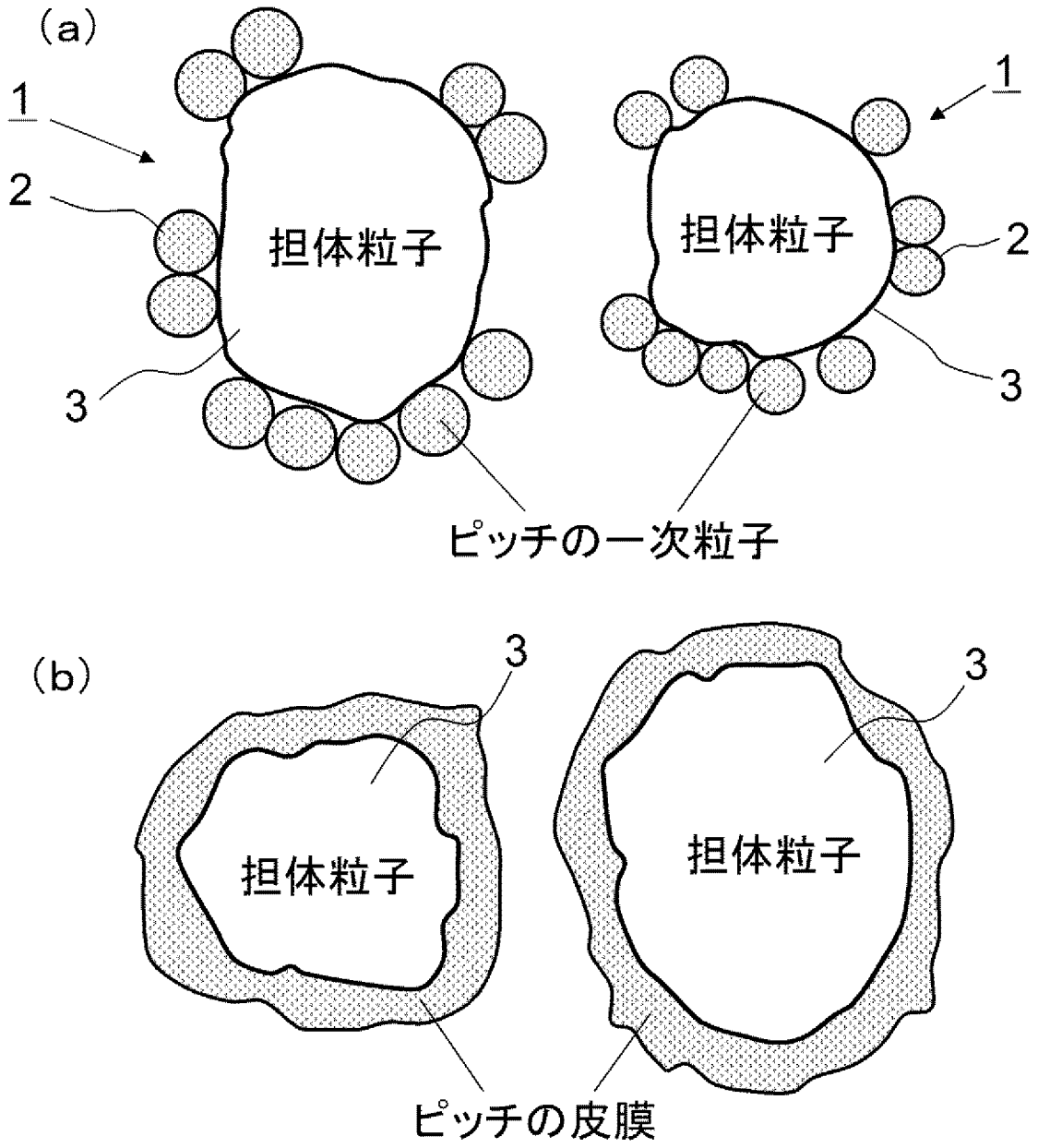
を有するカーボン含有耐火物の製造方法。

[9] 前記二次粒子及び前記耐火原料配合物はカーボン質原料を含み、それらカーボン含有量の合計量は、前記カーボン含有耐火物全体のカーボン含有量が15質量%以下（ゼロを含まず）となる量であることを特徴とする請求項8記載のカーボン含有耐火物の製造方法。

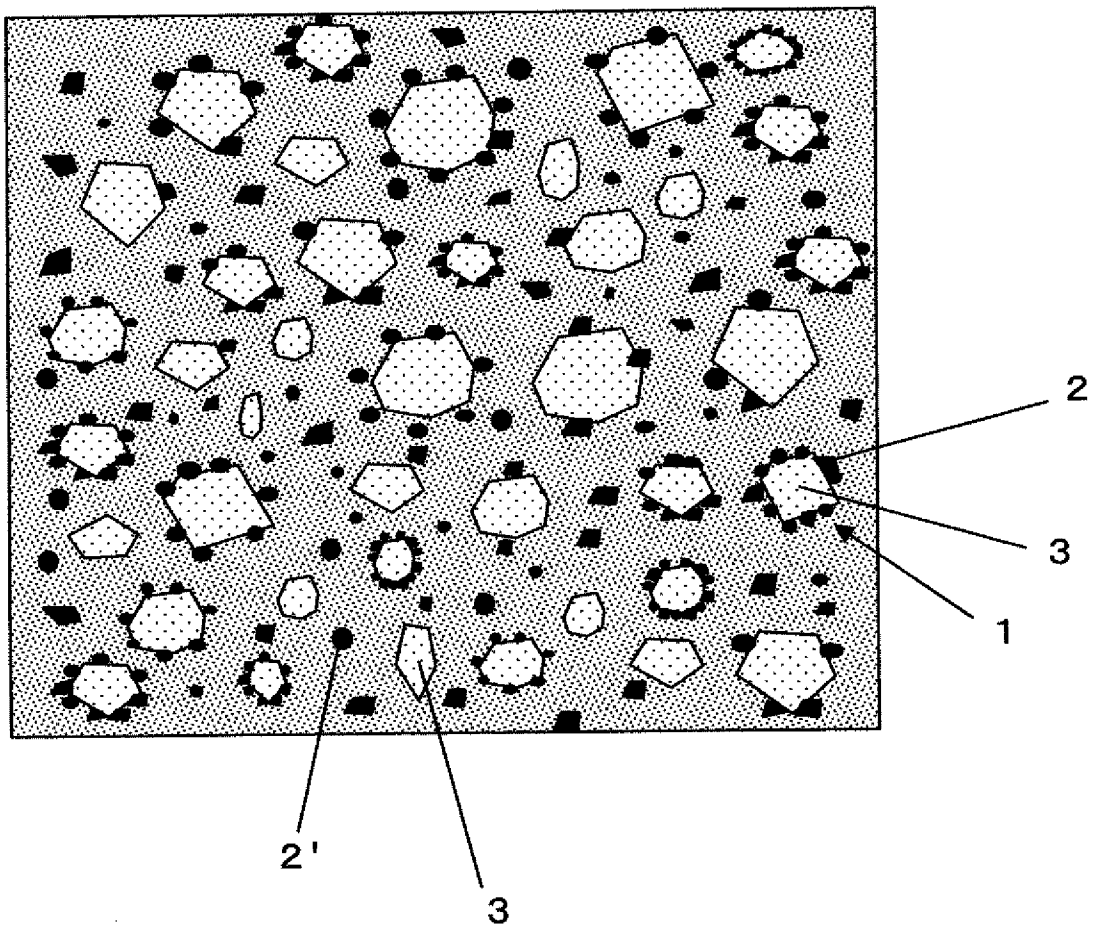
[10] 前記第2工程において得られるカーボン含有耐火物を、500～1200℃の温度で熱処理を行う第3工程を有することを特徴とする請求項8又は9記載のカーボン含有耐

火物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/314524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/66(2006.01)i, *C04B35/628*(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)
C04B35/66, C04B35/628

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
X A	JP 7-188565 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 July, 1995 (25.07.95), Abstract; Par. No. [0015]; examples 1 to 2 (Family: none)	5-7 1-4,8-12
A	JP 9-239503 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Abstract (Family: none)	1-12
A	JP 2003-292384 A (Nippon Steel Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), Abstract; Par. No. [0070] (Family: none)	1-12

☐ 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 04 October, 2006 (04.10.06)	Date of mailing of the international search report 17 October, 2006 (17.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１４５２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/66(2006.01)i, C04B35/628(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/66, C04B35/628

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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 A	JP 7-188565 A（三菱化学株式会社）1995.07.25, 要約，段落0015，実施例１－２　（ファミリー無し）	5-7 1-4,8-12
A	JP 9-239503 A（東芝セラミックス株式会社）1997.09.16, 要約　（ファミリー無し）	1-12
A	JP 2003-292384 A（新日本製鐵株式会社）2003.10.15, 要約，段落0070（ファミリー無し）	1-12

☐　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	国際調査報告の発送日
０４．１０．２００６	１７．１０．２００６

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

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）　４Ｔ　８８２５

大橋　賢一

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５