

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4923027号
(P4923027)

(45) 発行日 平成24年4月25日 (2012. 4. 25)

(24) 登録日 平成24年2月10日 (2012. 2. 10)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/22 (2006. 01)
B O 1 J 37/04 (2006. 01)
B O 1 J 37/08 (2006. 01)
B O 1 D 53/86 (2006. 01)
A 6 2 D 3/30 (2007. 01)

B O 1 J 23/22 Z A B M
B O 1 J 37/04 1 O 2
B O 1 J 37/08
B O 1 D 53/36 G
A 6 2 D 3/30

請求項の数 10 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-287052 (P2008-287052)
(22) 出願日 平成20年11月7日 (2008. 11. 7)
(65) 公開番号 特開2009-119459 (P2009-119459A)
(43) 公開日 平成21年6月4日 (2009. 6. 4)
審査請求日 平成20年11月7日 (2008. 11. 7)
(31) 優先権主張番号 10-2007-0114494
(32) 優先日 平成19年11月9日 (2007. 11. 9)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 304039548
コリア・インスティテュート・オブ・サイ
エンス・アンド・テクノロジー
大韓民国, ソウル 136-791, ソン
ブクーク, ハウォルゴクードン, 39-
1
(74) 代理人 110000338
特許業務法人原謙三国際特許事務所
(72) 発明者 ジョン ジョンス
大韓民国 120-775 ソウル, ソデ
ムング, ホンウンドン, ドゥサンアパート
102-204

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶媒熱合成工程を用いた塩素化有機化合物分解用バナジアーチタニア触媒の調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バナジア前駆体とチタニア前駆体との混合溶液を調製した後、キャリアガスと保護空気とを注入し、前記前駆体の混合溶液を電気炉の高温部に移動させる第1段階と、

前記電気炉の高温部において、前記前駆体の混合溶液を溶媒熱合成工程により処理し、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされた粒子形態に、バナジア - チタニア触媒を調製する第2段階と、

前記バナジア - チタニア触媒の粒子を冷却して捕集する第3段階とを含む溶媒熱合成の工程を用い、ナノ構造のバナジア - チタニア触媒を連続して調製する方法であり、

前記第1段階において、前記バナジア前駆体と前記チタニア前駆体とが、3 . 5 : 9 6 . 5 ~ 1 5 : 8 5 の重量比で混合され、前記バナジア前駆体が、バナジウムオキシトリプロポキシド ($(C_3H_7O)_3VO$) で、前記チタニア前駆体が、チタニウムテトライソプロポキシド ($TTIP \cdot Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記第1段階において、前記キャリアガスと前記保護空気との流量比が、1 : 5 ~ 1 : 10 に調節されていることを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記キャリアガスと前記保護空気との注入温度が、80 ~ 110 の範囲であること

10

20

を特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 において、

前記第 1 段階において、前記キャリアガスが、窒素又はアルゴンの不活性ガスであることを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 において、

前記第 1 段階において、前記保護空気が、圧縮空気であることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1 において、

前記第 2 段階において、前記溶媒熱合成の工程が、900 ～ 1100 の温度で 1 秒～ 1 分間行われることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 において、

前記第 3 段階において、前記バナジウム - チタニウム触媒の粒子が、100 以下に冷却されて捕集されることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 において、

前記第 3 段階で捕集された前記バナジウム - チタニウム触媒において、バナジウムの含量が全触媒重量の 3 重量 % ～ 15 重量 % であることを特徴とする方法。

【請求項 9】

二酸化チタンの担体表面にバナジウム粒子がコーティングされたナノ構造を有し、前記バナジウムの含量が全触媒重量の 3 重量 % ～ 15 重量 % である、請求項 1 に記載されている方法によって調製された、塩素化有機化合物を分解するためのバナジウム - チタニウム触媒。

【請求項 10】

請求項 9 に記載されているバナジウム - チタニウム触媒を用いて塩素化有機化合物を分解する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機物の焼却や、各種燃焼過程で排出される環境汚染物質中から有害性の高い有機化合物を効果的に分解することのできるバナジウム - チタニウム触媒を調製する方法に関し、二酸化チタンの担体表面にバナジウム粒子が膜構造にコーティングされているコアシェル (core shell) 構造のバナジウム - チタニウム粒子を、溶媒熱合成工程を利用して連続的に調製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

バナジウム - チタニウム触媒は、有機物の焼却や、各種燃焼過程で排出される環境汚染物質の中でも特に有害性の高い有機化合物を除去するための分解触媒として広く用いられている。塩素化有機化合物の内、ダイオキシンは、人体に及ぼす有害性の程度が最も深刻で、都市部のゴミ焼却炉と産業廃棄物焼却炉等のような焼却及び燃焼工程等が主な生成源として知られている。このような焼却及び燃焼工程によって、ダイオキシンだけではなく、多様な塩素化有機化合物が生成されて排出され、これらの中でも特に、塩素原子を置換体を持つ芳香族の化合物は、再合成反応を通じてダイオキシン類の化合物に転換されることがある。又、ダイオキシン類の化合物は、炭素と塩素の成分で構成された有機化合物の燃焼によるデノボ (de novo) 合成反応によっても生成され得る。バナジウム - チタニウム触媒は、活性サイト (active site) であるバナジウムで、酸化 - 還元反応によってこのような塩素化有機化合物を酸化させて本来の構造を変形又は分解することによって、燃焼設備の排ガスを浄化して大気中に排出させる。

【0003】

一般的にバナジア - チタニア触媒は、含浸法又は共沈法のような湿式合成法によって調製されるが、例えば、既に成形されたチタニアのペレットや粉末にバナジウム塩の水溶液を含浸して乾燥、焼成する方法が一般的に用いられている。しかし、既存の湿式合成法は、低い比表面積と、チタニアのアナターゼ (anatase) 相の低い熱的安定性とにより、高い温度では部分的にルチル (rutile) 相へと変形し、結果的に触媒性能の低下を引き起こし、触媒を調製するにあたり、溶解、蒸発と乾燥、粉碎、焼成のような各段階を経なければならず、何日にも及ぶ長い時間を要するという問題点がある。

【 0 0 0 4 】

また、ゾル - ゲル法を用いて作製したバナジア - チタニアの湿潤ジェルを、二酸化炭素を用い超臨界乾燥させた後に焼成し、バナジア - チタニアのエアロジェル触媒を調製する方法が用いられているが、この方法もやはりバナジアとチタニアの前駆体を用いて調製する過程において、ジェルの熟成段階に何日にも及ぶ調製期間を要し、最後に超臨界流体を用いた乾燥過程を行わなければならず、時間的及び経済的に実用化が困難である。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

これに対し、本発明者らは、比較的簡単な工程によって、塩素化有機化合物を分解するのに効果的に用いることのできるバナジア - チタニア触媒を調製する方法を開発するため、鋭意研究を重ねた結果、溶媒熱合成の工程を利用し、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子が膜構造にコーティングされているコアシェル構造の粒子形態でバナジア - チタニア触媒を連続して調製する方法を開発することによって、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、比較的簡単な工程で大量生産が可能な方法として、塩素化有機化合物を分解することのできるナノ構造のバナジア - チタニア触媒を、溶媒熱合成の工程を利用して連続的に調製する方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

上記目的を達成するため、本発明は、バナジア前駆体とチタニア前駆体との混合溶液を調製した後、キャリアガスと保護空気とを注入し、前記前駆体の混合溶液を電気炉の高温部に移動させる第 1 段階と、電気炉の高温部において、前駆体の混合溶液を溶媒熱合成工程により処理し、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされ、コアシェル構造の粒子形態でバナジア - チタニア触媒を調製する第 2 段階と、コアシェル構造のバナジア - チタニア触媒粒子を冷却して捕集する第 3 段階とを含む、溶媒熱合成工程を用いてナノ構造のバナジア - チタニア触媒を連続して調製する方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は、上記の方法によって調製された塩素化有機化合物を分解するための、ナノ構造のバナジア - チタニア触媒を提供する。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、上記ナノ構造のバナジア - チタニア触媒を用いて塩素化有機化合物を分解する方法を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明に従って、溶媒熱合成工程によって、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子が付いているコアシェル形態のバナジア - チタニア触媒を調製する方法は、調製工程が比較的簡単で連続的に行われるので、既存の湿式法に比べ、調製時間の短縮が可能で大量生産が容易であるだけでなく、これにより調製されたバナジア - チタニア触媒は、燃焼設備の排ガスに含まれている塩素化有機化合物を、比較的低温領域である 150 ~ 300 においてもほぼ完璧に分解することができ、塩素化有機化合物の分解に効果的に使用することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

本発明によるバナジア - チタニア触媒の調製方法は、バナジア前駆体とチタニア前駆体との混合溶液を電気炉の高温部に供給し、溶媒熱合成工程によって二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされてコアシェル構造を持つ粒子形態で、塩素化有機化合物を効果的に分解することができるバナジア - チタニア触媒を連続して調製することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

具体的に、本発明による溶媒熱合成工程を利用してナノ構造のバナジア - チタニア触媒を連続して調製する方法は、バナジア前駆体とチタニア前駆体との混合溶液を調製後、キャリアガスと保護空気とを注入し、前駆体の混合溶液を電気炉の高温部に移動させる第 1 段階と、電気炉の高温部において、前駆体の混合溶液を溶媒熱合成工程により処理し、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされ、コアシェル構造である粒子形態に、バナジア - チタニア触媒を調製する第 2 段階と、コアシェル構造のバナジア - チタニア触媒粒子を冷却して捕集する第 3 段階とを含むものである。

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の調製方法を、図 1 を参考にして、より具体的に説明する。

【 0 0 1 4 】

第 1 段階は、バナジア前駆体とチタニア前駆体との混合溶液を調製後、キャリアガスと保護空気とを用い、電気炉の高温部に移動させる段階である。

【 0 0 1 5 】

この段階で使用可能なバナジア前駆体としては、バナジウム オキシトリプロポキシド (Vanadium (V) oxytripropoxide ($\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)) 等を使用することができ、チタニア前駆体としては、チタニウム - テトライソプロポキシド (Titanium tetraisopropoxide, TTIP, ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)) 等を使用することができる。また、バナジア前駆体とチタニア前駆体とを 3 : 5 : 96 : 5 ~ 15 : 85 の重量比で混合して前駆体の混合溶液を調製する。この際、バナジア前駆体とチタニア前駆体との混合比が上記の範囲を超えるか、それ未満である場合には、生成されるバナジア - チタニア触媒のダイオキシン分解効率が低下するという問題が発生し得る。

【 0 0 1 6 】

上記のように調製された前駆体の混合溶液を、オイルバス内のパブラーを含む気化器に入れて移送ガスを注入し、前駆体の混合溶液を電気炉の高温部へ移動させる。有機金属化合物を気化させるためには 100 以上の温度保持が必要だが、一般的なウォーターバスではこのような温度制御が不可能なため、この段階ではウォーターバスの代わりに 100 ~ 200 の温度制御が可能なオイルバスを使用する。

【 0 0 1 7 】

本発明で使用可能な移送ガスとしては、窒素又はアルゴン等の不活性ガスが好ましく、保護空気としては圧縮空気が好ましい。この際、移送ガスと保護空気との流量比は 1 : 5 ~ 1 : 10 で維持され、これは粒子の生成に必要な保護空気中に含まれる酸素濃度の最適条件に該当するものである。

【 0 0 1 8 】

気化器は、各前駆体の沸点を考慮し、移送ガスと保護空気との注入温度を温度調節器を介して 80 ~ 110 に調節するのが好ましいが、もしこれらの注入温度が 80 未満である場合には、合成粒子の発生量が少なく触媒の調製が易しくないという問題が発生したり、110 を超える場合には、合成粒子の発生量があまりにも多く、合成された粒子が配管の表面に付着して配管が詰まるという問題が発生することがある。

【 0 0 1 9 】

第 2 段階は、電気炉の高温部において、前駆体の混合溶液を溶媒熱合成工程により処理し、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされてコアシェル構造を持つ粒子形態に、バナジア - チタニア触媒を調製する段階である。

【 0 0 2 0 】

この段階で使用される電気炉は、真ん中にアルミナ管が位置し、その上部と下部とに設けられた電気ヒータを含む。移送ガスによって電気炉へと運ばれた前駆体の混合溶液は、電気炉に設けられたアルミナ管を通過しながら溶媒熱合成工程を経ることになる。

【 0 0 2 1 】

本発明で用いられるバナジウム前駆体とチタニウム前駆体とは、その中心に各々バナジウムとチタニウムとを含有し、3つのプロピル基と4つのイソプロピル基とが酸素原子を介して金属原子と結合した有機金属化合物の構造を有しており、室温では液状で存在するため、溶媒熱合成工程のために別途有機溶媒を供給する過程は無い。溶媒熱合成の工程は、900 ~ 1100 の温度で1秒 ~ 1分間行われるが、温度が900 未満である場合には、非結晶化を引き起こしたり、1100 を超える場合には、アナターゼ相からルチル相への転移と、生成される粒子のサイズが増大して触媒機能が低下するという問題が発生し得る。また、処理時間によって粒子のサイズを調節することができるが、処理時間が長くなるに従い粒子のサイズが増大し、触媒の用途による粒子のサイズと比表面積等とを制御することができる。この際、アルミナ管の温度は、この管の上部と下部とに設けられた電気ヒータにより調節され、電気ヒータはアルミナ管の温度を一定に維持するばかりではなく、アルミナ管内で溶媒熱合成工程により形成されたナノ粒子の急冷による粒子の凝集現象も防ぐことができる。

10

【 0 0 2 2 】

前駆体の混合液は、この段階において、溶媒熱合成工程によって処理されながら前駆体表面のプロピル基が酸化して排出され、二酸化チタンの担体表面上にバナジウム粒子が膜構造の形態でコーティングされながらコアシェル構造のバナジウム - チタニウム触媒粒子が調製される。この際、調製されたバナジウム - チタニウム触媒におけるバナジウムの含量は、全触媒重量の3重量% ~ 15重量%が好ましく、3重量%未満の場合には、活性サイトであるバナジウム粒子の数があまりにも少なく触媒機能が低下し、バナジウムの含量が15重量%を超える場合には、チタニウム表面のバナジウム層が厚くなり、バナジウムとチタニウムとの相互作用が弱まって触媒機能が低下する。

20

【 0 0 2 3 】

第3段階は、第2段階において形成されたコアシェル構造のバナジウム - チタニウム触媒粒子を100 以下で冷却して捕集する段階である。

30

【 0 0 2 4 】

一般的に、ナノ粒子の捕集は、温度差による熱泳動 (t h e r m o p h o r e s i s) を利用して合成された粒子を急速冷却して熱泳動板に捕集する方法が用いられるが、この方法は、粒子が捕集されるに従い熱泳動板の表面温度が上昇して徐々に粒子の捕集効率が低下し、粒子を捕集する時間を過度に要するという短所がある。これに対し、本発明では、粒子の捕集効率を上げるため、二重管方式の粒子捕集器 (p a r t i c l e c o l l e c t i o n d e v i c e) を考案し、冷却水を二重管の内部に通過させて急速冷却によって粒子を捕集すると同時に、粒子を捕集する過程において粒子捕集器の温度が持続的に上昇するのを防いで粒子の捕集効率を上げている。本発明による二重管方式による粒子捕集器を用いれば、粒子の捕集効率を向上させて粒子を捕集する時間を短縮することができ、極めて有効である。本発明の好ましい実施例では、2時間間隔で、生成された触媒粒子を捕集している。

40

【 0 0 2 5 】

上記のように、溶媒熱合成工程を用いた本発明の調製方法は、従来の湿式法に比べ、比較的簡単且つ連続した工程でバナジウム - チタニウム触媒を大量生産できるという長所を有している。従来の湿式法は、粒子を調製するために溶解、乾燥、焼成を含むいくつかの段階の工程を必ず必要とするため、単一工程による触媒粒子の調製が不可能であったが、本発明の調製方法は、粒子の発生工程が、この単一工程による設備の連続稼働が可能で、連続的にバナジウム - チタニウム触媒を調製することができるという特徴がある。

【 0 0 2 6 】

50

また、本発明の調製方法によって調製されたバナジア - チタニア触媒は、数十ナノ (10^{-9} m) の粒径を持ち、バナジア含量が全触媒重量の3重量% ~ 15重量%で、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされているコアシェル構造を有している。塩素化有機化合物との反応表面積が広く物理的安定性に優れていて、湿式法によって調製された触媒に比べ、150 ~ 300 の低温でも塩素化有機化合物をより効果的に分解することができる。

【0027】

以下、実施例を通して本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は、単に本発明をより具体的に説明するもので、本発明の要旨に従い、本発明の範囲がこれら実施例によって限定されるものではないことは、当業界において通常の知識を持つ者にとっては明白であらう。

【0028】

< 実施例 1 >

チタニウム - テトライソプロポキシド (TTIP , $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 溶液にバナジウムオキシトリプロポキシド ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{VO}$) を3.5重量%になるよう添加した。図1の装置を用い、上記前駆体の混合物をバブラーが設けられているオイルバスに入れた後、バブラーにアルゴンガスと圧縮空気とを注入した。この際、バブラーを介したアルゴンガスと圧縮空気との注入温度は常温に維持され、アルゴンガスの流量は700 ml / 分、圧縮空気の流量は7.0 L / 分の条件で注入した。オイルバス内に注入されたアルゴンガスによって前駆体の混合物を1100 の電気炉高温部に運び、アルミナ管を通過させながら、溶媒熱合成工程によって、二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされたコアシェル構造の粒子形態にバナジア - チタニア触媒を調製した。調製されたバナジア - チタニア触媒の粒子を、冷却水が流れる二重管方式の粒子捕集器で50 で冷却し、2時間おきに捕集した。

【0029】

図2は、上記で調製されたバナジア含量が3.5重量%であるバナジア - チタニア触媒を電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) で観察した写真図である。

【0030】

< 比較例 1 >

本比較例では、従来の触媒調製法として広く使われている含浸法によりバナジア - チタニア触媒を調製した。バナジア前駆体として用いられたバナジウムオキシトリイソプロポキシド3.5重量%を酸と一緒に水に均一に溶かして商業用チタニア (デグサ社製、P-25) 粉末に含浸後、蒸発させて乾燥し、触媒を調製した。

【0031】

< 実験例 1 >

上記実施例1において溶媒熱合成工程によって調製されたバナジア - チタニア触媒の最適な活性条件を把握するために、燃焼設備の排ガスに含まれている塩素化有機化合物の内、最も毒性が強いダイオキシンの代替物質として広く用いられている1,2-ジクロロベンゼン ($1,2\text{-dichlorobenzene}$, $1,2\text{-DCB}$) 化合物を対象に分解実験を行った。

【0032】

具体的に、実施例1において調製されたバナジア前駆体の含量が3.5重量%であるバナジア - チタニア触媒0.1 gを固定床反応器に入れた後、150 から300 まで50 間隔で各々2時間の反応時間を置いて反応性を確認した。反応器に1800 ppm濃度の1,2-ジクロロベンゼンを注入し、バナジア - チタニア触媒の酸化剤用途として供給された圧縮空気を用い、注入された1,2-ジクロロベンゼンを、 $22,000 \text{ h}^{-1}$ の空間移動速度 (space velocity) で触媒層を通過させた。触媒反応器で反応温度を昇温する前に触媒層の上部と下部とで採取した試料をGC/FID (gas chromatography with flame ionization det

10

20

30

40

50

ector)で分析し、1, 2-ジクロロベンゼンの初期濃度を測定した。バナジア-チタニア触媒による1, 2-ジクロロベンゼンの分解効率は、1, 2-ジクロロベンゼンの初期濃度を基準に、触媒層の温度を増加させながら、除去される量を測定して示している。この際、比較例1において含浸法によって調製したバナジア-チタニア触媒と常用触媒((株)コケット(Kocacat)製、SCR用触媒)を比較群として使用し、同様の実験を行った。

【0033】

その結果、図3に示すように、反応温度が高くなるに従い1, 2-ジクロロベンゼンの分解効率が増加し、バナジア前駆体の含量によって触媒の活性が大きく変わる様相を呈している。具体的に、本発明によって溶媒熱合成工程によって調製したバナジア-チタニア触媒は、湿式法によって調製されたバナジア-チタニア触媒に比べ、分解効率が200の反応温度で約70%以上高く、250では約50%程高い分解効率を示している。また、本発明のバナジア-チタニア触媒は、常用触媒に比べ、150の反応温度では約25%以上の高い分解効率を示し、200では30%以上高い分解効率を示している。触媒層の温度が高温(300)である領域では、本発明に従って溶媒熱合成工程によって調製されたバナジア-チタニア触媒と常用触媒において、1, 2-DCBの分解効率がほぼ100%近いということが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明による溶媒熱合成工程によって二酸化チタンの担体表面にバナジア粒子がコーティングされているコアシェル形態のナノ構造を有するバナジア-チタニア触媒を調製するための装置の構成図である。

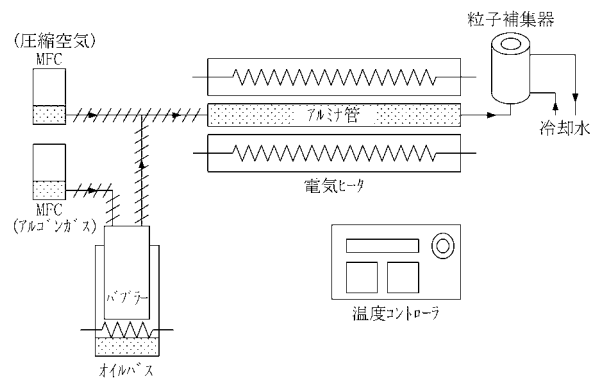
【図2】本発明による溶媒熱合成工程によって調製されたバナジア-チタニア触媒のナノ構造を電子顕微鏡(TEM)で観察した写真図である。

【図3】本発明による溶媒熱合成工程によって調製されたバナジア-チタニア触媒の1, 2-ジクロロベンゼンの分解効率を比較した結果を示すグラフ。

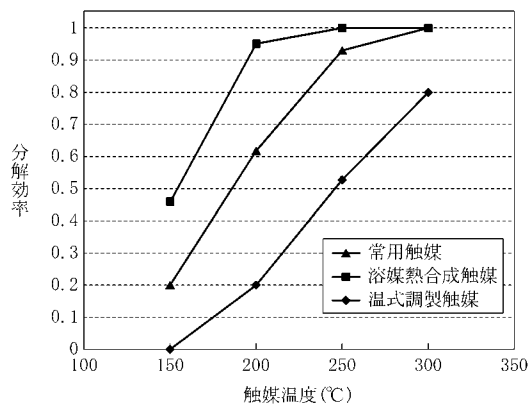
10

20

【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 2 D 101/22 (2007.01) A 6 2 D 101:22

(72)発明者 ジン ソンミン
大韓民国 4 8 0 - 9 0 1 キョンギド, ウィジョンブシ, ヨンヒョンドン, ソンサンジュゴンア
パート 1 1 5 - 1 5 0 2

(72)発明者 ジョン ジュヨン
大韓民国 4 1 0 - 7 2 0 キョンギド, ゴヤンシ イルサンドング, ペックソク1トン, ベクソ
ンマウル2ダンジアパート 2 1 2 - 4 0 4

(72)発明者 イ ジョンウン
大韓民国 1 5 6 - 8 2 0 ソウル, トンジャック サダン3ドン, 1 5 5 - 4

(72)発明者 ベ グィナム
大韓民国 1 3 6 - 0 9 0 ソウル, ソンブック, ジョンアムドン, 1 2 8, クットンアパート
1 0 2 - 6 0 3

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2005-138008(JP, A)
国際公開第2007/078435(WO, A1)
特開2003-080067(JP, A)
特開昭55-139834(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 8 6 , 5 3 / 9 4
A 6 2 D 3 / 0 0 - 3 / 4 0