

(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



(10) 国際公開番号

W O 2017/159769 A 1

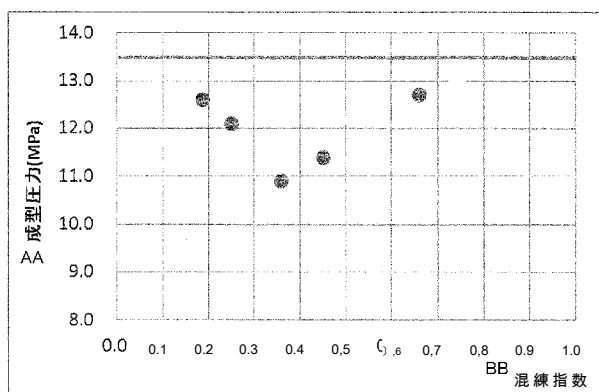
(43) 国際公開日
2017 年 9 月 21 日 (21.09.2017)

W O P C T

- (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/JP2017/010573
- (22) 国際出願日 : 2017 年 3 月 16 日 (16.03.2017)
- (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 2016-053501 2016 年 3 月 17 日 (17.03.2016) JP
特願 2016-174571 2016 年 9 月 7 日 (07.09.2016) JP
- (71) 出願人 :新日鉄住金化学株式会社 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 :川野 陽一 (KAWANO Youiti); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人 :佐々木 一也 , 外 (SASAKI Kazuya et al); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ARTIFICIAL GRAPHITE ELECTRODE

(54) 発明の名称 :人造黒鉛電極の製造方法



AA Molding pressure (MPa)
BB Kneading index

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing an artificial graphite electrode whereby kneading and subsequent extrusion molding are possible even in the case of needle coke having a large pore volume, without increasing the amount of binder pitch used. A method for manufacturing an artificial graphite electrode by kneading a binder pitch with needle coke and then performing extrusion molding, then firing the product and performing graphitization processing, the method for manufacturing an artificial graphite electrode characterized in that the step for kneading a binder pitch with needle coke having pores is configured as at least a two-stage division kneading, and the kneading time and the added amount of the binder pitch in the division kneading are configured so that the kneading index represented by formula (1) is in the range of 0.1-0.7. (1): Kneading index = (a/A) × (t/T)

(57) 要約 :

[続葉有]



2017/159 69 A1



細孔容積の大きなニードルコークスでも、バインダーピッチの使用量を増加させることなく、混練、及びその後の押出成型が可能となる人造黒鉛電極の製造方法を提供することにある。ニードルコークスにバインダーピッチを混練した後、押出成形し、次いで焼成及び黒鉛化処理することにより人造黒鉛電極を製造する方法であって、細孔を有するニードルコークスにバインダーピッチを混練する工程を、少なくとも二段階の分割混練とし、その分割混練におけるバインダーピッチの添加量と混練時間を、下記式(1)で表される混練指数が0.1~0.7の範囲となるようにすることを特徴とする人造黒鉛電極の製造方法。混練指数 = $(a \cdot 1 / A) \times (t \cdot 1 / T)$ (1)

明 細 書

発明の名称 : 人造黒鉛電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、人造黒鉛電極の製造方法、特に電気製鋼により電炉鋼を製造するときに使用する電気製鋼用電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 人造黒鉛電極は、石炭系又は石油系ニードルコークスを骨材とし、これを粘結材としてのバインダーピッチで固めたものであり、電気製鋼用電極として汎用されている。こうした人造黒鉛電極は、通常、ニードルコークスを粉砕して所定粒度に調製した後、バインダーピッチと捏合（混練）し、次いで押出成型し、その後、焼成及び黒鉛化処理することにより製造される。なお、必要に応じて、焼成処理後、含浸ピッチを含浸させ、二次焼成処理した後、黒鉛化処理される。

[0003] 人造黒鉛電極の製造方法において、ニードルコークスとバインダーピッチとの混練工程は、人造黒鉛電極の各種性能、例えば、熱膨張係数（CTE）や黒鉛化における不可逆膨張現象（パフイング）などに影響を及ぼす重要な工程である。この混練工程は、ニーダーでバインダーピッチの軟化点以上の温度で混練される。そして、次工程の押出成型は、電極品質や生産性を所定レベルに維持するために、押出速度が一定になるように、混練時のバインダーピッチ添加量で調整するか、押出工程の成型圧力で調整する。

[0004] バインダーピッチの使用量は、ニードルコークスの細孔容積に関係があり、ニードルコークスの細孔容積が大きいほど、バインダーピッチの必要量が多くなる。バインダーピッチの使用量は、ニーダーで混練した後の押出成型工程に関わり、押出速度を一定にして押出すには、ニードルコークスの細孔容積が大きい場合はバインダーピッチ量を増やす必要がある。そのため、細孔容積が大きいニードルコークスでは、増加したバインダーピッチと十分に混練するために、成型圧力を上げなければ成型ができなくなり、押出成型装

置の能力によっては、限界を超えてしまい成型できない場合もある。焼成時に多量のバインダーピッチから発生する揮発分が多くなり、電極が割れることもある。

[0005] 特許文献 1 は、ニードルコークスに、バインダー成分の一部として軟化点 150℃以上、固定炭素 65～75%の微粉状コールタールピッチ（副次バインダー）を予め混合し、該混合物をバインダー成分の残部にあたる軟化点 85～105℃、固定炭素 55～60%のコールタールピッチ（定常バインダー）と共に捏合したのち押出成形し、次いで常法により焼成および黒鉛化処理することを開示する。この場合、定常バインダーとは異なる軟化点 150℃以上の高軟化点の副次バインダーを、事前に混合することが不可欠である。

[0006] 特許文献 2 は、多量のバインダーピッチを使用しないために、1500～1700℃でか焼して得られた真比重が 2.150 以上の石炭系ニードルコークスを用いて黒鉛電極を製造する方法において、粘結剤として軟化点が 100～150℃のバインダーピッチを用いることを開示する。この場合、バインダーピッチとして、通常よりも軟化点が高い 100～150℃のバインダーピッチが不可欠であり、ニードルコークスもか焼温度が高いものである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1 :特開昭 63—74961 号公報

特許文献 2 :特開平 5 _ 28998 号公報

発明の概要

[0008] 上述のとおり、人造黒鉛電極の製造方法において、細孔が多いニードルコークスを使用する場合は、押出成形で成型速度を一定にするためには、成型圧力を上げるか、バインダーピッチを多く使用しなければ、押出成型ができない。また、バインダーピッチの使用量が多くなると、焼成時にバインダーピッチが炭素化する温度で発生する揮発分が多くなり、電極が割れたり、比

重が低下してしまう。

そこで、本発明は、細孔容積の大きいニードルコークスでも、バインダーピッチの使用量を増加させることなく、混練、及びその後の押出成型が可能となる人造黒鉛電極の製造方法を提供することにある。

[0009] 本発明者は、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、細孔を有するニードルコークスにバインダーピッチを混練する工程を、少なくとも二段階の分割混練とし、その分割混練におけるバインダーピッチの添加量と混練時間を所定範囲に設定することにより、上述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[001 0] すなわち、本発明は、ニードルコークスにバインダーピッチを混練した後、押出成形し、次いで焼成及び黒鉛化処理することにより人造黒鉛電極を製造する方法であって、細孔を有するニードルコークスにバインダーピッチを混練する工程を、少なくとも二段階の分割混練とし、その分割混練におけるバインダーピッチの添加量と混練時間を、下記式 (1) で表される混練指数が 0.1 ~ 0.7 の範囲となるようにすることを特徴とする人造黒鉛電極の製造方法。

$$\text{混練指数} = (a_1 / A) \times (t_1 / T) \quad (1)$$

ここで、A は混練工程全体におけるバインダーピッチの全使用量を示し、 a_1 は第一段階の混練におけるバインダーピッチの使用量を示す。T は混練工程における全混練時間を示し、 t_1 は第一段階の混練時間を示す。

なお、バインダーピッチの使用量 ($w_t\%$) は、ニードルコークスの使用量 100 $w_t\%$ に対する量 (外数) である。

[001 1] 上記製造方法において、ニードルコークスが、真比重 2.00 以上で、細孔径 0.01 ~ 120 μm における細孔容積 0.10 cc/g ~ 0.30 cc/g であることが好ましい。

この場合、細孔物性は、2 ~ 5 mm のコークス粒度を用い、水銀圧入法で測定し、その測定条件は、水銀とニードルコークスの接触角 141.2°、水銀の表面張力は 480 dyn/cm とする。

[001 2] 上記製造方法において、バインダーピッチが、軟化点70℃～150℃で、 β レジン量15～30wt%であることが好ましい。

この場合、 β レジン量は、JIS K2425の溶剤分析法によって測定され、トルエン不溶分とキノリン可溶分の差で示す。

[001 3] 本発明によれば、細孔の多いニードルコークスでも、バインダーピッチの使用量を増加させずに混練、その後の押出成型が可能となる。押出成型工程における押出速度を一定に維持することができ、電極品質や生産性を所定レベルに維持可能である。そのため、押出成型工程の圧力を従前と同じにした場合、バインダーピッチの使用量を通常よりも少なくしても、押出成型が可能となる。一方、バインダーピッチの使用量を増加する必要がないことから、押出成型工程の圧力を下げることが可能となり、多大な省エネにも貢献できる。

なお、本発明の製法で得られた人造黒鉛電極の各種性能、例えば、嵩密度、熱膨張係数及びパフイング性は、従来法で製造した場合と同等ないしは改善される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施例における混練指数と成型圧力との関係を示すグラフである。

[図2]実施例1の混練粒子のCT断層画像である。

[図3]比較例1の混練粒子のCT断層画像である。

発明を実施するための形態

[001 5] 本発明の製造方法は、細孔を有するニードルコークスにバインダーピッチを混練する工程において、ニードルコークスとバインダーピッチを混練するときに、バインダーピッチを2回以上に分割して添加する。一般的なニードルコークスを使用した場合、押出成型が可能ないバインダーピッチ量は、上限値35wt%（ニードルコークスを100wt%とした時の外数、以下同じ）である。

[001 6] バインダーピッチ量として、例えば25wt%を基準とすると、細孔容積

が多いニードルコークスを使用した場合、通常の方法であれば、それよりも多い、例えば27wt%を使用しなければ、押出速度が一定にならないために押出成型ができない。また、同じ25wt%で押出速度を一定にするには、成型圧力を高める必要がある。成型速度を一定にするために、通常よりも多い量のバインダーピッチを使用すれば、焼成時にバインダーピッチからガスが発生し、電極の割れにつながる可能性が高い。しかしながら、細孔容積が多いニードルコークスを使用した場合でも、本発明を使用すれば、25wt%で混練したのちに、従来と同じ押出速度で押出成型が可能となる。

[001 7] 混練工程において、ニードルコークス100wt%に対するバインダーピッチの使用量が25wt%の場合を例にとってみると、バインダーピッチ使用量25wt%のうち、例えば、第一段階の混練として10wt%のバインダーピッチを添加して一定時間混練した後、第二段階の混練として残りの15wt%を添加して一定時間の混練を行う。この第一段階の混練におけるバインダーピッチ添加量や混練時間は、上記式(1)で表される混練指数が、0.1~0.7の範囲になるように決定する必要がある。

[001 8] 混練指数をこの範囲にすることによって、細孔容積の大きいニードルコークスでも、バインダーピッチの使用量を増加させることなく、混練、及びその後の押出成型が可能となる。その機構は明確ではないが、第一段階の混練によって、バインダーピッチから揮発分が飛散するとともに、バインダーピッチの粘度が増加し、細孔表面(浅部)にバインダーピッチの固化層が形成される。そのため、第二段階以降に添加されたバインダーピッチは、第一段階の混練で形成されたバインダーピッチ固化層によって、細孔内の深部に浸透することなく、細孔表面部に蓄積される。また、細孔表面部に蓄積されるバインダーピッチが、押出成型時において潤滑剤としても作用できる。よって、細孔容積の大きいニードルコークスにおいても、バインダーピッチの使用量を増加することなく、その後の押出成型が可能となると考えられる。

[001 9] 混練指数が0.1を下回る場合は、第一段階の混練において添加するバインダーピッチ量が少なく、混練時間も短いため、第一段階におけるニードル

コークスとバインダーピッチの混練状態が不十分となる。混練指数が0.7を超えると、通常方法である1回の混練においてバインダーピッチ全量を添加した場合の成型圧力と変わらなくなり、効果がなくなる。混練指数は、好ましくは0.15～0.70、0.20～0.50の範囲がさらに望ましい。

[0020] ここで、少なくとも二段階の分割混練とは、バインダーピッチの添加を二段階以上で行うことを意味し、ニーダー等の混練機の運転は継続したままでもよく、一旦混練を止めてから添加してもよい。そして、第一段階の混練時間は5分間以上であることがよく、第二段階の混練時間は3分間以上であることがよい。

[0021] 第一段階の混練後、第二段階の混練を行う。第二段階の混練において、バインダーピッチの使用量は、ニードルコークスに対するバインダーピッチの全使用量のうち、第一段階の混練で使用したバインダーピッチ使用量を差し引いた残量で良く、混練時間についても、全混練時間のうち、第一段階の混練時間を差し引いた残りの時間で良い。すなわち、全体としてのバインダーピッチ使用量や混練時間を大きく変更しなくてもよい。なお、第二段階以降については、必要に応じて、第三段階など、更なる多段混練とすることもできる。第三段階以降を設ける場合は、第二段階のバインダーピッチの使用量、混練時間を低減することができる。

[0022] 使用するニードルコークスは、特に制限がなく、石炭系のニードルコークスや石油系ニードルコークスを使用することができる。ニードルコークスの細孔量（容積）が通常よりも多い場合に本発明は有効である。細孔量（容積）が多いニードルコークスを使用することは、パフイングの抑制に有利である。

ニードルコークスの細孔容積は、2～5 mmのコークス粒度を用い、水銀圧入法で測定した量で示すが、細孔径が0.01～120 μmまでの細孔容積が、好ましくは0.10～0.30 cc/g、より好ましくは0.10～0.25 cc/g、望ましくは0.13～0.20 cc/gである。この場合、

細孔径は、水銀とニードルコークスの接触角 141.2° 、水銀の表面張力 480dyn/cm として計算したものである。細孔容積が 0.10cc/g を下回る場合は、細孔容積が少なく本発明の発現効果が少ない。 0.30cc/g を超える場合は、必要なバインダーピッチ量が多くなり過ぎるため、黒鉛電極を製造するためのニードルコークスとして適格性に劣る。

[0023] 使用する粘結材としてのバインダーピッチは、軟化点が $70\sim 150^\circ\text{C}$ であり、 β レジンが $15\sim 30\%$ であることが望ましい。軟化点が 70°C を下回ると、粘度が低くなりすぎ、ニードルコークスの細孔の奥部まで入り込みやすくなるため、本発明の発現効果が不十分となる。軟化点が 150°C を超えると、混練するニーダーの温度を上げ、バインダーピッチの粘度を強制的に下げなければならないので、生産効率上不利となる。より好ましい軟化点は、 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 、特に $90\sim 120^\circ\text{C}$ である。

バインダーピッチは、同種のバインダーピッチ、例えば軟化点の同じものを少なくとも二段階の分割混練としても良いし、第一段階混練と第二段階混練とで、異種のバインダーピッチ、例えば軟化点の異なるものを使用しても良い。第一段階は高い軟化点のバインダーピッチ、第二段階は低い軟化点のバインダーピッチを使用して混練するなど、軟化点を変えることで、バインダーピッチが浸入するニードルコークスの細孔径やバインダーピッチが浸入する量を調製することができる。

実施例

[0024] 以下、本発明を実施例及び比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0025] 実施例 1

ニードルコークスとして、真比重 2.15 、水銀ポロシメーターで測定した細孔容積 0.136cc/g の石炭系ニードルコークスを用いた。このニードルコークスをジョークラッシャーで粉碎し、 $8-16\text{メッシュ (Me')}$ を篩とつた後、篩上と下を混合し、ハンマークラッシャーで粉碎し、 $48-200\text{Me'}$ と 200Me' 以下に篩分けした。それぞれの粒度分布が、粒子径の大きい方から、 40% (

8-1 6Me')、35% (48-200Me')、25% (200Me' 以下) で粒度配合した後、このニードルコークスをバインダーピッチ (B P) と二段階で混練した。使用したバインダーピッチは、軟化点 97℃、 β レジン 20% である。すなわち、ニードラーを使用して、全混練工程として、ニードルコークス 100wt% に対してバインダーピッチの全使用量 25wt% を配合し、160℃ で 20 分の混練を行う。この混練工程において、バインダーピッチ量を、第一段階として 12.5wt% 配合して 7.5 分混練をした後、温度を維持したまま第二段階として残りの 12.5wt% を配合し更に 12.5 分混練した。この場合の混練指数は 0.19 であった。

混練後、押出成型機で、押出速度が 7cm/分一定になるように、成形圧力を調整し、その圧力を押出圧力とした。また、CTE については、20mm \times 100mm の大きさに押出成型後、900℃ で焼成し、その後 2500℃ で黒鉛化して CTE サンプルとした。CTE の測定は、室温～500℃ の平均熱膨張係数を測定した。

それらの結果を表 1 に示す。

[0026] 実施例 2～5

表 1 に示す混練条件及び成型条件に変更すること以外、実施例 1 と同様にして、黒鉛電極を製造した。その結果も同様に表 1 に示す。

[0027] 比較例 1

従来法と同様に、ニードルコークスへのバインダーピッチの混練を、二回に分けることなく、一回で全量 25wt% 配合して混練した後、成型すること以外、実施例と同様にして、黒鉛電極を製造した。その結果も同様に表 1 に示す。

[0028] 併せて、実施例 1～5 の混練指数と成型圧力との関係を、図 1 に示す。なお、比較例 1 の成型圧力値 (13.5MPa) を基準線として表示する。

[0029] 実施例 1 及び比較例 1 の混練物から直径 1～2mm の混練粒子を採取し、X線 CT 装置 (マーストーケンソリューション社 TUX-3200N) によって分解能 3 μ m にて断層撮像を行い、3D 像に再構築した。断面画像は 3D

再構築像の任意の断面から得た。実施例 1 の代表的な断面画像を図 2、比較例 1 の代表的な断面画像を図 3 に示す。図 2 ではニードルコークスの周りに分布しているバインダーピッチの厚みがほぼ均一であるのに対し、図 3 ではバインダーピッチの厚みが不均一であった。

[0030] [表 1]

	全 BP 量 [wt%]	第一段階混練		第二段階混練		混練指数	成型圧力 [MPa]	CTE [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]
		BP 量 [wt%]	時間 [分]	BP 量 [wt%]	時間 [分]			
比較例 1	25	25	20			1.00	13.5	1.29
実施例 1	25	12.5	7.5	12.5	12.5	0.19	12.6	1.28
実施例 2	25	12.5	10	12.5	10	0.25	12.1	1.23
実施例 3	25	15	15	10	5	0.45	11.4	1.23
実施例 4	25	18	10	7	10	0.36	10.9	1.22
実施例 5	25	22	15	3	5	0.66	12.7	1.28

産業上の利用可能性

[0031] 本発明の製法によれば、細孔の多いニードルコークスでも、バインダーピッチの使用量を増加させずに、電極品質や生産性を所定レベルに維持可能であり、多大な省エネにも貢献でき、得られた人造黒鉛電極は、熱膨張係数やパフイング等の各種性能も優れることから、特に電気製鋼により電炉鋼を製造するときに使用する電気製鋼用電極として有用である。

請求の範囲

[請求項1] ニードルコークスにバインダーピッチを混練した後、押出成型し、次いで焼成及び黒鉛化処理することにより人造黒鉛電極を製造する方法であって、細孔を有するニードルコークスにバインダーピッチを混練する工程を、少なくとも二段階の分割混練とし、その分割混練におけるバインダーピッチの添加量と混練時間を、下記式(1)で表される混練指数が0.1～0.7の範囲となるようにすることを特徴とする人造黒鉛電極の製造方法。

$$\text{混練指数} = (a_1 / A) \times (t_1 / T) \quad (1)$$

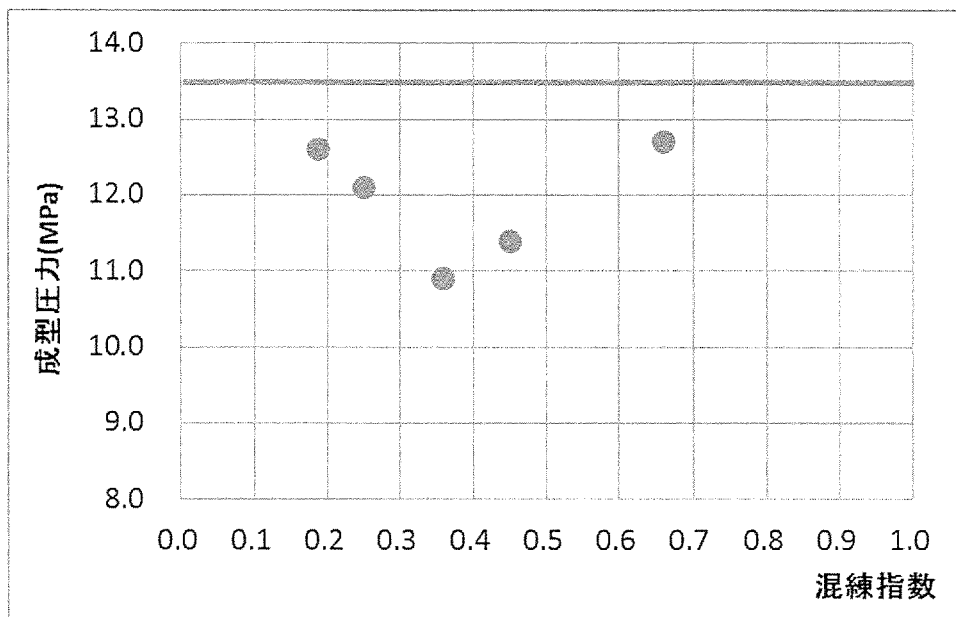
ここで、Aは混練工程全体におけるバインダーピッチの全使用量を示し、 a_1 は第一段階の混練におけるバインダーピッチの使用量を示す。Tは混練工程における全混練時間を示し、 t_1 は第一段階の混練時間を示す。

[請求項2] ニードルコークスが、真比重2.00以上で、細孔径0.01～120 μm における細孔容積0.10～0.30 cc/g である請求項1記載の人造黒鉛電極の製造方法。

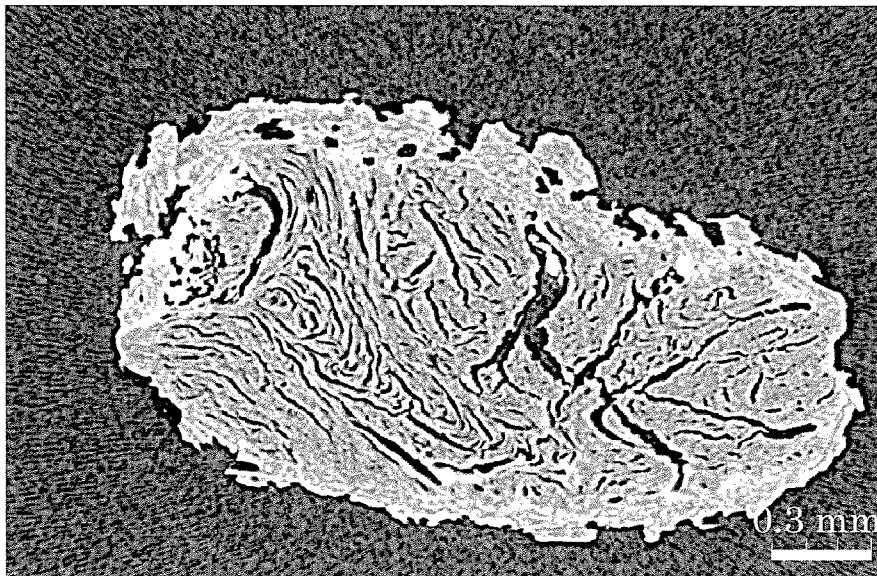
[請求項3] バインダーピッチが、軟化点70～150 $^{\circ}\text{C}$ で、 β レジジン量15～30 $\text{wt}\%$ である請求項1又は2記載の人造黒鉛電極の製造方法。

[請求項4] 混練指数が0.15～0.70の範囲である請求項1～3のいずれかに記載の人造黒鉛電極の製造方法。

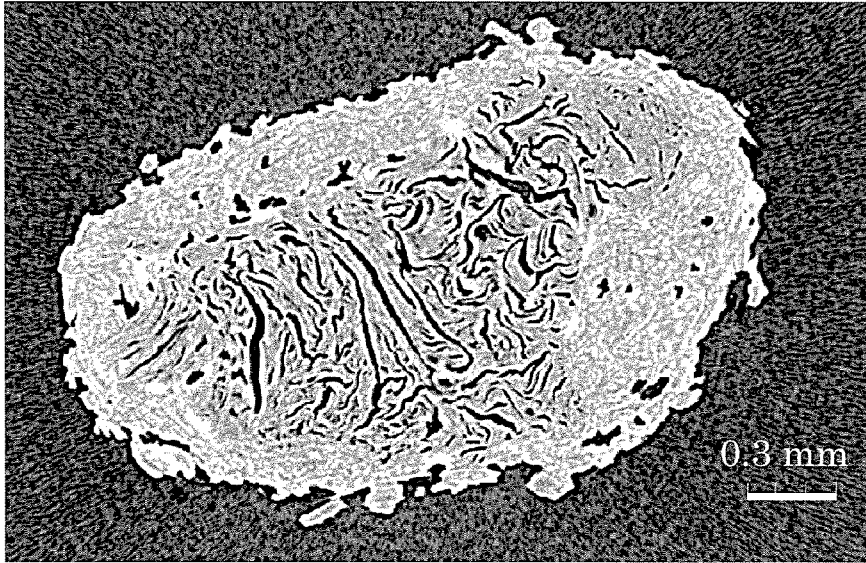
[図1]



[図2]



[図3]



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 0 4 B 3 5 / 5 2 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 1 B 3 2 / 0 5 (2 0 1 1 . 0 1) n

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)

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1 , C 0 4 B 3 5 / 5 2 - 3 5 / 5 3 6 , C 2 1 C 5 / 5 2 , C 2 5 B 1 1 / 1 2 , F 2 7 D 1 1 / 1 0 , H 0 5 B 3 / 0 3 , H 0 5 B 7 / 0 0 - 7 / 2 2

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	1996-2017	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2017	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2017

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	J P 5 - 2 8 9 9 8 A (Mit sub i sh i Kas e i Corp .) , 0 5 February 1 9 9 3 (0 5 . 0 2 . 1 9 9 3) , claim 1 ; paragraphs [0 0 1 8] t o [0 0 2 0] (F a m i l y : n o n e)	1 , 3 - 4 2
Y A	J P 5 - 2 3 8 7 1 6 A (N i p p o n S t e e l C h e m i c a l C o . , L t d .) , 1 7 S e p t e m b e r 1 9 9 3 (1 7 . 0 9 . 1 9 9 3) , claim 1 ; paragraphs [0 0 0 2] , [0 0 0 8] , [0 0 1 1] t o [0 0 1 2] , [0 0 2 1] , [0 0 2 3] ; t a b l e 1 (F a m i l y : n o n e)	1 , 3 - 4 2
Y	J P 5 - 1 3 9 8 3 3 A (N i p p o n S t e e l C h e m i c a l C o . , L t d .) , 0 8 J u n e 1 9 9 3 (0 8 . 0 6 . 1 9 9 3) , claims ; paragraph [0 0 0 1] (F a m i l y : n o n e)	3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
1 9 M a y 2 0 1 7 (1 9 . 0 5 . 1 7)Date of mailing of the international search report
3 0 M a y 2 0 1 7 (3 0 . 0 5 . 1 7)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigas eki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 017 / 010573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-542842 A (GraTe ch Internat ional Holdings Inc .), 03 December 2009 (03.12.2009), claims & US 2008/0003167 A1 claims & GB 2451387 A & W ₀ 2008/005125 A1 & CN 101663375 A	1 - 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/532 (2006. 01) i, C01B32/205 (2017. 01) n

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. C01B32/00 - 32/991, C04B35/52 - 35/536, C21C5/52, C25B1 1/12, F27D1 1/10, H05B3/03, H05B7/00 - 7/22

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 1922-19
 日本国公開実用新案公報 1971-20
 日本国実用新案登録公報 1996-20
 日本国登録実用新案公報 1994-20

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)
 年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	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 5-28998 A (三菱化成株式会社) 1993. 02. 05, [請求項 1], [0018] — [0020] (ファミリーなし)	1, 3-4 2
Y A	JP 5-238716 A (新日鐵化学株式会社) 1993. 09. 17, [請求項 1], [0002], [0008], [0011] - [0012], [0021], [0023], [表 1] (ファミリーなし)	1, 3-4 2

C 欄の続きにも文献が列举されている。

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	の日の後に公表された文献
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	「」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
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	「」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
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)	「」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
O 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「」同一パテントファミリー文献
P 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.05.2017	国際調査報告の発送日 30.05.2017
--------------------------	--------------------------

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) 浅野 昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T	5794
---	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-139833 A (新日鐵化学株式会社) 1993. 06. 08, [特許請求の範囲], [0001] (ファミリーなし)	3
A	JP 2009-542842 A (グラフィテック、インターナショナル、ホールディングス、インコーポレーテッド) 2009. 12. 03, [特許請求の範囲] & US 2008/0003167 AI, Claims & GB 2451387 A & wo 2008/005125 AI & CN 101663375 A	1-4