

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/148062

発行日 平成30年2月1日(2018.2.1)

(43) 国際公開日 平成28年9月22日(2016.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 23/89 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/89 Z A B A	3 G O 9 1
<b>B O 1 J 37/10 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/10	4 D 1 4 8
<b>B O 1 J 37/08 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/08	4 G 1 6 9
<b>B O 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/94 2 2 2	
<b>F O 1 N 3/10 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/94 2 4 5	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2017-506525 (P2017-506525)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/057771	
(22) 国際出願日 平成28年3月11日(2016.3.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-50348 (P2015-50348)	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日 平成27年3月13日(2015.3.13)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 田中 庸裕 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
	(72) 発明者 細川 三郎 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
	(72) 発明者 寺村 謙太郎 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、下記式 ( I )



(式中、 $M^1$  は Pd、Rh 及び Pt からなる群から選ばれる貴金属を示す。 $M^2$  は Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。 $x$  は 0.2~1.0 である。 $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  は金属複合酸化物担体を示し、 $M^1$  は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒を提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 ( I )



(式中、 $M^1$  は Pd、Rh 及び Pt からなる群から選ばれる貴金属を示す。 $M^2$  は Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。 $x$  は 0.2~1.0 である。 $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  は金属複合酸化物担体を示し、 $M^1$  は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 2】

$M^1$  が Pd である、請求項 1 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 3】

$M^2$  が Yb である、請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 4】

$x$  が 0.4~0.8 である、請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 5】

$x$  が 0.6~0.8 である、請求項 4 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 6】

貴金属  $M^1$  が  $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  ( $M^2$  は Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。 $x$  は 0.2~1.0 である。) で表わされる担体に対し質量で 0.01~2% 含まれる、請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 7】

貴金属  $M^1$  が  $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  ( $M^2$  は Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。 $x$  は 0.2~1.0 である。) で表わされる複合酸化物に対し質量で 0.1~1.0% 含まれる、請求項 6 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 8】

前記金属複合酸化物担体の結晶構造が六方晶構造である、請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 9】

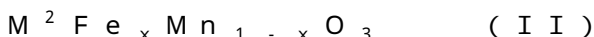
$M^1$  が Pd であり、かつ、 $M^2$  が Yb である、請求項 1 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 10】

前記金属複合酸化物担体がソルボサーマル法で合成されたものである、請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

## 【請求項 11】

溶媒中に Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素化合物、Fe 化合物、Mn 化合物を溶解もしくは懸濁し、加熱して下記式 ( II )



(式中、 $M^2$  は Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。 $x$  は 0.2~1.0 である。)

で表わされる担体を調製し、得られた担体を Pd 化合物、Rh 化合物又は Pt 化合物溶液に接触し、焼成する工程を含む、下記式 ( I )



(式中、 $M^1$  は Pd、Rh 及び Pt からなる群から選ばれる貴金属を示す。 $M^2$  は Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。 $x$  は 0.2~1.0 である。 $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  は金属複合酸化物担体を示し、M

10

20

30

40

50

<sup>1</sup> は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項 1 2】

溶媒が1,4-ブタンジオールである、請求項 1 1 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法に関するものであり、詳しくは自動車排ガス浄化を指向した貴金属超低減化新規複合酸化物触媒の開発及びその製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

自動車排ガス浄化触媒として現在用いられているのは、主にPdやRhなどの貴金属種である。Pdはリッチ条件（酸素希薄条件）での酸化活性が高く、Rhは極めて高いNO<sub>x</sub>還元活性を示すことが知られている（非特許文献1）。貴金属種は自動車排ガス浄化触媒として高い活性を示し、自動車に欠かせない元素である。しかし、これらの貴金属種は希少元素であることから、価格変動が激しいという問題がある。近年では、貴金属を代替する研究が盛んに行われており、遷移金属の中ではCuがNO選択還元に対して高い活性を示すことが明らかになっている（非特許文献2）。特に、炭化水素（HC）を還元剤として用いたNO<sub>x</sub>選択還元反応において、Cu<sup>2+</sup>イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒が有効であることが有名である（非特許文献3）。当研究室においても、種々の担体と様々な活性金属成分の組み合わせの最適化を行った結果、Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も有効であることを報告している（非特許文献4）。しかし、Cu系触媒では低温でのNO浄化効率が極めて低く、冷間時の排ガス浄化には向かないという問題点がある。そのため、低温時の浄化効率の向上には貴金属種の添加は不可欠である。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】村木秀昭，触媒，1992，34，225.

30

【非特許文献2】V. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today 1998, 46, 233.

【非特許文献3】H. Yahiro, M. Iwamoto, Appl. Catal. A-Gen. 2001, 222, 163.

【非特許文献4】T. Yamamoto, T. Tanaka, R. Kuma, S. Suzuki, F. Amano, Y. Shimooka, Y. Kohno, T. Funabiki, S. Yoshida., Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 2449.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、貴金属の使用量を低減化した新規触媒を開発することで、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の脱ないし省貴金属化を実現することを主な目的としている。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明は、以下の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法を提供するものである。

項 1 . 下記式 ( I )



(式中、M<sup>1</sup>はPd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を示す。M<sup>2</sup>はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。xは0.2~1.0である。M<sup>2</sup>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>は金属複合酸化物担体を示し、M<sup>1</sup>は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

50

項 2 .  $M^1$  が Pd である、項 1 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。  
 項 3 .  $M^2$  が Yb である、項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。  
 項 4 .  $x$  が 0.4 ~ 0.8 である、項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項 5 .  $x$  が 0.6 ~ 0.8 である、項 4 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項 6 . 貴金属  $M^1$  が  $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  ( $M^2$  は Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。  $x$  は 0.2 ~ 1.0 である。) で表わされる担体に対し質量で 0.01 ~ 2% 含まれる、項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

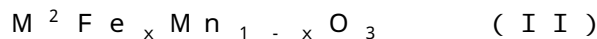
項 7 . 貴金属  $M^1$  が  $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  ( $M^2$  は Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。  $x$  は 0.2 ~ 1.0 である。) で表わされる複合酸化物に対し質量で 0.1 ~ 1.0% 含まれる、項 6 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項 8 . 前記金属複合酸化物担体の結晶構造が六方晶構造である、項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項 9 .  $M^1$  が Pd であり、かつ、 $M^2$  が Yb である、項 1 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項 10 . 前記金属複合酸化物担体がソルボサーマル法で合成されたものである、項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項 11 . 溶媒中に Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素化合物、Fe 化合物、Mn 化合物を溶解もしくは懸濁し、加熱して下記式 (I I)



(式中、 $M^2$  は Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。  $x$  は 0.2 ~ 1.0 である。)

で表わされる担体を調製し、得られた担体を Pd 化合物、Rh 化合物又は Pt 化合物溶液に接触し、焼成する工程を含む、下記式 (I)



(式中、 $M^1$  は Pd、Rh 及び Pt からなる群から選ばれる貴金属を示す。 $M^2$  は Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb、Lu 及び Y からなる群から選ばれる希土類元素を示す。  $x$  は 0.2 ~ 1.0 である。 $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  は金属複合酸化物担体を示し、 $M^1$  は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

項 12 . 溶媒が 1,4-ブタンジオールである、項 11 に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、Pd、Rh 及び Pt からなる群から選ばれる貴金属 ( $M^1$ ) の担体を  $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$  ( $M^2$ ,  $x$  は前記に定義される通りである) にすることで、 $M^1$  の担持量を少なくとも排ガス浄化用金属複合酸化物触媒として優れた性能を発揮できる。また、実施例で示されるように Pd を 0.5 質量% 担持した触媒は、Rh もしくは Pd を 1.0 質量% 担持した  $Al_2O_3$  担持貴金属触媒と比較しても CO 及びプロピレン酸化、 $NO_x$  還元温度 (T50) が低く、従来 Rh 含有触媒や Pd 含有触媒よりも優れた性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】六方晶  $YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$  (ST) 担持 Pd 触媒と  $-Al_2O_3$  担持貴金属触媒の触媒活性比較。

【図 2】六方晶  $YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$  (ST) 担持 Pd 触媒の担持量の影響。

【図 3】調製法の影響および Mn の添加効果。

10

20

30

40

50

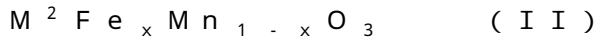
【図4】各種触媒のXRDパターン及び比表面積の測定結果。XRDパターンにより本発明で使用する担体の結晶構造は、六方晶構造であることが確認された。また、図4に記載された比表面積は、BET比表面積である。

【図5】常圧固定床流通型反応装置を概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の排気ガス浄化用金属複合酸化物触媒は、Pd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を下記式(II)



(式中、 $M^2$ はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。xは0.2~1.0である。 $M^2 Fe_x Mn_{1-x} O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、Pdは前記担体に担持されている。)

で表わされる金属複合酸化物担体に担持する。

【0009】

貴金属 $M^1$ の担持量は、式(II)で表わされる担体の質量を基準にして、好ましくは0.01~2%程度、より好ましくは0.05~2%程度、さらに好ましくは0.1~1%程度、特に好ましくは0.1~0.5%程度である。貴金属の担持量は少ないほどコストが低減されて好ましいが、あまりに少なすぎるとNO還元活性の低下や長時間使用したときに排気ガス浄化が十分に行われないリスクがある。

【0010】

担体に担持される貴金属 $M^1$ としては、Pd、Rh及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、好ましくはPd、Rh又はPtであり、より好ましくはPd、Rh、最も好ましくはPdである。

【0011】

$M^2$ で表わされる希土類元素としては、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYが挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。好ましい希土類元素はEr、Tm、Yb、Lu又はYであり、より好ましくはYb、Lu、特に好ましくはYbである。

【0012】

本発明の担体の結晶構造は、六方晶構造が挙げられる。

【0013】

本発明の一般式(II)で表わされる担体は、ソルボサーマル法(ST法)、錯体重合法(PC法)などにより製造することができ、ST法が好ましい。

【0014】

ST法は、密閉容器内で希土類元素( $M^2$ )化合物、Fe化合物、必要に応じてさらにMn化合物を溶媒に溶解もしくは懸濁して加熱する方法であり、式(II)で表わされる担体は、沈殿物として生成する。溶媒としては、1,4-ブタンジオールなどの多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル、グリセリンなどの1種又は2種以上を使用できる。好ましい溶媒は1,4-ブタンジオールである。反応は、密閉系で行うのが好ましい。また、反応は、不活性ガス(窒素、アルゴン等)で置換した雰囲気で行うのが好ましい。反応温度は、50~350程度、好ましくは100~350程度である。反応圧力は0.1~10 MPa程度、好ましくは1.0~5.0 MPa程度である。反応時間は、30分から24時間程度、好ましくは1~12時間程度である。反応は、希土類元素( $M^2$ )化合物1モルに対し、Fe化合物とMn化合物の合計量を0.5~1.5モル程度、好ましくは0.8~1.2モル程度使用すればよい。さらに、得られた試料を200~800で0.2~24時間焼成することにより、本発明で使用する式(II)の担体を得ることができる。

【0015】

溶媒に溶解/懸濁する希土類元素( $M^2$ )化合物としては、希土類元素にアセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子

が配位した錯体化合物、或いは希土類元素の硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）などが挙げられ、アセチルアセトン、アルコキシド（メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど）のような配位子が配位した錯体化合物、酢酸塩等の有機酸塩、炭酸塩が好ましく使用できる。希土類元素（ $M^2$ ）化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】

Fe化合物としては、Feイオン（2価又は3価）にアセチルアセトン、アルコキシド（メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど）のような配位子が配位した錯体化合物、硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）などが挙げられ、アセチルアセトン、アルコキシド（メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど）のような配位子が配位した錯体化合物、酢酸塩等の有機酸塩が好ましく使用できる。Fe化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0017】

Mn化合物としては、Mnイオン（2価又は3価）にアセチルアセトン、アルコキシド（メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど）のような配位子が配位した錯体化合物、硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）などが挙げられ、アセチルアセトン、アルコキシド（メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど）のような配位子が配位した錯体化合物、酢酸塩等の有機酸塩が好ましく使用できる。Mn化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【0018】

PC法は、Fe化合物、必要に応じてさらにMn化合物をクエン酸を溶解させた水溶液に溶かし、さらに前記の希土類元素（ $M^2$ ）化合物（例えば希土類元素の炭酸塩）を加えて60~90 で1~5時間反応し、エチレングリコールを加えてさらに100~150 で3~8時間反応し、加熱する。その後、200~500 で2~6時間仮焼成することにより式（II）の担体の前駆体生成物を得ることができる。反応は、希土類元素（ $M^2$ ）化合物1モルに対し、Fe化合物とMn化合物の合計量を0.5~1.5モル程度、好ましくは0.8~1.2モル程度使用すればよい。さらに、700~900 で0.2~5時間焼成することにより、本発明で使用する式（II）の担体を得ることができる。PC法は、開放系で行うことができる。

30

【0019】

本発明の触媒は、貴金属化合物を含む溶液に式（II）で表わされる担体を含浸もしくは浸漬し、或いは前記担体に貴金属化合物を含む溶液をスプレー等で塗布することにより接触させ、その後、焼成することにより製造することができる。貴金属化合物としては、ヘキサクロロ白金酸、テトラクロロ白金酸、テトラクロロ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム、塩化白金、ジニトロジアミン白金などの白金化合物；塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ロジウム、水酸化ロジウム、アセチルアセトナトリウムなどのロジウム化合物が挙げられる。焼成温度としては、400 ~1000 程度、好ましくは450 ~600 程度である。焼成時間は、10分から8時間程度、好ましくは30分~2時間程度である。焼成は空気流通下で行うことができる。

40

【0020】

焼成した触媒をそのまま排ガス浄化用触媒として用いてもよいが、焼成後に水素還元処理をさらに行ってもよい。水素還元処理は、水素の存在下に加熱して行うことができる。水素還元処理の温度は、150~850 程度、より好ましくは500~800 程度であり、処理時間は30分から12時間程度、好ましくは1~6時間程度である。

【0021】

本発明の触媒は、NO<sub>x</sub>を低温で処理できるので、自動車排ガス浄化用の三元触媒として特に優れている。

【実施例】

50

## 【0022】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはいうまでもない。

## 【0023】

製造例1：ソルボサーマル法（ST法）による担体の調製

酢酸イッテルビウム四水和物( $\text{Yb}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 15 mmol), トリスアセチルアセトナト鉄(III)( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 9 mmol)およびトリスアセチルアセトナトマンガン(III)( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ , 6 mmol)を乳鉢で磨砕したのち、プラスチック容器内で超音波を用いて1,4-ブタンジオール(1,4-BG)120 ml中に懸濁させた。なお $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の仕込み量は合計で15 mmolとした( $\text{Fe}$  9 mmol,  $\text{Mn}$  6 mmol)。この懸濁液をオートクレーブ反応管に移し、オートクレーブ(300 mL)に仕込み、間隙にも30 mlの1,4-BGを加えた。オートクレーブ内を窒素置換したのち、室温から2.3 /minで315 まで昇温し、2時間反応させた。生成物をメタノールで洗浄し風乾することで六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ を得た。これを空气中、500 で30 min焼成し触媒および触媒担体とした。

10

## 【0024】

また、 $\text{Mn}$ を含まない六方晶 $\text{YbFeO}_3$ は $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を15 mmol ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を0 mmol)とし、上記と同様の方法で合成した。

## 【0025】

製造例2：錯体重合法（PC法）による担体の調製

炭酸イッテルビウム $n$ 水和物( $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 5 mmol), 硝酸鉄九水和物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol)および硝酸マンガン六水和物( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4 mmol)をクエン酸400 mmolを含むイオン交換水(180 ml)に溶解させた。この際、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の仕込み量は合計10 mmolとした。この溶液を80 で2 h攪拌後、エチレングリコール(400 mmol)を加え130 で5 h攪拌することでゲル状生成物を得た。このゲル状生成物を350 で4-5 h焼成し粉末としたのちに、さらに800 で30 min焼成することで六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ を得た。

20

## 【0026】

実施例1及び比較例1：含浸法による六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 担持Pd触媒および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持貴金属触媒の調製

六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 担持Pd触媒は、製造例1又は2で調製した六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$  (0.99 g)に対しPd(metal)が0.1 - 1.0wt%となるように酢酸パラジウム(II)( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 0.0021 - 0.0211 g)を室温にて含浸担持し、乾燥後、空气中500 にて30 min焼成することで得た。なお、溶媒にはアセトン9 mlを用いた。

30

## 【0027】

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持貴金属触媒は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (参照触媒ALO-7 (180  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 触媒学会提供、1.00 g)に対し貴金属(Pd、Rh、Pt)が金属として1.0wt%となるように酢酸パラジウム(II)( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 0.0211 g), ジニトロジアミン白金水溶液 (4.64wt%  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  aq., 0.2154 g)もしくはトリスアセチルアセトナトロジウム(III)( $\text{Rh}(\text{acac})_3$ , 0.0389 g)を各種溶媒に加え含浸担持し、乾燥後、空气中500 にて3時間焼成することで得た。なお、Pd担持の際の溶媒にはアセトン9 mlを用い、Pt担持の際の溶媒は水 9 mlを用いた。また、Rh担持の際は酢酸エチルを9 ml用いた。

40

## 【0028】

試験例1：触媒反応

図5に概略的に示す常圧固定床流通型反応装置を用いて反応を行った。触媒(200 mg)を石英反応管に充填し、前処理として $\text{He}$ を30  $\text{mL min}^{-1}$ , 500 で1 h流通させた。反応ガスとして $\text{NO}$ : 1000ppm,  $\text{CO}$ : 1000ppm,  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 250ppm,  $\text{O}_2$ : 1125ppm,  $\text{He}$ : balanceの混合ガスを100  $\text{mL min}^{-1}$ で触媒層に流通させた。出口ガス分析は100 から500 まで行い、50 毎に20 min保持した後に出口ガス分析を行った。反応ガスの分析は2台のTCD-GC8A (Shimadzu製 MS-5A及びPorapak Q)および $\text{NO}_x$ メーター (Horiba製 PG-350)により行った。2台のTCD-GC8A (MS-5A及びPorapak Q)により $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ を測定し、 $\text{NO}_x$ メー

50

ターによりNO、NO<sub>2</sub>を測定した。

【 0 0 2 9 】

結果と考察

図1に六方晶YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>担持Pd触媒とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持貴金属(Rh, Pd, Pt)触媒のCO及びC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>からのCO<sub>2</sub>生成量およびNO<sub>x</sub>からのN<sub>2</sub>生成量を示す。表1、表2にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびCOの酸化及びNO還元のためのT50(50%酸化/還元される際の温度)を示す。

【 0 0 3 0 】

【表1】

触媒	COおよびC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> の酸化活性	
	T <sub>50</sub> (°C) <sup>a)</sup>	NO還元活性 T <sub>50</sub> (°C) <sup>b)</sup>
1wt% Pd/YbFe <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	135	222
1wt% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191	266
1wt% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	202	258
1wt% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	277	323

a) COおよびC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>がCO<sub>2</sub>へ酸化される際の転化率が50%に達した時の温度

b) NOがN<sub>2</sub>へ還元される際の転化率が50%に達した時の温度

10

【 0 0 3 1 】

【表2】

触媒	COおよびC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> の酸化活性	
	T <sub>50</sub> (°C) <sup>a)</sup>	NO還元活性 T <sub>50</sub> (°C) <sup>b)</sup>
1wt% Pd/YbFe <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	135	222
0.5wt% Pd/YbFe <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	150	244
0.1wt% Pd/YbFe <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	160	277
YbFe <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	167	376

a) COおよびC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>がCO<sub>2</sub>へ酸化される際の転化率が50%に達した時の温度

b) NOがN<sub>2</sub>へ還元される際の転化率が50%に達した時の温度

20

30

【 0 0 3 2 】

同量のPd担持量にもかかわらず、Pd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>触媒によるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびCOの酸化は、いずれの貴金属/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のものより極めて低温(T<sub>50</sub> = 135)から進行していることが認められた。また、NO還元活性に関して、貴金属/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の中ではRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒が300以上の温度域で安定して高い活性を示した。しかし、Pd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>触媒のNO還元活性はRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒より低温で高い活性を示した。さらに、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の場合、350から500の反応温度域においてN<sub>2</sub>Oの生成が確認される場合があるが、Pd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>触媒は250以上の温度域においてもN<sub>2</sub>Oのような副生成物は見られず、反応ガス中のNOはすべてN<sub>2</sub>に還元されていた。

【 0 0 3 3 】

図2にPd担持量の異なるPd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>触媒の活性を示す。担持量の低減化により、NOの還元活性は低下するものの、0.5 wt% Pd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>触媒のNO還元活性は、図1に示したRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒やPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のものより高かった。さらに、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびCOの酸化活性は0.1 wt% Pd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>触媒においても高い活性を維持した。

【 0 0 3 4 】

以上の結果から、本研究により開発した触媒は従来型の触媒に比べ貴金属使用量の低減化および貴金属元素の中で最も高価で希少なRh触媒の代替もしくは低減に成功したものと考えられる。

【 0 0 3 5 】

図3に調製法の異なるPd/YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>およびMn添加無しの触媒の活性を示す。ソルボ

40

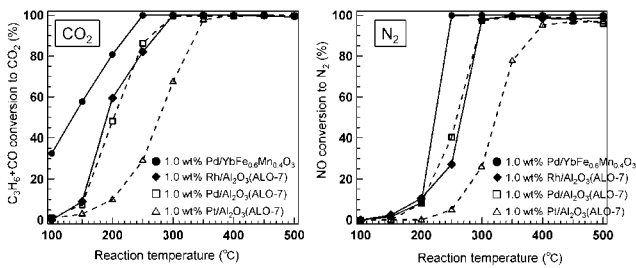
50



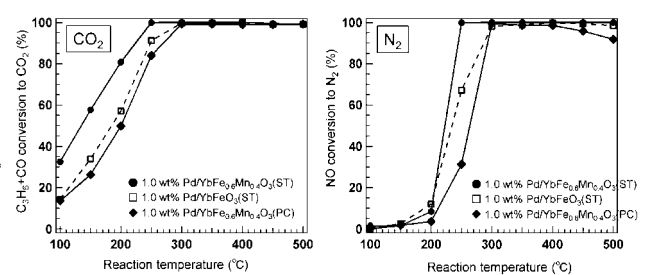
サーマル合成した $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ を担体に用いた触媒は錯体重合法で合成したものより高い活性を示した。また、ソルボサーマル合成した $\text{YbFeO}_3$ を触媒担体に用いた触媒は $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ のものより低活性に留まった。我々は、ソルボサーマル合成した $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ は六角板状の形態を形成しており、錯体重合法で合成したものは不規則な形態を有していることを報告している (S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, Chem. Lett., 2014, 43, 874.)。また、ソルボサーマル合成したものの比表面積 ( $78 \text{ m}^2/\text{g}$ ) は錯体重合法で合成したもの ( $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ) より極めて高いことを見出している (S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, Chem. Lett., 2014, 43, 874)。さらに、Mnの添加により $\text{YbFeO}_3$ の結晶子サイズの低下および比表面積の向上が認められた。これらの結果から、ソルボサーマル合成した $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 特有の物理的特性が高い活性をもたらした一つの要因であると考えられる。

10

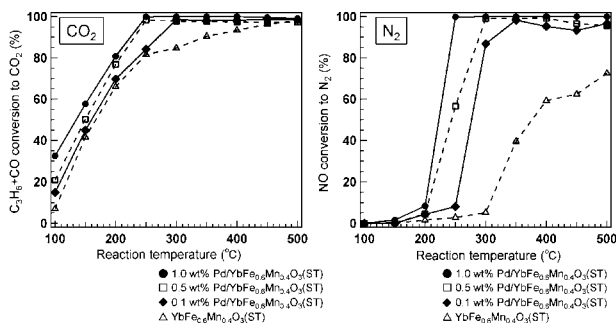
【 図 1 】



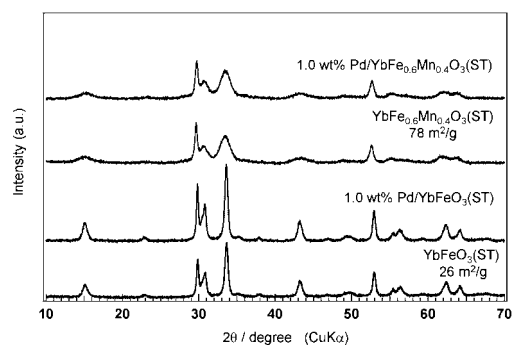
【 図 3 】



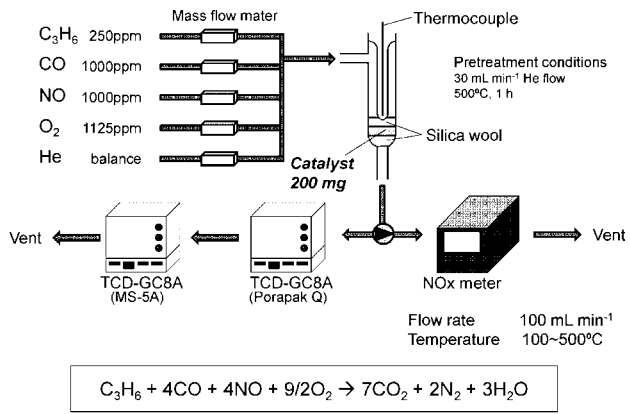
【 図 2 】



【 図 4 】



## 【 図 5 】



## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2016/057771
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J23/89, B01D53/94, B01J37/08, F01N3/10  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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-284584 A (Honda Motor Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claims; examples; comparative examples & WO 2010/143509 A1	1-12
A	Ryohei TADA et al., "Glycothermal Gosei shita Mn Shushoku Ropposho YbFeO <sub>3</sub> no Tankasuiso Nensho Tokusei", Dai 114 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 18 September 2014 (18.09. 2014), vol.114th, page 463, ISSN 1343-9936	1-12
A	Saburo HOSOKAWA et al., "Ropposho YbFeO <sub>3</sub> Tanji Mn Shokubai no Tankasuiso Nensho Tokusei", Dai 112 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 11 September 2013 (11.09.2013), vol.112th, page 353, ISSN 1343-9936	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 30 March 2016 (30.03.16)		Date of mailing of the international search report 12 April 2016 (12.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Saburo HOSOKAWA et al., "Mn o Koyo Saseta Ropposho Kidorui -Tetsu Fukugo Sankabutsu no Solvothermal Gosei to sono Nensho Tokusei", Dai 108 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 13 September 2011 (13.09.2011), vol.108th, page 361, ISSN 1343-9936	1-12
P,X	Takuya SHIBANO et al., "Solvothermal Gosei shita Mn Shushoku Ropposho YbFeO <sub>3</sub> Shokubai ni yoru NO Sentaku Kangen", Dai 116 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 09 September 2015 (09.09.2015), vol.116th, page 371, ISSN 1343-9936	1-12
P,X	Ryohei TADA et al., "Mn Shushoku Ropposho YbFeO <sub>3</sub> no Nensho Tokusei Oyobi Sanka Kangen Tokusei", Dai 116 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 09 September 2015 (09.09.2015), vol.116th, page 382, ISSN 1343-9936	1-12
P,A	Saburo HOSOKAWA, "Ropposho Kidorui -Tetsu Fukugo Sankabutsu Nano Kessho no Gosei to Tankasuiso Nensho Hanno eno Oyo", Ceramics, 01 January 2016 (01.01.2016), vol.51, no.1, pages 7 to 11, ISSN 0009-031X	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 7 7 7 1													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/89(2006,01)i, B01D53/94(2006,01)i, B01J37/08(2006,01)i, F01N3/10(2006,01)i															
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. B01J23/89, B01D53/94, B01J37/08, F01N3/10															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016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) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)															
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	JP 2010-284584 A (本田技研工業株式会社) 2010.12.24, [特許請求の範囲], 実施例, 比較例 & WO 2010/143509 A1	1-12													
A	多田稔平 他, グリコサーマル合成したMn修飾六方晶YbFeO <sub>3</sub> の炭化水素燃焼特性, 第114回触媒討論会討論会A予稿集, 2014.09.18, Vol.114th, Page 463 ISSN1343-9936	1-12													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 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	「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	「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	「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)	「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	「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	
* 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	「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	「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														
「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)	「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														
「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 30.03.2016		国際調査報告の発送日 12.04.2016													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 佐藤 哲	4G 3947												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 7 7 7 1
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
A	細川三郎 他, 六方晶 YbFeO <sub>3</sub> 担持 Mn 触媒の炭化水素燃焼特性, 第 112 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2013. 09. 11, Vol. 112th, Page353 ISSN 1343-9936	1-12
A	細川三郎 他, Mn を固溶させた六方晶希土類-鉄複合酸化物のソルボサーマル合成とその燃焼特性, 第 108 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2011. 09. 13, Vol. 108th, Page361 ISSN 1343-9936	1-12
P, X	芝野卓也 他, ソルボサーマル合成した Mn 修飾六方晶 YbFeO <sub>3</sub> 触媒による NO 選択還元, 第 116 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2015. 09. 09, Vol. 116th, Page371 ISSN 1343-9936	1-12
P, X	多田稜平 他, Mn 修飾六方晶 YbFeO <sub>3</sub> の燃焼特性および酸化還元特性, 第 116 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2015. 09. 09, Vol. 116th, Page382 ISSN 1343-9936	1-12
P, A	細川三郎, 六方晶希土類-鉄複合酸化物ナノ結晶の合成と炭化水素燃焼反応への応用, セラミックス, 2016. 01. 01, Vol. 51 No. 1, Pages7-11 ISSN 0009-031X	1-12

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
 B 0 1 D 53/94 2 8 0  
 F 0 1 N 3/10 A

(81) 指定国 AP ( BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW ), EA ( AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM ), EP ( 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 ), OA ( BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG ), 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, 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, KN, KP, KR, 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

( 出願人による申告 ) 「 国等の委託研究の成果に係る特許出願 ( 平成 2 4 ~ 2 6 年度文部科学省元素戦略プロジェクト < 研究拠点形成型 > 「 京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」 委託研究、産業技術力強化法第 1 9 条の適用を受ける特許出願 ) 」

F ターム ( 参考 ) 3G091 AB03 BA02 BA39 GB01W GB04W GB06W GB07W GB10W  
 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB09 BA18X BA28X BA30Y BA31X  
 BA33Y BA36X BB01 CA01  
 4G169 AA01 AA03 AA08 AA09 BB06A BC40A BC44A BC44B BC62A BC62B  
 BC66A BC66B BC71A BC72A BC72B BC75A CA03 CA07 CA08 CA09  
 DA05 EA01Y FB10 FB30 FC10

( 注 ) この公表は、国際事務局 ( W I P O ) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 ( 日本語実用新案登録出願 ) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 ( 実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項 ) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。