

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5782124号
(P5782124)

(45) 発行日 平成27年9月24日 (2015. 9. 24)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015. 7. 24)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/04 (2006. 01)

B O 1 J 21/12 (2006. 01)

B O 1 D 53/86 (2006. 01)

F O 1 N 3/022 (2006. 01)

F O 1 N 3/021 (2006. 01)

B O 1 J 35/04 3 O 1 P

B O 1 J 35/04 3 O 1 E

B O 1 J 21/12 Z A B A

B O 1 D 53/86 1 O O

F O 1 N 3/02 3 O 1 A

請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-527095 (P2013-527095)
 (86) (22) 出願日 平成23年8月17日 (2011. 8. 17)
 (65) 公表番号 特表2013-540582 (P2013-540582A)
 (43) 公表日 平成25年11月7日 (2013. 11. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/048038
 (87) 国際公開番号 W02012/030534
 (87) 国際公開日 平成24年3月8日 (2012. 3. 8)
 審査請求日 平成26年8月8日 (2014. 8. 8)
 (31) 優先権主張番号 61/379, 210
 (32) 優先日 平成22年9月1日 (2010. 9. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスに搭載の予め作製した多孔質集合体による多孔質セラミックフィルタ上への識別層の施工方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの多孔質壁を有するセラミック担体上に多孔質識別層を形成する方法であって、

(a) 前記少なくとも1つの多孔質壁のガス入口側から前記少なくとも1つの多孔質壁のガス出口側まで、前記少なくとも1つの多孔質壁を貫通する、混入されたセラミックもしくはセラミック前駆体の高気孔率の粒子を含むガス流の流れを設け、前記少なくとも1つの多孔質壁のガス入口側上に、前記高気孔率の粒子の少なくとも一部が堆積して、高気孔率の粒子の堆積層を形成するようにするステップであって、(1) 前記高気孔率の粒子が、10～500ミクロンの寸法を有し、また(2) 前記堆積層が、前記少なくとも1つの多孔質壁の厚さの端から端までの一部だけに広がる、ステップと、

(b) 前記堆積層を仮焼して、前記多孔質識別層を形成するステップとを含み、
前記高気孔率の粒子が、1ナノメートル～5ミクロンの直径を有するセラミック繊維を含有し、当該セラミック繊維が、接触点で互いに接合されるか、または互いに絡み合っている、方法。

【請求項 2】

前記高気孔率の粒子が、少なくとも70体積%の気孔率、および0.05～5ミクロンの見掛け体積平均気孔直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記堆積層が、25～75ミクロンの厚さである、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記多孔質壁が、15～35ミクロンの体積平均気孔直径を有する、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記多孔質壁が、少なくとも60%の気孔率を有する、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記多孔質識別層が、0.05～2.5ミクロンの細孔径を有する、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

気孔を有する少なくとも1つの多孔質壁と、前記多孔質壁内に開口をもたらししている少なくとも1つの欠陥とを有し、前記開口が前記気孔よりも大きいセラミック担体における欠陥を修復する方法であって、

(a) 前記多孔質壁のガス入口側から前記少なくとも1つの多孔質壁のガス出口側まで、前記担体を通り、また前記多孔質壁内の欠陥を貫通する、混入されたセラミックもしくはセラミック前駆体の高気孔率の粒子を含むガス流の流れを設け、高気孔率の粒子が、前記少なくとも1つの多孔質壁内の前記欠陥内に引っ掛かるようになって、少なくとも一部前記欠陥を塞ぐようにするステップであって、(1) 前記高気孔率の粒子が、10～50ミクロンの寸法を有する、ステップと、

(b) 前記引っ掛かった高気孔率の粒子を仮焼するステップとを含み、
前記高気孔率の粒子が、1ナノメートル～5ミクロンの直径を有するセラミック繊維を含有し、当該セラミック繊維が、接触点で互いに接合されるか、または互いに絡み合っている、方法。

【請求項 8】

前記高気孔率の粒子が、少なくとも70体積%の気孔率、および0.05～5ミクロンの見掛け体積平均気孔直径を有する、請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2010年9月1日出願の米国仮特許出願第61/379,210号からの優先権を主張する。

【0002】

本発明は、多孔質セラミックフィルタおよび担体材料の調製方法に関する。

【背景技術】

【0003】

多孔質セラミック材料は、多くの濾過用途に使用され、また触媒担体として様々な用途に使用される。多孔質セラミック材料の重要な使用は、例えば、内燃機関からの排気ガスを含む、燃焼プロセスからの排気ガス処理における使用である。多孔質セラミック材料は、排気ガスからの煤(soot)粒子を濾過除去するために、また一部の場合、排気ガスのある種の成分(NO_x 化合物など)を良性の(benign)化合物(N_2 および H_2O など)に化学的に変換する触媒作用を行うことができる触媒材料を持ち込むために動員される。

【0004】

これらの用途において、例えば、針状ムライト、コーディエライトおよび炭化ケイ素を含む、種々の型のセラミックフィルタが使用される。

【0005】

これらのフィルタについて、いくつかの注目に値する実際的な問題がある。1つの問題は、これらのフィルタの気孔が、フィルタが除去するように設計された煤もしくは他の粒子よりも、しばしば著しく大きい点である。煤粒子は、具体的には、これらの気孔よりも小さく、2分の1以下の大きさである恐れがある。これらの粒子が小サイズであることにより、多くの粒子が捕集される代わりに、フィルタを通過することが可能になる。この問

10

20

30

40

50

題は、フィルタが清浄である操作の初期段階において特に激烈である。操作が継続される間に、結局これらの小粒子の一部がフィルタ中に捕集されるようになり、捕集された粒子が蓄積されるにつれて、実際に細孔径が小さくなる。その結果、フィルタを暫く使用した後、濾過除去効率が幾分向上する。自動車排気ガスフィルタなどの一部の用途において、蓄積された煤は定期的に燃焼除去され、その後、他の煤層が蓄積されるまでフィルタは再び効率が悪くなる。このため、効率低下の問題、また煤粒子もしくは他の微粒子汚染源が漏れる問題は、フィルタの使用期間中しばしば発生する恐れがある。非常に小さい煤粒子を捕集することができる、また操作の初期段階の間も高い濾過除去効率を示すフィルタを提供することが望ましい。

【 0 0 0 6 】

10

このことを達成する 1 つの方法は、フィルタ壁を貫通する気孔の大きさを小さくすることであるが、気孔の大きさを極めて小さくすると、フィルタの圧力低下が大きくなる。圧力低下が大きいほど、操作圧力がより大きくなるか（これが、内燃機関などの上流の装置にフィルタが課する負担を増大させる）、またはフィルタを通るガス流速をより遅くするかのいずれか（または両方）となる。この理由で、フィルタ壁を貫通する気孔の大きさを単に小さくすることは、十分な解決策ではない。

【 0 0 0 7 】

他の取組みは、フィルタ壁の表面に薄い識別層（discriminating layer）を施すことである。施された識別層は、フィルタ壁よりも小さい気孔を有し、したがって、操作の初期段階の間であってもフィルタはより小さい粒子を捕集可能になる。原則として、この効果は、フィルタの圧力低下が過度に大きくならずに達成することができる（コーティングのないフィルタで見られるのと比較して）。それは、この識別層が薄く、したがってガスが、識別層の極めて制約された小気孔を、ほんの短い距離しか移動する必要がないからである。ガスは、この識別層を通過すると直ぐに、フィルタ壁のより大きな気孔に入りかつ通過して、その気孔を通過してより容易に、かつフィルタを通過する圧力低下がより小さくて流れることができる。

20

【 0 0 0 8 】

セラミックフィルタにこのような識別層を施す通常の方法は、スラリープロセスによってである。小粒子が液体中に分散されてスラリーを形成し、このスラリーは、次いで、フィルタを通過させる。これらの粒子が通過する間に、フィルタ壁表面上に堆積して、薄いコーティングを形成する。次いでこのコーティングを乾燥し、仮焼して識別層を生成させる。しかし、フィルタは多孔質であるので、スラリーは毛管作用によってフィルタ気孔中に侵入して、フィルタの気孔の一部を占有する。これが気孔を閉塞して、圧力低下の増大、ならびにコーティング材料の浪費を招く。コーティングを乾燥させ、仮焼すると、他の問題が生じる。これらのステップを注意深く実行して、亀裂を避け、必要とされる物理的強度を達成しなければならない。担体液を除去しなければならないので、これらの乾燥および仮焼ステップは、ゆっくりとなりがちで、エネルギー集約的かつ費用が掛かりがちである。この方法についての他の問題は、フィルタ壁表面が高度に多孔質かつ／または大気孔を有する場合、十分に機能しない点である。これらの場合に、フィルタ壁内の気孔が、この気孔を通過して多数の粒子が侵入するため、閉塞しがちである。これらの場合にこのプロセスを働かせるため、しばしば最初にこの壁の気孔に犠牲材料を充填し、続いて識別層を堆積させなければならない。次いで、犠牲層が焼却除去される。他の取組みは、大きな粒子から出発して、次いでより小さな粒子、より小さな粒子へと進む、いくつかの個々の層を 1 層ずつ順次堆積させることである。このプロセスはしばしば、個々の堆積ステップの間に熱処理／仮焼を必要とする。これらの取組みは両方とも、かなり費用が掛かる。

30

40

【 0 0 0 9 】

したがって、セラミックフィルタ上に識別層を形成する、より良好かつより効率的な方法が所望される。

【 0 0 1 0 】

E P 1 7 7 5 0 2 2 は、多孔質担体上への多孔質触媒コーティングの堆積プロセスを記

50

述している。このプロセスでは、触媒または触媒前駆体の溶液からエアロゾルが形成される。このエアロゾルは、加熱帯を通して導かれ、そこで溶媒を駆出し、触媒または触媒前駆体の極めて微細な粒子を生成させる。次いで、これらの粒子を含有する空気流を、多孔質フィルタを通過させて導き、そこでそれらをフィルタ気孔の表面上に堆積させる。捕集した粒子を含むフィルタを再び加熱して、触媒層を形成する。E P 1 7 7 5 0 2 2 において記述されるプロセスでは、触媒または触媒前駆体材料は、フィルタ気孔の壁に沿って堆積する。これにより、施工された触媒の表面積が最大限となり、このことは、触媒の用途において急速な反応速度を得るため重要である。E P 1 7 7 5 0 2 2 は、識別層の形成については記述していない。

【 0 0 1 1 】

多くのセラミックフィルタについての他の問題は、セラミックフィルタを小さな欠陥なしに作製することが極めて困難である点である。これらの欠陥は、例えば、フィルタ材料の小さい亀裂および穴、ならびに、一部の場合結晶構造における欠陥を含む、いくつかの形態を取ることができる。これらの欠陥は、これらの欠陥を修復するための、いくつかの経済的方法が提供されない限り、多数の廃棄される部品につながる恐れがある。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、一態様において、少なくとも1つの多孔質壁を有するセラミック担体上に多孔質識別層を形成する方法であって、(a) 前記少なくとも1つの多孔質壁のガス入口側から前記少なくとも1つの多孔質壁のガス出口側まで、前記少なくとも1つの多孔質壁を貫通する、混入されたセラミックもしくはセラミック前駆体の高気孔率の粒子を含むガス流の流れを設け、前記少なくとも1つの多孔質壁のガス入口側上に、高気孔率の粒子の少なくとも一部が堆積して、高気孔率の粒子の堆積層を形成するようにするステップであって、(1) 高気孔率の粒子が、1 0 ~ 5 0 0 ミクロン (μm) の大きさを有し、(2) 高気孔率の粒子が、水銀気孔率測定法により測定して少なくとも5 0 体積%の気孔率、および1 0 ミクロン以下 (1 0 ミクロン程度の大きさ) の見掛け体積平均気孔直径を有し、また(3) 前記堆積層が、前記少なくとも1つの多孔質壁の厚さの端から端までの一部だけに広がる、ステップと、(b) 前記堆積層を仮焼して、識別層を形成するステップを含む、方法である。

【 0 0 1 3 】

本発明のこの態様のプロセスは、多孔質フィルタ上に識別層を形成する極めて効率的かつ経済的な取組みである。この方法において、高気孔率の粒子は、フィルタの多孔質壁のガス入口表面で (または壁の欠陥部に) 、ほとんど例外なく捕集されて、壁のガス入口表面で極めて薄い (典型的には、僅か厚さ1 0 0 ミクロン以下、また好ましくは厚さ3 0 ~ 5 0 ミクロン程度) 層を形成する。フィルタ壁内の欠陥部位を除いて、粒子は、1 つもしくは複数の担体壁の気孔の内部表面中に極めて少量だけ堆積する傾向がある。したがって、識別層が施工される表面もしくはその表面の付近を除いて、担体壁の細孔径は大部分変化しない。仮焼ステップが終わった後、識別層は、多孔質フィルタの細孔径よりも小さい細孔径を有する。識別層の細孔径はしばしば、堆積した高気孔率の粒子の細孔径によって、少なくとも一部決まる。識別層はまた、施工された粒子の高い気孔率のため、幾分高い気孔率を有する傾向もある。識別層の高気孔率は、フィルタにより作り出される圧力低下を最小限にとどめ易い。その結果、フィルタは、しばしば、広い範囲の濾過粒子径にわたって極めて良好な濾過除去効率、ならびに良好な初期の濾過除去効率を有する。このフィルタはまた圧力低下を生じるが、しばしば、同一の操作条件でコーティングのない担体によって生じる圧力低下に非常に近い圧力低下である。

【 0 0 1 4 】

本発明の他の利点は、この識別層が、担体の1 つもしくは複数の多孔質壁の一方の側だけにしか施工し得ない点である。これにより、所望される場合、1 つもしくは複数の壁の他の側が、触媒材料または他の機能性材料を堆積させるのに利用可能な状態となる。これ

10

20

30

40

50

らの実施形態において、壁の他の側には識別層が施工されないので、識別層が施工された後、触媒材料または他の機能性材料を他の側の表面に、またはその多孔質壁の気孔内にさえも、引き続いて堆積することが可能なまま残っている。

【0015】

本発明のさらに他の利点は、一部の実施形態において、仮焼ステップは、下側の担体および/または仕上げ部分を調製するのに必要とされる他の熱処理ステップと同時に進行することができる点である。例えば、仮焼ステップは、担体上で行われる焼却除去または他の仕上げ加熱ステップと同時に進行し得る。このようなステップの一例は、針状ムライト担体から残留フッ素を除去する最終熱処理ステップである。仮焼ステップはまた、スキンもしくはチャンネルキャップ材料を焼成すると同時に進行することもできる。これらの熱処理ステップを組み合わせる能力は、仮焼ステップが、多くの場合ほとんどもしくは全くコスト上昇分がなく行われることを意味する。

10

【0016】

本発明はまた、気孔を有する少なくとも1つの多孔質壁と、前記多孔質壁内に開口をもたらししている少なくとも1つの欠陥とを有し、前記開口が気孔よりも大きいセラミック担体における欠陥を修復する方法であって、(a)前記多孔質壁のガス入口側から前記少なくとも1つの多孔質壁のガス出口側まで、前記担体を通り、また前記多孔質壁内の欠陥を貫通する、混入されたセラミックもしくはセラミック前駆体の高気孔率の粒子を含むガス流の流れを設け、高気孔率の粒子が、前記少なくとも1つの多孔質壁内の前記欠陥内に引っ掛かる(lodged)ようになって、少なくとも一部この欠陥を塞ぐようにするステップであり、(1)高気孔率の粒子が、10~500ミクロンの寸法を有し、(2)高気孔率の粒子が、水銀気孔率測定法により測定して少なくとも50体積%の気孔率、および10ミクロン以下の見掛け体積平均気孔直径を有するステップと、(b)前記引っ掛かった高気孔率の粒子を仮焼するステップとを含む方法でもある。

20

【発明の効果】

【0017】

本フィルタ製品は、濾過除去用途において使用でき、特に、熱交換器、触媒担体およびフィルタ(例えば、熔融金属フィルタおよび煤フィルタ)などの耐高温ガスもしくは液体性を要する用途において有用である。

【図面の簡単な説明】

30

【0018】

【図1】本発明のプロセスのための出発材料として有用な型のハニカムフィルタの上面図である。

【図2】本発明に従って施工された識別層を有するハニカムフィルタの側面(一部断面)図である。

【図3A】本発明において使用するのに適した高気孔率の粒子の顕微鏡写真である。

【図3B】本発明において使用するのに適した高気孔率の粒子の顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

図1に注目すると、濾過除去および触媒担体用途において典型的に使用されるセラミック担体の一実施形態が示されている。担体10は、周囲の壁2と、一連の、共通領域を分ける(intersecting)壁6とを含み、これらが軸方向に伸びるセル4を画定する。図2においてより詳細に示されるように、この特定の実施形態におけるセル4は、2つの型、すなわち入口セル4Aと、出口セル4Bとからなる。入口セル4Aと、出口セル4Bとは、担体内で交互の形で配置される。入口セル4Aは、プラグ8により担体10の出口端(矢印11で示される)で塞がれる。出口セル4Bは、プラグ9により担体10の入口端(矢印12で示される)で塞がれる。操作中、処理されるガスは、担体10の入口端12でセル4A中に導入される。壁6は多孔質であり、このことは、ガスが、壁6を透過して、出口セル4B中に入り、そこから、担体10の出口端11から出ることを可能にする。ガス流中の微粒子は、活性フィルタとして作用する多孔質壁6によって捕集される。壁6は触

40

50

媒材料を保持することができ、この触媒材料がガス流中の１種または複数の成分の反応の触媒作用を行う。壁６は、入口チャネル４Ａに面する入口側５と、出口チャネル４Ｂに面する出口側７とを有する。本明細書において使用される「入口（inlet）」とは、フィルタの意図される最終用途の間、ガスを導入することができる担体の末端を指し、また「出口（outlet）」とは、フィルタの意図される最終用途の間、ガスを取り出すことができる担体の末端を指す。「入口」および「出口」の呼称がフィルタの最終用途に適合しており、識別層が堆積する間の、ガス流の方向に必ずしも適合するものではない点に注目されたい。

【００２０】

壁６の細孔径は、担体１０が設計される用途に応じて、かなり変動できる。「細孔径」は、本発明の目的のため、水銀気孔率測定法（円筒形気孔を仮定する）によって測定した見掛け体積平均気孔直径として表される。一部の実施形態において、壁６の細孔径は約１～１００ミクロンである。燃焼排気ガスを濾過するため、より典型的な細孔径は５～５０ミクロン、より典型的には約１０～５０ミクロンまたは１５～３０ミクロンである。

【００２１】

再び、壁６の厚さは、かなり変動することができるが、典型的には少なくとも１００ミクロン、またより典型的には少なくとも２００ミクロン、または少なくとも４００ミクロンである。壁６は、一部の実施形態において厚さ５ｃｍ以上まで、他の実施形態において厚さ５ｍｍまで、またはさらに他の実施形態において厚さ４００ミクロンまでとすることができる。壁６の気孔率（porosity）は、５体積％まで低く、また約９０体積％まで高くすることができる。好ましい気孔率は、少なくとも２５体積％、より好ましい気孔率は、少なくとも４０体積％、最も好ましい気孔率は、少なくとも６５体積％である。気孔率は、種々の浸漬もしくは水銀気孔率測定方法によって測定することができる。

【００２２】

本発明の方法は、大きな気孔および／または高い気孔率を有する担体に識別層を施工するため、または欠陥を修復するために特に有用である。スラリー方法を使用して、このような担体上に、気孔に粒子を充填し、気孔を詰まらせ、または操作中の大きな圧力低下を招くことなしに、識別層を施工することは困難である。したがって、特に考察の対象となる担体は、１つまたは複数の壁の体積平均気孔直径が少なくとも７ミクロン、また特に少なくとも１５ミクロンであり、５０ミクロンまで、３５ミクロンまでまたは２５ミクロンまでである担体である。他の考察の対象となる担体は、１つまたは複数の壁が、気孔率少なくとも５０体積％、より好ましくは少なくとも６０体積％を有する担体である。上述のような細孔径および気孔率を共に有する担体は、特に考察の対象となる。

【００２３】

高気孔率の粒子を含むガスをこのような壁に通すことによって、担体１０の少なくとも１つの壁６に、識別層が施工される。

【００２４】

本発明のプロセスにおいて、識別層は、担体１０の１つまたは複数の壁６に施工される。混入した高気孔率の粒子を含むガス流が、少なくとも１つの壁６を貫通する設定である。図１に示した担体の実施形態および他のハニカム構造体において、このことは、１つまたは複数の出口セル４Ｂの出口端１１中にガス流を導入するステップ、ならびに１つまたは複数の壁６を通して隣接する入口セル４Ａを透過させ、そこから担体１０の入口端１２を出るステップによって、容易に達成される。この場合、高気孔率の粒子は、図２において示されるように、主として、少なくとも１つの壁６の出口側７上に堆積して、層１３を形成するであろう。しかし、このプロセスは、反対方向に流れて、入口セル４Ａの入口端１２に入り、１つまたは複数の壁６を貫通して隣接する出口セル４Ｂに入り、次いで出口セル４Ｂの出口端１２から出るガス流について、十分同様に行われ得る。後者の場合、高気孔率の粒子は、主として、少なくとも１つの壁６の入口側５上に堆積するであろう。典型的には、高気孔率の粒子は、ガス流が導入されるセルの境界をなす全ての壁６上に堆積されるであろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

ガス流の流れは、担体のガスを取り出す側（「ガス出口」側）を真空に引くステップ、および／または担体のガスを導入する側（「ガス入口」側）に圧力を掛けるステップによって作り出される。図 2 に示される実施形態において、「ガス入口」側は、壁 6 の出口側 7 に対応する。

【 0 0 2 6 】

ガス流は、混入されたセラミックもしくはセラミック前駆体の高気孔率の粒子を含有する。この高気孔率の粒子は、例えば、粒子のベッドを通過させてガスを流すステップ、移動するガス流中に粒子を噴霧するステップによる、または他の有用なアプローチなどの任意の便利な形でガス流内に分散させることができる。1つの便利なアプローチでは、高気孔率の粒子は篩上に堆積され、この篩は、粒子を導入しようとする担体の末端もしくは末端付近の位置にある。次いで、ガス流は、これらの粒子を通過させ、篩を通過させ、次いで担体を通過させる。ガス流は、これらの粒子が通過するときにこれらの粒子を拾い上げ、これらの粒子を担体中に運ぶ。この実施形態において、担体を通して真空に引くステップによってガス流を作り出すことが好ましい。

【 0 0 2 7 】

高気孔率の粒子は、粒径、気孔率および細孔径によって特徴付けられる。高気孔率の粒子は、10～500ミクロンの粒径（最大寸法）を有する。好ましい粒径（最大寸法）は、少なくとも25ミクロンもしくは少なくとも50ミクロン、300ミクロンまで、200ミクロンまでまたは150ミクロンまでである。いくつかの有用な高気孔率の粒子は、薄片（フレーク）または板（プレート）の形態にあり、これらの粒子は厚さ（最小寸法）5～50ミクロン、特に10～35ミクロン、および長さ（最大寸法）10～500ミクロン、好ましくは25もしくは50ミクロン～300ミクロンまで、200ミクロンもしくは150ミクロンによって特徴付けられる。

【 0 0 2 8 】

高気孔率の粒子は、少なくとも50体積%、好ましくは少なくとも70体積%の気孔率を有する。この気孔率は、高くして約95体積%とすることができる。好ましい気孔率は、約75～95体積%である。

【 0 0 2 9 】

高気孔率の粒子は、僅か5ミクロン以下、好ましくは僅か1ミクロン以下の、水銀気孔率測定法により測定した見掛け体積平均気孔直径を有する。この見掛け体積平均気孔直径は、僅か0.01ミクロンとすることができる。この見掛け体積平均気孔直径は、0.05ミクロン～5ミクロン、または0.1～2ミクロンとすることができる。

【 0 0 3 0 】

有用な型の高気孔率の粒子は、接触点で一緒に結合され、かつ／または一緒に絡み合っ高度に多孔質の材料を形成するセラミック繊維を含有する。繊維間の空間が気孔を画定する。個々の繊維は、1ナノメートル～5ミクロンの範囲にある直径を有することができる。特定の場合に、個々の繊維は、例えば、1ナノメートル～100ナノメートル、10ナノメートル～5ミクロンまたは100ナノメートル～5ミクロンの直径を有することができる。この型の繊維を成形して、テープもしくはウェブ、または三次元粒子とすることができ、これらは、必要に応じて破碎もしくは粉碎して、上記に示した大きさ（サイズ）を有する粒子を生成させることができる。例えば、このような材料は、例えば、チェコ共和国、Elmarco Corporationによって販売されるNanospider（商標）装置などの市販のプロセスおよび装置を使用して形成することができる。Nanospiderプロセスにおいて、繊維は、エレクトロスピニングプロセスによってセラミック前駆体の溶液から製造される。この溶液が紡糸されて、制御された直径の部分的に重なり合ったナノスケールの繊維となり、次いで熱処理されて、多孔質セラミック繊維ウェブを形成する。このウェブが、次いで上述の粒径に粉碎される。このようなセラミック繊維ウェブは、一部の実施形態において、ムライト、チタニア、ジルコニアまたはシリカである。Unifrax CorporationまたはTermal Cerami

10

20

30

40

50

c Corporationから入手可能であるセラミック繊維ボールも有用である。これらの製品は、個別に繊維直径1～4ミクロンおよび粒径50～500ミクロンを有する傾向がある。

【0031】

少なくとも一部の高度に多孔質の粒子は、1種もしくは複数のセラミック材料、またはセラミック材料への前駆体を含有し、あるいはこれらの材料または前駆体で構成される。本発明において有用であるセラミック材料の例としては、例えば、ムライト、コーディエライト、ペロブスカイト、酸化チタン、酸化亜鉛、種々のゼオライト、アルミナ、ジルコニア、シリカ、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、炭化タングステン、窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素、炭窒化ケイ素、ベータスポジューメン、チタン酸アルミニウム、ケイ酸ストロンチウムアルミニウム、ケイ酸リチウムアルミニウムなどが挙げられる。一部の実施形態において、高度に多孔質の粒子は、触媒活性のあるセラミック材料を含有し、またはこれらの材料で構成される。

10

【0032】

一部の実施形態において、これらの粒子は、担体または担体への前駆体と同一の材料からなり、さもなければ担体のそれと同一の、もしくは同一に近い熱膨張係数($\pm 1 \text{ ppm}$)を有する。したがって、例えば、ムライトまたはムライト前駆体の凝集粒子を、針状ムライト担体中に堆積させることができる。粒子および担体のために同一の材料、またはほぼ同様の熱膨張係数を有する材料を使用することは、しばしば熱サイクルの間、より少ない亀裂および/またはより少ない担体からの層間剥離を示す識別層をもたらす。易い。

20

【0033】

高度に多孔質の粒子には、材料の少なくとも1種が、セラミック材料またはセラミック材料への前駆体であるとの条件で、2種以上の材料が含有される。2種のセラミック材料の混合物は、高度に多孔質の粒子中に存在することができる。高度に多孔質の粒子は、少なくとも1種のセラミック材料もしくは前駆体と、少なくとも1種の機能性材料とを含有し、またはこれらの材料もしくは前駆体が含まれる。機能性材料は、例えば以下に記述される結合剤、ポロゲンおよび/または触媒もしくは触媒前駆体とすることができる。このような機能性材料は、一部の実施形態において、高度に多孔質の粒子の細孔構造内に保持される、より小さい粒子の形態で存在できる。機能性材料が高度に多孔質の粒子中に含有される場合、機能性材料は高度に多孔質の粒子の50重量%程度、より好ましくは30重量%程度であることが好ましい。

30

【0034】

同様に、少なくとも一部の高度に多孔質の製品はセラミック材料またはセラミック材料への前駆体で構成され、またはこれらの材料または前駆体を含有するとの条件で、2種以上の型の高度に多孔質の粒子を使用することができる。それぞれセラミック材料または前駆体で作られる、2種以上の型の異なった高度に多孔質の粒子を使用することができる。別法として、その少なくとも1種がセラミック材料または前駆体を含有し、またその少なくとも1種がセラミック材料または前駆体を含有しない、2種以上の型の異なった高度に多孔質の粒子の混合物を使用することができる。

40

【0035】

高度に多孔質の粒子は、仮焼ステップの間に反応してセラミック材料を形成する2種以上の前駆体材料を含有できる。このような場合の一例は、仮焼ステップの間にムライトを生成することができる、高度に多孔質のアルミン酸塩材料の粒子と、高度に多孔質のケイ酸塩材料の粒子との混合物である。

【0036】

他の実施形態において、高度に多孔質の粒子は、仮焼ステップの間に触媒活性のある材料を形成する1種または複数の前駆体を含有する。

【0037】

さらに、上述の高度に多孔質の粒子と、他のより低い気孔率の粒子(0～50体積%未満の気孔率を有する)との混合物を使用して、識別層を形成することができる。より低い

50

気孔率の粒子は、混入される粒子の50重量%程度、好ましくは混入される粒子の25重量%以下を構成すべきである。低気孔率の粒子は、10～200ミクロン、好ましくは15～100ミクロンの粒径（最大寸法）を有することが好ましい。低気孔率の粒子は、0.05～1ミクロンの粒径を有するより小さい一次粒子の集合体であることがより好ましい。この型の集合体は、静電気力もしくは他の弱い結合によって一緒に弱く結合され、そのため、担体の1つもしくは複数の多孔質壁に接触すると、凝集体は、少なくとも一部ばらばらに破碎し得ることが好ましい。このような凝集体は、一次粒子の単純なタンブリングもしくは軽い攪拌などの方法によって、噴霧乾燥によって、または軽い焼結によって形成することができる。

【0038】

10

高度に多孔質の粒子は、集合体において、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%の、セラミック材料またはセラミック材料への1種もしくは複数の前駆体を含有すべきである。

【0039】

ポロゲンは、施工した層内に空隙（ボイド）を作り出すのに役立つ。典型的には、これらのポロゲンは、仮焼ステップまたは他の加熱ステップの間に分解、蒸発またはある場合揮発除去されて、空隙を残す微粒子である。例としては、コーンスターチ、コムギ粉、木粉、炭素微粒子（非晶質または黒鉛）、堅果殻粉またはこれらの組合せなどが挙げられる。

【0040】

20

結合剤は、一般に、仮焼ステップが行われるまで、粒子（またはそれらの成分）が一時的に互いにもしくは担体に付着するのを助ける有機材料である。結合剤には、様々な有機ポリマーが含まれ、その中でセルロースエーテルが重要である。

【0041】

適切な触媒および触媒前駆体の例としては、白金、金、パラジウム、ルテニウム、酸化セリウム、希土類金属およびアルカリ金属酸化物などが挙げられる。触媒前駆体は、ある熱処理ステップを経て活性触媒に変換されるものであることが好ましい。

【0042】

ガス流によって担体中に運ばれる高気孔率の粒子は、1つもしくは複数の多孔質壁6のガス入口側（図2では、壁6の出口側7）の上に堆積されるようになる。操作の最初の段階の間、ガス流は、圧力低下が最小である担体の領域に向かって、またその領域を貫通して流れ易いであろう。これらの領域は、典型的には、1つもしくは複数の多孔質壁6内により大きい開口部が存在する領域である。これらのより大きい開口部は、例えば、異常に大きな気孔、結晶構造における欠陥（例えば、針状ムライト担体におけるような）、またはこの部品における亀裂もしくは他の欠陥が存在するため、存在する可能性がある。したがって、高気孔率の粒子は、欠陥が全くなく、かつ/またはより小さい気孔を有する、したがってより大きい圧力低下を生じる領域よりも、多孔質壁6のこれらの領域中により多く堆積し易い。このため、操作の初期の段階では、高気孔率の粒子は、より大きい開口部内に引っ掛かり、これらの開口部を充填するようになるが、それは、このような1つもしくは複数の開口部を貫通するための圧力低下が、残りの多孔質壁を貫通するための圧力低下とおおよそ平衡するようになるような時点までである。仮焼ステップが行われた後、引っ掛かった粒子は、大きい開口部中に「パッチ（当て板）」を形成し、実際に担体中の大きい開口部および欠陥が修理されている。

30

40

【0043】

多孔質壁6の細孔構造中の欠陥を修理しかつ/または大きい開口部を部分的に閉塞除去するだけが所望される場合、粒子を搭載したガス流の流れは、この時点で中断することができる。より大きい開口部が充填され、圧力低下がより均一になれば直ぐに、さらなる粒子の導入は即、多孔質壁6のガス入口側表面の多かれ少なかれ全体にわたる、高気孔率の粒子の薄い層の形成ということになる。粒子を搭載したガス流の流れを任意の時間継続して、任意の所望の厚さの高気孔率の粒子の層を構築することができる。

50

【 0 0 4 4 】

それらのサイズのため、高気孔率の粒子は、担体壁の気孔中に深く貫入することができず、したがって、主として薄い層として、担体の1つもしくは複数の壁のガス入口側上に堆積する。識別層を施すため、堆積層の適切な厚さは、少なくとも1ミクロン、また好ましくは少なくとも10ミクロンまたは少なくとも20ミクロンである。この層は、約500ミクロンの厚さとすることができるが、厚さ200ミクロン程度、またより好ましくは厚さ約100ミクロン程度であることが好ましい。特に有用な層厚は、25～75ミクロン、または25～60ミクロンである。堆積した層が、担体のガス入口表面に形成される。ガス入口側に沿うものを除くと、1つまたは複数の担体壁の気孔内には、ほとんどまたは全く堆積が生じない。

10

【 0 0 4 5 】

高気孔率の粒子が、多孔質壁6のガス入口側上に堆積して層13を形成すると、壁6の気孔中へのガスの流動経路がより制限されるようになり、担体を通る圧力低下が大きくなる。堆積層の厚さが増加すると、圧力低下は大きくなり続ける。この圧力低下は、多孔質壁6のガス入口側での施工した層内の気孔開口部の大きさと相関し、また施工した層の厚さと相関している。したがって、この圧力低下の増大を、製造設定におけるプロセス制御パラメータとして使用することができる。圧力低下の増大と、堆積層の厚さとの相関関係は、任意の特定の担体および特定の高気孔率の粒子について、実験的に判定することができる。この相関により、任意に選択された目標層厚に対応する圧力低下を設定することができる。担体を貫通する圧力低下は、高気孔率の粒子が堆積されるようになると測定することができ、目標層厚に対応する所定の圧力低下が得られるまでこの粒子浸透プロセスを継続することができ、その時点でこのプロセスは終結される。

20

【 0 0 4 6 】

他のプロセス制御方法としては、例えば、担体の重量増加を監視する、処理時間を制御する（ガス流速およびガス流中に混入される粒子搭載量と一緒に）などが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

このプロセスは、所望される場合、粒子搭載ガスの流れの方向を逆転させて、1つもしくは複数の多孔質壁6の反対側上に粒子を堆積させるステップにより、繰り返すことができる。このようにして、この堆積プロセスを両側に適用する場合、多孔質壁6の反対側に施される層の組成は、同一としてもよいが、同一である必要はない。

30

【 0 0 4 8 】

堆積ステップは、堆積される材料の熔融もしくは分解温度未満の任意の便利な温度で行うことができる。通常、担体、粒子またはガスを加熱する必要はなく、本発明の一利点は、大抵の場合、堆積ステップを0～40の温度などの周囲温度付近または周囲温度で行い得ることである。

【 0 0 4 9 】

堆積した粒子は、次いで仮焼され、仮焼とは、熔融せずに凝集性多孔質塊体（coherent porous mass）を形成するように、堆積した粒子に熱を加えることを意味する。仮焼温度は、もちろん、堆積される特定の1種もしくは複数の材料および特定の担体によって決まるであろう。この温度は、粒子を熔融させず、または施工した識別層の密度を著しく高めずに、堆積した粒子を互いに、また好ましくは基板に結合させるに足る十分に高い温度である。堆積した粒子にセラミック前駆体、または機能性材料への前駆体が含まれる場合、仮焼温度は、これらの1種もしくは複数の前駆体を、場合によって、対応するセラミックおよび/または機能性材料に変換させるに足る十分に高い温度とする。この温度は、使用できる任意のボロゲンを焼きつくすに足る高い温度とすべきである。温度は、担体が熱的に分解せず、または歪むようにならないだけの低い温度とすべきである。堆積した1種もしくは複数の材料と担体との特定の組合せにより、より特定かつ狭い温度範囲の使用が要求される可能性があるが、一般に、仮焼温度600°～2000を使用することができる。好ましい仮焼温度は少なくとも800であるが、1800を超えない。一部の特定の場合、適切な仮焼温度は少なくとも1200であり、約1750までである。

40

50

【0050】

一部の場合、仮焼ステップは、下側にある担体および/または他の仕上げ部分の作製において必要とされる、他の熱処理ステップと同時に行うことができる。

【0051】

仮焼ステップの間、堆積層は、担体への付着性のある凝集性の多孔質塊体を形成する。仮焼ステップの間に、隣接する粒子間、ならびに堆積粒子と担体の間で少量の粒成長が生じ、この粒成長が粒子間または堆積粒子と担体の間でのネッキングまたはブリッジングの形成の原因になると考えられる。しかし、仮焼ステップは、堆積した高度に多孔質の粒子の気孔率が本質的に保持されるように行われる。得られた凝集性の多孔質塊体の厚さは、ほぼ仮焼ステップが行われる前の堆積層の厚さであり、堆積層の厚さに関連して上記で言及した範囲内にあることが好ましい。特に欠陥部位またはより大きい他の開口部では、より厚い部分が存在する可能性がある。仮焼した材料を識別層として機能させようとするならば、この層は、ガス入口側で多孔質壁の表面にわたる実質的な連続層を形成すべきである。この仮焼層により、1つもしくは複数の多孔質壁の表面積の、少なくとも70%、または好ましくは少なくとも90%を被覆することができる。

10

【0052】

この仮焼した層は、多孔質である。仮焼した識別層の細孔径は、多くの場合、堆積ステップにおいて担体上に堆積される高度に多孔質の粒子の細孔径と同様である。これらの気孔は、典型的には1つまたは複数の担体壁の気孔よりも小さく、しばしば1つまたは複数の壁の細孔径の0.01~0.25倍の範囲にある。識別層の細孔径は、0.01~5ミクロンとすることができる。好ましい細孔径は0.05~2.5ミクロンである。仮焼した識別層の気孔率は、少なくとも25%、より好ましくは少なくとも40%、より一層好ましくは少なくとも50%もしくは少なくとも70%とすることが好ましく、また95%と高くすることができる。

20

【0053】

担体は、多孔質構造体として作り込むことができ、また粒子が仮焼される際に遭遇する温度に耐えることができる任意のセラミック材料で構成することができる。例示的な担体としては、針状ムライト、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素および窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素および炭窒化ケイ素、ムライト、コーディエライト、ベータスポジューメン、チタン酸アルミニウム、ケイ酸ストロンチウムアルミニウムおよびケイ酸リチウムアルミニウム担体などが挙げられる。好ましい担体は、炭化ケイ素、コーディエライト、針状ムライトまたはこれらの組合せで作られる。担体として有用であるこのような針状ムライトセラミック体の例としては、米国特許第5,194,154号、第5,173,349号、第5,198,007号、第5,098,455号、第5,340,516号、第6,596,665号および第6,306,335号；米国特許出願公開2001/0038810号；ならびに国際PCT公開WO03/082773によって記述されるものなどが挙げられる。炭化ケイ素は、米国特許第6,669,751B1号、EP1142619A1またはWO2002/070106A1中に記載されるものが好ましい。他の適切な担体は、米国特許第4,652,286号、米国特許第5,322,537号；WO2004/011386A1；WO2004/011124A1；米国特許出願公開第2004/0020359A1号およびWO2003/051488A1によって記述される。

30

40

【0054】

多くの用途向け担体は、ハニカム構造を有することが好ましく、このハニカム構造において、複数の多孔質壁6が、末端プラグを除いて、複数の同軸方向配列したセルを画定し、これらのセルが入口端から出口端まで本体を通して伸びている。このようなハニカム構造において、入口セルおよび出口セルは交互に存在し、そのため、それぞれの入口セルは出口セルで取り囲まれ、またその逆も同様である。個々のセルの断面形状は、正方形(図1に示すように)、三角形、菱形、長方形、五角形、六角形、八角形または任意の他の便利な形状とすることができる。全てのセルが同一のサイズまたは同一の形状である必要は

50

ない。セルを周期的配列に配置する必要はない。

【 0 0 5 5 】

この担体は、一体型とすることができ、または、一緒に接着される、さもなければ一緒に貼り付けられる 2 つ以上のセグメントで構成することができる。

【 0 0 5 6 】

特定の実施形態において、複数の軸方向セルを有するハニカム担体構造体の少なくとも一部のセルは、熱処理を要するセメントまたは他の閉塞材料により、入口端または出口端で塞がれる。場合によって、ハニカムの周囲表面にスキンを施すことができ、このスキンも、熱処理を要するセメントまたは他のスキン処理材料を含む。次いで、粒子が、前述のようにセルの 1 つもしくは複数の壁上に堆積され、次いで、得られたコーティングのある担体は熱処理されて、同時にプラグおよび / またはスキンを焼成し、また堆積層を仮焼する。これらの実施形態では、堆積層を仮焼する別個のステップを行うことが不要となっている。

10

【 0 0 5 7 】

他の特定の実施形態において、この担体は、ムライト化反応からの残留フッ素を含む針状ムライトである。このような担体は、ハニカム構造を有することができ、熱処理を必要とするセメントまたは他の閉塞材料で塞がれたセルを含むことができ、または熱処理を要するスキンを施すことができる。針状ムライト担体中に層を堆積し、次いで、この集合体は、針状ムライト担体から残留フッ素を除去するに足る温度で熱処理される。堆積した層は、この熱処理ステップの間に仮焼され、また存在する任意のプラグおよび / またはスキン材料も同時に焼成される。再び、これらの実施形態において、別個の仮焼ステップは必要とされない。

20

【 0 0 5 8 】

本発明に従って識別層を備えたフィルタは、通常、非常に厚い層を施工しない限り、コーティングしない担体の圧力低下から僅かに漸増的にしか増大しない圧力低下を示す。圧力低下の増大は、処理しない担体の圧力低下の 1 0 0 % 以下であるのが普通である。多くの場合、圧力低下の増大は僅か 5 0 %、または僅か 2 0 % であり、また一部の場合僅か 1 0 % 以下または僅か 5 % でさえある。

【 0 0 5 9 】

識別層はまた、コーティングのない担体と比較して、操作の初期段階の間に、より高い濾過除去効率を有するフィルタをも提供する。

30

【 0 0 6 0 】

本発明の製品は、広い範囲の濾過用途、特に有機フィルタでは適切ではない恐れがある高温操作を包含する、かつ / または高度に腐食性および / もしくは反応性の環境での操作を包含する用途において有用である。このフィルタ向けの 1 つの使用は、ディーゼルフィルタおよび他の車両排気ガスフィルタを含む、燃焼排気ガス濾過用途における使用である。

【 0 0 6 1 】

本発明の製品はまた、広く様々な化学プロセスおよび / またはガス処理プロセスにおいて使用するための触媒担体としても有用である。これらの触媒担体用途では、担体は 1 種または複数の触媒材料を担持する。触媒材料は、本発明に従って施される 1 つもしくは複数の識別層中に含まれ (または識別層を構成し) 得る。触媒材料は、本発明に従って施される識別層の下側または上面上に施すことができる他の層に含まれ、または構成することができる。触媒材料は、 1 つもしくは複数の多孔質壁 6 の細孔構造内に含まれ得る。触媒材料は、識別層がその上に存在する多孔質壁の反対側に施すことができる。触媒材料は、任意の便利な方法で、担体上に施すことができる。

40

【 0 0 6 2 】

触媒材料は、例えば、前述の任意の型のものとして行うことができる。一部の実施形態において、この触媒材料は、燃焼排気ガス中にしばしば見出される NO_x 化合物を化学的に変換する触媒作用を行う白金、パラジウムまたは他の金属触媒である。一部の実施形態にお

50

いて、本発明の製品は同時に、ディーゼル機関排気ガス流などの燃焼排気ガス流からの煤粒子を除去し、かつ NO_x 化合物を化学変換する触媒作用を行う、煤フィルタおよび触媒コンバータを組み合わせたものとして有用である。

【0063】

下記の実施例は、本発明を例示するために提供されるが、本発明の範囲を限定することを意図していない。全ての部および百分率は、他に指示されない限り重量によるものである。

【実施例1】

【0064】

約 $60\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するNanospider（登録商標）アナタース型二酸化チタン繊維ウェブが、Elmarco Corpから得られる。これらの繊維ウェブは、約90%の気孔率および0.5ミクロン未満の平均細孔径を有する薄いテープの形態として注型される。この繊維ウェブ/マットを破碎して、約10~25ミクロンの厚さおよび約100~150ミクロンの直径を有する小片として、150ミクロン篩上に注ぎ、分散させて1~2mmの層とする。

【0065】

交互セルにおいて未焼成プラグを有する、セル10個×セル10個×7.6cmのムライト化したままの針状ムライトハニカム（断面積1平方センチメートル当りセル31個）の周囲スキン上をテープで包んで、真空漏れを防止し、一方の端部を真空源に接続する。このハニカムの開放端を、篩の下側の位置とし、このハニカムおよび篩を通して真空を掛け、篩を通し、ハニカム中に、破碎した繊維ウェブ粒子を吸引する。ハニカムへの装填量が約12g/Lになるまで真空減圧を継続する。

【0066】

次いで、装填されたハニカムを1400℃で6時間熱処理する。熱処理ステップの間、針状ムライトハニカムから残留フッ素が除去され、プラグが焼成され、またウェブ粒子が仮焼され、ハニカムの多孔質壁のガス入口表面上に識別層を生成する。この識別層は、SEMにより厚さ約25~70ミクロンを有する。

【符号の説明】

【0067】

- 2 周囲の壁
- 4 セル
- 4 A 入口型セル
- 4 B 出口型セル
- 5 壁の入口側
- 6 共通領域を分ける壁、多孔質壁
- 7 壁の出口側
- 8、9 プラグ
- 10 担体
- 11 担体の出口端
- 12 担体の入口端
- 13 層

10

20

30

40

【図 1】

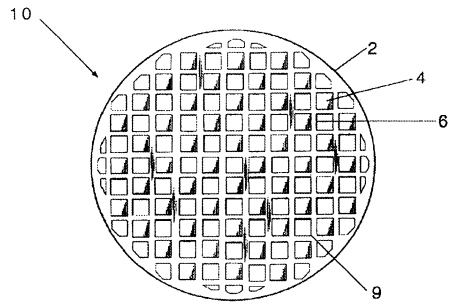


Fig. 1

【図 2】

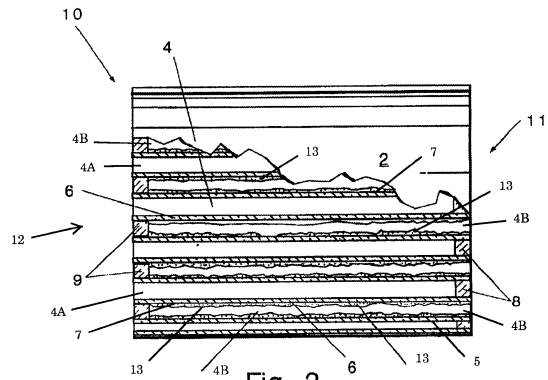
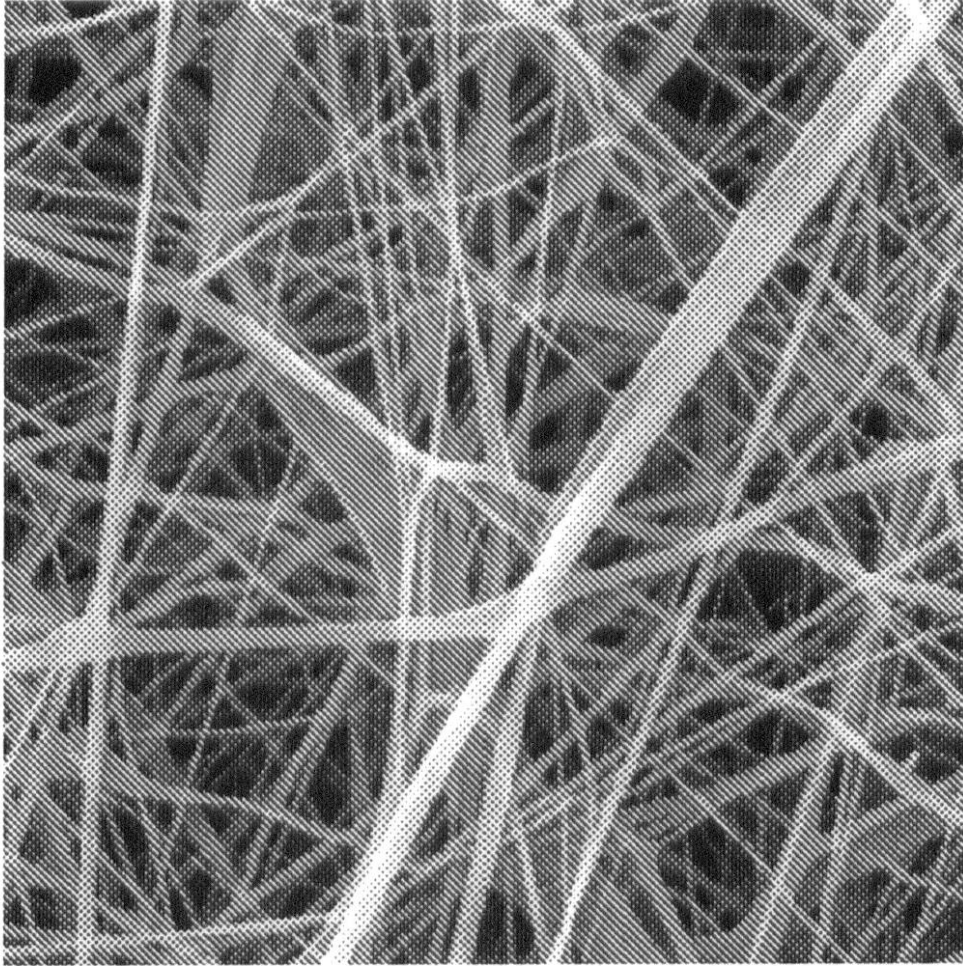


Fig. 2

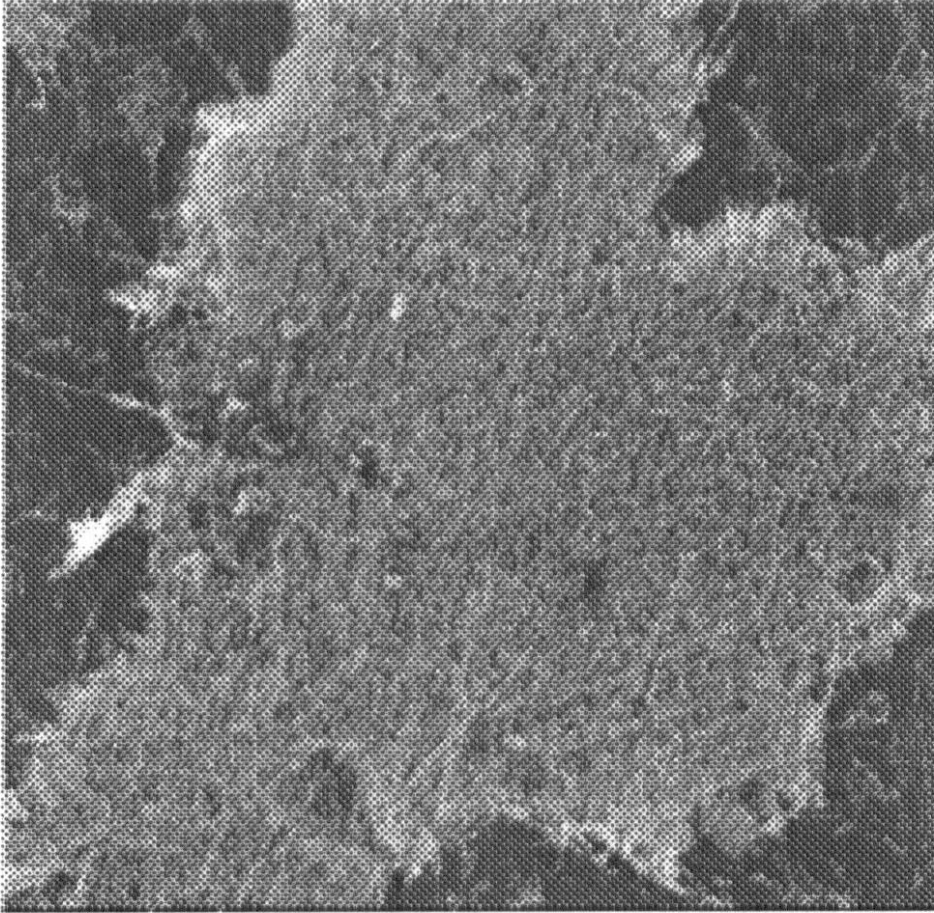
【図 3 A】

FIG 3A



【図 3 B】

FIGURE 3B



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/02 3 0 1 B

- (72)発明者 パイジク,アレクサンダー,ジェイ.
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0,ミッドランド,スカーボロウ レーン 3 0 1 2
- (72)発明者 カイ,ジュン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2,ミッドランド,モンタギュー ストリート 1 4 0 7
- (72)発明者 ソウコジャク,アンドレイ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0,ミッドランド,ラルクウッド ドライブ 2 4 1 1
- (72)発明者 ニューマン,ロバート,エー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0,ミッドランド,ワネタ ドライブ 2 1 8

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 8 / 1 3 6 2 3 2 (WO, A 1)
特開2 0 0 4 - 2 1 6 2 2 6 (JP, A)
国際公開第2 0 0 9 / 1 5 8 2 9 4 (WO, A 1)

- (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 | | |
| F 0 1 N | 3 / 0 2 1 | | |
| F 0 1 N | 3 / 0 2 2 | | |