

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588792号  
(P4588792)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl. F I  
**CO1B 3/06 (2006.01)** CO1B 3/06  
**CO1B 3/04 (2006.01)** CO1B 3/04 Z

請求項の数 7 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-72424 (P2009-72424)                  (22) 出願日 平成21年3月24日(2009.3.24)                  (65) 公開番号 特開2010-222196 (P2010-222196A)                  (43) 公開日 平成22年10月7日(2010.10.7)                  審査請求日 平成22年2月24日(2010.2.24)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 506239784                  アクアフェアリー株式会社                  京都府京都市西京区御陵大原1-39 京                  大桂ベンチャープラザ南館2115号室</p> <p>(74) 代理人 110000729                  特許業務法人 ユニ阿斯国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 杉本 正和                  京都府京都市西京区御陵大原1-39京大                  桂ベンチャープラザ南館 アクアフェアリ                  ー株式会社内</p> <p>(72) 発明者 石坂 整                  京都府京都市西京区御陵大原1-39京大                  桂ベンチャープラザ南館 アクアフェアリ                  ー株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 水素発生剤、その製造方法及び水素発生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性樹脂を除く熱硬化性樹脂(但し、エラストマーバインダーを除く)の母材中に、粒状の水素化カルシウムを60重量%以上含有する水素発生剤。

【請求項2】

前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項1に記載の水素発生剤。

【請求項3】

空孔率が5%以下である請求項1又は2に記載の水素発生剤。

【請求項4】

未硬化の水溶性樹脂を除く熱硬化性樹脂(但し、エラストマーバインダーを除く)に粒状の水素化カルシウムを60重量%以上含有する混合物を硬化させる工程を含む水素発生剤の製造方法。

10

【請求項5】

前記混合物を硬化させる工程が、加圧下で行われる請求項4に記載の水素発生剤の製造方法。

【請求項6】

請求項1~3いずれかに記載の水素発生剤と反応液とを接触させて水素を発生させる水素発生方法。

【請求項7】

前記反応液は前記水素発生剤と一部が接触した吸水体を介して、前記水素発生剤に供給

20

される請求項 6 に記載の水素発生方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分等の反応液と反応して水素ガスを発生させる水素化金属を含有する水素発生剤、その製造方法、及び水素発生方法に関し、特に燃料電池に水素を供給するための技術として有用である。

【背景技術】

【0002】

従来、水を供給して水素ガスを発生させる水素発生剤としては、鉄、アルミニウム等の金属を主成分とするものや、水素化マグネシウムや水素化カルシウム等の水素化金属化合物を主成分とするものが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。なかでも、水素化カルシウムのような高反応性の主成分とする水素発生剤を用いる場合、水分との反応速度が急峻であるため、水分を液体（水）で供給すると水素ガスが初期に爆発的に発生するという問題があった。

【0003】

そこで、特許文献 2 には、水素化金属と水分との反応速度を適度にコントロールする目的で、水素化金属が水溶性樹脂等の固体状水溶性化合物に包埋されてなる水素発生剤が開示されている。そして、水素化金属の含有量は、水素発生剤中 0.1 ~ 50 重量% が好ましい旨が記載されている。

【0004】

この水素発生剤では、水素化カルシウムと水との急峻な反応を抑制できるものの、水溶性化合物を母材にするため、水素化金属の含有量を多くすると母材による反応抑制効果が発揮できない。このため、水素化金属の含有量の上限值が低くなるので、水素発生剤の体積効率（体積当たりの水素発生量）が低下するという問題があった。また、水溶性化合物を母材にするため、水との接触により母材が溶解する結果、反応の進行に伴って母材を徐々に崩壊させることで反応を制御するといった方法が採用できなかった。

【0005】

一方、特許文献 3 には、酸水溶液と反応して水素ガスを発生させる金属水素錯化合物粉体と熱可塑性樹脂粉体とを混合した後に、圧縮成形してなる水素発生用圧縮成形体が開示されている。この水素発生用圧縮成形体では、水素発生物質を高濃度で含有するにも係わらず（実施例では 67 重量%）、水との反応が自然に進行しないため、回転板でその表面を削り取りながら、酸水溶液を供給して反応させる装置を用いて、水素ガスを発生させている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2003 - 314792 号公報

【特許文献 2】国際公開 WO 2007 / 055146 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 146604 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らの検討によると、金属水素錯化合物では、水と反応した際に樹脂母材を崩壊させる効果が発揮できず、このため水素発生物質を高濃度で含有するにも係わらず、水との反応が自然に内部まで進行しないことが判明した。

【0008】

そこで、本発明の目的は、樹脂母材を崩壊させながら反応が自然に進行するため、反応の制御が容易で、しかも十分高い反応率が得られ、体積効率も高くなる水素発生剤、その製造方法、及び水素発生方法を提供することにある。

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究したところ、水素発生物質として水素化カルシウムを高濃度で使用することで、反応液との反応で生じた成分が樹脂母材を崩壊させながら、反応が自然に進行して、十分高い反応率が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

即ち、本発明の水素発生剤は、熱硬化性樹脂（但し、エラストマーバインダーを除く）の母材中に、粒状の水素化カルシウムを60重量%以上含有することを特徴とする。本発明の水素発生剤によると、水素発生物質として水素化カルシウムを使用することで、水等との反応性が高くなり、水等と反応した際に生成する反応物（水酸化カルシウム）の体積膨張率が高くなるため、樹脂母材を崩壊させる作用が大きくなると考えられる。更に、水素化カルシウムを高濃度に含有させることで樹脂母材の強度が低下するため、樹脂母材を崩壊させる作用がより大きくなり、水等との反応が自然に内部まで進行すると考えられる。その結果、樹脂母材を崩壊させながら反応が自然に進行するため、反応の制御が容易で、しかも十分高い反応率が得られ、体積効率も高くなる水素発生剤となる。

## 【0011】

上記において、熱硬化性樹脂を使用することで、一般的に樹脂母材がもろくなり易く、反応の際に樹脂母材がより容易に崩壊して、反応が自然に進行し易くなる。

## 【0012】

本発明の水素発生剤は、空孔率が5%以下であることが好ましい。通常このような空孔が少ない構造では、反応が内部に進行し難いが、本発明ではこのような低い空孔率でも反応を進行させることができ、空孔が少ない分だけ体積効率を高めることができる。

## 【0013】

一方、本発明の水素発生剤の製造方法は、未硬化の熱硬化性樹脂（但し、エラストマーバインダーを除く）に粒状の水素化カルシウムを60重量%以上含有する混合物を硬化させる工程を含むことを特徴とする。本発明の水素発生剤の製造方法によると、樹脂母材を崩壊させながら反応が自然に進行するため、反応の制御が容易で、しかも十分高い反応率が得られ、体積効率も高くなる水素発生剤を、簡易な方法により製造することができる。

## 【0014】

その際、前記混合物を硬化させる工程が、加圧下で行われることが好ましい。大気圧下で行う場合、空孔が生じて体積効率が低下する傾向があるが、加圧下で行うことによって、空孔の発生を低減して体積効率を向上させることができる。

## 【0015】

他方、本発明の水素発生方法は、上記いずれかに記載の水素発生剤と反応液とを接触させて水素を発生させることを特徴とする。本発明の水素発生方法によると、体積効率が高い水素発生剤を用いて、反応液と接触させるだけで適度な水素発生が可能であり、しかも樹脂母材を崩壊させながら反応が自然に進行して、十分高い反応率が得られる。

## 【0016】

その際、前記反応液は前記水素発生剤と一部が接触した吸水体を介して、前記水素発生剤に供給されることが好ましい。本発明の水素発生剤は、樹脂母材を崩壊させながら反応が自然に進行するため、水素発生剤と一部が接触した吸水体を介して反応液を供給することで、反応を制御しつつ徐々に反応を進行させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】実施例1で得られた成形体の断面の光学顕微鏡写真（150倍）

【図2】実施例1における成形体の反応前（a）と反応後（b）の表面状態を示す写真

【図3】実施例3における水素発生速度と水素発生総量とを示すグラフ

【図4】比較例1における水素発生速度と反応率とを示すグラフ

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

本発明の水素発生剤は、水溶性樹脂を除く樹脂の母材中に、粒状の水素化カルシウム ( $\text{CaH}_2$ ) を含有するものである。つまり、粒状の水素化カルシウムが樹脂のマトリックス中に分散又は埋設された状態となる。これにより、水素化カルシウムの反応性が抑制され、水との反応の際の取り扱い性が改善される。

## 【0019】

水素化カルシウムの含有量は、水素発生剤中60重量%以上であるが、保形性を維持しつつ反応の際に樹脂母材を崩壊させる観点から、水素発生剤中、60~90重量%であることが好ましく、70~85重量%がより好ましい。

10

## 【0020】

粒状の水素化カルシウムの平均粒径は、樹脂中への分散性や反応を適度に制御する観点から、1~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、6~30 $\mu\text{m}$ がより好ましく、8~10 $\mu\text{m}$ が更に好ましい。

## 【0021】

本発明の水素発生剤には、他の水素発生物質を含有させることも可能である。他の水素発生物質としては、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化アルミニウムナトリウム、又は水素化マグネシウムなどの水素化金属、アルミニウム、鉄、マグネシウム、カルシウム等の金属、水素化ホウ素化合物等の金属水素錯化合物などを含有してもよい。水素化金属化合物、金属、金属水素錯化合物は、何れかを複数組み合わせ合わせて使用することもでき、また、それぞれを組み合わせ合わせて使用することも可能である。

20

## 【0022】

水素化カルシウム以外の水素発生物質の平均粒径も水素化カルシウムと同様であることが好ましい。水素化カルシウム以外の水素発生物質の含有量は、水素発生剤中、0~20重量%が好ましく、0~10重量%がより好ましく、0~5重量%が更に好ましい。

## 【0023】

樹脂としては、水溶性樹脂以外のものが使用され、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、耐熱性樹脂などが挙げられるが、熱硬化性樹脂が好ましい。なお、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリアミドなどが挙げられる。また、耐熱性樹脂としては、芳香族系のポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどが挙げられる。

30

## 【0024】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、または熱硬化性ポリイミド樹脂等が挙げられる。なかでも、水素発生反応中に樹脂母材が適度な崩壊性を有する観点から、エポキシ樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂を硬化させる際には、必要に応じて硬化剤や硬化促進剤などが適宜併用される。

## 【0025】

樹脂の含有量は、40重量%未満であるが、保形性を維持しつつ反応の際に樹脂母材を崩壊させる観点から、水素発生剤中、5~35重量%が好ましく、10~30重量%がより好ましい。

40

## 【0026】

本発明の水素発生剤には、上記の成分以外の任意成分として、触媒、充填材、などのその他の成分を含有してもよい。触媒としては、水素発生剤用の金属触媒の他、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ化合物も有効である。

## 【0027】

本発明の水素発生剤は、多孔質化された構造でもよいが、実質的に中実の構造が好ましい。つまり、本発明の水素発生剤は、空孔率(%) = 空孔体積 / 全体積  $\times 100$  が5%以下が好ましく、2%以下がより好ましく、1%以下が更に好ましい。通常このような空孔

50

が少ない構造では、反応が内部に進行し難いが、本発明では、水素化カルシウムを高濃度で使用することで、このような低い空孔率でも反応を進行させることができ、体積効率を高めることができる。

【0028】

なお、水素化カルシウムは、樹脂との混合又は反応の際に、水素を発生して空孔が生じる場合があるが、加圧下で反応硬化又は冷却固化を行うことで、実質的に中実の構造を得ることができる。

【0029】

本発明の水素発生剤は、シート状、粒状（粉砕物）、塊状（成形品）など何れの形状でもよいが、反応速度を制御する観点から、シート状、板状、柱状などが好ましい。粉砕を行う場合、その粒径は、1～10mmが好ましく、2～5mmがより好ましい。

10

【0030】

本発明の水素発生剤は、本発明の製造方法、即ち、未硬化の熱硬化性樹脂に粒状の水素化カルシウムを60重量%以上含有する混合物を硬化させる工程を含む製法により製造されることが好ましい。混合物には、前述した他の成分や硬化剤などの成分を含有させることができる。

【0031】

本発明では、特に、混合物を硬化させる工程が、加圧下で行われることが好ましい。加圧を行う場合の加圧条件としては、製造装置や製造コストを考慮しつつ、水素発生剤の空孔率を下げる観点から、1～100MPaが好ましく、2～50MPaがより好ましく、5～30MPaが更に好ましい。加圧にはプレス成形用の金型等を使用することができる。

20

【0032】

熱硬化性樹脂以外の樹脂として、例えば熱可塑性樹脂を使用する場合、樹脂の軟化点以上の温度で粒状の水素化カルシウムを60重量%以上混合し、これを冷却固化する方法で本発明の水素発生剤を製造することができる。また、耐熱性樹脂の場合には、熱可塑性樹脂の場合と同様にして、軟化した前駆体中に水素化カルシウムを混合した後、反応を行って硬化する方法などが挙げられる。

【0033】

本発明の水素発生方法は、以上のような水素発生剤と反応液とを接触させて水素を発生させるものである。反応液としては、水、酸水溶液、アルカリ水溶液などが挙げられる。供給する反応液の温度は、室温でもよいが、30～80℃に加熱することも可能である。

30

【0034】

本発明では、水素発生剤と一部が接触した吸水体を介して、反応液が水素発生剤に供給される方法が、反応の制御を行う上で好ましい。吸水体としては、濾紙、吸水性シート、フェルト、脱脂綿、吸水性樹脂などが挙げられる。

【0035】

反応液の供給は、発生させる水素ガスの量に応じて供給量を調整することも可能であるが、本発明では過剰供給を行っても、反応速度が制御されているため、適度な発生速度で水素発生が可能である。

40

【0036】

従って、本発明の水素発生方法では、過剰な反応液中に水素発生剤を浸漬する方法により、適度な発生速度で水素発生が可能である。また、反応液中への浸漬量を変えることで、水素発生速度を調整することも可能である。その他、水素発生剤の表面の一部を、反応液の非透過性材料で覆うことにより、水素発生速度を調整することも可能である。

【0037】

本発明の水素発生剤は、水素発生装置の装置構造を簡易化できるため、特に形態機器用の燃料電池の水素供給装置に使用する場合に有効である。

【実施例】

【0038】

50

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、実施例等における評価項目は下記のようにして測定を行った。

【0039】

(1) 平均粒径

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて撮影した写真から、平均的な粒子径を有するものを選び出し、その長径と短径とを平均して求めた。

【0040】

(2) 空孔率

実際に測定したサンプルの体積と、実際に測定したサンプルの質量を材料自身の密度で除して算出した体積との差として空孔体積を算出し、次式により空孔率 (%) を求めた。

空孔率 (%) = 空孔体積 / 全体積 × 100

実施例 1 (樹脂母材の崩壊の確認試験)

未硬化のエポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、jER828) 11.7 g に  $\text{CaH}_2$  (和光純薬社製、平均粒径  $10 \mu\text{m}$ ) 37.5 g を添加して攪拌後、更にジシアンジアミド系硬化剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、DICY7) 0.7 g、変性脂肪族 (3級アミン) 硬化促進剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、3010、トリスジメチルアミノメチルフェノール) 0.12 g を添加して攪拌した。フラットな金属板上にアルミニウムシートを置き、更にその表面に金属枠材を置き、前記の混合物を金属枠材の内側 ( $30 \text{mm} \times 46 \text{mm}$ ) に塗布して、金属枠材の上面にフラットな金属板を置いた状態 (圧力  $2 \text{MPa}$  相当) で、乾燥機 (120 設定) にて約 60 分間乾燥硬化させた。得られた硬化物は、厚みが  $0.6 \text{mm}$ 、 $\text{CaH}_2$  の含有量が 75 重量% であり、空孔率 3% であり、図 1 に示すように、顕微鏡で観察すると殆ど空孔が観察できない実質的に中実の成形体であった。

【0041】

図 2 (a) に示すように、このアルミニウムシートの周囲を折り返したものを 2 つ準備し、成形体の表面の一部に T 字型の濾紙 (ADVANTEC 社製、5C) を積層して、アルミ粘着テープでカバーし、T 字型の濾紙の一部が成形体から外部に出るようにした。この 2 つの成形体の中央を折り曲げて、垂直に立てた状態で、外部に出た濾紙を容器内の水に浸して、濾紙を介して容器から成形体に水を供給し、水素発生反応を行った。2 時間反応を行った結果、図 2 (b) に示すように、成形体の表面の全体に渡って凹凸が生じており、同時に厚みも増加していた。このことから、水素ガスを発生させる際に、一部に配置した濾紙から供給された水と水素化カルシウムとが反応して水酸化カルシウムが生成し、その体積膨張によって、樹脂母材が崩壊することで、反応が自然に進行して成形体全体に反応が生じることが確認できた。

【0042】

水素発生挙動としては、濾紙を水中に浸した 1 分後から水素発生が始まり、約 2 時間経過後には約  $1620 \text{cc}$  (理論水素発生量の 92%) の水素が発生した。

【0043】

実施例 2 (圧力を変えた試験)

実施例 1 において、金属枠材の上面に置いた金属板にプレス圧 ( $20 \text{MPa}$ ) をかけたこと以外は、実施例 1 と全く同じ条件で成形体を作製し、水素発生反応を行った。得られた硬化物は、厚みが  $0.6 \text{mm}$ 、 $\text{CaH}_2$  の含有量が 75 重量% であり、空孔率 1% であり、顕微鏡で観察すると殆ど空孔が観察できない実質的に中実の成形体であった。水素発生挙動としては、濾紙を水中に浸した 1 分後から水素発生が始まり、約 2 時間経過後には約  $1600 \text{cc}$  (理論水素発生量の 91%) の水素が発生した。このことから、成形体に空孔が殆ど存在しない状態でも、水素ガスを発生させる際に、水と水素化カルシウムとが反応し生成する水酸化カルシウムの体積膨張によって、樹脂母材が崩壊することで、反応が自然に進行して成形体全体に反応が生じることが確認できた。

【0044】

実施例 3 (含有量を変えた試験)

実施例 1 において、 $\text{CaH}_2$  の含有量を 3 種類に変えたことと (75 重量%、65 重量%、55 重量%)、成形体の形状を変えたことと、プレス圧を 20 MPa としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、混合物を硬化させた成形体を作製し、水素発生反応を行った。なお、成形体としては 30 mm x 46 mm x 厚み 0.6 mm の形状とし、成形体の表面の 12 mm x 3 mm の長方形部分に対して濾紙を介して水を供給した。

【0045】

得られた成形体は、空孔率がそれぞれ 1% (75 重量%)、2% (65 重量%)、4% (55 重量%) であり、顕微鏡で観察すると殆ど空孔が観察できない実質的に中実の成形体であった。水素発生挙動のうちを水素発生速度と水素発生総量とを図 3 に示す。2 時間の反応で、含有量が 75 重量% では反応率が略 100% であり、含有量が 65 重量% では反応率が 63% であり、含有量が 55 重量% では反応率が 17% であり、含有量 60 重量% を境界として、反応率が大きく変化することが確認できた。この結果から、含有量 60 重量% 未満では、生成する水酸化カルシウムの体積膨張によっても、樹脂母材の崩壊が進行しにくく、反応が自然に十分進行しないことが分かる。

10

【0046】

特に、含有量が 75 重量% の場合では、水素発生速度が高い状態で、ほぼ一定に長時間 (60 分以上) 維持することができ、反応の進行に伴って母材を徐々に崩壊させることにより、反応を制御することができたと言える。

【0047】

比較例 1 (水素化ホウ素ナトリウムの試験)

実施例 1 において、 $\text{CaH}_2$  に代えて水素化ホウ素ナトリウムを 60 重量% 又は 67 重量% 使用したこと、成形体の形状を変えたことと、プレス圧を 2 MPa としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、混合物を硬化させた成形体を作製し、水素発生反応を行った。なお、成形体としては 30 mm x 40 mm x 厚み 1 mm の形状とし、成形体を 1 重量% のクエン酸水溶液中に浸漬して水を供給した。

20

【0048】

得られた成形体は、顕微鏡で観察すると殆ど空孔が観察できない実質的に中実の成形体であった。水素発生挙動のうちを水素発生速度と反応率とを図 4 に示す。2 時間の反応で、含有量が 60 重量% では反応率が 24% であり、含有量が 67 重量% では反応率が 21% であった。この結果から、水素化ホウ素ナトリウムを使用する場合は、含有量が 60 重量% 以上であっても生成する反応物の体積膨張によっても、樹脂母材の崩壊が進行しにくく、反応が自然に十分進行しないことが分かる。

30

【0049】

比較例 2 (水素化マグネシウムの試験)

比較例 1 において、水素化ホウ素ナトリウムの代わりに水素化マグネシウムを 65 重量% 使用したこと以外は、比較例 1 と同様にして、混合物を硬化させた成形体を作製し、水素発生反応を行った。その結果、2 時間の反応で反応率が 7% であり、水素化マグネシウムを使用する場合は、含有量が 60 重量% 以上であっても生成する反応物の体積膨張によっても、樹脂母材の崩壊が進行しにくく、反応が自然に十分進行しないことが分かった。

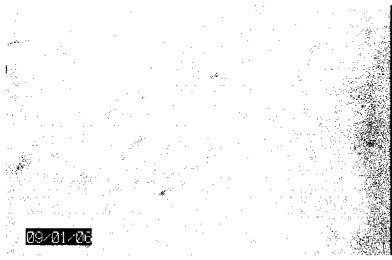
40

【0050】

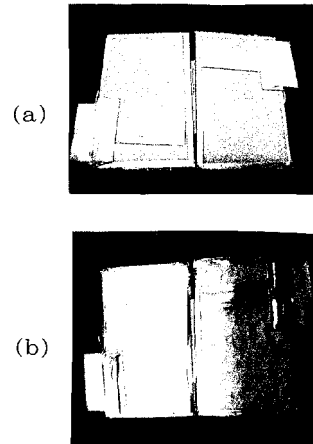
比較例 3 (水素化リチウムアルミニウムの試験)

比較例 1 において、水素化ホウ素ナトリウムの代わりに水素化リチウムアルミニウムを 50 重量% 又は 60 重量% 使用したこと以外は、比較例 1 と同様にして、混合物を硬化させた成形体を作製し、水素発生反応を行った。その結果、含有量が 50 重量% の場合は、2 時間の反応で反応率が 70% であったが、30 分程度で反応がほぼ終了した。また、含有量が 60 重量% の場合には、混合物を硬化させる際に発火が生じたため、水素化リチウムアルミニウムを使用する場合は、60 重量% 以上混合することが困難であることが判明した。

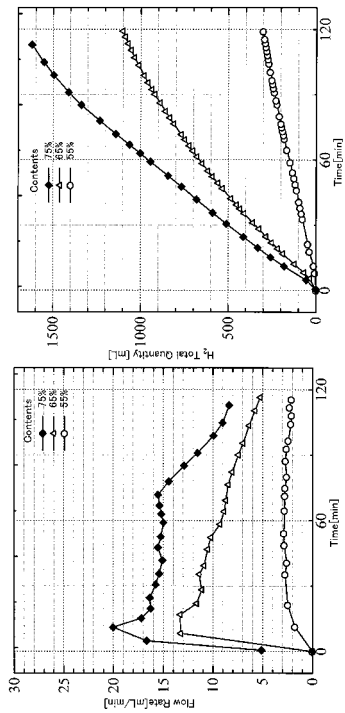
【 図 1 】



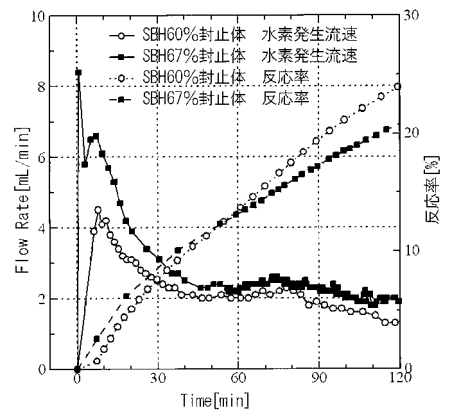
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 八田 勝志

京都府京都市西京区御陵大原 1 - 3 9 京大桂ベンチャープラザ南館 アクアフェアリー株式会社内

(72)発明者 矢野 雅也

京都府京都市西京区御陵大原 1 - 3 9 京大桂ベンチャープラザ南館 アクアフェアリー株式会社内

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 米国特許第 0 3 6 7 4 7 0 2 ( U S , A )

特開 2 0 0 8 - 2 9 3 9 6 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 0 2 1 5 1 4 ( J P , A )

登録実用新案第 3 1 4 2 1 1 5 ( J P , U )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 8

H 0 1 M 8 / 0 4 - 8 / 0 6