

(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
2024年4月18日(18.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/080302 A1

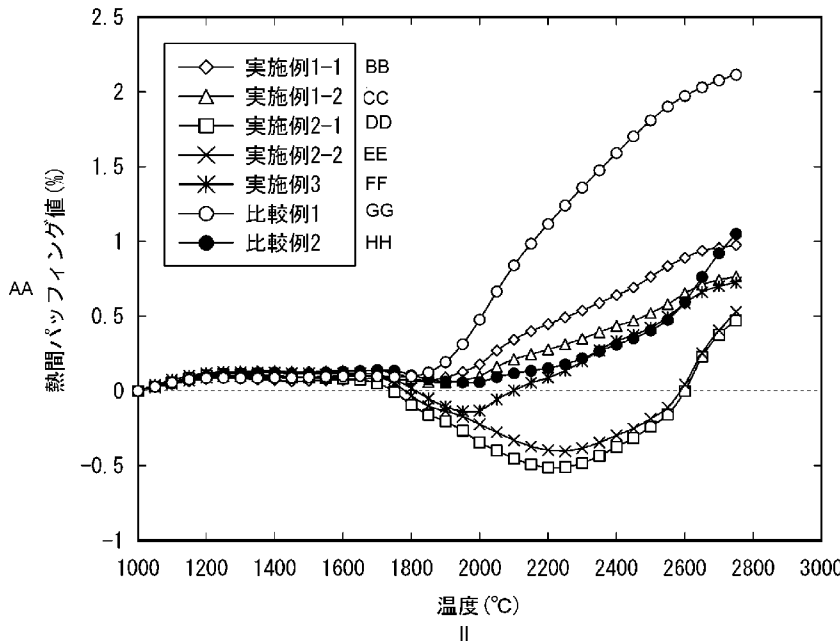
(51) 国際特許分類:
C04B 35/532 (2006.01) C01B 32/205 (2017.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/036878
(22) 国際出願日: 2023年10月11日(11.10.2023)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2022-163407 2022年10月11日(11.10.2022) JP
(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 下岡 智 (SHIMOOKA Satoshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 森竹 慎治(MORITAKE Shinji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 水野 弘樹(MIZUNO Hiroki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 宮地 悟(MIYAJI Satoru); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 田▲崎▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR GRAPHITE ELECTRODE PRODUCTION USE, METHOD FOR PRODUCING GREEN ELECTRODE FOR GRAPHITE ELECTRODE, METHOD FOR PRODUCING BAKED ELECTRODE FOR GRAPHITE ELECTRODE, AND METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 黒鉛電極製造用バインダー組成物、黒鉛電極用生電極の製造方法、黒鉛電極用焼成電極の製造方法、及び黒鉛電極の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a binder composition for graphite electrode production use, a method for producing a green electrode for a graphite electrode, a method for producing a backed electrode for a

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

graphite electrode, and a method for producing a graphite electrode, whereby it becomes possible to suppress the puffing of a needle coke without spending huge cost for the production of the needle coke and it also becomes possible to improve the production yield and properties of a graphite electrode. Provided is a binder composition for graphite electrode production use, which comprises an inhibitor for graphite electrode production use and a binder pitch. The binder composition for graphite electrode production use is mixed with a needle coke, then the resultant mixture is shaped to produce a green electrode, then the green electrode is burned at 500 °C to 1200 °C inclusive to produce a baked electrode, and then the baked electrode is graphitized at 2500°C to 3000°C inclusive to produce a graphite electrode.

(57) 要約: ニードルコークスの製造時に多大なコストをかけることなく、ニードルコークスのパフリングを抑制し、黒鉛電極の製造歩留まりと特性を向上させることができる黒鉛電極製造用バインダー組成物、黒鉛電極用生電極の製造方法、黒鉛電極用焼成電極の製造方法、及び黒鉛電極の製造方法を提供すること。黒鉛電極製造用インヒビターとバインダーピッチとを含有する、黒鉛電極製造用バインダー組成物。前記黒鉛電極製造用バインダー組成物とニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得た後、500℃以上1200℃以下で焼成して焼成電極を得て、前記焼成電極を2500℃以上3000℃以下で黒鉛化処理して黒鉛電極を得る。

明 細 書

発明の名称：

黒鉛電極製造用バインダー組成物、黒鉛電極用生電極の製造方法、黒鉛電極用焼成電極の製造方法、及び黒鉛電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛電極製造用バインダー組成物、黒鉛電極用生電極の製造方法、黒鉛電極用焼成電極の製造方法、及び黒鉛電極の製造方法に関する。

本願は、2022年10月11日に、日本に出願された特願2022-163407号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 石炭乾留時に副生するコールタールは、その大部分が縮合多環芳香族化合物から構成されており、以前から各種の炭素製品用の原料として使用されてきた。コールタール系製品群の構成割合は、約30%が留出油成分から得られるクレオソート油やナフタレン等の製品群、残り70%が非留出分である重質成分のコールタールピッチから得られる製品群である。これらのうち、コールタールピッチから製造されるニードルコークスは特に付加価値の高い製品として重要な位置を占めており、主に電気製鋼用黒鉛電極の骨材に使用される。ニードルコークスの製造においては、精製工程において夾雑物が取り除かれたピッチをディレイドコーカー等により400℃以上の温度でコーキングすることで生コークスを得る。次に、この生コークスを熱処理するカルサイン工程を経ることで生コークス中に含まれる水分や揮発成分が取り除かれたニードルコークスが得られる。黒鉛電極の製造工程においては、まずニードルコークス粒と成形体を製造する際の結合材であるバインダーピッチとを所定の割合で配合し、加熱捏合した後、押し出し成形して生電極を製造する。この生電極を焼成し、黒鉛化した後、加工することにより黒鉛電極製品が得られる。

[0003] この黒鉛電極は過酷な高温条件のもとで使用されるため、極めて高い耐熱

衝撃性が要求される。耐熱衝撃性の高い黒鉛電極を製造するためには熱膨張係数が小さいニードルコークスが必要とされる。コールタールピッチを原料とするニードルコークス（以下、「ピッチ系ニードルコークス」ということがある。）は、あらゆるコークスの中で熱膨張係数が最も小さいので、黒鉛電極の原料としては最も好ましいものである。しかしながら、ピッチ系ニードルコークスは良品質な黒鉛電極を与える反面、電極を製造する黒鉛化過程で、いわゆるパuffingと呼ばれる不可逆膨張現象を起こし易く、急速に黒鉛化した場合には製品に亀裂が発生して歩留りが著しく低下するといった欠点がある。

[0004] このため黒鉛電極の製造にあたっては、黒鉛化のための昇温を長時間かけて行う必要があり、生産性は著しく低いものであった。このパuffing現象は、主として黒鉛化過程の1500～2100℃の領域、ならびに、2500～2800℃の領域において、ピッチ系ニードルコークスに含まれる窒素や硫黄が急激に脱離、揮散するための異常膨張と考えられている。

[0005] 例えば、特許文献1、2では、1500℃以上でピッチコークスを加熱処理して脱窒素することでパuffingを低減する方法が提案されている。また、特許文献3では、生コークスを予め酸化処理等の前処理をした後に、通常のか焼温度で熱処理する手法が示されている。これらの方法は、前者は高温加熱に伴うエネルギー消費が大きくなり、後者は従来方法に比べて工程が複雑化するという課題がある。

さらに、特許文献4では、バインダーピッチ等と混練する前の、塊状および粒状のコークス表面にのみパuffingインヒビターとして用いる金属化合物を溶液状態で添加し、加熱処理することによって、インヒビター添加量を減少させつつパuffing抑制効果を増大させることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭60-33208号公報

特許文献2：特開昭60-208392号公報

特許文献3：特開昭63－135486号公報

特許文献4：特開2001－329271号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、これらの低パuffingニードルコークスの製造方法では、何れの場合もその経済性に難があり、実用化に至っていないか、あるいは、必ずしも十分なパuffing低減効果が得られないなどの問題がある。

[0008] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、ニードルコークスの製造時に多大なコストをかけることなく、ニードルコークスのパuffingを抑制し、黒鉛電極の製造歩留まりと特性を向上させることができる黒鉛電極製造用バインダー組成物、黒鉛電極用生電極の製造方法、黒鉛電極用焼成電極の製造方法、及び黒鉛電極の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一実施形態は、以下の態様を含む。

[1] 黒鉛電極製造用インヒビターとバインダーピッチとを含有する、黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[2] 前記黒鉛電極製造用インヒビターが、以下の元素(M β)からなる金属、および、以下の元素(M β)を有する酸化物の少なくとも一方を含む、

[1]に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

元素(M β)：長周期型周期表の第4族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第13族元素、第14族元素および第15族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。

[3] 前記元素(M β)が、Si、Ge、Al、B、Ti、FeおよびPからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である、[2]に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[4] 前記元素(M β)を有する酸化物が、以下の元素(M α)および前記元素(M β)を有する複合酸化物である、[2]または[3]に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

元素 ($M\alpha$) : 少なくとも一種の金属元素 (ただし元素 ($M\beta$) を除く)。
。

[5] 前記元素 ($M\alpha$) が、K、Sc、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、[4] に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[6] 前記元素 ($M\alpha$) が、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、[4] に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[7] 前記元素 ($M\alpha$) が、Mg、Ca、Sr および Ba、並びに La および Ce からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、[4] に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[8] 前記元素 ($M\alpha$) が、Ca および Ce の少なくとも一方である、[4] に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[9] 前記複合酸化物の組成式が、以下の式 (1) である、[4] ~ [8] のいずれかに記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$M\alpha_{3-x}M\beta_{1-y}O_{5-z} \quad \cdots (1)$$

(式中、 $0 \leq x < 3$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 5$ である。)

[10] 前記バインダーピッチが、コールタール、FCCデカントオイル、エチレンヘビーエンド、石油系残渣、石油系廃棄物、バイオマスオイル、またはバイオマスタールに由来するピッチの1種以上を含む、[1] ~ [9] のいずれかに記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[11] 前記バインダーピッチの総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合 (重量%) を X としたとき、 $0.02 < X < 60$ である、[1] ~ [10] に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[12] 以下の評価試験 (i) で作成されたテストピースの下記式 (1) で算出されるパuffing値 P_{2800} が 1.20% 以下である、[1] ~ [11] のいずれかに記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{2800} = (L2 - L1) / L1 \times 100 \quad \cdots (1)$$

ただし式（１）中のＬ１およびＬ２は以下の意味を示す。

Ｌ１：焼成前のテストピースの厚み（mm）

Ｌ２：２８００℃まで焼成後のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（ｉ）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で３０重量％となるバインダーピッチと２重量％または５重量％となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、１６５℃で加熱しながら５分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度１６５℃で加熱しながら５分間混練する。これを２０mmφ×３mm～１５mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて１０００℃で３時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度２０℃／分で２８００℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースのＬ１およびＬ２を測定する。

[１３] 以下の評価試験（ｉｉ）で作成されたテストピースの下記式（１１）で算出されるパuffing値 $P_{1700-2100}$ が０．７％以下である、[１]～[１２]のいずれかに記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \cdots (11)$$

ただし式（１１）中のＬ３、Ｌ４およびＬ５は以下の意味を示す。

Ｌ３：２１００℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

Ｌ４：１７００℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

Ｌ５：１０００℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（ｉｉ）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で３０重量％となるバインダーピッチと２重量％または５重量％となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、１６５℃で加熱しながら５分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度１６５℃で加熱しながら５分間混練する。これを２０mmφ×３mm～１５mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて１０００℃で３時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとす

る。テストピースを昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 2800°C まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースの L_3 、 L_4 および L_5 を測定する。

[14] 以下の評価試験 (iii) で作成されたテストピースの下記式 (I) で算出されるパuffing 値 P_{2800} が 1.20% 以下である、[1] ~ [13] のいずれかに記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{2800} = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100 \quad \dots (I)$$

ただし式 (I) 中の L_1 および L_2 は以下の意味を示す。

L_1 : 焼成前のテストピースの厚み (mm)

L_2 : 2800°C まで焼成後のテストピースの厚み (mm)

<評価試験 (iii)>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で 30 重量%となる粉末状にしたバインダーピッチと 2 重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを室温下で 10 分間混ぜ合わせ、その後、石炭系ニードルコークスを添加して 165°C で加熱しながら 5 分間混練する。これを $20\text{mm}\Phi \times 3\text{mm} \sim 15\text{mm}$ の円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて 1000°C で 3 時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 2800°C まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースの L_1 および L_2 を測定する。

[15] 以下の評価試験 (iv) で作成されたテストピースの下記式 (II) で算出されるパuffing 値 $P_{1700-2100}$ が 0.7% 以下である、[1] ~ [14] のいずれかに記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{1700-2100} = (L_3 - L_4) / L_5 \times 100 \quad \dots (II)$$

ただし式 (II) 中の L_3 、 L_4 および L_5 は以下の意味を示す。

L_3 : 2100°C 焼成時点のテストピースの厚み (mm)

L_4 : 1700°C 焼成時点のテストピースの厚み (mm)

L_5 : 1000°C 焼成時点のテストピースの厚み (mm)

<評価試験 (iv)>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となる粉末状にしたバインダーピッチと2重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを室温下で10分間混ぜ合わせ、その後、石炭系ニードルコークスを添加して165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmφ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[16] 前記評価試験(i)において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式(1)で算出されるパuffing値(ブランク)を P_{2800b} としたとき、 P_{2800}/P_{2800b} で算出されるパuffing値の比が1未満である、[12]に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[17] 前記評価試験(ii)において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式(11)で算出されるパuffing値(ブランク)を $P_{1700-2100b}$ としたとき、 $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ で算出されるパuffing値の比が1未満である、[13]に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[18] 黒鉛電極製造用インヒビターとバインダーピッチとを混合して黒鉛電極製造用バインダー組成物を製造し、

前記黒鉛電極製造用バインダー組成物とニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得る、黒鉛電極用生電極の製造方法。

[19] 前記黒鉛電極製造用インヒビターが、以下の元素(Mβ)からなる金属、および、以下の元素(Mβ)を有する酸化物の少なくとも一方を含む、[18]に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

元素(Mβ)：長周期型周期表の第4族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第13族元素、第14族元素および第15族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。

〔20〕前記元素（ $M\beta$ ）が、Si、Ge、Al、B、Ti、FeおよびPからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である、〔19〕に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

〔21〕前記元素（ $M\beta$ ）を有する酸化物が、以下の元素（ $M\alpha$ ）および前記元素（ $M\beta$ ）を有する複合酸化物である、〔19〕または〔20〕に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

元素（ $M\alpha$ ）：少なくとも一種の金属元素（ただし元素（ $M\beta$ ）を除く）。

〔22〕前記元素（ $M\alpha$ ）が、K、Sc、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、〔21〕に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

〔23〕前記元素（ $M\alpha$ ）が、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、〔21〕に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

〔24〕前記元素（ $M\alpha$ ）が、Mg、Ca、SrおよびBa、並びにLaおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、〔21〕に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

〔25〕前記元素（ $M\alpha$ ）が、CaおよびCeの少なくとも一方である、〔21〕に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

〔26〕前記複合酸化物の組成式が、以下の式（1）である、〔21〕～〔25〕のいずれかに記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

$$M\alpha_{3-x}M\beta_{1-y}O_{5-z} \quad \cdots (1)$$

（式中、 $0 \leq x < 3$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 5$ である。）

〔27〕前記バインダーピッチが、コールタール、FCCデカントオイル、エチレンヘビーエンド、石油系残渣、石油系廃棄物、バイオマスオイル、またはバイオマスタールに由来するピッチの1種以上を含む、〔18〕～〔26〕のいずれかに記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

〔28〕前記バインダーピッチの総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒ

ビターの割合（重量％）をXとしたとき、 $0.02 < X < 60$ である、[18]～[27]のいずれかに記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[29] 前記黒鉛電極製造用バインダー組成物について、以下の評価試験（i）で作成されたテストピースの下記式（I）で算出されるパuffing値 P_{2800} が1.20％以下である、[18]～[28]のいずれかに記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

$$P_{2800} = (L2 - L1) / L1 \times 100 \quad \cdots (I)$$

ただし式（I）中のL1およびL2は以下の意味を示す。

L1：焼成前のテストピースの厚み（mm）

L2：2800℃まで焼成後のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（i）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量％となるバインダーピッチと2重量％または5重量％となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、165℃で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmΦ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃／分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースのL1およびL2を測定する。

[30] 前記黒鉛電極製造用バインダー組成物について、以下の評価試験（ii）で作成されたテストピースの下記式（II）で算出されるパuffing値 $P_{1700-2100}$ が0.7％以下である、[18]～[29]のいずれかに記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \cdots (II)$$

ただし式（II）中のL3、L4およびL5は以下の意味を示す。

L3：2100℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L4：1700℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L 5 : 1 0 0 0℃焼成時点のテストピースの厚み (mm)

<評価試験 (i i) >

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となるバインダーピッチと2重量%または5重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、165℃で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmΦ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[31] 前記評価試験 (i) において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式 (I) で算出されるパuffing値 (ブランク) を P_{2800b} としたとき、 P_{2800}/P_{2800b} で算出されるパuffing値の比が1未満である、[29] に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[32] 前記評価試験 (i i) において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式 (I I) で算出されるパuffing値 (ブランク) を $P_{1700-2100b}$ としたとき、 $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ で算出されるパuffing値の比が1未満である、[30] に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[33] [18] ～ [32] のいずれかに記載の黒鉛電極用生電極の製造方法によって生電極を製造し、前記生電極を500℃以上1200℃以下で焼成して焼成電極を得る、黒鉛電極用焼成電極の製造方法。

[34] 前記焼成電極の総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合 (重量%) を Y としたとき、 $0.02 < Y < 15$ である、[33] に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法。

[35] [33] または [34] に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法に

よって焼成電極を製造し、前記焼成電極を2500℃以上3000℃以下で黒鉛化处理して黒鉛電極を得る、黒鉛電極の製造方法。

[36] 前記黒鉛電極中に残存する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合が0.01重量%以下である、[35]に記載の黒鉛電極の製造方法。

[37] [1]～[17]のいずれか一項に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物と、ニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得る、黒鉛電極用生電極の製造方法。

[38] [37]に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法によって生電極を製造し、前記生電極を500℃以上1200℃以下で焼成して焼成電極を得る、黒鉛電極用焼成電極の製造方法。

[39] 前記焼成電極の総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合(重量%)をYとしたとき、 $0.02 < Y < 15$ である、[38]に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法。

[40] [38]または[39]に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法によって焼成電極を製造し、前記焼成電極を2500℃以上3000℃以下で黒鉛化处理して黒鉛電極を得る、黒鉛電極の製造方法。

[41] 前記黒鉛電極中に残存する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合が0.01重量%以下である、[40]に記載の黒鉛電極の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、インヒビターとバインダーピッチとを含有する黒鉛電極製造用バインダー組成物として用いることにより、ニードルコークスの製造時に多大なコストをかけることなく、ニードルコークスのパuffingを抑制し、黒鉛電極の製造歩留まりと特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1-1、1-2、2-1、2-2、3および比較例1、2の熱膨張計測定による熱間パuffing値を示した図である。

[図2]実施例1-1、1-2、2-1、2-2および比較例1の熱間パuffingの測定で得られたデータを差分法で示した図である。

[図3]実施例3および比較例1、3の熱膨張計測定による熱間パuffing値を示した図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

以下の説明において「重量%」は「質量%」と同義であり、「重量部」は「質量部」と同義である。

本発明において「ピッチ系」は「石炭系」と同義の語として扱うものとする。

本発明でいう「コークスの硫黄分」とは、JIS M8813に従って測定される値を意味する。また、本発明でいう「コークスの窒素分」とは、JIS M8819に従って測定される値を意味する。

[0013] 1. 黒鉛電極製造用バインダー組成物

本発明の一実施形態は、黒鉛電極製造用バインダー組成物に関する。

実施形態の黒鉛電極製造用バインダー組成物は、黒鉛電極の製造に用いられる組成物であって、バインダーピッチ中に黒鉛電極製造用インヒビター（以下、単に「インヒビター」ということがある。）を含有する。

インヒビターの添加量を低減しつつパuffing抑制効果を増大させることができることから、インヒビターをバインダーピッチに含有させた組成物であることが好ましい。

[0014] 1. 1. 黒鉛電極製造用インヒビター

実施形態の黒鉛電極製造用バインダー組成物に用いるインヒビターは、ニードルコークスと同時に焼成して黒鉛電極を得る際にニードルコークスのパuffingを抑制するためのものである。

[0015] 実施形態の一つのインヒビターは、元素(M β)からなる金属、および、元素(M β)を有する酸化物の少なくとも一方を含む。

元素(M β)：長周期型周期表の第4族元素(Ti、Zr、Hf)、第8

族元素 (Fe、Ru、Os)、第9族元素 (Co、Rh、Ir)、第10族元素 (Ni、Pr、Pt)、第13族元素 (B、Al、Ga、In) 第14族元素 (Si、Ge、Sn) および第15族元素 (P、Sb、Bi) からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。

[0016] (第一の実施形態)

第一の実施形態のインヒビターは、元素 ($M\alpha$) および元素 ($M\beta$) を有する複合酸化物、または、元素 ($M\beta$) からなる金属、合金を含む。

元素 ($M\alpha$) : 少なくとも一種以上の金属元素 (ただし元素 ($M\beta$) を除く)。

元素 ($M\beta$) : 長周期型周期表の第4族元素 (Ti、Zr、Hf)、第8族元素 (Fe、Ru、Os)、第9族元素 (Co、Rh、Ir)、第10族元素 (Ni、Pr、Pt)、第13族元素 (B、Al、Ga、In) 第14族元素 (Si、Ge、Sn) および第15族元素 (P、Sb、Bi) からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。

[0017] 元素 ($M\alpha$) としては、パuffingを低減させやすいことから、K、Sc、アルカリ土類金属元素 (Mg、Ca、Sr、Ba) および希土類金属元素 (Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素であることが好ましく、アルカリ土類金属および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種以上の金属元素であることがより好ましく、Mg、Ca、Sr、及び、Ba、並びにLa及びCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素がさらに好ましく、CaおよびCeの少なくとも一方が特に好ましい。

[0018] 元素 ($M\beta$) としては、パuffingを低減させやすいことから、Si、Ge、Al、B、Ti、FeおよびPからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素であることが好ましく、SiおよびGeの少なくとも一種の元素であることがより好ましく、Siが最も好ましい。

[0019] 第一の実施形態のインヒビターの組成式は、特に限定されないが、パッフ

ィングを低減させやすいことから、以下の式（１）であることが好ましい。

$$M\alpha_{3-x}M\beta_{1-y}O_{5-z} \quad \cdots (1)$$

（式中、 $0 \leq x < 3$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 5$ である。）

[0020] 式中、 x は、パフィングを低減させるやすいことから、 $0 \leq x < 3$ が好ましく、 $0.05 \leq x \leq 2.5$ がより好ましく、 $0.1 \leq x \leq 2$ が特に好ましい。

式中、 y は、パフィングを低減させやすいことから、 $0 \leq y < 1$ が好ましく、 $0.01 \leq y \leq 0.8$ がより好ましく、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ が特に好ましい。

式中、 z は、パフィングを低減させやすいことから、 $0 \leq z < 5$ が好ましく、 $0.05 \leq z \leq 4$ がより好ましく、 $0.1 \leq z \leq 3$ が特に好ましい。

[0021] 元素（ $M\alpha$ ）および元素（ $M\beta$ ）を有する複合酸化物の具体例としては、例えば、 $MgSi_3O_7$ 、 Mg_3SiO_5 、 $Mg_{14}Si_5O_{24}$ 、 MgO 、 Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 、 $CaSiO_3$ 、 $Ca_8Si_5O_{18}$ 、 $CaSi_2O_5$ 、 CaO 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $SrSiO_3$ 、 Sr_3SiO_5 、 $SrSi_2O_5$ 、 Sr_2SiO_4 、 Ba_3SiO_5 、 Ba_2SiO_4 、 $BaSiO_3$ 、 $BaSi_2O_5$ 、 $Ba_2Si_3O_8$ 、 $Ba_5Si_8O_{21}$ 、 $Ba_3Si_5O_{13}$ 、 Ba_2SiO_4 、 BaO 、 $BaCO_3$ 、 Ce_2SiO_5 、 $Ce_2Si_2O_7$ 、 $Ce_2Si_4O_{11}$ 、 $CeSi_3O_8$ 、 Ce_3SiO_8 、 $Ce_6Si_6O_{21}$ 、 $La_5Si_3O_{13.5}$ 、 $La_6Si_6O_{21}$ 、 La_2SiO_5 、 $La_2Si_4O_{11}$ 、 $La_2Si_6O_{16}$ 、 $Pr_{4.67}Si_3O_{13}$ 、 $Pr_2Si_2O_7$ 、 Pr_6Si_2 、 $Pr_6Si_{12}O_{25}$ 、 $Eu_5Si_3O_{13}$ 、 $Eu_2Si_2O_7$ 、 Eu_2SiO_4 、 $Eu_6Si_{12}O_{33}$ 、 $CaGe_2O_5$ 、 Ca_3GeO_5 、 Ca_2GeO_4 、 $Ca_5Ge_3O_{11}$ 、 $CaGeO_3$ 、 $Ca_2Ge_7O_{16}$ 、 $CaAl_{12}O_{19}$ 、 $CaAl_4O_7$ 、 $Ca_4Al_6O_{13}$ 、 $Ca_5Al_6O_{14}$ 、 $Ca_6Al_7O_{16}$ 、 $Ca_2Al_2O_5$ 、 $Ca_3Al_2O_6$ 、 $CaFeO_2$ 、 $Ca_2Fe_2O_5$ 、 $CaFeO_3$ 、 $CaFe_2O_4$ 、 $CaFe_3O_5$ 、 $CaFe_4O_6$ 、 $CaFe_5O_7$ 、 $CaFe_6O_8$ 、 $CaTi_2O_4$ 、 $CaTi_2O_5$ 、 $Ca_3Ti_2O_7$ 、 $Ca_4Ti_3O_{10}$ 、 $CaTiO_3$ 、 $CaTi_5O_{11}$ 、 $Mg_2Al_4O_8$ 、 $MgAl_2O_4$ 、

$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 、 MgGe_2O_4 、 Mg_2TiO_4 、 MgTiO_3 、 MgTi_2O_4 、 MgTi_2O_5 、 MgFe_2O_4 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 SrAl_4O_7 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Sr}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{19}$ 、 Sr_3GeO 、 SrGe_4O_9 、 SrGeO_3 、 Sr_3GeO_5 、 $\text{SrTi}_{11}\text{O}_{20}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 SrTiO_3 、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 Sr_2TiO_4 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_9$ 、 SrFe_2O_4 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_3\text{O}_6$ 、 SrFeO_2 、 $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ 、 SrFeO_3 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ 、 Sr_2FeO_3 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ 、 SrFeO_4 、 Sr_2FeO_4 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 BaAl_4O_7 、 BaAl_2O_4 、 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_{21}\text{Ge}_2\text{O}_5$ 、 Ba_3GeO 、 Ba_3GeO_5 、 $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ 、 BaGeO_3 、 BaGe_2O_5 、 $\text{Ba}_2\text{Ge}_5\text{O}_{12}$ 、 BaGe_4O_9 、 Ba_3TiO_5 、 Ba_2TiO_4 、 $\text{Ba}_4\text{Ti}_5\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ba}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 、 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 、 BaTi_4O_9 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$ 、 Ba_3FeO_5 、 Ba_2FeO_4 、 BaFeO_2 、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Fe}_5\text{O}_{14}$ 、 BaFeO_3 、 BaFe_2O_4 、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ 、 BaFe_4O_7 、 $\text{BaFe}_7\text{O}_{11}$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{15}\text{O}_{23}$ を例示できる。第一の実施形態のインヒビターに含まれる複合酸化物は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0022] 第一の実施形態のインヒビターの製造方法としては、特に限定されず、例えば、目的の複合酸化物の組成比になるように原料となる化合物を計り取って混合し、 1000°C ～ 1500°C の温度範囲で大気雰囲気および還元雰囲気で焼成する等の公知の方法が例示できる。

また、得られたインヒビターの粒径の上限は得に限定はされないが、 $10000\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。粒径の下限も特に限定はされないが、 1nm 以上がより好ましく、 10nm が特に好ましく、 100nm 以上が最も好ましい。粒径をこの範囲に制御することで、バインダーピッチ中にインヒビターを

均一に分散させやすく、また、得られたインヒビターの結晶性を維持させ、パuffing効果を高めることが期待できる。

なお、本明細書において、「インヒビターの粒径」は、レーザー回折型粒度分布計MT3300EX（マイクロトラック・ベル社製）を使用して分散媒にエタノールを用いた方法によって測定されるモード径を意味する。

[0023] 元素（ $M\alpha$ ）および元素（ $M\beta$ ）を有する複合酸化物を含む第一の実施形態のインヒビターを用いることで、パuffing抑制効果が増大し、黒鉛電極の製造歩留まりと特性が向上する。第一の実施形態のインヒビターがこのような効果を奏する理由は未だ明らかではないが、以下のように推察される。

黒鉛電極用ニードルコークスの焼成時に第一の実施形態のインヒビターが存在することにより、黒鉛電極から窒素が脱離する温度よりも低い温度で、窒素を含む複合化合物が形成されるか、あるいは、硫黄を含む複合化合物が形成され、インヒビター未添加系とは窒素脱離や硫黄脱離のタイミングがずれるため、パuffing現象が抑制されると推察される。すなわち、第一の実施形態のインヒビターが元素（ $M\alpha$ ）および元素（ $M\beta$ ）を有する複合酸化物を含むため、焼成時の昇温過程においてコークス中の窒素または硫黄と反応して複合化合物（窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、炭窒化物）を形成することから、第一の実施形態による効果を奏するものであると推察される。

[0024] （第二の実施形態）

第二の実施形態のインヒビターは、元素（ $M\alpha$ ）からなる金属または元素（ $M\alpha$ ）を有する酸化物、および、元素（ $M\beta$ ）からなる金属または元素（ $M\beta$ ）を有する酸化物を含む。第二の実施形態のインヒビターは、パuffingを低減させやすいことから、元素（ $M\alpha$ ）を有する酸化物および元素（ $M\beta$ ）を有する酸化物を含むことが好ましい。

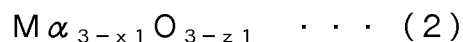
元素（ $M\alpha$ ）：少なくとも一種以上の金属元素（ただし元素（ $M\beta$ ）を除く）。

元素 ($M\beta$) : 長周期型周期表の第4族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第13族元素、第14族元素および第15族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。

[0025] <元素 ($M\alpha$) からなる金属または元素 ($M\alpha$) を有する酸化物>

元素 ($M\alpha$) としては、パuffingを低減させやすいことから、K、Sc、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素であることが好ましく、Sc、アルカリ土類金属、希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素であることがより好ましく、アルカリ土類金属、希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素であることが特に好ましく、アルカリ土類金属が最も好ましい。

[0026] 元素 ($M\alpha$) を有する酸化物の組成式としては、特に限定されないが、パuffingを低減させやすいことから、以下の式 (2) であることが好ましい。



(式中、 $M\alpha$ は元素 ($M\alpha$) であり、 $0 \leq x1 < 3$ 、 $0 \leq z1 < 3$ である。)

[0027] 式中、 $x1$ は、パuffingを低減させやすいことから、 $0 \leq x1 < 3$ が好ましく、 $0.05 \leq x1 \leq 2.5$ がより好ましく、 $0.1 \leq x1 \leq 2$ が特に好ましい。

式中、 $z1$ は、パuffingを低減させやすいことから、 $0 \leq z1 < 3$ が好ましく、 $0.05 \leq z1 \leq 2.5$ がより好ましく、 $0.1 \leq z1 \leq 2$ が特に好ましい。

[0028] 元素 ($M\alpha$) からなる金属または元素 ($M\alpha$) を有する酸化物の具体例としては、例えば、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、Ca、MgO、MgCO₃、Mg(OH)₂、Mg、SrO、SrCO₃、Sr(OH)₂、Sr、BaO、BaCO₃、Ba(OH)₂、Ba、CeO₂、Ce、Pr₆O₁₁、Pr、Eu₂O₃、Euを例示できる。第二の実施形態のインヒビターに含まれ

る元素 ($M\alpha$) を有する酸化物は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0029] <元素 ($M\beta$) からなる金属または元素 ($M\beta$) を有する酸化物>

元素 ($M\beta$) としては、パuffingを低減させやすいことから、Si、Ge、Al、B、Ti、FeおよびPからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素であることが好ましく、SiおよびGeの少なくとも一種の元素であることがより好ましく、Siが最も好ましい。

[0030] 元素 ($M\beta$) を有する酸化物の組成式としては、特に限定されないが、パuffingを低減させやすいことから、以下の式 (3) であることが好ましい。

$$M\beta_{1-y_1}O_{2-z_2} \quad \cdots (3)$$

(式中、 $M\beta$ は元素 ($M\beta$) であり、 $0 \leq y_1 < 1$ 、 $0 \leq z_2 < 2$ である。)

[0031] 式中、 y_1 は、パuffingを低減させやすいことから、 $0 \leq y_1 < 1$ が好ましく、 $0.01 \leq y_1 \leq 0.8$ がより好ましく、 $0.1 \leq y_1 \leq 0.5$ が特に好ましい。

式中、 z_2 は、パuffingを低減させやすいことから $0 < z_2 \leq 2$ が好ましく、 $0.05 \leq z_2 \leq 0.2$ がより好ましく、 $0.1 \leq z_2 \leq 0.15$ が特に好ましい。

[0032] 元素 ($M\beta$) からなる金属または元素 ($M\beta$) を有する酸化物の具体例としては、例えば、 SiO_2 、Si、 SiO_x 、 GeO_2 、Ge、 Al_2O_3 、Al、 B_2O_3 、 P_2O_5 を例示できる。第二の実施形態のインヒビターに含まれる元素 ($M\beta$) を有する酸化物は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0033] 第二の実施形態のインヒビターの製造方法としては、特に限定されず、例えば、元素 ($M\alpha$) と元素 ($M\beta$) を目的の比率となるように計り取って混合し、 $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲で大気雰囲気および還元雰囲気で焼成し、元素 ($M\alpha$) を有する酸化物と元素 ($M\beta$) を有する酸化物とが複

合化されたインヒビターを得る方法を例示できる。

また、元素 ($M\alpha$) を有する酸化物と元素 ($M\beta$) を有する酸化物とを混合して調製してもよい。複合化されたインヒビターの粒径は特に限定はされないが、 $10000\mu m$ 以下がより好ましく、 $1000\mu m$ 以下が特に好ましく、 $100\mu m$ 以下が最も好ましい。粒径の下限も特に限定はされないが、 $1nm$ 以上がより好ましく、 $10nm$ が特に好ましく、 $100nm$ 以上が最も好ましい。粒径をこの範囲に制御することで、バインダーピッチ中にインヒビターを均一に分散させやすく、パuffing効果を高めることが期待できる。

[0034] 元素 ($M\alpha$) を有する酸化物および元素 ($M\beta$) を有する酸化物の混合比率としては、特に限定されないが、低パuffingとなるため、元素 ($M\alpha$) を有する酸化物に対する元素 ($M\beta$) を有する酸化物の重量比として、その下限は、通常 0.01 以上、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.1 以上であり、一方、その上限は、通常 1 以下、好ましくは 0.7 以下、より好ましくは 0.5 以下である。

[0035] 元素 ($M\beta$) からなる金属または元素 ($M\alpha$) を有する酸化物、および、元素 ($M\beta$) からなる金属または元素 ($M\beta$) を有する酸化物を含む第二の実施形態のインヒビターを用いることで、パuffing抑制効果が増大し、黒鉛電極の製造歩留まりと特性が向上する。第二の実施形態のインヒビターがこのような効果を奏する理由は未だ明らかではないが、以下のように推察される。

黒鉛電極用ニードルコークスの焼成時に第二の実施形態のインヒビターが存在することにより、黒鉛電極から窒素が脱離する温度よりも低い温度で、窒素を含む複合化合物が形成されるか、あるいは、硫黄を含む複合化合物が形成され、インヒビター未添加系とは窒素脱離や硫黄脱離のタイミングがずれるために、パuffing現象が抑制されると推察される。すなわち、第二の実施形態のインヒビターが、元素 ($M\beta$) からなる金属または元素 ($M\alpha$) を有する酸化物と、元素 ($M\beta$) からなる金属または元素 ($M\beta$) を有す

る酸化物を含むため、焼成時の昇温過程においてコークス中の窒素または硫黄と反応して複合化合物（窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、炭窒化物）を形成することから、第二の実施形態による効果を奏するものであると推察される。

[0036] 1. 2. バインダーピッチ

バインダーピッチとしては、ニードルコークスの原料ピッチと同じものを使用することができる。例えば、コールタール、FCCデカントオイル、エチレンヘビーエンド、石油系残渣、石油系廃棄物、バイオマスオイル、バイオマスタール等に由来するピッチを例示できる。バインダーピッチは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] バインダーピッチの総重量に対するインヒビターの割合（重量％）をXとしたとき、 $0.02 < X < 60$ であることが好ましい。これにより、パuffing低減効果が十分に得られやすく、また電極製品への悪影響を低減することも容易になる。

インヒビターの割合Xは、 $0.2 < X < 50$ がより好ましく、 $2 < X < 40$ がさらに好ましい。

[0038] 1. 3. 黒鉛電極製造用バインダー組成物の物性

実施形態の黒鉛電極製造用バインダー組成物は、黒鉛電極の製造時におけるニードルコークスのパuffingを抑制しやすいことから、以下の評価試験(i)で作成されたテストピースの下記式(1)で算出されるパuffing値 P_{2800} が1.20％以下であることが好ましい。

$$P_{2800} = (L2 - L1) / L1 \times 100 \quad \cdots (1)$$

ただし式(1)中のL1およびL2は以下の意味を示す。

L1：焼成前のテストピースの厚み（mm）

L2：2800℃まで焼成後のテストピースの厚み（mm）

[0039] <評価試験(i)>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量％となるバインダーピッチと2重量％または5重量％となる黒鉛電極製造用インヒビターとを

混ぜ合わせ、 165°C で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度 165°C で加熱しながら5分間混練する。これを $20\text{ mm}\Phi\times 3\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$ の円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて 1000°C で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 2800°C まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースの L_1 および L_2 を測定する。

[0040] 評価試験 (i) で作成されたテストピースのパuffing値 P_{2800} は、 1.2% 以下が好ましく、 1.15% 以下がより好ましく、 1.1% 以下がさらに好ましく、 1.05% 以下が特に好ましく、 1% 以下がより一層好ましく、 0% 以下であることが最も好ましい。また、評価試験 (i) で作成されたテストピースのパuffing値 P_{2800} の下限値は、特に制限されないが、 -5% 以上が好ましく、 -2% 以上がより好ましい。前記パuffing値 P_{2800} の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば -5% 以上 1.20% 以下であることが好ましい。

[0041] 前記評価試験 (i) において、インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式 (I) で算出されるパuffing値 (ブランク) を P_{2800b} とする。

このとき、評価試験 (i) のテストピースについての P_{2800}/P_{2800b} で算出されるパuffing値の比は、 1 未満が好ましく、 0.95 以下がより好ましく、 0.9 以下がさらに好ましく、 0.85 以下が特に好ましい。評価試験 (i) のテストピースについての P_{2800}/P_{2800b} は小さいほど好ましい。前記 P_{2800}/P_{2800b} の下限は限定されないが、実質的には -1.5 以上であってよい。

[0042] 実施形態の黒鉛電極用ニードルコークスは、黒鉛電極の製造時におけるニードルコークスのパuffingを抑制しやすいことから、以下の評価試験 (ii) で作成されたテストピースの下記式 (II) で算出されるパuffing値 $P_{1700-2100}$ が 0.7% 以下であることが好ましい。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \dots (11)$$

ただし式(11)中のL3、L4およびL5は以下の意味を示す。

L3：2100℃焼成時点のテストピースの厚み(mm)

L4：1700℃焼成時点のテストピースの厚み(mm)

L5：1000℃焼成時点のテストピースの厚み(mm)

[0043] <評価試験(ii)>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となるバインダーピッチと2重量%または5重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、165℃で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmφ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[0044] 評価試験(ii)で作成されたテストピースのパuffing値 $P_{1700-2100}$ は、0.7%以下が好ましく、0.6%以下がさらに好ましく、0.5%以下が特に好ましく、0.4%以下が最も好ましい。また、評価試験(ii)で作成されたテストピースのパuffing値 $P_{1700-2100}$ の下限値は、特に制限されないが、-5%以上が好ましく、-2%以上がより好ましい。前記パuffing値 $P_{1700-2100}$ の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば-5%以上0.7%以下であることが好ましい。

[0045] 前記評価試験(ii)において、インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式(11)で算出されるパuffing値(ブランク)を $P_{1700-2100b}$ とする。

このとき、評価試験(ii)のテストピースについての $P_{1700-2100} / P_{1700-2100b}$ で算出されるパuffing値の比は、1未満が好ましく、0.9以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましく、0.6以下が特に好ま

しい。評価試験 (i i i) のテストピースについての $P_{1700-2100} / P_{1700-2100b}$ は小さいほど好ましい。前記 $P_{1700-2100} / P_{1700-2100b}$ の下限は限定されないが、実質的には -1.5 以上であってよい。

[0046] <評価試験 (i i i)>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となる粉末状にしたバインダーピッチと2重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターを室温下で10分間混ぜ合わせ、その後、石炭系ニードルコークスを添加して165℃で加熱しながら5分間混錬する。これを20mmφ×3mm~15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースのL1およびL2を測定する。

[0047] 評価試験 (i i i) で作成されたテストピースのパuffing値 P_{2800} は、1.2%以下が好ましく、1.15%以下がより好ましく、1.1%以下がさらに好ましく、1.05%以下が特に好ましく、1%以下がより一層好ましく、0%以下であることが最も好ましい。また、評価試験 (i i i) で作成されたテストピースのパuffing値 P_{2800} の下限値は、特に制限されないが、 -5% 以上が好ましく、 -2% 以上がより好ましい。前記パuffing値 P_{2800} の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば -5% 以上1.20%以下であることが好ましい。

[0048] 前記評価試験 (i i i) において、インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式 (I) で算出されるパuffing値 (ブランク) を P_{2800b} とする。

このとき、評価試験 (i i i) のテストピースについての P_{2800} / P_{2800b} で算出されるパuffing値の比は、1未満が好ましく、0.95以下がより好ましく、0.9以下がさらに好ましく、0.85以下が特に好ましい。評価試験 (i i i) のテストピースについての P_{2800} / P_{2800b} は小さいほど好ましい。前記 P_{2800} / P_{2800b} の下限は限定されないが、実質的には $-$

1. 5以上であってよい。

[0049] 実施形態の黒鉛電極用ニードルコークスは、黒鉛電極の製造時におけるニードルコークスのパuffingを抑制しやすいことから、以下の評価試験（i v）で作成されたテストピースの下記式（11）で算出されるパuffing値 $P_{1700-2100}$ が0. 7%以下であることが好ましい。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \dots (11)$$

ただし式（11）中のL3、L4およびL5は以下の意味を示す。

L3：2100℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L4：1700℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L5：1000℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

[0050] <評価試験（i v）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となる粉末状にしたバインダーピッチと2重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターを室温下で10分間混ぜ合わせ、その後、石炭系ニードルコークスを添加して165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmΦ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[0051] 評価試験（i v）で作成されたテストピースのパuffing値 $P_{1700-2100}$ は、0. 7%以下が好ましく、0. 6%以下がさらに好ましく、0. 5%以下が特に好ましく、0. 4%以下が最も好ましい。また、評価試験（i v）で作成されたテストピースのパuffing値 $P_{1700-2100}$ の下限值は、特に制限されないが、-5%以上が好ましく、-2%以上がより好ましい。前記パuffing値 $P_{1700-2100}$ の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば-5%以上0. 7%以下であることが好ましい。

[0052] 前記評価試験（i v）において、インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式（11）で算出され

るパuffing値（blank）を $P_{1700-2100b}$ とする。

このとき、評価試験（iv）のテストピースについての $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ で算出されるパuffing値の比は、1未満が好ましく、0.9以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましく、0.6以下が特に好ましい。評価試験（iv）のテストピースについての $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ は小さいほど好ましい。前記 $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ の下限は限定されないが、実質的には-1.5以上であってよい。

[0053] 実施形態の黒鉛電極製造用バインダー組成物の製造方法は、特に限定されない。例えば、インヒビターを有機溶剤や重質油に溶解または分散してバインダーピッチに添加し、インヒビターをバインダーピッチの表面に付与する方法を例示できる。例えばインヒビターをアルコール、ベンゼン等の揮発性溶剤に溶解させて添加してもよい。

[0054] 2. 黒鉛電極用生電極の製造方法

本発明の他の実施形態は、黒鉛電極用生電極の製造方法に関する。

実施形態の一例に係る黒鉛電極用生電極の製造方法は、インヒビターとバインダーピッチを混合して黒鉛電極製造用バインダー組成物を製造し、黒鉛電極製造用バインダー組成物と、ニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得る方法である。実施形態の他の一例に係る黒鉛電極用生電極の製造方法は、予め製造された黒鉛電極製造用バインダー組成物と、ニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得る方法であってもよい。

[0055] 黒鉛電極製造用バインダー組成物の製造方法は、前述のとおりである。

例えばニードルコークスに黒鉛電極製造用バインダー組成物を混練（捏合）し、必要に応じてさらに酸化鉄を添加して混練した後に成形する方法を例示できる。酸化鉄の使用については、省略してもよいが、酸化鉄を使用すれば一層のパuffing低減効果を得ることができるため、要求品質と経済性を勘案して適宜決定すればよい。

成形方法としては、特に限定されず、例えば押出し成形を例示できる。

[0056] ニードルコークスとしては、塊状および粒状のか焼コークス、すなわち粒

度調整されていない粗粒コークスを用いることができる。か焼コークスは粉碎していてもよい。

粗粒コークスには微粉コークス等を混合し、バインダーピッチ混練前に粒度調整することが好ましい。この場合、混合される微粉コークスは、黒鉛電極用ニードルコークスの全体量に対して、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下にするとよい。微粉コークスはパフイング低減効果には直接関係しないため、微粉コークスの混合については灰分量等の電極品質と経済性を勘案して適宜決定すればよい。

[0057] 以下、ニードルコークスについてさらに詳述する。

ニードルコークスの原料ピッチとしては、黒鉛電極用のニードルコークスの原料として通常用いられるピッチを用いることができる。例えば、コールタール、FCCデカントオイル、エチレンヘビーエンド、石油系残渣、石油系廃棄物、バイオマスオイル、バイオマスタール等に由来するピッチを例示できる。原料ピッチは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] ニードルコークスとしては、特に限定されないが、熱膨張係数が小さいことから、ピッチ系ニードルコークスが好ましい。ピッチ系ニードルコールコークスは硫黄や窒素の含有量が多く、そのままではパフイングが高くなる傾向があるが、本発明ではピッチ系ニードルコールコークスを用いても十分にパフイングを抑制できる。

ピッチ系ニードルコークスは、電炉製鋼用黒鉛電極の骨材として好適に使用することができる。

[0059] 特に限定されないが、ピッチ系ニードルコークスは、原料コールタールピッチを水素化して水素化コールタールピッチを得た後、水素化コールタールピッチをコークス化することで製造できる。

水素化コールタールピッチは、原料コールタールピッチの水素化反応を行い（水素化工程）、得られた水素化コールタールピッチから軽質油を分離する（分離工程）ことで得られる。分離工程で分離した軽質油は水素化工程に

供給してリサイクルすることができる。原料コールタールピッチを水素化する方法、および水素化コールタールピッチから軽質油を分離する方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

[0060] 原料コールタールピッチとしては、特に限定されない。原料コールタールピッチの製造方法（事前調整方法）としては、特に限定されず、例えば、コールタール系重質油からキノリン不溶分を実質的に除去する方法を例示できる。キノリン不溶分を除去する手段としては、公知の方法を適用できるが、芳香族系油または脂肪族系油の溶剤で処理する方法や、芳香族系油と脂肪族系油の混合溶剤で処理する方法が好ましい。具体的には、コールタール系重質油に前記溶剤を適当な条件にて混合、加熱した後に必要に応じて静置し、この混合物を蒸留して低沸点成分を留去することにより、キノリン不溶分を殆ど含まない原料コールタールピッチが得られる。脂肪族系油としては、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式化合物、アセトン、エーテル等のカルボニル基をもつ化合物、軽油等を使用することができる。芳香族系油としては、タール系洗浄油、アントラセン油等を使用することができる。

[0061] 水素化コールタールピッチの製造においては、原料コールタールピッチに石油系重質油を混合してもよい。石油系重質油を混合する場合、コールタール系重質油と石油系重質油と混合した後にキノリン不溶分を除去して、原料コールタールピッチと石油系重質油の混合物としてもよい。また、原料コールタールピッチと石油系重質油とを混合してから軽質油を分離したものを水素化工程に用いてもよい。さらには、軽質油を分離して得られた軽質油分離コールタールピッチと石油系重質油とを混合して水素化工程に用いてもよい。

[0062] 石油系重質油としては、特に限定されず、例えば、流動接触分解油、常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、シェールオイル、タールサンドピチューメン、オリノコタール、石炭液化油、エチレンボトム油、およびこれらを水素化精製した重質油を例示できる。また、これら以外に、直留軽油、減圧軽油、脱硫軽油、脱硫減圧軽油等の比較的軽質な油をさらに含有してもよい。

[0063] 水素化コールタールピッチをコークス化する方法は、特に限定されず、例えば、ディレードコーキング法、ビスブレーキング法、フレキシコーキング法、ユリカプロセスを例示できる。これらの中でも、ニードルコークスの生産性や品質安定性の点から、ディレードコーキング法が好ましい。

[0064] ディレードコーキング法においては、水素化コールタールピッチが加熱管中を加熱されながら急速に通過し、コークドラムに導入されてコーキングが起こる。コーキング条件は特に制限されないが、温度は300℃以上600℃以下が好ましく、コーキング時間は8～72時間が好ましい。

[0065] このようにして得られるコークスは、ロータリーキルン炉、シャフト炉等でか焼することができる。

か焼温度は、1000℃以上1700℃以下が好ましく、1000℃以上1500℃以下がより好ましい。

か焼時間は1時間以上6時間以下が好ましく、1.5時間以上5時間以下がより好ましい。

[0066] 3. 黒鉛電極用焼成電極の製造方法

本発明の他の実施形態は、黒鉛電極用焼成電極の製造方法に関する。

生電極を500℃以上1200℃以下で焼成することによって黒鉛電極用焼成電極が得られる。

[0067] 生電極の焼成は、1段階で行ってもよく、2段階で行ってもよい。例えば、一次焼成、含浸、二次焼成等を実施する方法を例示できる。

焼成温度は、500℃以上1200℃以下であり、バインダーピッチを焼き飛ばしやすいことから、800℃以上1100℃以下が好ましい。

[0068] 焼成電極の総重量に対するインヒビターの割合（重量％）をYとしたとき、 $0.02 < Y < 15$ であることが好ましい。ただし、インヒビターの割合Yは、灰分量（金属成分または金属酸化物）としての値である。インヒビターの割合Yが前記条件を満たすと、パuffing低減効果が十分に得られやすく、また残存する灰分による電極製品への悪影響を低減することも容易になる。

インヒビターの割合 Y は、 $0.1 < Y < 10$ がより好ましく $0.5 < Y < 7.5$ がさらに好ましい。

[0069] 4. 黒鉛電極の製造方法

本発明の他の実施形態は、黒鉛電極の製造方法に関する。

生電極を焼成して得た焼成電極に対し、 2500°C 以上 3000°C 以下で黒鉛化処理を行うことにより、黒鉛電極が得られる。黒鉛電極の製造においては、必要に応じて黒鉛化の後に加工してもよい。

[0070] 黒鉛化処理の温度は、 2500°C 以上 3000°C 以下が好ましく、 2600°C 以上 3000°C 以下がより好ましい。黒鉛化処理の温度が前記下限値以上であれば、インヒビターを十分に焼き飛ばしやすい。黒鉛化処理の温度が前記上限値以下であれば、黒鉛の昇華や酸化による電極の劣化、消耗を抑制しつつ黒鉛化処理を行いやすい。前記黒鉛化処理の温度の好ましい下限と上限は任意に組み合わせることができる。

[0071] 黒鉛電極中に残存するインヒビターの割合は、黒鉛電極の総重量に対し、 0.01 重量%以下が好ましく、 0.005 重量%以下がより好ましく、 0.001 重量%以下がさらに好ましい。残存するインヒビターの割合が前記上限値以下であれば、電炉製鉄時の鉄へのコンタミネーションを低減させることができる。

[0072] 以上説明したように、本発明においては、インヒビターとバインダーピッチとを含有する黒鉛電極製造用バインダー組成物を用いる。これにより、ニードルコークスの製造時に多大なコストをかけることなく、ニードルコークスのパuffingを抑制し、黒鉛電極の製造歩留まりと特性を向上させることができる。

また、元素($M\beta$)からなる金属、および、元素($M\beta$)を有する酸化物の少なくとも一方を含むインヒビターを用いることで、パuffing抑制効果が増大する。また、この場合、パuffing抑制効果がより増大することから、元素($M\alpha$)および元素($M\beta$)を有する複合酸化物を含むインヒビターが好ましい。

[0073] なお、本発明においては、本発明の趣旨に逸脱しない範囲で、前記実施形態における構成要素を周知の構成要素に置き換えることは適宜可能であり、また、前記した変形例を適宜組み合わせてもよい。

[0074] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[0075] (1) インヒビターの合成方法

Ca_2SiO_4 および Ce_2SiO_5 を公知の方法で調製した。得られたこれら物質は $100\mu\text{m}$ 以下になるよう $100\mu\text{m}$ の篩を通し、これをインヒビターとして用いた。

[0076] (2) テストピースの作製方法－1

各例において、石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%のバインダーピッチと、2重量%または5重量%のインヒビターとを10分間攪拌混合し、その後 165°C で加熱しながら5分間混練し、バインダーピッチとインヒビターの混合粉（黒鉛電極製造用バインダー組成物）を得た。得られた黒鉛電極製造用バインダー組成物に、所定の粒子サイズまで粉砕した石炭系ニードルコークスを添加し、 165°C のオイルバスで5分間混練した。これを $20\text{mm}\Phi\times 3\text{mm}\sim 15\text{mm}$ の円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて 1000°C で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてパフリング測定用のテストピースとした。

(3) テストピースの作製方法－2

各例において、石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%のバインダーピッチと、2重量%のインヒビターとを、所定の粒子サイズまで粉砕した石炭系ニードルコークスに添加し、10分間攪拌混合した後、 165°C のオイルバスで5分間混練した。これを $20\text{mm}\Phi\times 3\text{mm}\sim 15\text{mm}$ の円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて 1000°C で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてパフリング測定用のテストピースとした。

(4) テストピースの作製方法－3

各例において、石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%のバインダーピッチと、2重量%のインヒビターとを10分間攪拌混合し、バインダーピッチとインヒビターの混合粉（黒鉛電極製造用バインダー組成物）を得た。得られた黒鉛電極製造用バインダー組成物に、所定の粒子サイズまで粉砕した石炭系ニードルコークスを添加し、165℃のオイルバスで5分間混練した。これを20mmφ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてパuffing測定用のテストピースとした。

（5）冷間パuffingの測定

得られたテストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成した。その焼成前後のL1およびL2を測定し、前記式（I）を用いてパuffing値 P_{2800} を算出した。また、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定し、前記式（II）を用いてパuffing値 $P_{1700-2100}$ を算出した。

[0077] （6）熱間パuffingの測定

得られたテストピースを昇温速度20℃/分にて2800℃まで昇温し、その間のテストピースの長さ方向の寸法の伸びを押し棒式熱膨張計にて測定し、下記式により熱間パuffing値を算出した。なお、テストピース（円柱体）の長さ方向の寸法の伸びは、押出し成形の押出し方向に対して垂直方向の伸びに該当する。熱間パuffing値は低い方がよい。

$$\text{熱間パuffing値 (\%)} = (\Delta L / L) \times 100$$

（式中、Lは試験前のテストピースの長さ、 ΔL は2800℃までの昇温間のテストピースの長さ方向の伸びである。）

[0078] [実施例1-1]

インヒビターとして Ca_2SiO_4 を使用し、インヒビターの添加量を石炭系ニードルコークスに対して外割で2重量%として、前述の「(2)テストピース作製方法-1」で得られたテストピースを用い、前述の「(5)冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結

果を表 1 に示す。また、前述の「(6) 熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図 1 および図 2 に示す。

[0079] [実施例 1-2]

実施例 1-1 と同様の方法で得られたテストピースを用い、前述の「(5) 冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表 1 に示す。また、前述の「(6) 熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図 1 および図 2 に示す。

[0080] [実施例 2-1]

インヒビターの添加量を 5 重量%に変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様の方法で得られたテストピースを用い、前述の「(5) 冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表 1 に示す。また、前述の「(6) 熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図 1 および図 2 に示す。

[0081] [実施例 2-2]

実施例 2-1 と同様の方法で得られたテストピースを用い、前述の「(5) 冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表 1 に示す。また、前述の「(6) 熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図 1 および図 2 に示す。

[0082] [実施例 3]

インヒビターとして Ca_2SiO_4 を使用し、前述の「(4) テストピース作製方法-3」で得られたテストピースを用い、前述の「(5) 冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表 1 に示す。また、前述の「(6) 熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図 1 に示す。

[0083] [実施例 4]

インヒビターとして Ce_2SiO_5 を使用し、前述の「(4) テストピース

作製方法－３」で得られたテストピースを用い、前述の「（５）冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表１に示す。また、前述の「（６）熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図３に示す。

[0084] [比較例１]

インヒビターを添加していないバインダーピッチを、バインダーピッチとインヒビターの混合粉（黒鉛電極製造用バインダー組成物）に対する比較対象として用いる以外は、実施例２－１と同様の方法でテストピースを作製し、前述の「（５）冷間パuffingの測定」の方法でblankのパuffing値である P_{2800b} および $P_{1700-2100b}$ を算出した。その結果を表１に示す。また、前述の「（６）熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図１および図２に示す。

[0085] [比較例２]

インヒビターとして Ca_2SiO_4 を使用し、前述の「（３）テストピース作製方法－２」で得られたテストピースを用い、前述の「（５）冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表１に示す。また、前述の「（６）熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図１に示す。

[0086] [比較例３]

インヒビターとして Ce_2SiO_5 を使用し、前述の「（３）テストピース作製方法－２」で得られたテストピースを用い、前述の「（５）冷間パuffingの測定」の方法で P_{2800} および $P_{1700-2100}$ を算出した。その結果を表１に示す。また、前述の「（６）熱間パuffingの測定」の方法で熱間パuffing値を測定した。その結果を図３に示す。

[0087]

[表1]

	インヒビター		テスト ピース 作製方法	パuffing値		P_{2800} / P_{2800b}	$P_{1700-2100}$ / $P_{1700-2100b}$
	種類	添加量 [重量%]		P_{2800} (%)	$P_{1700-2100}$ (%)		
実施例1-1	Ca_2SiO_4	2	1	0.01	0.26	0.01	0.35
実施例1-2	Ca_2SiO_4	2	1	0.00	0.08	0.00	0.11
実施例2-1	Ca_2SiO_4	5	1	0.00	-0.50	0.00	-0.68
実施例2-2	Ca_2SiO_4	5	1	0.00	-0.42	0.00	-0.57
実施例3	Ca_2SiO_4	2	3	0.00	-0.11	0.00	-0.15
実施例4	Ce_2SiO_5	2	3	0.88	0.70	0.67	0.95
比較例1	—	—	—	1.32	0.74	1	1
比較例2	Ca_2SiO_4	2	2	0.25	-0.02	0.19	-0.03
比較例3	Ce_2SiO_5	2	2	0.91	0.76	0.69	1.03

[0088] 表1に示すように、インヒビターとして Ca_2SiO_4 を添加した実施例1-1、1-2、2-1、2-2および3では、インヒビターを添加していない比較例1、およびインヒビターとバインダーピッチとニードルコークスを同時に混合する比較例2と比べて、冷間パuffing値を表す P_{2800} が小さかった。また、実施例1-1、1-2、2-1、2-2および3では、窒素パuffingを表す $P_{1700-2100}$ も同様に低く、パuffing抑制効果が高かった。

図1に示すように、比較例1では1800℃付近から急激にパuffingが起こるのに対して、実施例1-1、1-2、2-1、2-2および3では同じ温度領域のパuffingが起こらず、インヒビターがパuffingを抑制することが確認された。また、比較例2では2800℃付近で急激にパuffingが起こるのに対して、実施例1-1、1-2、2-1、2-2および3では同じ温度領域のパuffingが抑制されていた。

また、図2に示すように、比較例1では1800℃付近から急激に数値が高くなるのに対して、インヒビターを添加した実施例1-1、1-2、2-1、2-2では、数値の変化が少なく、インヒビターがパuffingを抑制することが確認された。

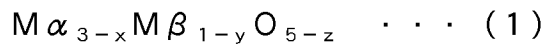
[0089] 表 1 に示すように、インヒビターとして Ce_2SiO_5 を添加した実施例 4 では、インヒビターを添加していない比較例 1、およびインヒビターとバインダーピッチとニードルコークスを同時に混合する比較例 3 と比べて、冷間パuffing 値を表す P_{2800} が小さかった。

図 3 に示すように、比較例 1、3 では 1800°C 付近から 2800°C にかけて急激にパuffing が起こるのに対して、実施例 4 では同じ温度領域のパuffing が抑制されることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 黒鉛電極製造用インヒビターとバインダーピッチとを含有する、黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記黒鉛電極製造用インヒビターが、以下の元素（ $M\beta$ ）からなる金属、および、以下の元素（ $M\beta$ ）を有する酸化物の少なくとも一方を含む、請求項1に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- 元素（ $M\beta$ ）：長周期型周期表の第4族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第13族元素、第14族元素および第15族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。
- [請求項3] 前記元素（ $M\beta$ ）が、Si、Ge、Al、B、Ti、FeおよびPからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である、請求項2に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記元素（ $M\beta$ ）を有する酸化物が、以下の元素（ $M\alpha$ ）および前記元素（ $M\beta$ ）を有する複合酸化物である、請求項2に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- 元素（ $M\alpha$ ）：少なくとも一種の金属元素（ただし元素（ $M\beta$ ）を除く）。
- [請求項5] 前記元素（ $M\alpha$ ）が、K、Sc、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、請求項4に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記元素（ $M\alpha$ ）が、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、請求項4に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- [請求項7] 前記元素（ $M\alpha$ ）が、Mg、Ca、SrおよびBa、並びにLaおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、請求項4に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。
- [請求項8] 前記元素（ $M\alpha$ ）が、CaおよびCeの少なくとも一方である、請求項4に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[請求項9] 前記複合酸化物の組成式が、以下の式（１）である、請求項４に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。



（式中、 $0 \leq x < 3$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 5$ である。）

[請求項10] 前記バインダーピッチが、コールタール、ＦＣＣデカントオイル、エチレンヘビーエンド、石油系残渣、石油系廃棄物、バイオマスオイル、またはバイオマスタールに由来するピッチの１種以上を含む、請求項１に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[請求項11] 前記バインダーピッチの総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合（重量％）をＸとしたとき、 $0.02 < X < 60$ である、請求項１に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[請求項12] 以下の評価試験（ｉ）で作成されたテストピースの下記式（１）で算出されるパuffing値 P_{2800} が 1.20% 以下である、請求項１に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{2800} = (L2 - L1) / L1 \times 100 \cdots (1)$$

ただし式（１）中の $L1$ および $L2$ は以下の意味を示す。

$L1$ ：焼成前のテストピースの厚み（mm）

$L2$ ： 2800°C まで焼成後のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（ｉ）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で 30 重量％となるバインダーピッチと 2 重量％または 5 重量％となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、 165°C で加熱しながら 5 分間混錬した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度 165°C で加熱しながら 5 分間混錬する。これを $20\text{mm}\Phi \times 3\text{mm} \sim 15\text{mm}$ の円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて 1000°C で 3 時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 2800°C まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースの $L1$ および $L2$ を測定する。

[請求項13] 以下の評価試験（i i）で作成されたテストピースの下記式（i i）で算出されるパuffing値 $P_{1700-2100}$ が0.7%以下である、請求項1に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \dots (i i)$$

ただし式（i i）中のL3、L4およびL5は以下の意味を示す。

L3：2100℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L4：1700℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L5：1000℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（i i）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となるバインダーピッチと2重量%または5重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、165℃で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmφ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[請求項14] 以下の評価試験（i i i）で作成されたテストピースの下記式（i）で算出されるパuffing値 P_{2800} が1.20%以下である、請求項1に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{2800} = (L2 - L1) / L1 \times 100 \quad \dots (i)$$

ただし式（i）中のL1およびL2は以下の意味を示す。

L1：焼成前のテストピースの厚み（mm）

L2：2800℃まで焼成後のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（i i i）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となる粉末状にしたバインダーピッチと2重量%となる黒鉛電極製造用インヒ

ビターとを室温下で10分間混ぜ合わせ、その後、石炭系ニードルコークスを添加して165℃で加熱しながら5分間混錬する。これを20mmΦ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースのL1およびL2を測定する。

[請求項15] 以下の評価試験（iv）で作成されたテストピースの下記式（11）で算出されるパフリング値 $P_{1700-2100}$ が0.7%以下である、請求項1に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \dots (11)$$

ただし式（11）中のL3、L4およびL5は以下の意味を示す。

L3：2100℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L4：1700℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

L5：1000℃焼成時点のテストピースの厚み（mm）

<評価試験（iv）>

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となる粉末状にしたバインダーピッチと2重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを室温下で10分間混ぜ合わせ、その後、石炭系ニードルコークスを添加して165℃で加熱しながら5分間混錬する。これを20mmΦ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[請求項16] 前記評価試験（i）において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式（1）で算出されるパフリング値（ブランク）を P_{280}

P_{2800} としたとき、 P_{2800}/P_{2800b} で算出されるパフリング値の比が1未満である、請求項12に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[請求項17] 前記評価試験 (ii) において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式 (I) で算出されるパフリング値 (ブランク) を $P_{1700-2100b}$ としたとき、 $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ で算出されるパフリング値の比が1未満である、請求項13に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物。

[請求項18] 黒鉛電極製造用インヒビターとバインダーピッチとを混合して黒鉛電極製造用バインダー組成物を製造し、

前記黒鉛電極製造用バインダー組成物とニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得る、黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項19] 前記黒鉛電極製造用インヒビターが、以下の元素 (Mβ) からなる金属、および、以下の元素 (Mβ) を有する酸化物の少なくとも一方を含む、請求項18に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

元素 (Mβ) : 長周期型周期表の第4族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第13族元素、第14族元素および第15族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素。

[請求項20] 前記元素 (Mβ) が、Si、Ge、Al、B、Ti、FeおよびPからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である、請求項19に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項21] 前記元素 (Mβ) を有する酸化物が、以下の元素 (Mα) および前記元素 (Mβ) を有する複合酸化物である、請求項19に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

元素 (Mα) : 少なくとも一種の金属元素 (ただし元素 (Mβ) を除く) 。

[請求項22] 前記元素 (Mα) が、K、Sc、アルカリ土類金属元素および希土

類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、請求項 21 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項23] 前記元素 ($M\alpha$) が、アルカリ土類金属元素および希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、請求項 21 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項24] 前記元素 ($M\alpha$) が、Mg、Ca、Sr および Ba、並びに La および Ce からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素である、請求項 21 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項25] 前記元素 ($M\alpha$) が、Ca および Ce の少なくとも一方である、請求項 21 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項26] 前記複合酸化物の組成式が、以下の式 (1) である、請求項 21 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

$$M\alpha_{3-x}M\beta_{1-y}O_{5-z} \quad \cdots (1)$$

(式中、 $0 \leq x < 3$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 5$ である。)

[請求項27] 前記バインダーピッチが、コールタール、FCC デカントオイル、エチレンヘビーエンド、石油系残渣、石油系廃棄物、バイオマスオイル、またはバイオマスタールに由来するピッチの 1 種以上を含む、請求項 18 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項28] 前記バインダーピッチの総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合 (重量%) を X としたとき、 $0.02 < X < 60$ である、請求項 18 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項29] 前記黒鉛電極製造用バインダー組成物について、以下の評価試験 (i) で作成されたテストピースの下記式 (1) で算出されるパuffing 値 P_{2800} が 1.20% 以下である、請求項 18 に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

$$P_{2800} = (L2 - L1) / L1 \times 100 \quad \cdots (1)$$

ただし式 (1) 中の L1 および L2 は以下の意味を示す。

L1 : 焼成前のテストピースの厚み (mm)

L 2 : 2 8 0 0℃まで焼成後のテストピースの厚み (mm)

<評価試験 (i) >

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となるバインダーピッチと2重量%または5重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、165℃で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmφ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、前記バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成前後のテストピースのL1およびL2を測定する。

[請求項30]

前記黒鉛電極製造用バインダー組成物について、以下の評価試験 (ii) で作成されたテストピースの下記式 (11) で算出されるパッキング値 $P_{1700-2100}$ が0.7%以下である、請求項18に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

$$P_{1700-2100} = (L3 - L4) / L5 \times 100 \quad \dots (11)$$

ただし式 (11) 中のL3、L4およびL5は以下の意味を示す。

L3 : 2100℃焼成時点のテストピースの厚み (mm)

L4 : 1700℃焼成時点のテストピースの厚み (mm)

L5 : 1000℃焼成時点のテストピースの厚み (mm)

<評価試験 (ii) >

石炭系ニードルコークスに対する割合が外割で30重量%となるバインダーピッチと2重量%または5重量%となる黒鉛電極製造用インヒビターとを混ぜ合わせ、165℃で加熱しながら5分間混練した後、石炭系ニードルコークスを添加して再度165℃で加熱しながら5分間混練する。これを20mmφ×3mm～15mmの円板状にモールド成形し、焼成炉を用いて1000℃で3時間か焼し、バインダーピッチを焼き飛ばしてテストピースとする。テストピースを昇温速度

20℃/分で2800℃まで昇温熱膨張測定装置を使用して焼成し、焼成中のテストピースのL3、L4およびL5を測定する。

[請求項31] 前記評価試験(i)において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式(1)で算出されるパuffing値(ブランク)を P_{2800b} としたとき、 P_{2800}/P_{2800b} で算出されるパuffing値の比が1未満である、請求項29に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項32] 前記評価試験(ii)において、前記黒鉛電極製造用インヒビターを用いない以外は同様の方法でテストピースを作成し、当該テストピースの前記式(11)で算出されるパuffing値(ブランク)を $P_{1700-2100b}$ としたとき、 $P_{1700-2100}/P_{1700-2100b}$ で算出されるパuffing値の比が1未満である、請求項30に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法。

[請求項33] 請求項18～32のいずれか一項に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法によって生電極を製造し、前記生電極を500℃以上1200℃以下で焼成して焼成電極を得る、黒鉛電極用焼成電極の製造方法。

[請求項34] 前記焼成電極の総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合(重量%)をYとしたとき、 $0.02 < Y < 15$ である、請求項33に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法。

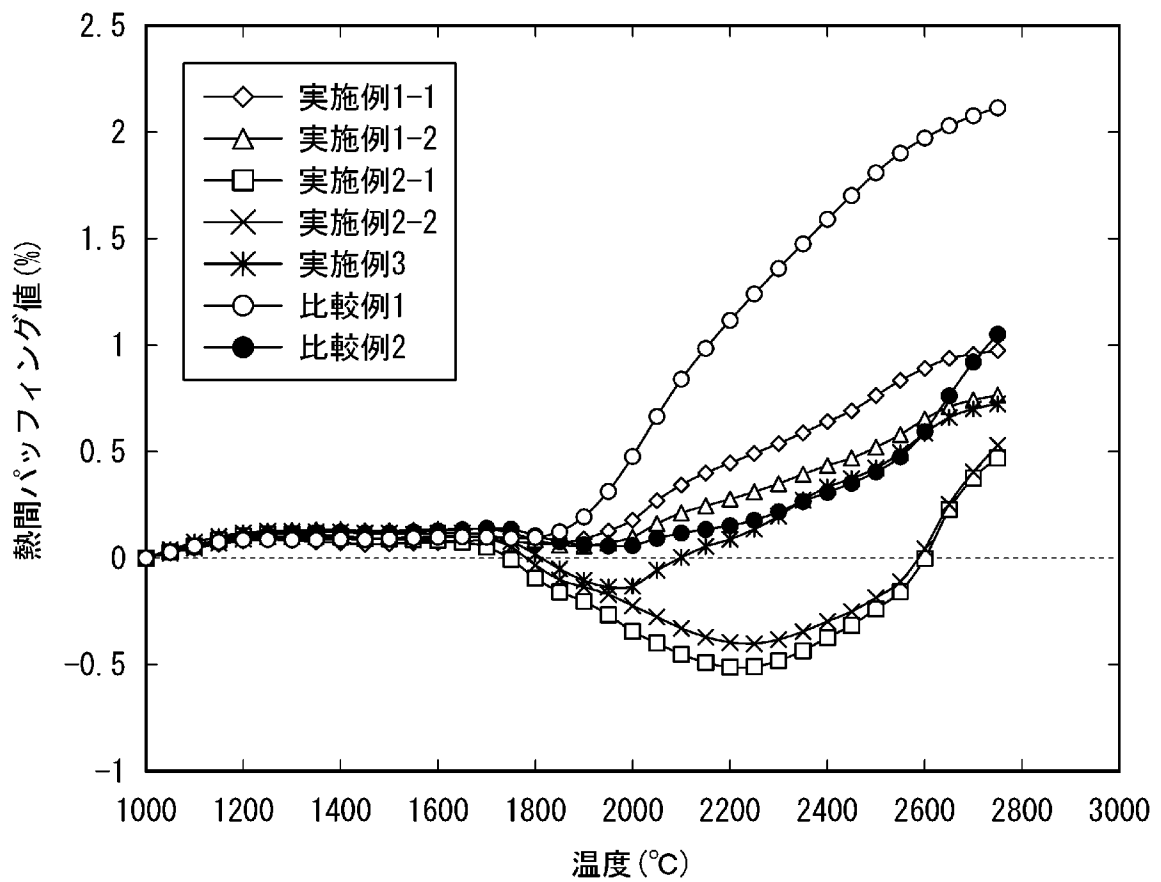
[請求項35] 請求項33に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法によって焼成電極を製造し、前記焼成電極を2500℃以上3000℃以下で黒鉛化处理して黒鉛電極を得る、黒鉛電極の製造方法。

[請求項36] 前記黒鉛電極中に残存する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合が0.01重量%以下である、請求項35に記載の黒鉛電極の製造方法。

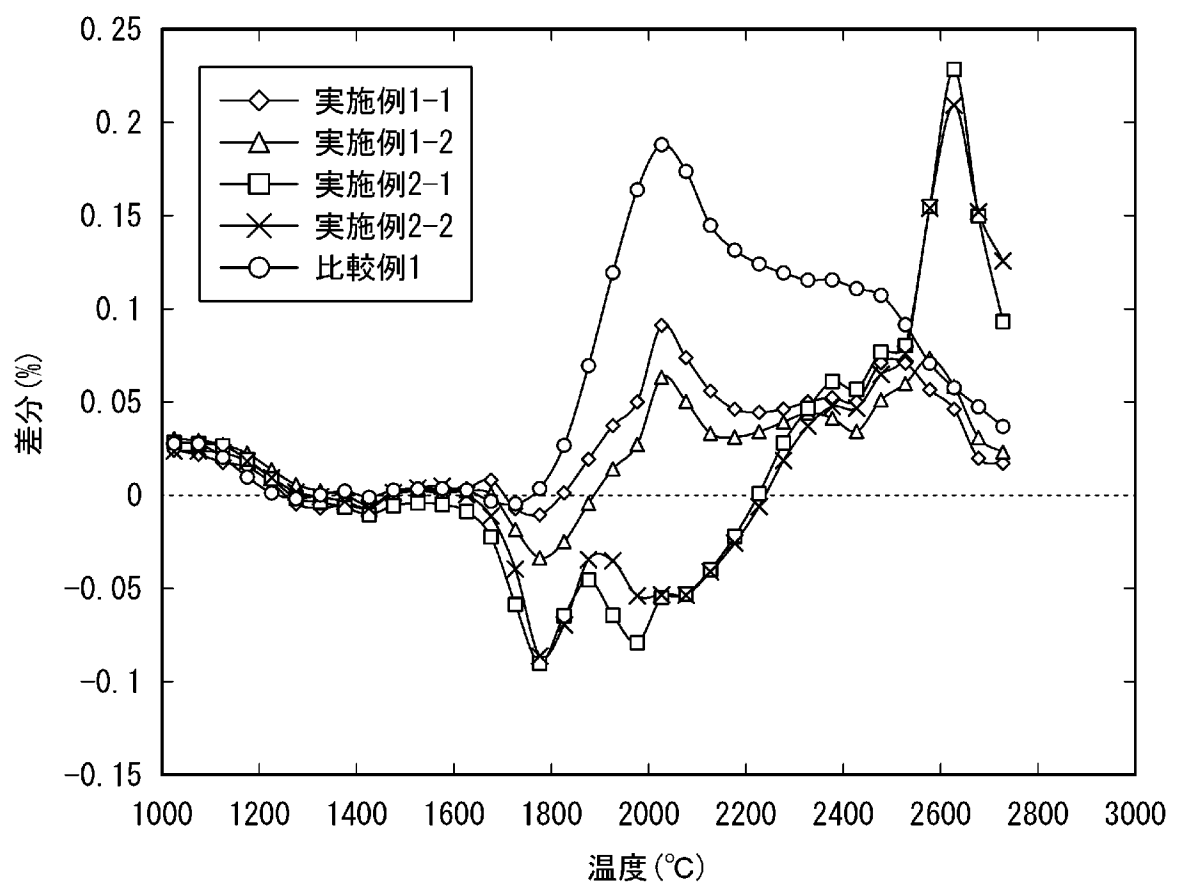
[請求項37] 請求項1～17のいずれか一項に記載の黒鉛電極製造用バインダー組成物と、ニードルコークスとを混合し、成形して生電極を得る、黒鉛電極用生電極の製造方法。

- [請求項38] 請求項37に記載の黒鉛電極用生電極の製造方法によって生電極を製造し、前記生電極を500℃以上1200℃以下で焼成して焼成電極を得る、黒鉛電極用焼成電極の製造方法。
- [請求項39] 前記焼成電極の総重量に対する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合（重量％）をYとしたとき、 $0.02 < Y < 15$ である、請求項38に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法。
- [請求項40] 請求項38に記載の黒鉛電極用焼成電極の製造方法によって焼成電極を製造し、前記焼成電極を2500℃以上3000℃以下で黒鉛化处理して黒鉛電極を得る、黒鉛電極の製造方法。
- [請求項41] 前記黒鉛電極中に残存する前記黒鉛電極製造用インヒビターの割合が0.01重量％以下である、請求項40に記載の黒鉛電極の製造方法。

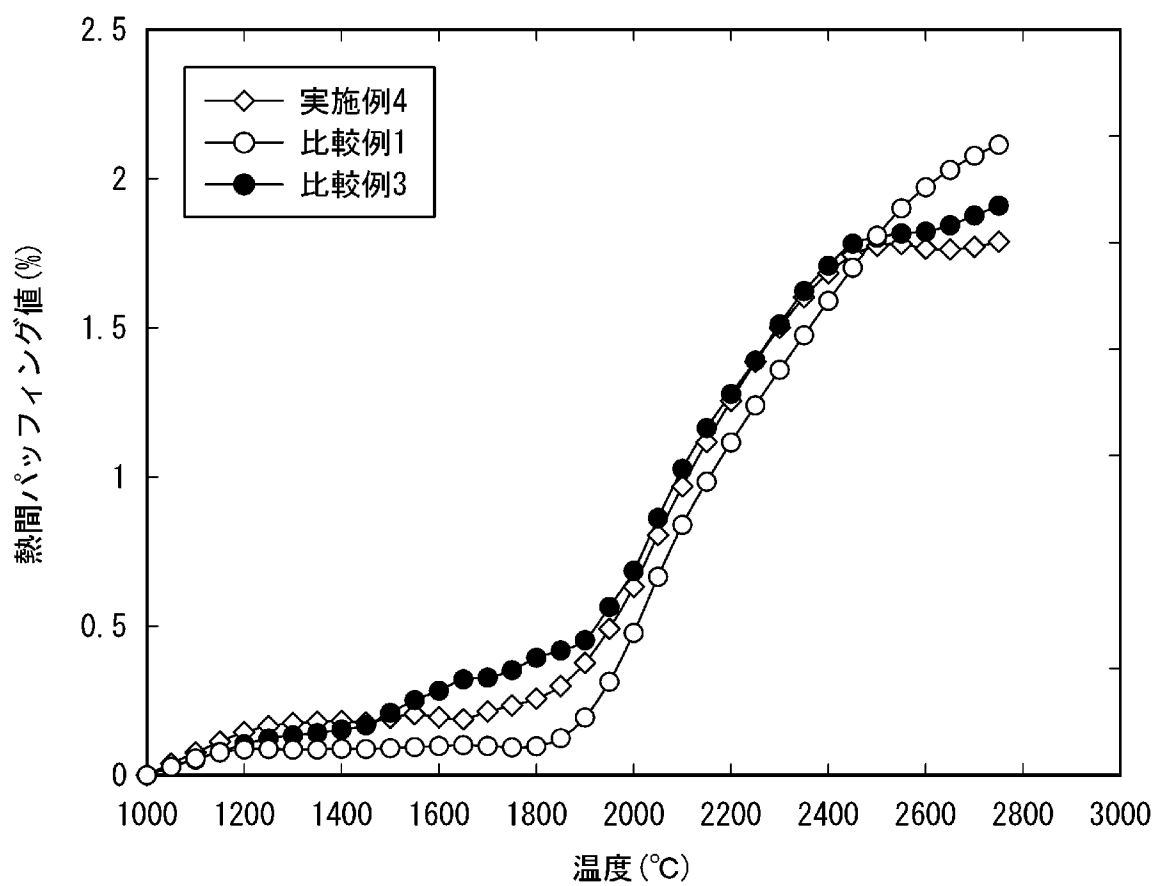
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/036878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C04B 35/532**(2006.01)i; **C01B 32/205**(2017.01)i

FI: C04B35/532; C01B32/205

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)

C04B35/52-35/536; C01B32/20-32/23; C01B33/00-33/46; C10B57/00-57/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2014/147434 A1 (HUBWEBER, Gerhard) 25 September 2014 (2014-09-25) claim 1, page 1, line 1 to page 2, line 2, page 10, line 1 to the last line	1-41
X	JP 2-271964 A (SIGRI GMBH) 06 November 1990 (1990-11-06) page 2, upper left column, line 13 to lower left column, line 18, page 4, upper right column, line 11 to page 5, lower left column, the last line	1-41
X	JP 2-92814 A (SHOWA DENKO KK) 03 April 1990 (1990-04-03) page 1, left column, line 16 to page 2, upper left column, line 7, page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 14	1-41
A	WO 95/27766 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 19 October 1995 (1995-10-19) entire text	1-41
P, A	WO 2022/215747 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 13 October 2022 (2022-10-13) entire text	1-41



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

01 December 2023

Date of mailing of the international search report

09 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/036878

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2014/147434	A1	25 September 2014	(Family: none)	
JP	2-271964	A	06 November 1990	GB 2231562 A page 1, line 3 to page 2, line 14, page 5, line 34 to page 9, the last line	
JP	2-92814	A	03 April 1990	(Family: none)	
WO	95/27766	A1	19 October 1995	US 5900189 A entire text EP 754746 A1 CN 1145089 A JP 3751020 B2	
WO	2022/215747	A1	13 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/532(2006.01)i; C01B 32/205(2017.01)i FI: C04B35/532; C01B32/205		
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）） C04B35/52-35/536; C01B32/20-32/23; C01B33/00-33/46; C10B57/00-57/18 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
X	WO 2014/147434 A1 (HUBWEBER, GERHARD) 25.09.2014 (2014 - 09 - 25) 請求項1, 第1頁第1行-第2頁第2行, 第10頁第1行-最下行	1-41
X	JP 2-271964 A (ジグリ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシユレンクテル、ハフツング) 06.11.1990 (1990 - 11 - 06) 第2頁左上欄第13行-左下欄第18行, 第4頁右上欄第11行-第5頁左下欄最下行	1-41
X	JP 2-92814 A (昭和電工株式会社) 03.04.1990 (1990 - 04 - 03) 第1頁左欄第16行-第2頁左上欄第7行, 第2頁右下欄第18行-第3頁左上欄第14行	1-41
A	WO 95/27766 A1 (新日鐵化学株式会社) 19.10.1995 (1995 - 10 - 19) 全文	1-41
P, A	WO 2022/215747 A1 (三菱ケミカル株式会社) 13.10.2022 (2022 - 10 - 13) 全文	1-41
☐ 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抵触するものではなく、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 01.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 末松 佳記 4T 3443 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/036878

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/147434	A1	25.09.2014	(ファミリーなし)	
JP	2-271964	A	06.11.1990	GB	2231562 A
				第1頁第3行-第2頁第14行, 第5頁第34行-第9頁最下行	
JP	2-92814	A	03.04.1990	(ファミリーなし)	
WO	95/27766	A1	19.10.1995	US	5900189 A
				全文	
				EP	754746 A1
				CN	1145089 A
				JP	3751020 B2
WO	2022/215747	A1	13.10.2022	(ファミリーなし)	