

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190806 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/00 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013053
- (22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)
- (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 2022-058900 2022年3月31日(31.03.2022) JP
- (71) 出願人: タテホ化学工業株式会社 (TATEHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6780239 兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 芝田 宙宜 (SHIBATA Yuuki); 〒6780239 兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地 タテホ化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 塘 啓祐 (TSUTSUMI Keisuke); 〒6780239 兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地 タテホ化学工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 津国 (TSUKUNI & ASSOCIATES); 〒1020083 東京都千代田区麴町 5-3-1 麴町ビジネスセンター 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, 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))

(54) Title: MAGNESIUM OXIDE FOR ANNEALING SEPARATING AGENT, AND GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 焼鈍分離剤用酸化マグネシウム及び方向性電磁鋼板

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a magnesium oxide which is for an annealing separating agent and which is used for obtaining a grain-oriented electrical steel sheet having excellent coating characteristics. The present invention is a magnesium oxide for an annealing separating agent, for which the BET specific surface area is 12.0 m²/g to 30.0 m²/g and, according to measurement of the pore size distribution by mercury intrusion, the modal pore diameter is at least 0.1 μm but less than 0.4 μm and the modal pore volume is at least 1.3 cm³/g.

(57) 要約: 本発明の目的は、被膜特性に優れた方向性電磁鋼板を得るための焼鈍分離剤用酸化マグネシウムの提供である。本発明は、BET比表面積が12.0 m²/g以上30.0 m²/g以下であって、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が0.1 μm以上0.4 μm未満であり、細孔のモード容積が1.3 cm³/g以上である、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムである。



WO 2023/190806 A1

明 細 書

発明の名称：焼鈍分離剤用酸化マグネシウム及び方向性電磁鋼板 技術分野

[0001] 本発明は、焼鈍分離剤用の酸化マグネシウム (MgO) 及び方向性電磁鋼板に関する。

背景技術

[0002] 変圧器や発電機に使用される方向性電磁鋼板は、一般に、ケイ素 (Si) を約3%含有する珪素鋼を、熱間圧延し、次いで最終板厚に冷間圧延し、次いで脱炭焼鈍、仕上げ焼鈍して、製造される。脱炭焼鈍（一次再結晶焼鈍）では、鋼板表面に SiO_2 被膜を形成し、その表面に焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを含むスラリーを塗布して乾燥させ、コイル状に巻取った後、仕上げ焼鈍することにより、 SiO_2 と MgO が反応してフォルステライト (Mg_2SiO_4) 被膜が鋼板表面に形成される。このフォルステライト被膜は、鋼板表面に張力を付加し、鉄損を低減して磁気特性を向上させ、また鋼板に絶縁性を付与する役割を果たす。

[0003] このフォルステライト被膜が製品の外観や電気絶縁性の良否を決定し、さらには市場価値を左右する。被膜の生成過程は鋼板表層のインヒビター分解挙動、ひいては2次再結晶に影響する結果として、被膜の良否が製品の磁気特性の良否に影響を与える。さらに、被膜の外観は、方向性電磁鋼板の製品としての最終的な外観を左右する。そのため、被膜の外観は製品価値にも影響を与え、製品歩留まりに及ぼす影響も大きく、被膜が不均一な場合は製品の製造歩止りを低下させる。したがって、かかる被膜の特性を向上させることは方向性電磁鋼板の製造技術において重要な位置をしめている。

[0004] 従来、方向性電磁鋼板の特性を向上するために、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムについての研究が行われ、品質改善のために、様々な工夫がなされており、例えば、 B 、 CaO 、 SO_3 、 Cl などの不純物濃度、クエン酸活性度 (CAA)、 BET 比表面積、粒度分布などの焼鈍分離剤用酸化マグネシウ

ムの粉体特性について種々検討がなされてきた。しかしながら、方向性電磁鋼板の製造過程において酸化マグネシウムは非常に複雑な働きをすることから、酸化マグネシウムの各粉体特性の変化が方向性電磁鋼板の製品特性にどのような影響を及ぼしているかは、未だ完全には解明されていない。

[0005] このようななか、酸化マグネシウム粒子の有する細孔に着目し、これを制御した焼鈍分離剤用酸化マグネシウムが提案されている。特許文献1には、酸化マグネシウム粒子の N_2 ガス吸着等温線や水蒸気吸着等温線の分布を特定の範囲とすることによって、方向性電磁鋼板の磁気特性と被膜特性を向上させる技術が開示されている。また、特許文献2には、ガス吸着法により測定した酸化マグネシウム粒子の細孔容積を特定の範囲に制御することによって、方向性電磁鋼板の磁気特性と被膜特性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-088240号公報

特許文献2：特開平10-046259号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1及び2の技術は、ガス吸着法により0.1nm～数十nmの極微細な細孔を測定対象とするものであるため、製造上での制御が困難であり、良好な被膜特性を与える焼鈍分離剤を安定的に得ることは容易ではなかった。

[0008] このため、前述した従来の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムでは方向性電磁鋼板の被膜不良の発生を完全には防止できておらず、被膜特性に優れた方向性電磁鋼板を安定して得ることができないことから信頼性を欠いていた。すなわち、十分な性能を有する焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは未だ見出されていない。

[0009] そこで本発明は、被膜特性に優れた方向性電磁鋼板を得るための焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供することを目的とする。具体的には、鋼板の表面に被膜の外観、被膜の密着性に優れたフォスフェイト被膜を形成することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供することを目的とする。また、本発明は、上記の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを用いた方向性電磁鋼板の製造方法を提案することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために、これまで着目されてこなかった焼鈍分離剤用酸化マグネシウム粒子のマクロポア（概ね100nm以上）領域に着目して研究を行うこととし、とくにマクロな細孔を厳密に評価可能な方法である水銀圧入式細孔分布測定を用いて詳細な検討を行った結果、酸化マグネシウムの中でも、細孔のモード径及びモード容積を一定の範囲に調整した酸化マグネシウムが、被膜の外観、被膜の密着性に優れた方向性電磁鋼板を得るのにより適した酸化マグネシウムであることを見出し、本発明に至った。

[0011] すなわち、本発明の要旨は、BET比表面積が $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であって、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、細孔のモード容積が $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムにある。

[0012] さらに、本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、CAA40%が50秒以上170秒以下であり、Clの含有量が500ppm以下、体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} ）が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。CAA40%、Cl含有量、 D_{50} が所定の範囲であることにより、鋼板の表面に被膜の外観、被膜の密着性に優れたフォスフェイト被膜を形成することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウムをより確実に得ることができる。

[0013] さらに、本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、Zn、Zr、Ni、Co、Mnの合計含有量が200ppm以上10000ppm以下であるこ

とが好ましく、Znの含有量が200ppm以上10000ppm以下であることがより好ましく、Znの含有量が200ppm以上9000ppm以下であることがさらに好ましい。上記元素を所定の範囲で含有させることにより、酸化マグネシウムの細孔のモード容積を調整することができるため、より容易に細孔のモード容積と細孔のモード径とを所定の範囲に制御することが可能となる。このため、安定的に鋼板の表面に被膜の外観、被膜の密着性に優れたフォスフェイト被膜を形成することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを得ることができる。

[0014] また、本発明の要旨は、上述の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを含む焼鈍分離剤にある。本発明の焼鈍分離剤を用いることにより、磁気特性及び絶縁特性に優れた方向性電磁鋼板を製造することができる。

[0015] また、本発明の要旨は、鋼板表面にSiO₂被膜を形成する工程と、上述の焼鈍分離剤をSiO₂被膜の表面に塗布し、焼鈍することにより、鋼板表面にフォスフェイト被膜を形成する工程とを含む、方向性電磁鋼板の製造方法にある。本発明の製造方法により、磁気特性及び絶縁特性に優れた方向性電磁鋼板を製造することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、磁気特性及び絶縁特性に優れた方向性電磁鋼板を得るための焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供することができる。具体的には、本発明によれば、鋼板の表面に、被膜の外観、被膜の密着性に優れたフォスフェイト被膜を形成することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、BET比表面積が12.0m²/g以上30.0m²/g以下であって、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が0.1μm以上0.4μm未満であり、細孔のモード容積が1.3cm³/g以上である。

[0018] 本発明において、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムの細孔のモード径及びモ

ード容積は、水銀圧入法により測定される。本発明では、水銀圧入法を用いることにより、酸化マグネシウム粒子のマクロポア（概ね100nm以上）領域にある細孔のモード径及びモード容積を測定することができ、これらの厳密な制御が可能となっている。

[0019] 具体的には、以下のとおりにして、酸化マグネシウム粒子の細孔のモード径及びモード容積が測定される。まず、水銀圧入法による細孔分布測定により、酸化マグネシウム粒子の細孔直径と累積細孔容積との関係を示す累積細孔容積曲線を求める。累積細孔容積曲線の横軸は、水銀圧入圧力から求めた細孔直径であり、縦軸は、累積細孔容積である。水銀圧入圧力から細孔直径への換算は、下記(1)式(Washburnの式)を用いる。

$$D = - (1/P) \cdot 4\gamma \cdot \cos\Psi \quad (1)$$

[ここで、D：細孔直径(m)、P：水銀の圧入圧力(Pa)、 γ ：水銀の表面張力(485dyne \cdot cm⁻¹(0.485Pa \cdot m))、 Ψ ：水銀の接触角(130°=2.26893rad)である。]

そして、求めた累積細孔容積曲線をlog微分細孔容積分布曲線に変換する。log微分細孔容積分布曲線とは、細孔容積の測定区間ごとの差分(dV)を、細孔直径の対数扱いの差分値d(logD)で割った値(dV/d(logD))を求め、これを各区間の平均細孔直径に対してプロットしたものである。このlog微分細孔容積分布曲線から(dV/d(logD))の最大値を細孔のモード容積として得、(dV/d(logD))の最大値に対応する細孔直径を細孔のモード径として得る。

[0020] 本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が0.1 μ m以上0.4 μ m未満であり、好ましくは、0.15 μ m以上0.3 μ m未満である。また、本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード容積が1.3cm³/g以上であり、好ましくは、1.4cm³/g以上である。モード容積の上限としては、例えば、2.5cm³/g未満が例示でき、2.3cm³/g未満が好ましく、2.0cm³/g未満がより好ましい。モード容積の範囲

としては、 $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満が例示でき、 $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満が好ましく、 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満がより好ましい。

[0021] 水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 未満であり、細孔のモード容積が $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である酸化マグネシウムは、鋼板の表面に、被膜の外観、被膜の密着性に優れたフォスフェイト被膜を形成することができる。一方、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 未満であり、細孔のモード容積が $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である酸化マグネシウムは、鋼板の表面に、被膜の外観、被膜の密着性に優れたフォスフェイト被膜を形成することができない。

[0022] このように、酸化マグネシウム粒子の細孔のモード径及びモード容積が酸化マグネシウムの性能に与えることの詳細なメカニズムは、まだ明確に解明されていないが、本発明者らは次のように考えている。まず、水銀圧入式細孔分布測定による細孔直径約 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲（すなわち本発明の細孔のモード径の範囲）は、酸化マグネシウムの一次粒子が凝集した二次粒子内の空隙の径に相当すると考えられる。そして、モード容積の値が大きいことは、細孔直径の分布が狭く、揃っていることを示すと考えられる。ここで、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、その使用時に添加剤等とともに水に懸濁し、スラリー化して焼鈍分離剤とし、これを鋼板に塗布、乾燥したのち、最終仕上焼鈍をおこなうのであるが、スラリー化時において、酸化マグネシウムは水中に一定の時間留まり、一部の水和が進行する。また、焼鈍中には、焼鈍分離剤は、水分や CO_2 などを放出し、塗布時より体積が減少する。このとき、本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは、細孔のモード容積が $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、二次粒子内の空隙が狭い範囲で揃っていると考えられるため、スラリー化時における水中での二次粒子凝集のほぐれや水和の進行の度合いが一様となる。このため、スラリー塗布時の均一性が保たれ、また、焼鈍中における水分や CO_2 などの放出による体積減少の影響のバラつきも低減される。その結果、焼鈍分離剤中の全ての酸化マグネシウム粒子

が均質に被膜形成反応に寄与することから、均一な被膜が形成されるものと推測される。なお、細孔のモード径が小さすぎると二次粒子の凝集が強く、細孔のモード径が大きすぎると一次粒子間の隙間が大きすぎることから、細孔直径は0.1 μm 以上0.4 μm 未満の範囲にあるべきである。

[0023] 本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムにおいて、酸化マグネシウムの細孔のモード径は、公知の方法により調整でき、例えば、水酸化マグネシウムの焼成温度及び時間を制御すること、酸化マグネシウムの粉砕、粉砕後のモード径を測定しての複数回粉砕、分級機を内蔵した粉砕機を用いた粉砕、さらに粉砕後のモード径を測定し、複数回焼成を行うことなどによっても調整することができる。

[0024] 細孔のモード容積は、種々の方法で調整することができ、例えば前駆体水酸化マグネシウムの二次粒子径の調整、前駆体水酸化マグネシウムの焼成条件の調整、金属元素の添加、酸化マグネシウムの粉砕、粉砕後のモード容積を測定しての複数回粉砕、分級機を内蔵した粉砕機を用いた粉砕、または複数の酸化マグネシウム粉末を混合することによりモード容積を調整するなどの方法があるが、これらに限定されない。例えば、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムに金属元素としてZn、Zr、Ni、Co、Mnを所定の範囲で含有させ焼成することによって調整を行うことができ、典型的には、一定量のZn、Zr、Ni、Co、Mnを添加することによってモード容積を大きくするように調整できる。中でも、Znを好ましく用いることでモード容積の調整を安定的に行うことができ、典型的には一定量のZnを添加することによってモード容積の値を増加させるように調整できる。

[0025] また、上記Znの合計含有量は、200 ppm~10000 ppmであることが望ましい。好ましくは、250 ppm~9500 ppmであり、より好ましくは300 ppm~9000 ppmである。合計含有量が200 ppm未満または10000 ppm超であると、細孔のモード容積が1.3 cm^3/g 以上となるような酸化マグネシウムが得られない。Zn、Zr、Ni、

CoおよびMnの含有量は、公知の方法によって制御可能であり、例えば、後述する微量含有物の量を制御する方法によって制御できる。上記Zn、Zr、Ni、CoおよびMnは、これらの酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、炭酸塩、硫酸塩等の形態で、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムの前駆体に添加することができる。とくにZnを添加する場合、塩化亜鉛及び／又は酸化亜鉛を使用することが好ましい。なお、明細書中ppmとは、特に断りのない限り、質量ppmを意味する。

[0026] 本発明の酸化マグネシウムのBET比表面積は $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。酸化マグネシウムのBET比表面積が $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、酸化マグネシウムの一次粒子径が粗大になり、酸化マグネシウム粒子の反応性が悪くなって、フォルステライト被膜生成率が低下し、また酸化マグネシウムの粒子が粗大なため、酸で除去した際の残留物が残りやすくなる。酸化マグネシウムのBET比表面積が $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると、酸化マグネシウムの一次粒子径が小さくなり、酸化マグネシウム粒子の反応性が速くなりすぎて、均一なフォルステライト被膜ができにくくなる。よって、本発明においてBET比表面積は、 $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $23.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0027] CAAは固相-液相反応により、実際の電磁鋼板の表面で起こる二酸化ケイ素と酸化マグネシウムとの固相-固相反応の反応性を、経験的にシミュレートしており、一次粒子を含む酸化マグネシウム粒子の反応性を測定するものである。酸化マグネシウムのCAA40%が170秒より大きければ、酸化マグネシウム粒子の反応性が悪く、フォルステライト被膜形成速度が遅くなることから、十分な被膜が形成されず、方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性が悪くなる傾向にある。他方、酸化マグネシウムのCAA40%が50秒未満であれば、酸化マグネシウム粒子の反応性が速くなりすぎ、均一なフォルステライト被膜ができなくなり、方向性電磁鋼板の被膜の外観、被膜の密着性が悪くなる傾向にある。すなわち、CAA40%は50秒未満で

は水和量が大きくなりすぎ、一方170秒を超えると反応性が低すぎて、良好な被膜特性が得られない傾向にある。よって、本発明においてCAA40%は、例えば、50秒以上170秒以下とし、好ましくは50~150秒の範囲、より好ましくは60~130秒の範囲とする。

[0028] 体積基準の累積50%粒子径 (D_{50}) は0.5 μm 以上7.0 μm 以下が好ましい。体積基準の累積50%粒子径 (D_{50}) が0.5 μm より小さいと、活性が高く、凝集も大きくなるため取扱いも難しく良好な被膜形成が困難となりやすい。体積基準の累積50%粒子径 (D_{50}) が7.0 μm を超えると、酸化マグネシウムの一次粒子径が粗大になり、酸化マグネシウム粒子の反応性が悪くなるため、フォルステライト被膜形成速度が遅くなり、十分な被膜が形成されにくくなる。より好ましい D_{50} は0.7 μm 以上6.0 μm 以下であり、さらに好ましくは1.0 μm 以上5.0 μm 以下である。

[0029] 本発明の酸化マグネシウムは、前述の亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) の他、例えば、カルシウム (Ca)、珪素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、リン (P)、ホウ素 (B)、硫黄 (S)、フッ素 (F)、及び塩素 (Cl) 等の微量含有物を含むことができる。

[0030] 本発明の酸化マグネシウムがカルシウム (Ca) を含む場合、カルシウムの含有量は、CaO換算で0.2~2.0質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムが珪素 (Si) を含む場合、珪素の含有量は、0.05~0.5質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムがアルミニウム (Al) を含む場合、アルミニウムの含有量は、0.01~0.5質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムが鉄 (Fe) を含む場合、鉄の含有量は、0.01~0.5質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムがリン (P) を含む場合、リンの含有量は、 P_2O_3 換算で0.01~0.15質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムがホウ素 (B) を含む場合、ホウ素の含有量は、0.04~0.15質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムが硫黄 (S) を

含む場合、硫黄の含有量は、 SO_3 換算で0.01～1.5質量%であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムがフッ素（F）を含む場合、フッ素の含有量は、0.05質量%以下であることが好ましい。本発明の酸化マグネシウムが塩素（Cl）を含む場合、塩素の含有量は、500ppm以下であることが好ましく、400ppm以下がより好ましく、300ppm以下がさらに好ましい。

[0031] 本発明の酸化マグネシウムは、例えば、水銀圧入式細孔分布測定による総細孔面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、また、例えば、水銀圧入式細孔分布測定による平均細孔径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 未満であってもよい。なお、本発明において、総細孔面積は細孔を円筒形と仮定して測定データから求めた細孔面積の総和である。総細孔面積及び平均細孔径は、圧入圧力が59,950.54psiaまでの測定値を用いる。また、酸化マグネシウムの総細孔面積及び平均細孔径は、公知の方法により調整でき、例えば、水酸化マグネシウムの焼成温度及び時間を制御すること、さらに粉碎後の総細孔面積及び平均細孔径を測定し、複数回焼成を行うことなどによっても調整することができる。

[0032] 本発明において、酸化マグネシウムの製造方法は公知の方法を用いることができる。例えば、原料として塩化マグネシウムを用い、この水溶液に水酸化カルシウムをスラリーの状態に添加し反応させ、水酸化マグネシウムを形成する。次いで、この水酸化マグネシウムを、ろ過、水洗、乾燥させた後、加熱炉で焼成し、酸化マグネシウムを形成し、これを所望の粒径まで粉碎して、製造することができる。

[0033] また、水酸化カルシウムの代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸基を有するアルカリ性化合物を用いることもできる。また、海水、灌水、苦汁等のような塩化マグネシウム含有水溶液を反応器に導入し、1773～2273Kで直接酸化マグネシウムと塩酸を生成させるアマン法（Aman process）により酸化マグネシウムを生成させ、これを所望の粒径まで粉碎して、酸化マグネシウムを製造することができる。

- [0034] 更に、鉱物マグネサイトを焼成して得た酸化マグネシウムを、水和させ、得られた水酸化マグネシウムを焼成し、これを所望の粒径まで粉碎して、酸化マグネシウムを製造することもできる。
- [0035] MgO中の微量含有物の量は、公知の方法により制御できる。MgO中の微量含有物の量を制御する方法としては、例えば、MgO中の微量含有物の量が所定の範囲となるように、粗生成物の製造工程中に、又は得られた粗生成物の微量含有物量を最終焼成前に制御することにより行うことができる。粗生成物の製造工程中での制御は、例えば、原料に含まれる微量含有物の量を分析し、その結果を踏まえ、制御する対象の微量含有物が所定量となるように、湿式又は乾式で添加するか、湿式で除去することにより制御することができる。微量含有物の添加は、例えば、添加する元素を混合し、乾燥させることにより行うことができる。また、微量含有物の除去は、例えば、湿式で過剰な含有物を物理的に洗浄するか、化学的に分離することにより行うことができる。化学的な分離は、例えば、可溶性の水和物を形成させて、溶解させ、ろ過し、洗浄して分離するか、又は不溶性の化合物を形成させて、析出させ、析出物を吸着して分離することにより行うことができる。最終焼成前での粗生成物の微量含有物量の制御は、例えば、異なる組成を有する粗生成物を組み合わせて混合することで、微量含有物が所定の範囲となるように微量元素の量の過不足を調整し、これを最終焼成することにより制御できる。更に、微量含有元素の量を制御するため、いずれの場合も、粗生成物MgOを製造し、得られたMgOを分析した後、微量含有元素の量に関する個々の結果に応じて、上記の手順を繰り返し、組み合わせることができる。
- [0036] 酸化マグネシウムのBET比表面積、CAA40%及びD₅₀は、公知の方法により調整でき、例えば、次のような方法により行うことができる。すなわち、水酸化マグネシウムの製造工程中の反応温度及びアルカリ源の濃度を調整することにより、水酸化マグネシウムの一次粒子径及び二次粒子径を制御し、酸化マグネシウムのBET比表面積、CAA40%及びD₅₀を調整することができる。また、粒子径を制御した水酸化マグネシウムの焼成温度及

び時間を制御することによっても、酸化マグネシウムのBET比表面積、CAA40%及びD₅₀を調整することができる。また、BET比表面積、CAA40%及びD₅₀の調整方法として、粉碎後のBET比表面積、CAA40%及びD₅₀を測定し、複数回焼成を行うことでも調整することができる。更に、焼成した酸化マグネシウムを、ジョークラッシャー、ジャイレトリークラッシャー、コーンクラッシャー、インパクトクラッシャー、ロールクラッシャー、カッターミル、スタンプミル、リングミル、ローラーミル、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、ボールミル等の粉碎機を使用して粉碎することによっても、酸化マグネシウムの粉碎後のBET比表面積、CAA40%及びD₅₀を調整することができる。また、BET比表面積、CAA40%及びD₅₀の調整方法として、粉碎後のBET比表面積、CAA40%及びD₅₀を測定し、複数回粉碎を行うことでも調整することができる。また、分級機を内蔵した粉碎機を用いても酸化マグネシウムのBET比表面積、CAA40%及びD₅₀を調整することができる。また、複数の酸化マグネシウム粉末を組み合わせ、それらを混合することによっても、BET比表面積、CAA40%及びD₅₀の調整することができる。

[0037] 本発明の方向性電磁鋼板は、例えば、下記のような方法で製造することができる。方向性電磁鋼板はSi 2.5~4.5%を含有するケイ素鋼スラブを熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延を行うか、中間焼鈍をはさむ2回冷間圧延を行って、所定の板厚に調整する。次に、冷間圧延したコイルを923~1173Kの湿潤水素雰囲気中で、脱炭を兼ねた再結晶焼鈍を行い、このとき鋼板表面にシリカ(SiO₂)を主成分とする酸化被膜を形成させる。本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを含む焼鈍分離剤を水に均一に分散させ、水スラリーを得て、この鋼板上に、水スラリーを、ロールコーティング又はスプレーを用いて連続的に塗布し、約573Kで乾燥させる。こうして処理された鋼板コイルを、例えば、1473Kで20時間の最終仕上げ焼鈍を行って、鋼板表面にフォルステライト被膜(Mg₂SiO₄)を形成する。フ

オルステライト被膜は、絶縁被膜であるとともに、鋼板表面に張力を付与して、方向性電磁鋼板の鉄損値を向上させることができる。

実施例

[0038] 下記の実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例は本発明をいかなる意味においても制限するものではない。

[0039] <測定方法・試験方法>

(1) 金属元素の含有量の測定方法

測定試料を完全に酸溶解させた後、超純水で希釈し、ICP発光分光分析装置（PS3520 VDD 株式会社日立ハイテクサイエンス製）を用いて、試料中の金属元素の含有量を測定した。

[0040] (2) 塩素（Cl）の含有量の測定方法

測定試料を硝酸に溶解した後、超純水で希釈し、分光光度計（UV-2550 島津製作所製）を用いて質量を測定することで、試料中の塩素（Cl）濃度を算出した。

[0041] (3) BET比表面積の測定方法

比表面積測定装置（商品名：Mac sorb、Moun tech Co., Ltd. 製）を使用して、ガス吸着法（BET法）によりBET比表面積を測定した。

[0042] (4) 体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} ）の測定方法

測定試料をメタノールに分散し、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（MT3300EX-II LEEDS & NORTHRUP製）を用いて、試料の体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} ）を測定した。その際、出力40Wの超音波で180秒間分散した。

[0043] (5) CAA40%の測定方法

0.4Nのクエン酸溶液100mLと、指示薬として適量（2mL）の1%フェノールフタレイン液とを、200mLビーカーに入れ、液温を303Kに調整し、マグネチックスターラーを使用して700rpmで攪拌しながら、クエン酸溶液中に40%の最終反応当量の酸化マグネシウム（2.0g

)を投入して、最終反応までの時間、つまりクエン酸が消費され溶液が中性となるまでの時間を測定した。

[0044] (6) モード径及びモード容積の測定方法

水銀圧入式細孔分布測定装置として、「オートポアⅠV9510(商品名)」(マイクロメリティックス社製)を使用した。水銀は、純度99.5mass%以上、密度 $13.5335 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である特級の水銀試薬を用いた。測定セルは、セル内容積 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、ステム容積 $0.39 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ の粉体試料用セルを用いた。測定試料である各酸化マグネシウム粉末を、質量 $0.10 \times 10^{-3} \sim 0.13 \times 10^{-3} \text{ kg}$ の範囲で精密に秤量し、測定セルに充填した(なお、測定試料は、あらかじめ目開き $355 \times 10^{-6} \text{ m}$ の標準篩で粒径を揃えた)。この測定セルを装置に装着した後、セル内部を圧力 $50 \mu\text{Hg}$ (6.67 Pa)以下で20分間、減圧状態に保持した。次に、測定セル内に、圧力が 1.5 psia (10342 Pa)になるまで水銀を充填した。その後、圧力 2 psia (13790 Pa)から 6000 psia (413.7 MPa)の範囲で水銀を圧入して、細孔分布を測定した。得られた細孔分布より、モード径及びモード容積を算出した。

[0045] なお、水銀の圧入圧力を細孔直径に換算するには、下記(1)式(Washburnの式)を用いて変換する。

$$D = - (1/P) \cdot 4\gamma \cdot \cos\Psi \quad (1)$$

ここで、

D: 細孔直径(m)、

P: 水銀の圧入圧力(Pa)、

γ : 水銀の表面張力($485 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($0.485 \text{ Pa} \cdot \text{m}$))、

Ψ : 水銀の接触角($130^\circ = 2.26893 \text{ rad}$)である。

[0046] (7) 試験用鋼板の作成

試験試料供試鋼として、方向性電磁鋼板用の珪素鋼スラブを、公知の方法で熱間圧延、冷間圧延を行って、最終板厚 0.28 mm とし、更に、窒素2

5%+水素75%の湿潤雰囲気中で脱炭焼鈍した鋼板を用いた。脱炭焼鈍前の鋼板の組成は、質量%で、C：0.01%、Si：3.29%、Mn：0.09%、Al：0.03%、S：0.07%、N：0.0053%、残部は不可避免的な不純物とFeである。この鋼板上に酸化マグネシウムを塗布して、フォステライト被膜を形成させ、その被膜特性を調査した。

[0047] 具体的には、本発明の酸化マグネシウム又は比較例の酸化マグネシウムをスラリー状にして、乾燥後の重量で14g/m²になるように鋼板に塗布し、乾燥後、1473Kで20.0時間の最終仕上げ焼鈍を行った。最終仕上げ焼鈍が終了したのち冷却し、鋼板を水洗し、塩酸水溶液で酸洗浄した後、再度水洗して、乾燥させ、鋼板上にフォステライト被膜を形成させた。

[0048] (8) フォステライト被膜外観の評価

フォステライト被膜の外観は、洗浄後の被膜の外観から判断した。すなわち、灰色のフォステライト被膜が、均一に厚く形成されている場合を◎、被膜が均一であるがやや薄く形成されている場合を○、被膜が不均一で薄い、下地の鋼板が露出している部分がない場合、もしくは被膜が不均一で非常に薄く、下地の鋼板が明らかに露出した部分がある場合を×とした。

[0049] (9) フォステライト被膜の密着性の評価

フォステライト被膜の密着性は、被膜状態から判断した。すなわち、被膜が均一に形成され、剥離部位が存在しない場合、もしくは被膜が僅かに不均一であるが、剥離部位が存在しない場合を○、被膜が不均一で、ピンホール状の剥離部位が存在する場合、もしくは被膜が不均一で、明確な剥離部位が存在する場合を×とした。

[0050] <実施例1>

濃度2.0mol/Lのマグネシウムイオンを含む苦汁に、水酸化カルシウムスラリーを、反応後の水酸化マグネシウム濃度が1.2mol/Lになるように添加し、混合液を得た。混合液を600rpmで攪拌しながら323Kにて7.0時間反応させた。その後、フィルタープレスで濾過し、水洗し、乾燥して水酸化マグネシウムを得た。この水酸化マグネシウムに、塩化

亜鉛（関東化学製、試薬特級）を焼成後の酸化マグネシウム中のZnが720ppmとなるように混合した後、ロータリーキルンにより1173Kで0.5時間焼成したのち粉碎し、実施例1の酸化マグネシウム粉末を得た。なお、焼成は、酸化マグネシウムのCAA40%が70～90秒の範囲となる条件で行った。

[0051] <実施例2>

塩化亜鉛（試薬特級）を焼成後の酸化マグネシウム中のZnが2250ppmとなるように混合した以外は、実施例1と同様にして、酸化マグネシウム粉末を得た。

[0052] <実施例3>

塩化亜鉛（試薬特級）を焼成後の酸化マグネシウム中のZnが4300ppmとなるように混合した以外は、実施例1と同様にして、酸化マグネシウム粉末を得た。

[0053] <実施例4>

濃度2.0mol/Lのマグネシウムイオンを含む苦汁に、水酸化カルシウムスラリーを、反応後の水酸化マグネシウム濃度が1.2mol/Lになるように添加し、混合液を得た。この混合液に塩化亜鉛（関東化学製、試薬特級）を焼成後の酸化マグネシウム中のZnが8800ppmとなるように混合した後、混合液を600rpmで攪拌しながら323Kにて7.0時間反応させ、その後フィルタープレスで濾過し、水洗し、乾燥して水酸化マグネシウムを得た。この水酸化マグネシウムをロータリーキルンにより1173Kで0.5時間焼成したのち粉碎し、実施例4の酸化マグネシウム粉末を得た。なお、焼成は、酸化マグネシウムのCAA40%が70～95秒の範囲となる条件で行った。

[0054] <実施例5>

塩化亜鉛に代えて、酸化亜鉛（和光純薬製、試薬特級）を、焼成後の酸化マグネシウム中のZnが5250ppmとなるように混合した以外は、実施例4と同様にして、酸化マグネシウム粉末を得た。

[0055] <比較例 1 >

塩化亜鉛（試薬特級）を混合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、酸化マグネシウム粉末を得た。

[0056] 得られた実施例 1～5 及び比較例 1 の酸化マグネシウム粉末について、上記のとおり、含有成分等の測定を行い、また、これら酸化マグネシウム粉末を用いて得た方向性電磁鋼板の評価を実施した。結果を表 1 に示す。なお、表に示す以外の金属元素については、通常の不純物レベルの含有量であった。

[0057] [表1]

	モード容積 (cm^3/g)	モード径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	CAA 40% (sec.)	D_{50} (μm)	Cl (ppm)	Zn (ppm)	被膜 外観	密着 性
実施例 1	1.50	0.19	19.1	78	3.3	170	718	○	○
実施例 2	1.46	0.23	17.3	79	3.4	250	2260	◎	○
実施例 3	1.48	0.23	16.0	81	3.2	250	4310	○	○
実施例 4	1.63	0.24	16.6	94	3.3	290	8774	○	○
実施例 5	1.42	0.23	16.5	85	3.4	160	5256	○	○
比較例 1	1.27	0.23	16.9	79	3.3	220	<1	×	×

[0058] 表 1 から明らかのように、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 未満であり、細孔のモード容積が $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の酸化マグネシウム（実施例 1～5）を用いて形成したフォスフェイト被膜は、（a）被膜の外観、（b）被膜の密着性について優れていることが明らかとなった。一方、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード容積が $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である酸化マグネシウム（比較例 1）を用いて形成したフォスフェイト被膜は、（a）被膜の外観、（b）被膜の密着性ともに劣っていた。

[0059] 以上のことから、本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムによれば、優れたフォスフェイト被膜を有する方向性電磁鋼板を製造することができることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明によれば、被膜特性に優れた方向性電磁鋼板を提供することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] BET比表面積が $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であって、水銀圧入式細孔分布測定による細孔のモード径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、細孔のモード容積が $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
- [請求項2] CAA40%が50秒以上170秒以下であり、Clの含有量が500ppm以下、体積基準の累積50%粒子径(D_{50})が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
- [請求項3] Zn、Zr、Ni、Co、Mnの合計含有量が200ppm以上10000ppm以下である、請求項1または2に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
- [請求項4] Znの含有量が200ppm以上10000ppm以下である、請求項1または2に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを含む焼鈍分離剤。
- [請求項6] 鋼板表面に SiO_2 被膜を形成する工程と、
請求項5に記載の焼鈍分離剤を SiO_2 被膜の表面に塗布し、焼鈍することにより、鋼板表面にフォルステライト被膜を形成する工程とを含む、方向性電磁鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C23C 22/00</i> (2006.01)i; <i>C21D 8/12</i> (2006.01)i; <i>C21D 9/46</i> (2006.01)i FI: C23C22/00 A; C21D8/12 B; C21D9/46 501B		
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) C23C22/00; C21D8/12; C21D9/46		
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) Scopus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/83848 A1 (TATEHO KAGAKU KOGYO K.K.) 08 November 2001 (2001-11-08)	1-6
A	WO 02/34965 A1 (TATEHO KAGAKU KOGYO K.K.) 02 May 2002 (2002-05-02)	1-6
A	WO 2009/001883 A1 (TATEHO KAGAKU KOGYO K.K.) 31 December 2008 (2008-12-31)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 May 2023		Date of mailing of the international search report 06 June 2023
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/JP2023/013053

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	01/83848	A1	08 November 2001	JP	3892300	B2	
				US	2003/0136467	A1	
				EP	1284308	A1	
				AU	5263601	A	
				KR	10-0490177	B1	
				CN	1427899	A	
				RU	2245392	C	
<hr/>							
WO	02/34965	A1	02 May 2002	JP	4018537	B2	
				US	2004/0040627	A1	
				EP	1342812	A1	
				AU	1267902	A	
				KR	10-0572802	B1	
				CN	1471592	A	
<hr/>							
WO	2009/001883	A1	31 December 2008	JP	2009-7192	A	
				US	2010/0183877	A1	
				CN	101687659	A	
				KR	10-2010-0022047	A	
				TW	200904756	A	
<hr/>							

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 22/00(2006.01)i; C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i FI: C23C22/00 A; C21D8/12 B; C21D9/46 501B		
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）） C23C22/00; C21D8/12; C21D9/46 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） Scopus		
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
A	WO 01/83848 A1（タテホ化学工業株式会社）08.11.2001（2001-11-08）	1-6
A	WO 02/34965 A1（タテホ化学工業株式会社）02.05.2002（2002-05-02）	1-6
A	WO 2009/001883 A1（タテホ化学工業株式会社）31.12.2008（2008-12-31）	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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	24.05.2023	国際調査報告の発送日 06.06.2023
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） 松村 駿一 4E 7878 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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/JP2023/013053

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	01/83848	A1	08.11.2001	JP	3892300	B2	
				US	2003/0136467	A1	
				EP	1284308	A1	
				AU	5263601	A	
				KR	10-0490177	B1	
				CN	1427899	A	
				RU	2245392	C	

WO	02/34965	A1	02.05.2002	JP	4018537	B2	
				US	2004/0040627	A1	
				EP	1342812	A1	
				AU	1267902	A	
				KR	10-0572802	B1	
				CN	1471592	A	
				RU	2271406	C	

WO	2009/001883	A1	31.12.2008	JP	2009-7192	A	
				US	2010/0183877	A1	
				CN	101687659	A	
				KR	10-2010-0022047	A	
				TW	200904756	A	
