

(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  
2012年12月13日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/169256 A1

- (51) 国際特許分類:  
B22F 1/00 (2006.01) C22C 27/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057347
- (22) 国際出願日: 2012年3月22日(22.03.2012)
- (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 2011-128730 2011年6月8日(08.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口 悟 (YAMAGUCHI, Satoshi). 森岡 勉 (MORIOKA, Tsutomu). 青山 斉(AOYAMA, Hitoshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所 (TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

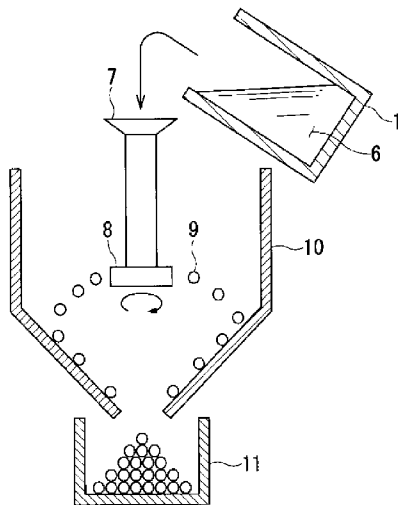
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MOLYBDENUM GRANULATED POWDER AND MOLYBDENUM GRANULATED POWDER

(54) 発明の名称: モリブデン造粒粉の製造方法およびモリブデン造粒粉

[図2]



(57) Abstract: This method for producing a molybdenum granulated powder is characterized by comprising: a step in which an organic solvent is placed in a container; a step in which polyvinyl butyral is added to the organic solvent as a binder; a step in which a solution containing molybdenum is prepared by loading molybdenum powder with an average particle size of 1 to 10 μm, to which at least one of a potassium component, an aluminum component and a silicon component has been added, while stirring the organic solvent; and a step in which the solution containing molybdenum is loaded in a spray dryer in which, when the rotation speed of a rotator of the spray dryer in which the solution containing molybdenum is to be dispersed is regarded as A (rpm), and the average particle size of the granulated powder is regarded as B (μm), A/B ranges from 50 to 700, and the solution containing molybdenum is dispersed and dried to prepare the molybdenum granulated powder. The abovementioned method enables a molybdenum granulated powder having the intended average particle size to be efficiently produced at a high yield.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/169256 A1

---

容器に有機溶媒を入れる工程と、上記有機溶媒にバインダーとしてのポリビニルブチラールを添加する工程と、上記有機溶媒を攪拌しながら、カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を添加した平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有溶液を調製する工程と、上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数を $A$  (rpm)とし、造粒粉の平均粒径を $B$  ( $\mu\text{m}$ )としたときに、 $A/B$ が $50 \sim 700$ の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、を有することを特徴とするモリブデン造粒粉の製造方法である。この構成によれば、目的とする平均粒径を有するモリブデン造粒粉を高い歩留りで効率的に製造できる。

## 明 細 書

発明の名称：

モリブデン造粒粉の製造方法およびモリブデン造粒粉

技術分野

[0001] 本発明は、モリブデン造粒粉の製造方法およびモリブデン造粒粉に関する。

背景技術

[0002] モリブデン（Mo）は、融点が2620℃と高いことから耐熱材料として様々な分野に使用されている。例えば、溶射用材料、焼結炉用板材、電極部品、マグネトロン用ステム、スパッタリングターゲットなどの構成材として使用されている。溶射用材料は、Mo粉末やMoロッドで供給する方法がある。また、板材は、焼結で製造する場合や、圧延と鍛造を組合せて製造する場合がある。また、電極部品などは、板材を加工する場合、あるいは線引き加工してワイヤ加工される場合や焼結法によって製造される場合がある。

このようにMoを使用する場合、（1）Moを粉末のまま使用する方法、（2）Moを焼結した焼結体として使用する方法、（3）圧延、鍛造、鋳造などにより板状に加工する方法、（4）線引き加工してワイヤとして使用する方法などが挙げられる。

いずれの使用方法であっても、Mo粉末かMo溶湯を初期原料として用いることになる。Mo溶湯は、Mo材料を溶解し鋳造して目的とする形状に加工する方法で使用される。Mo溶湯を使用する方法は、金型に溶湯を流し込む方法であるため、比較的単純で、かつ大きな形状を有する製品に加工することができる方法である。一方、Moは前述の通り、高融点材料であるため、Mo溶湯を厳格に管理するためには、耐熱性が高い大型設備が必要である。また、Mo溶湯を型に流し込む方法であるため、複雑な形状には対応できない欠点がある。

このため、Mo粉末を焼結してMo焼結体として使用することが実施され

ている。この焼結法であれば、金型にMo粉末を充填することにより、複雑な形状の製品でも作製が可能である。例えば、特許第4157369号公報（特許文献1）では、断面がコの字状（カップ形状）の冷陰極管用焼結電極が開示されている。特許文献1では焼結法を用いて直径が1～2mm程度のカップ形状の電極を作製している。

焼結法により、焼結体を作製する場合、Mo粉末に対して、造粒工程、成形工程、脱脂工程、焼結工程などが実施される。これまで焼結法では、脱脂工程や焼結工程の改良を中心にして改良が進められてきた。特許文献1の[0027]段落では、脱脂工程をウェット水素雰囲気中で実施する一方、焼結工程を水素雰囲気中で実施することが開示されている。これにより焼結性が上昇し、歩留りの向上が図られている。

また、国際公開WO2011/004887A1のパフレット（特許文献2）では、平均粒径が0.5～100 $\mu$ mである高純度モリブデン粉末の製造方法が開示されている。特許文献2では、1次粒子の割合が50%以上であるモリブデン粉末が開示されている。

これまでのMo焼結法においては、Mo原料粉末、脱脂工程および焼結工程に関しての改良が進められてきた。しかしながら、その製品歩留りは必ずしも100%には到達できなかった。このような現象は、カリウム等のドーパ剤を添加したMo粉末を使ったMo焼結体に関しても同様に生起していた。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4157369号公報

特許文献2：国際公開WO2011/004887A1のパフレット

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、Mo粉末を初期原料として使用した製品の歩留りが向上し

ない原因を追究した。その結果、造粒粉のサイズ、密度、流動性などのばらつきが大きいと、成形工程での原料粉の充填密度や供給量にばらつきを生じ、製品歩留りが低下する原因となることが判明した。また、溶射粉としてM<sub>o</sub>造粒粉を使用する場合には、溶射フレーム炎への供給量（供給速度）にばらつきが生じ、溶射膜としての特性が安定化しないなどの問題が生じていた。この原因を追及したところ、造粒工程において目的とする造粒粉の平均粒径に応じた管理がなされていないことに原因があることを見出した。

本発明は、このような問題を解決するためのものであり、M<sub>o</sub>製品（粉末または焼結体）の品質の安定化や歩留りを向上でき、モリブデン造粒粉を効率的に製造する方法を提供するためのものである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明の実施形態に係るモリブデン造粒粉の製造方法は、容器に有機溶媒を入れる工程と、上記有機溶媒にバインダーとしてのポリビニルブチラールを添加する工程と、上記有機溶媒を攪拌しながら、カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を添加した平均粒径が1～10 $\mu$ mであるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有溶液を調製する工程と、上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数をA（rpm）とし、造粒粉の平均粒径をB（ $\mu$ m）としたときに、A/Bが50～700の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、を有することを特徴とするものである。

また、スプレードライヤーによる造粒工程完了後のモリブデン造粒粉に対して、その平均粒径Bの2～3倍のメッシュ径を有する篩を通す篩分け工程をさらに実施することが好ましい。また、モリブデン造粒粉の平均粒径Bが20～150 $\mu$ mであることが好ましい。また、スプレードライヤーの回転板の回転数Aが5000～16000 rpmであることが好ましい。また、有機溶媒がエタノールであることが好ましい。

また、カリウム成分の含有量（添加量）が、カリウム元素単体換算で10

0～1000質量ppmの範囲であることが好ましい。また、アルミニウム成分の含有量が、アルミニウム元素単体換算で100～1000質量ppmの範囲であることが好ましい。また、ケイ素成分の含有量が、ケイ素元素単体換算で100～1000質量ppmの範囲であることが好ましい。

また、投入するモリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積を3～20体積部とすることが好ましい。また、得られるモリブデン造粒粉の見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることが好ましい。また、モリブデン含有溶液は、モリブデン粉末量を100質量部としたとき、有機溶媒量が0.2～1リットルであることが好ましい。

また、スプレードライヤーは、100～300℃の熱風を供給しながらモリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。また、スプレードライヤーは、大気圧以下の減圧雰囲気中でモリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。また、得られた造粒粉の流動性が50sec/50g以下であることが好ましい。

また、本発明に係るモリブデン造粒粉は、カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を含み、見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることを特徴とするものである。

また、モリブデン造粒粉の平均粒径が20～150 $\mu$ mであることが好ましい。また、モリブデン粉末の合計量を100体積部にしたとき、バインダーの体積が3～20体積部であることが好ましい。また、モリブデン造粒粉の流動性が50sec/50g以下であることが好ましい。

## 発明の効果

[0006] 本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、造粒工程において、有機溶媒を攪拌しながら、ドーパ剤添加モリブデン粉末およびバインダーを供給し、さらに目的とする造粒粉の平均粒径とスプレードライヤーの回転速度を所定範囲に制御しているために、平均粒径、見かけ密度および流動性が優れたモリブデン造粒粉を、高い歩留りで効率的に製造することができる。

## 図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明方法で使用するモリブデン含有溶液を調製する工程の一例を示す断面図である。

[図2]本発明方法で使用するスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入する工程の一例を示す断面図である。

[図3]本発明に係るモリブデン造粒粉の形状例を示す正面図である。

### 発明を実施するための形態

[0008] 本発明の一実施形態に係るモリブデン造粒粉の製造方法は、容器に有機溶媒を入れる工程と、上記有機溶媒にバインダーとしてのポリビニルブチラールを添加する工程と、上記有機溶媒を攪拌しながら、カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を添加した平均粒径が1～10 $\mu\text{m}$ であるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有溶液を調製する工程と、上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数をA (rpm)とし、造粒粉の平均粒径をB ( $\mu\text{m}$ )としたときに、A/Bが50～700の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、を有することを特徴とするものである。

図1に、モリブデン含有溶液を調製する工程の一例を示す。図中、符号1は容器（モリブデン含有溶液を調製するための容器）であり、2は有機溶媒であり、3はモリブデン粉末（ドーパ剤含有モリブデン粉末）であり、4はバインダーであり、5は必要に応じて再度投入する有機溶媒であり、6はモリブデン含有溶液である。

まず、容器1に有機溶媒2を注入する。この有機溶媒としては、アルコールなどが使用できる。アルコールとしては、エタノール（エチルアルコール： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）が好ましい。エチルアルコールは、後述するバインダー（ポリビニルブチラール）を溶解し易いので好ましい。

また、容器1に有機溶媒2を注入した後に、必要に応じて50 $^{\circ}\text{C}$ 以下に加熱する工程を実施してもよい。50 $^{\circ}\text{C}$ を超える加熱では有機溶媒が過度に蒸発してしまうので好ましくない。50 $^{\circ}\text{C}$ 以下の加熱であれば、バインダーを効

率的に溶解することができる。

[0009] 次に、有機溶媒2にバインダー4を添加する工程を実施する。バインダーの材質はポリビニルブチラール（PVB：polyvinyl butyral）を用いる。ポリビニルブチラールは、有機溶媒、特にエタノールに容易に溶解する。また、均一に有機溶媒に溶け込ませるには、有機溶媒を攪拌しながらバインダーを添加することが好ましい。

次に、有機溶媒を攪拌しながら平均粒径が1～10 $\mu$ mであるモリブデン粉末を投入することにより、モリブデン含有溶液を調製する工程を実施する。モリブデン粉末の平均粒径とは、一次粒径の平均粒径である。ここではFSSS法（フィッシャー法）により求めた値を平均粒径とする。平均粒径が1 $\mu$ m未満では、Mo粉が過小であり、製造することが困難であり、コストアップの要因となる。

一方、平均粒径が10 $\mu$ mを超えると、一次粒径が過大になり、モリブデン造粒粉の特性を安定させることが困難となる。そのため、モリブデン粉末の平均粒径は1～10 $\mu$ mとされる。さらには2～5 $\mu$ mが好ましい。また、モリブデン粉末を一度に大量に投入すると、モリブデン粉末が必要以上に凝集し易くなるので、少量ずつ、例えば0.5～2kgずつ投入することが好ましい。

[0010] また、バインダーの全量が有機溶媒に溶解したことを確認した後に、モリブデン粉末を添加することが好ましい。バインダーを粉末状態で添加すると、溶解したか否かが肉眼で判別できる。なお、バインダーとしてポリビニルブチラール粉末を使用したとき、ポリビニルブチラール粉末が有機溶媒（エタノール）に完全に溶解すると、モリブデン粉末を添加する前の有機溶媒（エタノール）が半透明になる。バインダーが有機溶媒（エタノール）に完全に溶解したか否かを判定し易くするためにも、バインダーを添加した後、モリブデン粉末を添加する順番であることが好ましい。

有機溶媒2に、モリブデン粉末3、バインダー4を添加して、モリブデン含有溶液6を調製するに際して、投入するモリブデン粉末の合計量を100

体積部にしたとき、バインダーの体積を3～20体積部とすることが好ましい。バインダーはモリブデン造粒粉を形成する際に、モリブデン粉末同士を接着する接着剤の役割を果たす。そのため、モリブデン粉末の合計量を100体積部としたとき、バインダーの添加量が3体積部未満ではバインダー量が少なすぎて均一な造粒粉を得られない恐れがある。また、バインダーの添加量が20体積部を超えて大きくなると、モリブデン粉末同士の隙間にバインダーが入りすぎて、密度のばらつきが大きな造粒粉になってしまう。そのため、バインダーの添加量はモリブデン粉末100体積部に対し、3～20体積部、さらには5～15体積部であることが好ましい。

[0011] また、モリブデン含有溶液は、モリブデン粉末量を100質量部としたときに、有機溶媒量が0.2～1リットルであることが好ましい。スプレードライヤーには、モリブデン含有溶液の状態投入される。このとき、モリブデン粉末量100質量部に対し、有機溶媒量が0.2リットル未満では有機溶媒の量が少なすぎてモリブデン含有溶液の粘性が上昇し、スプレードライヤーに安定的に供給し難い。

また、有機溶媒量が1リットルを超えると、有機溶媒の量が多すぎて、安定供給が困難である。なお、有機溶媒量が多いときは、攪拌しながら供給することにより安定供給する方法もある。このスプレードライヤーへのモリブデン含有溶液の供給は、機械化して自動化することも可能である。

また、必要に応じて、有機溶媒5を追加投入してもよい。例えば、エタノールは沸点が78.3℃と比較的低いため、バインダーおよびモリブデン粉末を投入し、混合している段階でエタノールが蒸発して溶媒量が大きく変わってしまう恐れもある。また、容器1として、20リットル以上の容積を有する大きな容器を使用する場合には、有機溶媒量を最終的な量の30～60%でバインダーおよびモリブデン粉末と混合した後、残りの有機溶媒量70～40%を追加投入してモリブデン粉末と有機溶媒量との配合量を調整する方法も可能である。バインダーが有機溶媒に完全に溶解したか否かを目視により確認し易くするためにも、有機溶媒を追加投入する方法は有効である。

[0012] また、本発明のモリブデン粉末は、カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を添加したモリブデン粉末である。カリウム成分、アルミニウム成分またはケイ素成分としては、それぞれ単体元素、酸化物、複合酸化物などの化合物が用いられる。

また、カリウム成分の含有量（添加量）は、カリウム元素単体換算で1000～10000質量ppmの範囲であることが好ましい。また、アルミニウム成分の含有量は、アルミニウム元素単体換算で100～1000質量ppmの範囲であることが好ましい。また、ケイ素成分の含有量は、ケイ素元素単体換算で100～1000質量ppmの範囲であることが好ましい。それぞれ100質量ppm未満では添加の効果が小さく、1000質量ppmを超えると却って特性が低下する。また、ドーパ剤は、1種であっても2種以上を添加してもよい。

また、カリウム成分、アルミニウム成分、ケイ素成分は、ドーパ剤と呼ばれる成分である。これらドーパ剤を添加することにより、高純度モリブデンと比較して、再結晶温度が高くなり、高温強度が高くなる。また、再結晶熱処理後に延性が向上することから、ワイヤへの線引き加工などの二次加工性が向上する。二次加工は、ワイヤへの線引き加工の他に、ワイヤの折り曲げ加工、板材（Mo焼結体からなる板材）の圧延加工、曲げ加工や打ち抜き加工などが挙げられる。また、ワイヤの特性としてはノンサグ性、高温耐振性、耐黒化性の向上も図ることができる。

また、ドーパ剤を添加したモリブデン粉末の製造方法は、特に限定されるものではないが、次のものが例示される。

まず、モリブデン粉末の原料として、アンモニウムダイモリブデート（ $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7$ ）を用意し、水素気流中において温度600～750℃で加熱し、Mo酸化物を得る。このMo酸化物に珪酸カリウムを、Mo元素単体当たりのカリウム元素単体量が100～1000質量ppmになるように添加する。このとき純水を加え、混練して、攪拌しながら100～140℃に加熱して乾燥し、ドーパ剤添加モリブデン酸化物粉末とする。ドーパ

剤添加モリブデン酸化物粉末を水素雰囲気中において温度1000～1200℃で2～5時間加熱し還元することにより、ドーブ剤添加モリブデン粉末を得ることができる。

なお、上記はドーブ剤としてカリウムを添加した例を示したものである。ケイ素やアルミニウムをドーブ剤として添加する場合は、それぞれケイ素単体またはケイ素化合物、アルミニウム単体またはアルミニウム化合物を添加する。また、上記カリウム成分として珪酸カリウムを用いたが、これに限定されるものではなく、他のカリウム化合物を用いてもよい。

また、カリウム、アルミニウムおよびケイ素を2種以上添加する場合は、それぞれの元素または化合物を添加してドーブ剤添加モリブデン粉末を得れば良い。

ドーブ剤添加モリブデン粉末の純度に関しては特に限定されるものではないが、Moとドーブ剤との合計が99質量%以上、さらには99.9質量%以上であることが好ましい。モリブデン粉末の主な不純物は、Fe（鉄）、Ca（カルシウム）、Mg（マグネシウム）が挙げられる。また、これ以外の不純物としては、Ni（ニッケル）、Na（ナトリウム）、Pb（鉛）、Bi（ビスマス）、Cd（カドミウム）、Cu（銅）、Mn（マンガン）、Sn（錫）が挙げられる。

モリブデンの純度の測定は、Fe（鉄）、Ca（カルシウム）、Mg（マグネシウム）、Ni（ニッケル）、Na（ナトリウム）、Pb（鉛）、Bi（ビスマス）、Cd（カドミウム）、Cu（銅）、Mn（マンガン）、Sn（錫）の合計量を100質量%から差し引いて求めるものとする。また、それぞれの不純物量としては、Fe（鉄）は10質量ppm（wtppm）以下、Ca（カルシウム）は30質量ppm以下、Mg（マグネシウム）は20質量ppm以下、Ni（ニッケル）は50質量ppm以下、Na（ナトリウム）は10質量ppm以下、Pb（鉛）は70質量ppm以下、Bi（ビスマス）は70質量ppm以下、Cd（カドミウム）は70質量ppm以下、Cu（銅）は70質量ppm以下、Mn（マンガン）は20質量ppm以下

下、Sn（錫）は30質量ppm以下であることが好ましい。

また、上記金属不純物以外の不純物として、酸素などのガス成分が挙げられる。酸素量は7質量%以下とする一方、窒素量は7質量%以下であることが好ましい。

[0013] 次に、得られたモリブデン含有溶液をスプレードライヤーに投入し造粒する工程を実施する。図2にスプレードライヤーによる造粒工程の一例を示す。図中、符号1はモリブデン含有溶液を入れた容器であり、6はモリブデン含有溶液であり、7はモリブデン含有水溶液の投入口であり、8は回転板であり、9はモリブデン造粒粉であり、10はスプレードライヤーの外壁であり、11はモリブデン造粒粉の回収容器である。

前記工程にて調製されたモリブデン含有溶液6を投入口7に流し込む。投入口7への投入速度は、10～80cc/分が好ましい。投入速度が10cc/分未満では投入量が少なすぎて量産性が悪化する。一方、投入速度が80cc/分を超えると投入量が過多になり、得られる造粒粉の特性にばらつきを生じる。

[0014] 次に、投入されたモリブデン含有溶液6は、回転板8上に供給される。回転板8は一定の回転数で回転している。回転している回転板8にモリブデン含有溶液6が供給されると、一定量ずつ弾かれ表面張力により、球状のモリブデン造粒粉9が形成される。モリブデン造粒粉9はスプレードライヤーの外壁10に沿って落下し、モリブデン造粒粉の回収容器11に回収される。

モリブデン造粒粉の平均粒径は、回転板8の回転速度との関連性が高い。そこで本発明では、スプレードライヤーの回転板の回転速度をA（rpm）とし、造粒粉の平均粒径をB（ $\mu\text{m}$ ）としたときに、 $A/B$ が50～700の範囲に制御することを特徴とするものである。

モリブデン含有溶液6を回転板8に供給したとき、モリブデン含有溶液6は回転板8に一定量ずつ弾かれ、弾かれたモリブデン含有溶液6は表面張力により球状のモリブデン造粒粉になる。また、バインダーを添加していることから均一な造粒粉を製造することができる。

[0015] 上記の比率  $A/B$  が 50 未満では、目的とする造粒粉の平均粒径に対して回転板の回転速度が不足しているため、目的とする造粒粉の平均粒径  $B$  が得られない。また、 $A/B$  が 50 未満の場合は、目的とする造粒粉の平均粒径  $B$  に対して大きな平均粒径を有する造粒粉となる。

一方、 $A/B$  が 700 を超えると、目的とする造粒粉の平均粒径に対して回転板の回転速度が速すぎるため、目的とする造粒粉の平均粒径  $B$  が得られない。また、 $A/B$  が 700 を超えると目的とする造粒粉の平均粒径  $B$  に対して、小さな平均粒径となる。

上記の比率  $A/B$  を 50～700 の範囲に制御することにより、目的とする造粒粉の平均粒径  $B$  に対して  $\pm 50\%$  の範囲の平均粒径を有する造粒粉が得られる。例えば、目的とする造粒粉の平均粒径  $B$  を  $50 \mu\text{m}$  としたとき、 $\pm 50\%$  の幅は  $50 \times 0.5 = 25 \mu\text{m}$  であるから平均粒径が  $25 \sim 75 \mu\text{m}$  の造粒粉が得られることを意味している。なお、造粒粉の平均粒径は拡大写真を使用して、そこに写る造粒粉の最大径を粒径とし、造粒粉 100 粒の平均値を造粒粉の平均粒径とする。

[0016] また、モリブデン造粒粉の平均粒径  $B$  は  $20 \sim 150 \mu\text{m}$  であることが好ましい。モリブデン造粒粉の平均粒径が  $20 \sim 150 \mu\text{m}$  の範囲であれば、様々な用途に適用できる。また、スプレードライヤーの回転板 8 の回転数  $A$  は、 $5000 \sim 16000 \text{rpm}$  であることが好ましい。回転数  $A$  が  $5000 \sim 16000 \text{rpm}$  の範囲であれば、モリブデン含有溶液が回転板上で効率的に弾かれ、目的とする平均粒径を有するモリブデン造粒粉が容易に得られる。

[0017] また、スプレードライヤーは、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$  の熱風を供給しながらモリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。スプレードライヤーの外壁内に  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  の熱風を供給することにより、造粒粉中の有機溶媒を蒸発させ、バインダーによるモリブデン粉末同士の結合力を強化することができる。その結果、目的とする平均粒径を有し構造強度が高いモリブデン造粒粉を製造することができる。

ここで、上記熱風は図示しない熱風供給口からスプレードライヤーの外壁10内に供給され、図示しない排気口から排気される。熱風を供給口から排気口に排気しながら供給することにより、常に新鮮な熱風を供給することができ、造粒粉から蒸発した水分が他の造粒粉に取り込まれることを防止することができる。なお、熱風の供給温度が100℃未満では有機溶媒分の蒸発速度が遅い一方、300℃を超えると有機溶媒が瞬間的に蒸発し過ぎて、造粒粉の粒径にばらつきが発生する原因となる。

[0018] また、スプレードライヤーは大気圧以下の減圧雰囲気でもリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。スプレードライヤーの外壁10内を大気圧以下の減圧雰囲気とすることにより、造粒粉中の有機溶媒を蒸発し易くすることができる。なお、減圧雰囲気は、大気圧（ $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）から100～500 Pa低い減圧雰囲気であることが好ましい。100 Pa未満では減圧雰囲気とする効果が十分でなく、500 Paを超えると減圧雰囲気を制御する負担が増加し、コストアップの要因となる。

[0019] 本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、造粒粉の平均粒径に合わせてスプレードライヤーの回転板の回転速度を調整していることから、目的とする平均粒径に対し±50%の範囲の粒径を有するモリブデン造粒粉を得ることができる。

また、得られるモリブデン造粒粉の見かけ密度が1.3～3.0 g/ccであることが好ましい。前述のように本発明ではモリブデン造粒粉の平均粒径は拡大写真を使用して測定している。この測定方法であれば、外観上の平均粒径は判断できる。

しかしながら、造粒粉の内部に空隙が多く密度が小さな造粒粉が存在すると、その後の製品（溶射用粉末や焼結体）に使用するとき、部分的にモリブデン粉末の存在比率にばらつきが生じる。存在比率のばらつきは、製品のばらつきに繋がる。例えば、造粒粉を溶射用粉末に使用する場合、密度が大きく異なる造粒粉が存在すると、溶射フレーム炎に投入されるモリブデン粉末量にばらつきが生じ、結果として溶射M<sub>o</sub>膜の特性にばらつきを生じる原

困となる。また、焼結体を作製する場合は、成形金型に充填されるモリブデン量にばらつきが生じ、焼結体中のポアが必要以上に大きくなる恐れがある。

[0020] モリブデン造粒粉の見掛け密度が $1.3 \text{ g/cc}$ 未満であると、造粒粉中のモリブデン量が少なすぎて、その後の製品化における品質にばらつきが発生する原因となる。一方、見掛け密度が $3.0 \text{ g/cc}$ を超えて過大になると、モリブデン粉末がぎっしり詰まった状態であるため、スプレードライヤーで安定的に製造することが困難になる。見掛け密度の測定は、JIS-Z-2504に準拠した測定方法で実施するものとする。

また、得られたモリブデン造粒粉の流動性が $50 \text{ sec}/50 \text{ g}$ 以下であることが好ましい。この流動性の測定もJIS-Z-2504に準拠した測定方法で実施するものとする。流動性とは、造粒粉がどれだけ円滑迅速に移動する（流れる）かを示す指標である。流動性が良い（流動性 $50 \text{ sec}/50 \text{ g}$ 以下）と、製品化する際の成形金型への供給充填が円滑迅速に実施できるのである。

つまりは、取扱い性が良好な造粒粉であると言える。また、流動性が良いということは、モリブデン造粒粉の形状が、球体に近いことを意味している。造粒粉が球体に近いとは、アスペクト比が $1.5$ 以下を示すものとする。図3にモリブデン造粒粉の一例を示す。図中、符号3はモリブデン粉末であり、9はモリブデン造粒粉であり、 $L1$ はモリブデン造粒粉9の短径であり、 $L2$ は長径である。アスペクト比は「長径 $L2$ ／短径 $L1$ 」により算出する。アスペクト比が $1.0$ であるとは、真球に近い状態であることを示す。

[0021] このように本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、平均粒径、見掛け密度、流動性が優れたモリブデン造粒粉を歩留り良く効率的に製造することができる。

また、モリブデン造粒粉の平均粒径、特に粒度分布を制御する手段として、スプレードライヤーによる造粒工程完了後の造粒粉に対して、その平均粒径 $B$ の $2\sim 3$ 倍のメッシュ径を有する篩を通す篩分け工程をさらに実施する

方法もある。この篩分け工程を実施することにより、過大な造粒粉を除去することができる。これにより、さらに平均粒径のより厳格な制御が可能となる。また、篩分け工程により、過小な造粒粉を除去することも有効である。

[0022] 以上のように本発明の実施形態に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、平均粒径、見かけ密度、流動性が優れたモリブデン造粒粉を歩留り良く効率的に製造することができる。そのため、各製品に応じた造粒粉を歩留り良く製造することができる。

これらのモリブデン造粒粉の用途としては、溶射用粉末、各種焼結体の原料粉などが挙げられる。溶射用粉末として、平均粒径、見かけ密度および流動性が優れたモリブデン造粒粉を使用することにより、モリブデン造粒粉の溶射フレーム炎への供給量（供給速度）を安定化させることができる。その結果、溶射膜の品質を均質なものとすることができる。また、各種焼結体の原料粉末としてモリブデン造粒粉を使用する場合に、平均粒径、見かけ密度および流動性が優れたモリブデン造粒粉を使用することにより、成形金型に対するモリブデン造粒粉の充填量を均質化できる。その結果、焼結体の密度などを安定化させることができる。特に、成形金型の形状に応じて、平均粒径を変化させることにより、さらに歩留りの向上を図ることができる。例えば、厚さが1 mm以下の焼結体では造粒粉の平均粒径を50  $\mu$ m程度にする一方、厚さが5 mm程度の焼結体では、造粒粉の平均粒径を100  $\mu$ m程度にすることにより、成形金型への充填を効率よく実施することができる。

[0023] (実施例)

(実施例1～5および比較例1～2)

表1に示すドーパ剤添加モリブデン粉末と、バインダーとしてポリビニルブチラール(PVB)粉末およびエタノールを用意した。ステンレス製容器に、エタノールを注入し、常温で攪拌しながら、ポリビニルブチラール粉末を添加し、添加したポリビニルブチラール粉末を全て溶解させた。ポリビニルブチラール粉末が全て溶解したときは半透明の溶液となっていることが確認できた。その後、モリブデン粉末を1～2 kgずつ、合計40 kg投入し

た。モリブデン粉末の攪拌に際して、エタノールが蒸発して不足する分は、必要に応じてエタノールを追加投入した。バインダーとしてポリビニルアルコール粉末を使用したモリブデン含有溶液を実施例1～5とした。

ここまでのモリブデン含有溶液の調製工程の条件を下記表1，2に示す。

[0024] [表1]

試料No.	ドーパ剤(添加量)
実施例1	カリウム(200質量ppm)
実施例2	ケイ素(500質量ppm)
実施例3	カリウム(150質量ppm) ケイ素(300質量ppm)
実施例4	カリウム(700質量ppm)
実施例5	ケイ素(600質量ppm)

[0025] [表2]

試料No.	モリブデン粉末		バインダー		有機溶媒		
	添加方法 (合計40kg)	平均粒径 FSSS ( $\mu\text{m}$ )	材質	体積部 (モリブデン粉末 を100体積部 としたときの 比)	品種	有機溶媒量 (モリブデン粉末 を100質量部 としたときの 量)	加熱温度
実施例1	2kg×20回	1.2	PVB	3	エタノール	0.2リットル	なし(室温)
実施例2	2kg×20回	3.2	PVB	8	エタノール	0.5リットル	なし(室温)
実施例3	2kg×20回	4.8	PVB	10	エタノール	0.6リットル	なし(室温)
実施例4	1kg×40回	6.0	PVB	15	エタノール	0.8リットル	なし(室温)
実施例5	1kg×40回	7.8	PVB	20	エタノール	1.0リットル	40°C

[0026] 次に、上記のように調製した実施例1～5に係る各モリブデン含有溶液を使用して、スプレードライヤーによる造粒工程を実施した。スプレードライヤーによる造粒工程の条件を下記表3に示す。

[0027]

[表3]

試料No.	モリブデン含有水溶液	目的とする造粒粉の平均粒径B ( $\mu\text{m}$ )	回転板の回転数A (rpm)	A/B	熱風温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	スプレッドライヤー内の減圧 (大気圧 $10^5\text{Pa}$ との差)
実施例1A	実施例1	40	15500	388	200	100Pa
実施例2A	実施例2	50	13500	270	230	200Pa
実施例2B	実施例2	80	8500	106	なし	300Pa
実施例3A	実施例3	110	7500	68	190	400Pa
実施例3B	実施例3	120	6500	54	250	500Pa
実施例4A	実施例4	80	9000	113	220	200Pa
実施例5A	実施例5	60	10000	167	280	0
実施例5B	実施例5	40	12000	300	150	200Pa
比較例1	実施例1	50	2000	40	200	0
比較例2	実施例1	20	20000	1000	200	0

[0028] 上記実施例1A～5Bおよび比較例1～2の製造方法によって得られたモリブデン造粒粉の平均粒径、アスペクト比、見掛け密度、流動性および製品歩留りを調査した。

なお、平均粒径は得られたモリブデン造粒粉の任意の100粒を抜き出し、拡大写真を撮り、そこに写る最大径を求め100粒の平均値を平均粒径とした。また、アスペクト比は、同様の拡大写真を使用し、モリブデン造粒粉の短径L1および長径L2を求め、それぞれのL2/L1の平均値をアスペクト比とした。また、見掛け密度および流動性はJIS-Z-2504に準拠した測定方法により測定した。また、製品歩留りは、投入したモリブデン粉末40kg量と回収されたモリブデン造粒粉の合計量との比「(造粒粉の合計量/40kg)×100%」から算出した。

その測定結果を下記表4に示す。

[0029]

[表4]

試料No.	造粒粉の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比	見掛け密度 (g/cc)	流動性 (sec/50g)	歩留り (%)
実施例1A	35	1.5	2.5	12	91
実施例2A	59	1.3	2.0	9	93
実施例2B	100	1.5	1.3	36	85
実施例3A	108	1.2	2.4	5	97
実施例3B	130	1.4	2.6	3	98
実施例4A	78	1.1	2.2	3	98
実施例5A	70	1.5	1.6	13	90
実施例5B	54	1.3	2.1	2	98
比較例1	80	2.2	1.0	58	50
比較例2	11	2.4	1.2	45	60

[0030] 上記表4に示す結果から明らかなように、各実施例に係るモリブデン造粒粉の製造方法によって製造されたモリブデン造粒粉は、目的とする平均粒径Bに対するずれが小さく、アスペクト比、見掛け密度および流動性が優れていた。また、歩留りも高く効率の良い製造方法であることが確認できた。それに対し、A/Bが本発明での規定範囲外である比較例1および比較例2では、いずれのパラメータも悪化した特性を示した。

### 符号の説明

- [0031] 1…容器（モリブデン含有溶液を調製するための容器）  
 2…有機溶媒  
 3…モリブデン粉末（ドーパ剤添加モリブデン粉末）  
 4…バインダー  
 5…必要に応じて再度投入する有機溶媒  
 6…モリブデン含有溶液  
 7…モリブデン含有溶液の投入口  
 8…回転板  
 9…モリブデン造粒粉

10…スプレードライヤーの外壁

11…モリブデン造粒粉の回収容器

## 請求の範囲

- [請求項1] 容器に有機溶媒を入れる工程と、  
上記有機溶媒にバインダーとしてのポリビニルブチラールを添加する工程と、  
上記有機溶媒を攪拌しながら、カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を添加した平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有溶液を調製する工程と、  
上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数を $A$  (rpm) とし、造粒粉の平均粒径を $B$  ( $\mu\text{m}$ ) としたときに、 $A/B$ が $50 \sim 700$ の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、  
を有することを特徴とするモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項2] 前記スプレードライヤーによる造粒工程完了後の造粒粉に対して、造粒粉の平均粒径 $B$ の $2 \sim 3$ 倍のメッシュ径を有する篩を通す篩分け工程をさらに実施することを特徴とする請求項1記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項3] 前記モリブデン造粒粉の平均粒径 $B$ が $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項4] 前記スプレードライヤーの回転板の回転数 $A$ が $5000 \sim 16000$  rpmであることを特徴とする請求項1または請求項3に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項5] 前記有機溶媒がエタノールであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項6] 前記カリウム成分の含有量が、カリウム元素単体換算で $100 \sim 1000$ 質量ppmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項5

のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。

- [請求項7] 前記アルミニウム成分の含有量が、アルミニウム元素単体換算で100～1000質量ppmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項8] 前記ケイ素成分の含有量が、ケイ素元素単体換算で100～1000質量ppmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項9] 前記投入するモリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積を3～20体積部とすることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項10] 前記得られるモリブデン造粒粉の見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項11] 前記モリブデン含有溶液は、モリブデン粉末量を100質量部としたとき、有機溶媒量が0.2～1リットルであることを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項12] 前記スプレードライヤーは、100～300℃の熱風を供給しながらモリブデン造粒粉の乾燥を実施することを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項13] 前記スプレードライヤーは、大気圧以下の減圧雰囲気中でモリブデン造粒粉の乾燥を実施することを特徴とする請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項14] 前記得られたモリブデン造粒粉の流動性が50sec/50g以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項15] カリウム成分、アルミニウム成分およびケイ素成分の少なくとも1種を含み、見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることを特徴と

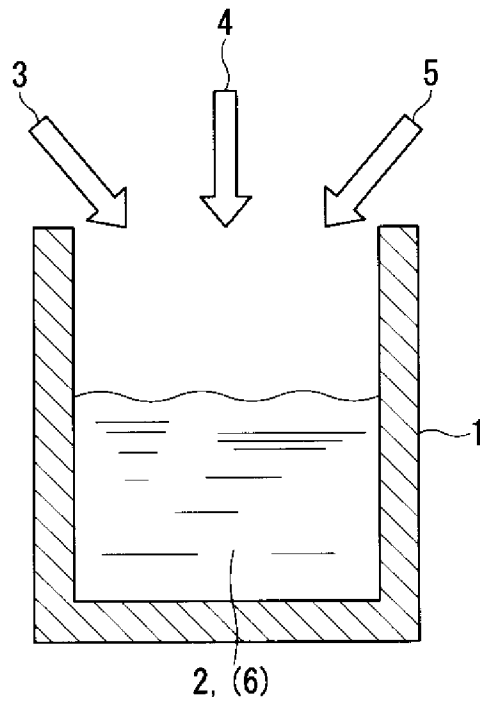
するモリブデン造粒粉。

[請求項16] 前記モリブデン造粒粉の平均粒径が20～150 $\mu$ mであること特徴とする請求項15に記載のモリブデン造粒粉。

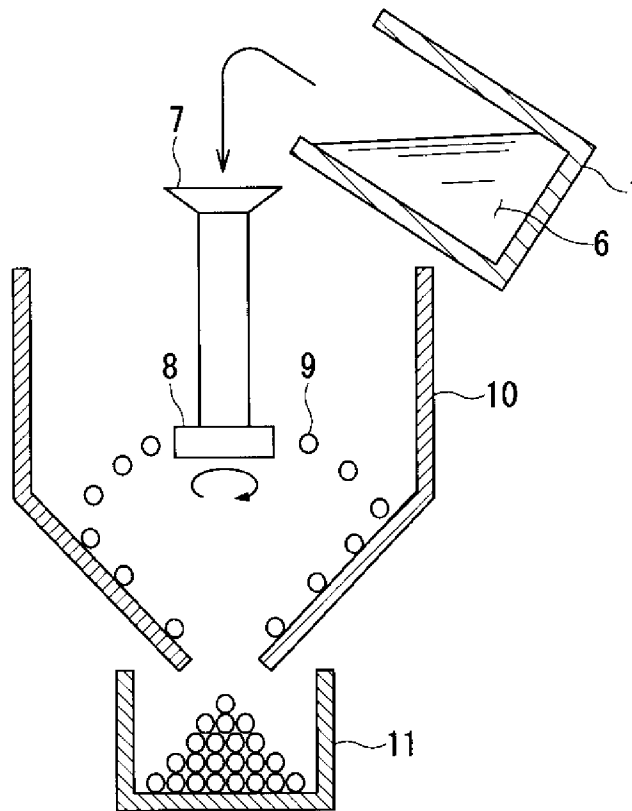
[請求項17] 前記モリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積が3～20体積部であることを特徴とする請求項15または請求項16に記載のモリブデン造粒粉。

[請求項18] 前記モリブデン粉末の流動性が50sec/50g以下であることを特徴とする請求項15乃至請求項17のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉。

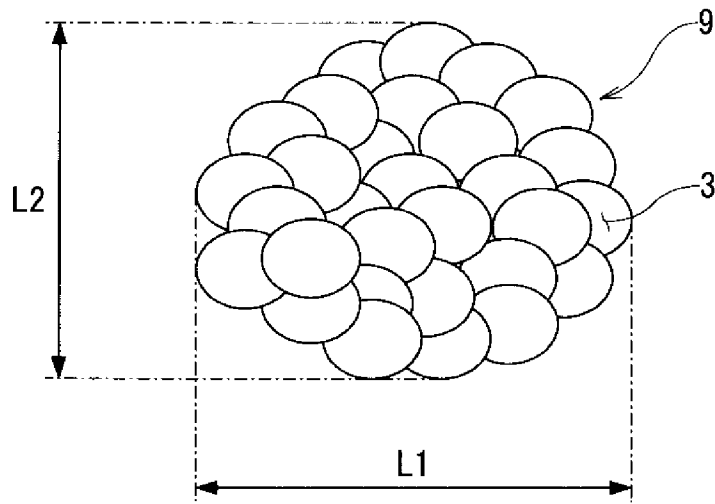
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22F1/00(2006.01) i, C22C27/04(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) B22F1/00, C22C27/04		
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 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
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 A	JP 2005-120400 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims & US 2007/0074598 A1 & EP 1674176 A1 & WO 2005/037464 A1 & DE 602004018351 A & KR 2006/0126935 A	15-18 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 15 June, 2012 (15.06.12)		Date of mailing of the international search report 26 June, 2012 (26.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-285759 A (H.C. Starck GmbH), 27 November 2008 (27.11.2008), claims & JP 4240534 B & JP 2000/500826 A & US 6126712 A1 & EP 956173 A & WO 97/019777 A1 & DE 19544107 A & AU 702983 B & AU 7683896 A & AT 199340 A & ES 2155209 A & PT 956173 A & HK 1017630 A & CA 2238281 A & CN 1202846 A	15-18 1-14
Y A	JP 01-098764 A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 17 April 1989 (17.04.1989), page 7, upper left column (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 11-199948 A (Toshiba Corp.), 27 July 1999 (27.07.1999), claims (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 59-150070 A (Toshiba Corp.), 28 August 1984 (28.08.1984), claims (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 59-150073 A (Toshiba Corp.), 28 August 1984 (28.08.1984), claims (Family: none)	15-18 1-14
A	JP 2004-052020 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims (Family: none)	1-18
A	JP 2005-291530 A (TDK Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, C22C27/04(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. B22F1/00, C22C27/04		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 A	JP 2005-120400 A (住友電気工業株式会社) 2005.05.12, 特許請求の範囲 & US 2007/0074598 A1 & EP 1674176 A1 & WO 2005/037464 A1 & DE 602004018351 A & KR 2006/0126935 A	15-18 1-14
Y A	JP 2008-285759 A (エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミツト・ベシュレンクテル・ハフツング) 2008.11.27, 特許請求の範囲 & JP 4240534 B & JP 2000/500826 A & US 6126712 A1 &	15-18 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 15.06.2012	国際調査報告の発送日 26.06.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 米田 健志 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 8924

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
	EP 956173 A & WO 97/019777 A1 & DE 19544107 A & AU 702983 B & AU 7683896 A & AT 199340 A & ES 2155209 A & PT 956173 A & HK 1017630 A & CA 2238281 A & CN 1202846 A	
Y A	JP 01-098764 A (帝国ピストンリング株式会社) 1989.04.17, 第7 頁左上欄 (ファミリーなし)	15-18 1-14
Y A	JP 11-199948 A (株式会社東芝) 1999.07.27, 特許請求の範囲 (フ ファミリーなし)	15-18 1-14
Y A	JP 59-150070 A (株式会社東芝) 1984.08.28, 特許請求の範囲 (フ ファミリーなし)	15-18 1-14
Y A	JP 59-150073 A (株式会社東芝) 1984.08.28, 特許請求の範囲 (フ ファミリーなし)	15-18 1-14
A	JP 2004-052020 A (松下電器産業株式会社) 2004.02.19, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2005-291530 A (TDK株式会社) 2005.10.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18