

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6076264号
(P6076264)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.

F 1

B O 1 J 20/30 (2006.01)

B O 1 J 20/30

B O 1 J 20/24 (2006.01)

B O 1 J 20/24

B

C O 2 F 1/28 (2006.01)

C O 2 F 1/28

B

C O 8 B 5/00 (2006.01)

C O 2 F 1/28

C

C O 2 F 1/28

J

請求項の数 47 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-552063 (P2013-552063)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月1日(2012.2.1)
 (65) 公表番号 特表2014-505592 (P2014-505592A)
 (43) 公表日 平成26年3月6日(2014.3.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2012/000083
 (87) 国際公開番号 W02012/103582
 (87) 国際公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)
 審査請求日 平成27年2月2日(2015.2.2)
 (31) 優先権主張番号 2011900307
 (32) 優先日 平成23年2月1日(2011.2.1)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(73) 特許権者 513195499
 オーストラリアン バイオリファイニング
 プロプライエタリー リミテッド
 オーストラリア国 2473 ニューサウ
 スウェールズ, エバンス ヘッド, ウィン
 ジール ロード 1
 (74) 代理人 100180781
 弁理士 安達 友和
 (72) 発明者 ブラン, アダム ジャスティン
 オーストラリア国 2471 ニューサウ
 スウェールズ, ウッドバーン, バンク ス
 トリート 94

審査官 松本 瞳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸セルロース粉末生成物およびその製造方法、ならびに汚染物質を水溶液から除去する用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法であって、バイオマスを主とするセルロースを包含する一または複数の原材料を希リン酸と反応させることを含み、前記セルロースを包含する一または複数の前記原材料を包含するこの反応混合物は反応温度に加熱され、そして反応時間が終了した後に、残留した不溶性の原材料から希リン酸溶液を分離し、適切な中和剤によって前記溶液を中和し、これにより修飾セルロースを沈殿し、分離し、洗浄し、結果として生じた沈殿物から過剰な水を除去する、セルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2】

リン酸の濃度が $1 \text{ g/l} \sim 80 \text{ g/l}$ の範囲にある、請求項 1 に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 3】

リン酸の濃度が $2 \text{ g/l} \sim 40 \text{ g/l}$ の範囲にある、請求項 1 に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 4】

反応混合物が少なくとも 2 分間、反応温度に加熱される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 5】

反応混合物が少なくとも 5 分間、反応温度に加熱される、請求項 1 から 3 のいずれか一

項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 6】

反応混合物が少なくとも 1 時間、反応温度に加熱される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 7】

反応混合物が 4 時間まで反応温度に加熱される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 8】

セルロース系原料対希リン酸の割合は、1 対 5 から 1 対 40 の範囲にある、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

10

【請求項 9】

セルロース系原料対希リン酸の割合は、1 対 2 から 1 対 80 の範囲にある、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 10】

前記溶液を中和するのに使用される中和剤は苛性ソーダである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 11】

前記溶液は pH 7 に中和される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 12】

20

少なくとも 1 種の汚染物質が水銀を含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 13】

少なくとも 1 種の汚染物質がカドミウムを含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 14】

少なくとも 1 種の汚染物質がクロムを含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

30

【請求項 15】

少なくとも 1 種の汚染物質が銅を含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 16】

少なくとも 1 種の汚染物質が亜鉛を含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 17】

40

少なくとも 1 種の汚染物質が鉄を含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 18】

少なくとも 1 種の汚染物質がビスマス含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 19】

少なくとも 1 種の汚染物質がセレンを含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤

50

の製造方法。

【請求項 2 0】

少なくとも 1 種の汚染物質がスズを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 種の汚染物質がコバルトを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 2】

少なくとも 1 種の汚染物質がニッケルを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 3】

少なくとも 1 種の汚染物質がバナジウムを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 4】

少なくとも 1 種の汚染物質がマンガンを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 5】

少なくとも 1 種の汚染物質がウランを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 6】

少なくとも 1 種の汚染物質がトリウムを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 7】

少なくとも 1 種の汚染物質がヒ素を含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 8】

少なくとも 1 種の汚染物質が鉛を含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 2 9】

少なくとも 1 種の汚染物質がアンモニアを含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去するためのセルロース系吸着吸収剤の製造方法。

【請求項 3 0】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質が水銀を含有する、方法。

【請求項 3 1】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がカドミウムを含有する、方法。

【請求項 3 2】

10

20

30

40

50

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がクロムを含有する、方法。

【請求項 3 3】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質が銅を含有する、方法。

【請求項 3 4】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質が亜鉛を含有する、方法。

10

【請求項 3 5】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質が鉄を含有する、方法。

【請求項 3 6】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がビスマス含有する、方法。

【請求項 3 7】

20

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がセレンを含有する、方法。

【請求項 3 8】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がスズを含有する、方法。

【請求項 3 9】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がコバルトを含有する、方法。

30

【請求項 4 0】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がニッケルを含有する、方法。

【請求項 4 1】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がバナジウムを含有する、方法。

【請求項 4 2】

40

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がマンガン含有する、方法。

【請求項 4 3】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がウラン含有する、方法。

【請求項 4 4】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質

50

がトリウムを含有する、方法。

【請求項 4 5】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がヒ素を含有する、方法。

【請求項 4 6】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質が鉛を含有する、方法。

【請求項 4 7】

請求項 1 に記載の方法により製造されたセルロース系吸着吸収剤を使用する、水およびその他の水溶液から水溶性汚染物質を除去する方法であって、少なくとも 1 種の汚染物質がアンモニアを含有する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースのバイオマス源（藻、バガス、および古紙（これらに限定されない））から修飾リン酸セルロース粉末を合成するための化学的方法に関する。

【0002】

更に本発明は、水から様々な汚染物質または化学種（水銀、カドミウム、クロム、銅、亜鉛、鉄、ビスマス、セレン、スズ、コバルト、ニッケル、バナジウム、マンガン、ウラン、トリウム、ヒ素、鉛およびアンモニアを含む（これらに限定されない））を除去するのに使用するリン酸セルロース粉末の用途（適用）に関する。

【背景技術】

【0003】

本発明は、様々な水溶性の（化学）種で汚染された中性に近い pH 水溶液における特定の用途を有する。典型的な（化学）種は遷移金属を包含するものを含み、かつアンモニア、ヒ素、およびセレンを包含する他の汚染物質も含む。低濃度にて、これらの汚染物質は水溶性であり、毒物学的、臨床的または環境的影響を有することが多い。低濃度にて、多くの汚染物質は水から分離することが困難である。痕跡レベル（微量）の汚染物質の除去のための既存の解決策（特に産業的用途において用いられるもの）は、イオン交換樹脂、活性炭、活性アルミナ、または二酸化チタン、逆浸透、化学的沈殿、または生物学的濾過を含む。これらは、特定の汚染物質のみに効く。しかしながら、これらの選択肢はいずれも全ての汚染物質に対して満足するものではない。更に、これらの処理の他の制約は、特定の汚染物質の除去が不十分であり、大量のものに対しては実用的ではなく、かつ高価であることを含む。2 つ以上の技術の組み合わせが必要であることが多く、プロセス工学の困難性を生じる。

【発明の概要】

【0004】

本発明は、バイオマスを主とするセルロース系原材料を高温で希リン酸と反応させることによって修飾セルロース系粉末を作ることを含む。このセルロース系原材料は部分的に溶解され、そして残留した不溶性の原材料は、希リン酸を加えた溶液から分離される。そしてこのきれいなリン酸溶液は、後の修飾セルロースの沈殿で中和され、次に使用の前に分離され、洗浄され、余分な水を除去される。結果として生じる製品は吸着吸収剤粉末である。（「吸着吸収剤（sorbent）」という用語が本明細書中で使用されるときは、吸着剤（adsorbent）を意味するが、この製品は吸収特性（absorbent properties）を有していてもよい）。この吸着吸収剤は、粉末またはスラリーの形態であり得、水および水溶液から低レベルの汚染物質を除去するのに特に有用である。そして抽出により生じる固形残留物は不活性かつ不燃性であり、残りの濾過液は廃棄され、未反応のリン酸を回収するために処理され得る。

10

20

30

40

50

【0005】

微量汚染物質のための吸着吸収剤としての適用方法は、吸着吸収剤を汚染された水または水溶液と混合により接触させ、そしてこの吸着吸収剤を沈殿させて上澄みの処理済み水または溶液をデカントすること（別の容器に移すこと）によって、あるいは濾過もしくは他の個液分離の方法によって分離することを含む（これに限定されない）。

【0006】

更に、この吸着吸収剤は、フィルタ中の活性成分または透過性の反応性バリアとして使用されることができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

吸着吸収剤粉末の合成はセルロース系原料を使用することによって行われる。これらは藻、バガス、および好ましくは古紙を含む（これに限定されない）。そしてこのセルロース系原料は希リン酸（典型的には約 $2\text{ g/l} \sim 40\text{ g/l}$ の濃度範囲、但し $1\text{ g/l} \sim 80\text{ g/l}$ の濃度範囲でもよい）と混合され、少なくとも2分間（より好ましくは少なくとも5分間）から4時間の間、反応温度に加熱される。加熱は従来手段によって行われ得るが、マイクロ波加熱を含む、水用の代替的な加熱技術も含み得る。セルロース系原料対希リン酸の比率は、典型的には1対5から1対40の間でよい。しかしながら、この比率は、1対2から1対80の範囲でもよいことは予測可能である。これは技術的な限界というより実用的な問題である。4重量%～40重量%までの原料の範囲からの吸着吸収剤の生産量は、使用される原料、希酸濃度および体積、ならびに合成の温度および加熱時間に依る。

【0008】

原料を希リン酸と反応させた後、残留した固形と溶液が任意の適切な手段によって分離される。単純な濾過が効果的であることが示された。この固形残留物は、不溶性かつ非反応性のセルロース系原料からなる。この残留物は不燃性であり、この特性に基づき、難燃剤として有用であり、かつ断熱製品としても有用であり得る。最初の個液分離に続き、濾過液または上澄みが、任意の適切な中和剤（好ましくは苛性ソーダ）でpH7に中和される。中和が行われると、溶液中に微細析出物が生じ、これは容易に沈殿し、容易に濾過される。この沈殿物（析出物）は処理の目的物であり、濾過または他の適切な個液分離技術によって回収される。そしてこの沈殿物は水で洗浄され、任意の残留塩を除去し、余分な水が除去される。従って、この製品は乾燥粉末であり得、またはスラリーの形態でもよい。

【0009】

低レベルの水汚染物質の処理に対する吸着吸収剤の適用は、吸着吸収剤を水と単に混合することによって行われる。接触時間および混合時間は、約5分～2時間の間でよい。しかしながら、この範囲はより長くてもよく、約2分～24時間の間でもよいことは予想可能であり、用量は、汚染物質の総量と、所与の汚染物質に対する吸着吸収剤の能力とによって決まる。吸着吸収剤と処理すべき水とを混合した後、個液分離は、濾過、遠心分離およびデカント（別の容器に移すこと）を含む任意の手段によって行われる（これらに限定されない）。更に、この吸着吸収剤は濾床として使用することができ、汚染水をこの濾床を通し、様々な汚染物質の除去がこの濾床内で行われる。

【0010】

リン酸セルロース誘導体の使用は、DE19850286(A1)；DE19753196(A1)；DE19859746(A1)；US6579977(B1)；US6761272(B1)；US2007093664(A1)；GB1001603(A)の特許文献において記載されている。これらの特許文献において、記載された全てのセルロース系原料は、複雑かつ高価なリン酸塩試薬による、苛性パルプ化（caustic pulping）、更にはパルプ処理、および誘導体化を含む。上記の先行技術文献において、誘導体化は、有機溶媒中で行われ、これは安全性リスクを上昇させ、リン酸セルロース誘導体の生成費用を上昇させる。更に、微量汚染物質の除去に対し満足のいく業績を挙

10

20

30

40

50

げるために更なる誘導体化が必要であり、これは、セルロース誘導体の改善された機能をもたらすためにアミンまたは窒素種の付加を含む。

【0011】

本発明は、上記の汚染物質を水から除去するための代替的なより費用効果が高い溶液を提供する。このリン酸セルロース生成物は異なる物理的特性を有し、特に微量汚染物質に対して水処理剤として改善された性能を有し、更に、本発明のリン酸セルロースは、セルロースリン酸エステルおよびエーテルとは著しく異なるフーリエ変換赤外線スペクトルを有する。本発明に記載された処理は、これまで教示されてきたアプローチに対して異なる合成方法を使用し、更なる簡略性、低リスクおよび低生産費を含む多くの利点を提供する。これにより、更なる機能化の必要なく、ある範囲の汚染物質と親和性のある生成物・製品となる（汚染物質に依ってその親和性が変化し得る）。

10

【0012】

以下の実施例は、この処理を例示するために記載される。

【0013】

実施例1： 3. 128 gの古紙を2時間43分間、104℃で120 mlの8% w/v（重量／体積パーセント）のリン酸と反応させた。生じた混合物は冷却され、濾過によって分離され、残留物を洗浄し、乾燥させた。2. 206 gの残留物が回収された。濾過液および洗浄液を40 g/l苛性ソーダでpH 7.0に中和し、生じた沈殿した粉末を濾過し、洗浄し、乾燥し、最終重量が0.845 gの吸着吸収剤粉末を生成した。この粉末の0.5 gを1リットルの水試料に加え、24時間混合した。結果として生じた組成の変化は、以下のようであった。

20

サンプル検体	未処理サンプル	処理済みサンプル
ヒ素 (mg/L)	0.130	0.078
銅 (mg/L)	0.023	0.007
鉄 (mg/L)	3.388	1.357
鉛 (mg/L)	0.159	0.001
セレン (mg/L)	1.698	1.181
亜鉛 (mg/L)	0.042	0.023
水銀 (mg/L)	0.009	<0.001
タリウム (mg/L)	0.0019	0.0011

30

【0014】

実施例2： 2. 003 gのバガスを3時間15分間、100℃で100 mlの8% w/vのリン酸と反応させた。生じた混合物は冷却され、濾過によって分離され、残留物を洗浄し、乾燥させた。1. 782 gの残留物が回収された。濾過液および洗浄液を40 g/l苛性ソーダでpH 7.0に中和し、生じた沈殿した粉末を濾過し、洗浄し、乾燥し、最終重量が0.241 gの吸着吸収剤粉末を生成した。

40

【0015】

実施例3： 1. 030 gの糸状の藻を3時間15分間、100℃で100 mlの8% w/vのリン酸と反応させた。生じた混合物は冷却され、濾過によって分離され、残留物を洗浄し、乾燥させた。0.962 gの残留物が回収された。濾過液および洗浄液を40 g/l苛性ソーダでpH 7.0に中和し、生じた沈殿した粉末を濾過し、洗浄し、乾燥し、最終重量が0.073 gの吸着吸収剤粉末を生成した。

【0016】

実施例4： 1170 gの古紙を2時間、23.3リットルの4.4% w/vのリン酸で沸騰させた。生じた混合物は冷却され、濾過によって分離され、残留物を洗浄し、乾燥

50

させた。濾過液および洗浄液を80 g / l 苛性ソーダでpH 6.5に中和し、生じた沈殿した粉末を濾過し、洗浄し、乾燥し、最終重量が221 gの吸着吸収剤粉末を生成した。この粉末の339 mgがカラムフィルタとして処理され、100 mlの汚染水がこのフィルタに通された。結果として生じた水組成の変化は、以下のようであった。

サンプル検体	未処理サンプル	処理済みサンプル
鉄 (ug/L)	1620	5
銅 (ug /L)	440	035
マンガン (ug /L)	3360	1480
鉛 (ug /L)	9	<0.5

10

【0017】

本発明は、水質において毒性がなくまた美観を損ねることなく、汚染水源からある範囲の微量汚染物質を減少させ中性に近いpHにすることができる。本発明は希薄廃水処理または環境水処理における特定の用途を有する。

【0018】

従って、本発明は商業的利点および環境的利点の両方を有する。上記説明は本発明を例示するために与えられたものであり、他の変更またはバリエーションが本発明の範囲内にあることは当業者にとって自明である。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	C 0 2 F	1/28	M
	C 0 2 F	1/28	A
	C 0 8 B	5/00	

(56)参考文献 米国特許出願公開第2007/0093654 (US, A1)
特表2003-500199 (JP, A)
特開2003-225559 (JP, A)
特開昭49-073846 (JP, A)
米国特許第06579977 (US, B1)
米国特許出願公開第2005/0175758 (US, A1)
英国特許出願公開第00899284 (GB, A)
米国特許出願公開第2010/0252509 (US, A1)
特開昭63-100936 (JP, A)
特開平07-100373 (JP, A)
特開2010-082497 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 20/00-20/34
C 0 2 F 1/28
C 0 8 B 5/00