

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115810 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/041664

(22) 国際出願日: 2024年11月25日(25.11.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-200223 2023年11月27日(27.11.2023) JP

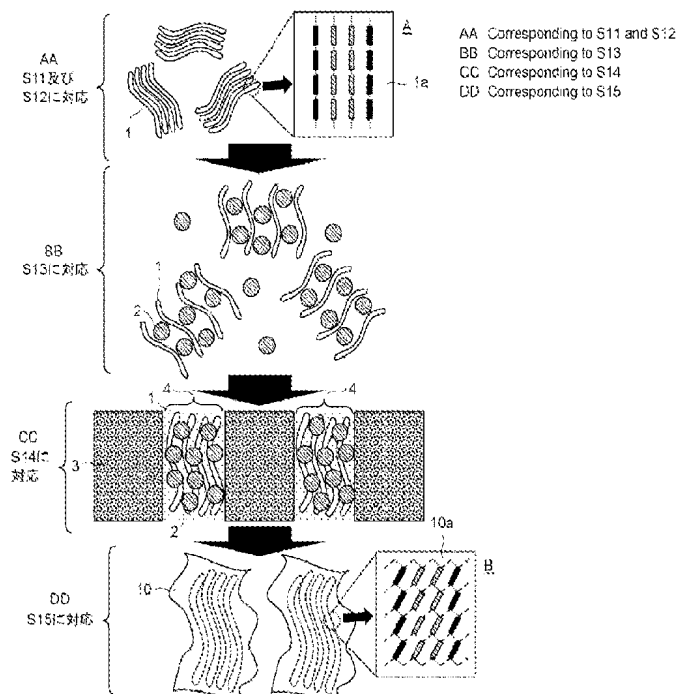
(71) 出願人: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 (JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3191184 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1 (JP).

(72) 発明者: 関根 由莉奈 (SEKINE Yurina); 〒3191184 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内 (JP). 南川 卓也 (NANKAWA Takuya); 〒3191184 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内 (JP). 大澤 辰彦 (OHZAWA Tatsuhiko); 〒3191184 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人平本国際特許事務所 (HIRAKI & ASSOCIATES); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目5-1 愛宕グリーンヒルズMORIタワー32階 (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE GEL AND METHOD FOR PRODUCING POROUS MATERIAL

(54) 発明の名称: セルロースゲルの製造方法及び多孔質体の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing, in a simple manner, a gel and a porous material which have little environmental burden or impact on health and which have high strength. This method for producing a gel is characterized by having: a first step for mixing hydroxyl group-containing fibrous cellulose with an alkaline reagent to prepare a cellulose solution; a second step for freezing the cellulose solution and reacting the cellulose with the alkaline reagent for a prescribed period of time so as to modify a cellulose I type crystal structure into a cellulose II type crystal

WO 2025/115810 A1

[続葉有]

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

structure; and a third step for defrosting the frozen material.

(57) 要約: 環境負荷や人体への負荷が低く、簡便に、かつ強度が高いゲル及び多孔質体を提供することを課題とする。本発明のゲルの製造方法では、本発明のゲルの製造方法では、水酸基を有するファイバー状セルロースとアルカリ性試薬を混ぜ合わせ、セルロース溶液を作成する第一の工程と、セルロース溶液を凍結させ、所定時間セルロースとアルカリ性試薬とを反応させてセルロースIからセルロースIIの結晶構造に変性させる第二の工程と、凍結体を融解させる第三の工程と、を有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：セルロースゲルの製造方法及び多孔質体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、凍結凝集によるセルロースゲルの製造方法及び多孔質体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] セルロースは植物細胞壁の主成分であり、古くから利用されている天然高分子である。セルロースは β -グルコースが β -(1-4)結合した直鎖状の高分子であり、その直鎖は水素結合により規則性を持って配列し、天然ではセルロースIと呼ばれる結晶構造をとる。天然のセルロースは表面が反応性に乏しい水酸基のみから構成され、分子が束になった凝集構造をとる。そのため、人工的に利用するために、セルロースの溶解―再生紡糸―加工あるいは化学反応によるセルロースの誘導体化―紡糸―加工技術が生まれた。

[0003] このような技術により作られたセルロースのゲルや当該ゲルを乾燥させて得られる多孔質体については、吸着材や再生医療材料等、様々な分野への応用が期待されている。

[0004] 一方で、上記のセルロースの溶解―再生紡糸―加工あるいは化学反応によるセルロースの誘導体化―紡糸―加工技術については、溶解や誘導体化、加工時に用いる試薬によっては簡易かつ環境負荷や人体への負荷が低いとは言えないものもあり、より環境に優しいセルロースの加工技術が求められている。

[0005] また、環境に優しいという観点については考慮しているが、上記吸着材や再生医療材料として用いるには強度が十分ではないセルロースのゲルや多孔質体もあり、より強度の高いセルロースゲルや多孔質体を作成する技術についても開発が求められている。

[0006] 特許文献1に記載のセルロース多孔粒子の製造方法では、パルプを加水分解して平均重合度450に調整したセルロースを -6°C の8重量%水酸化ナ

トリウム水溶液に溶解させ、 -16°C のヘキサン中にスプレーノズルを用いて霧状の微粒子状態で投入して凍結体を得た後に、当該凍結体を -20°C の50%硫酸水溶液中に投入し、 -20°C で保った後にセルロース粒子を得る発明が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭64-43530号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載のセルロース多孔粒子の製造方法では、凍結溶媒としてヘキサンを用いているため、決して環境負荷や人体に対して負荷が低いとも言いがたい。

[0009] また、特許文献1では、凍結溶媒の温度を -16°C としているが、セルロースが溶解した溶媒を微粒子で噴霧していることに起因し、セルロース溶液の熱容量が小さい微粒子状態でヘキサンに投入されているため、セルロース溶液は非常に急速に凍結することとなる。さらに、当該凍結体を即座に硫酸水溶液で洗浄しているため、本発明の筆者らが開示する本発明のセルロースゲルのように、セルロースIの結晶構造からセルロースIIの結晶構造に十分に変性させることを考慮しておらず、十分な強度を得ることができないものとなっている。

[0010] 本発明は上記課題に鑑みて為されたものであり、簡便に、かつ強度が高いゲル及び多孔質体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明のゲルの製造方法では、水酸基を有するファイバー状セルロースとアルカリ性試薬を混ぜ合わせ、セルロース溶液を作成する第一の工程と、セルロース溶液を凍結させて凍結体とし、所定時間セルロースとアルカリ性試薬とを反応させてセルロースIからセルロースII

の結晶構造に変性させる第二の工程と、前記凍結体を融解させる第三の工程と、を有することを特徴とする。

本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号2023-200223号の開示内容を包含する。

発明の効果

- [0012] 本発明を実施することにより、簡便に、かつ強度が高いゲル及び多孔質体を提供することが可能となる。
- [0013] なお、上述した課題及び効果に記載されていない新たな課題や効果については、発明を実施するための形態の記載にて明らかになる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]第一の実施形態に係るセルロースゲルの合成方法の流れを示した図である。
- [図2]第一の実施形態に係るセルロースゲルの合成を模式的に示した図である。
- [図3]第二の実施形態に係るセルロースゲルの合成方法の流れを示した図である。
- [図4]第二の実施形態に係るセルロースゲルの合成を模式的に示した図である。
- [図5]第三の実施形態に係るセルロースゲルの合成方法の流れを示した図である。
- [図6]第三の実施形態に係るセルロースゲルの合成を模式的に示した図である。
- [図7]本発明に係るセルロースゲルの外形を示す写真であり、それぞれ（a）実験例1に係るセルロースゲルの外形を示す写真、（b）実験例2に係るセルロースゲルの外形を示す写真、（c）実験例5に係るセルロースゲルの外形を示す写真、（d）比較例1に係るセルロースゲルの外形を示す写真である。
- [図8]本発明に係る実験例1及び2、並びに比較例1から4に係るセルロース

ゲルの自立性及び復元性を示す図である。

[図9]本発明に係る圧縮強度試験の結果を示す図であり、それぞれ（a）実験例1に係るセルロースゲルの結果、（b）実験例2に係るセルロースゲルの結果、（c）比較例2に係るセルロースゲルの結果、（d）比較例3に係るセルロースゲルの結果を示す図である。

[図10]本発明に係るPXR D測定の結果を示す図であり、それぞれ（a）各実験例における回折強度とQ値の関係を示す図、（b）各実験例における結晶化度と結晶サイズを示す図である。

[図11]本発明に係るSEM測定の結果を示す図であり、それぞれ（a）実験例1に係るセルロースゲルの結果、（b）実験例2に係るセルロースゲルの結果、（c）比較例1に係るセルロースゲルの結果である。

[図12]本発明に係る各実験例におけるFT-IR測定の結果を示す図である。

[図13]本発明に係る各実験例における吸着試験の結果を示す図である。

[図14]本発明に係る実験例5における物性等を示す図であり、それぞれ（a）実験例5に係るセルロースゲルの外形を示す写真、（b）実験例5に係るセルロースゲルの圧縮強度試験の結果、（c）実験例5に係るセルロースゲルのSEM測定の結果を示す図である。

[図15]本発明に係る（a）セルロースナノファイバーの構造式、（b）クエン酸の構造式をそれぞれ示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照して本発明に係る本開示に係るゲル及び多孔質体の実施形態について説明する。

[0016] <第一の実施形態>

図1及び図2を用いて、第一の実施形態について説明する。図1は第一の実施形態に係るセルロースゲルの合成方法を示すフローチャートである。

[0017] 本発明に係るセルロースゲルの合成方法は、図1に示すようにステップS11で水酸基を有するファイバー状セルロースを準備する。そしてステップ

S 1 2 で水に当該ファイバー状セルロースを溶解させて溶液を作成する。そして次のステップ S 1 3 でアルカリ性試薬を当該溶液に加え、当該アルカリ性試薬が所定濃度になるように調整して混合溶液を作成する。なお、混合溶液を作成する際には後に詳述する吸着材や光触媒等を添加してもよい。続いてステップ S 1 4 にて混合溶液を所望の容器に流し込み、当該混合溶液を凍結させて凍結体を得る。最後に、ステップ S 1 5 にて当該凍結体の状態で所定時間静置してゲル化反応をさせた後、所定時間かけて溶解させ、洗浄し、セルロースゲルを得る。このようにして得られたセルロースゲルは、後述するように、凍結せずに得たセルロースゲルとは異なり、より吸水性に富み高強度なセルロースIIの結晶構造を多く含んだゲルとなる。

[0018] なお、本発明中で言う強度が高いとは、最低限成形したセルロースゲルが形を崩さず自立する程度の強度を意味している。

[0019] <ファイバー状セルロース>

本発明で用いられる水酸基を有するファイバー状セルロースとは、例えば、セルロース高分子であり、具体例を挙げるとすると、セルロースナノファイバー、ナノセルロース、セルロース誘導体等が挙げられる。また、水酸基を有するとは、セルロース高分子中に水酸基以外の親水基として、例えば、カルボキシル基、スルホン基、その他アニオン性基、アミノ基、アミド基のうちの少なくともいずれか1種類以上を有していても良いが、水酸基が主な親水基となっていることが好ましい。

[0020] セルロースナノファイバーにおける具体的な水酸基の置換量としては、セルロースナノファイバー中の全官能基に対して、50%以上であることが好ましく、80%以上であればより好ましい。

[0021] <アルカリ性試薬>

本発明で用いられるアルカリ性試薬は、例えば、1価の塩基である水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、2価の塩基である水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、3価の塩基である水酸化アルミニウム、水酸化鉄、又はアンモニアのうちの少なくともいずれか1種類以上を用いても

良い。

[0022] 一方で、環境負荷や価格等の観点から、水酸化ナトリウムを用いるのが好ましい。

[0023] <凍結速度>

水酸基を有するファイバー状セルロースが溶解された溶液は、凍結されることとなるが凍結速度及び凍結温度については特に制限はないが、凍結速度を調整することによって、氷の粒度をある程度制御することが可能となる。より具体的には、急速凍結させれば氷の粒度は小さくなり、緩慢凍結させれば氷の粒度は大きくなる。そのため、セルロースゲルから水分を除去して得られる多孔質体の表面積を調整したい場合には、凍結速度を調整すれば良い。

[0024] なお、詳細は原理及び実験例にて説明をするが、凍結速度が速すぎると十分な強度が得られない可能性があるが、ある程度の凍結速度がある方が、強度が向上すると考えられる。

[0025] <融解速度>

凍結体にして所定時間反応させた後、セルロースゲルを得るために凍結体を融解させることとなる。この際に、凍結体を融解させる速度については特に制限はないが、急速に行うよりも、ある程度ゆっくり行う方が好ましいと考えられる。

[0026] <原理>

図2を用いて本発明の原理について説明する。なお、図2で用いている図は、理解を促進するための図であり、具体的な大きさ等を正確に表しているものではないことに留意する。以降、本発明の原理の理解を促進する目的から、水酸基を有するファイバー状高分子にはセルロースナノファイバー1を用い、アルカリ性試薬は水酸化ナトリウムを使用したものとして説明する。まず、図2の最上段の図は図1のステップS11及びS12に対応する図で、セルロースナノファイバー1が水に溶解した状態を示している。この状態ではセルロースナノファイバー1は十分に解繊されておらず、結晶構造1a

としてセルロースIの形態を取っている。

[0027] 図2中のA部は、セルロースナノファイバー1の結晶構造を示す図であり、セルロースIの結晶構造1aの詳細を示す図となっている。セルロースIの結晶構造1a中に点線で示している部分は、セルロースの水素結合を示しており、セルロース分子内で水素結合する形となる。この構造は、後に示すセルロースIIの結晶構造10aと比較して弱い構造となっている。

[0028] 続いて、図2の中段上の図は図1のステップS13に対応する図で、セルロースナノファイバーを水に溶かした水溶液に水酸化ナトリウムを所定濃度となるように添加した状態を示す図となっている。図に示すように、セルロースナノファイバー1の繊維の間にナトリウムイオン2 (Na^+) が入り込み、セルロースナノファイバー1の水酸基 ($-\text{OH}$) の水素が、ナトリウムイオンに置換されて $-\text{ONa}^+$ に変化する。そのため、セルロースナノファイバー1が膨潤し、部分的に溶解することとなる。

[0029] 図2の中段下の図は図1のステップS14に対応する図で、セルロースナノファイバー1と水酸化ナトリウムを混合した混合溶液を凍結させた状態を示す図である。混合溶液を凍結すると、氷晶と、部分的に水酸基がナトリウムイオンに置換されたナノセルロース及び結合水との間で層分離が起こり、氷晶3の部分と、当該セルロースナノファイバー及び結合水を含む凍結濃縮層4の部分に分かれることとなる。特にセルロースナノファイバー1は氷晶3に押し出され、氷晶3に取り込まれないナトリウムイオン2及び水酸化物イオンと共に凍結濃縮層4に高密度に存在する形となる。そのため、セルロースナノファイバー1の水酸基 ($-\text{OH}$) の水素が、よりナトリウムイオンに置換されることとなる。

[0030] この状態になると塩析と凍結濃縮の効果によって、セルロースナノファイバー1の水素結合に再配列が起こり、従来のマーセル化で必要でとされていた水酸化ナトリウムの濃度よりも低濃度であったとしても、セルロースIの結晶構造1aから、セルロースIIの結晶構造10aに変化させることができる。

[0031] 図2の最下段の図は図1のステップS15に対応する図で、凍結させた混合溶液を所定時間かけて融解させ、水で洗浄した後のセルロースゲル100の構造を示す図となっている。上述の方法で作成されたセルロースゲル100は、セルロースナノファイバーの繊維構造ではなく、シート構造10を有するゲルとなる。

[0032] 図2中のB部は、シート構造10の結晶構造を示す図であり、セルロースIの結晶構造10aの詳細を示す図となっている。セルロースIIの結晶構造10a中に点線で示している部分は、セルロースの水素結合を示しており、セルロース分子内での水素結合だけでなく、セルロース分子間でも水素結合を形成している。この構造のため、セルロースIの結晶構造1aと比較して強い構造となっている。

[0033] 本発明に係るセルロースゲルは、このようなシート構造10とセルロースIの結晶構造10aに起因して、高強度になっていると考えられる。

[0034] <第二の実施形態>

続いて、図3及び図4を用いて第二の実施形態について説明する。

[0035] 図3は第二の実施形態に係るゲルの合成方法を示すフローチャートである。なお、第一の実施形態と同様の構成については同じ図面番号を用いており、第一の実施形態と重複する部分については説明を割愛している。

[0036] 第一の実施形態に係るゲルの合成方法と本実施形態とが異なる点は混合溶液を凍結させるステップS14と、凍結体を融解するステップS15との間に、当該凍結体に対して架橋剤を添加するステップS21を加えた点である。

[0037] <架橋剤>

本発明で用いられる架橋剤は、水酸基を有するファイバー状セルロースを架橋可能な薬剤から選択されることになる。特に本発明ではファイバー状セルロースと水素結合またはイオン結合を形成する架橋剤が好ましく、例えば酸を用いて架橋する場合には、有機酸、無機酸のいずれでも良いが、有機酸であれば、ギ酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸

、クエン酸、アスコルビン酸等のうちの少なくともいずれか1種類以上が用いられ、無機酸であれば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸等のうちの少なくともいずれか1種類以上が用いられる。

[0038] 一方、塩基性の架橋剤を用いる場合には、例えば、炭酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム等を用いることが可能である。

[0039] 一方、金属性の架橋剤を用いる場合には、例えば、多価金属塩の塩化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ジルコニウム（特に塩化酸化ジルコニウム）等を用いることが可能である。

[0040] なお、架橋剤の価数がゲルを合成した際の強度に影響を与えているものと考えられ、例えば価数が大きければ大きいほど合成されたゲルの強度が向上するものと推察される。

[0041] <原理>

図4を用いて本発明の第二の実施形態の原理について説明する。なお、第一の実施形態と同様の構成については同じ図面番号を用いている。

[0042] 上述した通り、第一の実施形態に係るゲルの合成方法と本実施形態とが異なる点は混合溶液を凍結させるステップS14と、凍結体を融解するステップS15との間に、当該凍結体に対して架橋剤を添加するステップS21を加えた点である。そのため、第一の実施形態と重複する部分である図4の最上段の図及び図4の中段上の図までについては、説明を割愛する。

[0043] 図4の中段下の図は図3のステップS14及びステップS21に対応する図で、セルロースナノファイバー1と水酸化ナトリウムを混合した混合溶液を凍結させ、架橋剤を添加した状態を示す図である。架橋剤はセルロースナノファイバー1とナトリウムイオン2が密集する凍結濃縮層4に浸透し、セルロースナノファイバー1の間に架橋構造5を形成するように反応する。

[0044] 図4の最下段の図は図3のステップS25に対応する図で、凍結させた混合溶液を所定時間かけて融解させ、水で洗浄した後のセルロースゲル200の構造を示す図となっている。上述した方法で作成されたセルロースゲル2

00は、セルロースナノファイバーの繊維構造ではなく、シート構造20を有するゲルとなる。本発明に係るゲルは、このようなシート構造20、セルロースIIの結晶構造10a及び架橋構造5に起因して、第一の実施形態よりもより高強度になっていると考えられる。

[0045] 図4中のC部は、セルロースファイバー間の架橋構造5を拡大した図となっている。なお、当該図中に示すXについては、架橋剤の種類によって変わるものであり、例えばクエン酸等に由来するものが組み込まれることとなる。

[0046] <第三の実施形態>

続いて、図5及び図6を用いて第三の実施形態について説明する。

[0047] 図5は第三の実施形態に係るゲルの合成方法を示すフローチャートである。なお、第一の実施形態と同様の構成については同じ図面番号を用いており、第一の実施形態と重複する部分については説明を割愛している。

[0048] 第一の実施形態に係るゲルの合成方法と本実施形態とが異なる点は、ステップS15で得られたセルロースゲルに対し、ガスをフローして吸着させるステップS31の工程を追加した点である。

[0049] <ガス>

本発明で用いられるガスは、セルロースゲルが吸着するガスから選択されることとなり、水酸基を有するファイバー状セルロースを架橋可能な形態となるガスから選択されるのが好ましい。例えば二酸化炭素、アンモニア、硫化水素、亜硝酸、一酸化窒素、二酸化窒素のうちの少なくともいずれか1種類以上が用いられる。

[0050] なお、ゲルにガスを吸着させる方法としては、ゲルに対して直接ガスをフローさせる方法や、ガスを一度水等の溶液に溶解させて吸着させる等、吸着させるガスに応じて様々な方法を用いることができる。

[0051] ガスを一度水溶液等に溶解させて吸着させる方法を用いる場合には、公知のバブル発生装置を用いることができ、水等の溶液に溶解させる効率を上げるために、発生させるバブルの直径が100 μ m以下となるようなファイン

バブル発生装置等を適宜用いることができる。

[0052] <原理>

図6を用いて本発明の第三の実施形態の原理について説明する。なお、図6は図5で示すステップS31を説明する図となっている。

[0053] 図6の最上段の図は、ステップS15を経て得られたセルロースゲル100を示すものである。セルロースゲル100の一部を拡大した図が図6中のD部となっており、第一の実施形態で説明した通り、セルロースゲル100は、セルロースナノファイバー同士が凍結架橋されたシート構造10が折り重なった構造となっている。

[0054] 図6の中段の図は、セルロースゲル100とガス33を反応させる一例となる。本実施例では、セルロースゲル100を容器32に配置し、水を入れた後、バブル発生装置31を用いて溶液中に所定時間ガス33を流し、ガス33をセルロースゲル100に吸着させている。

[0055] 例えば、ガスに CO_2 を用いた場合、 CO_2 が水に溶け、炭酸水素イオンや炭酸イオンとなり、これらがセルロースゲル100に吸着されることとなる。このとき、炭酸水素イオンや炭酸イオンはセルロースゲル100中の官能基と反応し、第二の実施形態で示したような架橋構造を構成することとなる。

[0056] 図6の下段の図は、ガス33と反応させた後のセルロースゲル300を示す図である。

[0057] セルロースゲル300の一部を拡大した図が図6中のE部となっており、ガス33を吸着させた後であっても、シート構造30を維持した状態となっている。一方で、セルロースゲル100と異なる点は、シート構造30中に架橋構造6が設けられた点である。図6中のF部は、シート構造30をより拡大した図となっている。なお、当該図中に示すGについては、吸着させるガスの種類によって変わるものであり、例えば二酸化炭素等に由来する官能基が組み込まれることとなる。

[0058] <添加剤>

なお、各実施形態に共通するものとして、ステップS 1 2又はステップS 1 3の際に様々な物質を添加することによって、出来上がったセルロースゲルに特定の特性を付与することも可能である。

[0059] 例えば、ステップS 1 2又はステップS 1 3の際に粘土鉱物や活性炭粉末を添加することによって、ゲルにより高い吸着性能を付加することが可能である。なお、吸着材として粘土鉱物や活性炭粉末を一例として挙げたが、吸着性能を有するものであって、溶媒に分散するものであればどのようなものでも添加可能である。

[0060] また、ステップS 1 2又はステップS 1 3の際にヨウ素や銀イオンを添加することによって、ゲルに殺菌性、抗ウイルス性等を付与することもできる。なお、殺菌性を付与する材料として、ヨウ素や銀イオンを一例として挙げたが、殺菌性を有するものであって、溶媒に分散するものであればどのようなものでも添加可能である。

[0061] また、ステップS 1 2又はステップS 1 3の際にチタン酸等を添加することによって、セルロースゲルに触媒活性を付与することもできる。なお、光触媒活性を付与する材料として、チタン酸を一例として挙げたが、光触媒活性を有するものであって、溶媒に分散するものであればどのようなものでも添加可能である。

[0062] セルロースゲルを乾燥させて得られた多孔質体は、その厚みによってフィルター状からスポンジ状にも制御可能である。詳細については後の実験例で説明する。

[0063] また、コレステロールや脂肪酸等の疎水性分子を添加することによって、ゲルに疎水性等を付与して疎水性分子の吸着材として利用することもできる。なお、疎水性を付与する材料として、コレステロールや脂肪酸を一例として挙げたが、疎水性を有するものであって、高分子の有する官能基と結合を形成するものであればどのようなものでも添加可能である。

[0064] なお、セルロースゲルの乾燥方法については、凍結乾燥、エタノール置換乾燥、加熱乾燥等、様々な乾燥法を用いることが可能である。

[0065] なお、上記では説明を分かりやすくするために水と水酸基を有するファイバー状セルロースを用いた例を一例として挙げたが、冷却することによって固化させることが可能な有機溶媒を用いれば、水を用いた場合と同様に高強度なゲルを得ることが可能である。

[0066] 一方で有機溶媒ではなく水単体を用いる場合には、水の調達コストが安い、凍結温度が0℃であることから冷却にかかるコストを抑えることが出来る、ゲルを作成する際の時間が短時間で済む、より大きなセルロースゲルや多孔質体を得やすい、と言った様々なメリットがある。また、セルロースゲルや多孔質体に残存する有機溶媒成分が無いため、人体に優しいゲルや多孔質体を提供することが出来る。なお、水単体には、不純物として多少の有機成分が含まれていても良いことは言うまでもない。

[0067] 続いて本発明に係る各実験例について説明する。

[0068] <実験例1 (NC-NaO. 2-F)>

市販のセルロースナノファイバー（株式会社スギノマシン社製、バイオマスナノファイバーBiNFiber（WTF0-10002）、純度99.5%以上）を用い、水に対し2重量パーセントとなるようにセルロースナノファイバー溶液を調製する。

[0069] なお、当該セルロースナノファイバーはそれぞれ、平均幅が約10～50nm、長さが数マイクロメートルであり、化学修飾されていないものを用いており、広葉樹製のパルプを原料とし、ウォータージェット処理により物理的に解繊されている（本実施例で使用するセルロースナノファイバーの構造式は図15（a）に示す。）。また、当該セルロースナノファイバーは、約70～80%のセルロースと、約20～30%のヘミセルロースによって構成されている。

[0070] 得られたセルロースナノファイバー溶液に対して、当該セルロースナノファイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が0.2mol/Lとなるように水酸化ナトリウム溶液（富士フイルム和光純薬株式会社製1.0mol/L 190-02171）を添加して混合溶液を作成した後、当該混合溶液をプラ

スチック製の容器に移し、 -20°C で12時間静置して凍結体を得る。

[0071] そして、得られた凍結体を 4°C で12時間静置して融解させ、水で洗浄した後、図7(a)に示すような、セルロースゲル100を得た。なお、実験例1で得られたセルロースゲルは、 $\text{NC}-\text{NaO}, 2-\text{F}$ (NCはセルロースナノファイバーを、 $\text{NaO}, 2$ は水酸化ナトリウムの濃度が 0.2mol/L であることを、Fは凍結させて作成したことを示している。)と呼ぶこととする。

[0072] 得られたセルロースゲルについては、含水率の測定、圧縮強度試験、走査型電子顕微鏡 (以下、単に「SEM」という。) による観察、フーリエ変換赤外分光分析 (以下、単に「FT-IR」という。)、粉末X線回折 (以下、単に「PXRD」という。)、吸着試験をそれぞれ行った。なお、SEM測定、FT-IR測定、PXRD測定においては、セルロースゲルを凍結乾燥したサンプルを用いて測定を行っている。

[0073] <含水率の測定>

含水率の測定は、得られたゲルの重量を W_s (g)、凍結乾燥したゲルの重量 W_d (g)としたときに、以下の(数1)によって算出される。

[0074] [数1]

$$\text{含水率} = \frac{(W_s - W_d)}{W_s} \times 100 \quad (\text{数1})$$

[0075] なお、セルロースゲルの凍結乾燥には、EYELA社製の凍結乾燥機 (FDU-1100) を用いている。

[0076] <圧縮強度試験>

セルロースゲルの圧縮強度試験は、セルロースゲルに水を十分含ませた状態で、Stable Micro Systems社製のテクスチャアナライザー (TA, XAPlus) を用いて、3回圧縮試験を繰り返して行った。また、測定は、円筒形プローブ (直径 20mm) を使用し、 1mm/sec の速度で80%圧縮まで押し込み、 1mm/sec で上昇し、 2g の加重を検知した点をゼロ位置とするサイクルを1サイクルとしている。

[0077] なお、圧縮強度試験の結果に基づき、圧縮弾性率は、線形領域（0.01～0.05 ST）の応力－ひずみ曲線の傾きから算出され、ヤング率はこれらの測定結果の平均値から算出されている。

[0078] <SEM測定>

SEM測定は、日立ハイテック社製の走査型電子顕微鏡（TM4000Plus II）を用いて測定を行った。

[0079] <FT-IR測定>

FT-IR測定は、JASCO社製のフーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR-6600）及び拡散反射測定装置（DR-81）を用い、室温で測定を行った。

[0080] <PXRD測定>

PXRD測定は、リガク社製のX線回折装置（MiniFlex 600）で、線源はCu-K α （ $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ）を用いて室温で測定を行った。なお、回折データは0.02度刻みで収集されている。また、散乱ベクトルQは、以下の（数2）により算出されている。

[0081] [数2]

$$Q = 4\pi \sin(\theta/2) / \lambda \quad (\text{数2})$$

[0082] なお、結晶化度と結晶サイズについては、PXRDのプロファイルを分析することによって推定している。

[0083] <吸着試験>

吸着試験では、それぞれ、0.1 mol/LのPbCl $_2$ 水溶液、0.1 mol/LのCuCl $_2$ 水溶液、及び0.1 mol/LのZnCl $_2$ 水溶液を準備し、各溶液7 mlに対し35 mgのセルロースゲルのサンプルを添加し、室温で24時間攪拌することによって測定対象物となる水溶液の準備を行った。なお、この際にpHの調整は行っていない。

[0084] 吸着測定においては、上記方法によって得られた水溶液の上澄み液を取り出し、アジレント・テクノロジー社製のIPC発光分光分析装置（700シ

リーズ）を用いることによって計測を行った。なお、除去効率 $Reff$ は、以下の（数3）によって算出される。

[0085] [数3]

$$Reff = (Ci - Ct) / Ci \times 100 \quad (\text{数3})$$

[0086] なお、ここで言う Ci 及び Ct はそれぞれ、水溶液中における Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 又は Zn^{2+} の濃度で、 Ci は吸着試験を開始時の水溶液の濃度、 Ct は吸着試験を開始から t 時間経過後の水溶液の濃度を示すものである。

[0087] <実験例2（NC-NaO. 2-F C）>

続いて、実験例2について実験例1と異なる点を中心に説明する。実験例1と異なる点は、得られた凍結体に対してクエン酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、030-05525）を添加している点で、本実験例では具体的に1.0 mol/Lのクエン酸溶液2 mLを凍結体に対して添加している（本実施例で使用するクエン酸の構造式は図15（b）に示す。）。なお、その他の点については、実験例1と同様であるため、説明を割愛する。

[0088] このような方法で図7（b）示すようなセルロースゲル200が得られた。なお、実験例2で得られたセルロースゲルは、NC-NaO. 2-F C（NCはセルロースナノファイバーを、NaO. 2は水酸化ナトリウムの濃度が0.2 mol/Lであることを、Fは凍結させて作成したこと、Cはクエン酸を添加したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0089] <実験例3（NC-NaO. 1-F）>

続いて、実験例3について実験例1と異なる点を中心に説明する。実験例1と異なる点は、セルロースナノファイバー溶液に対して添加する水酸化ナトリウムの量が異なる点で、本実験例ではセルロースナノファイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が0.1 mol/Lとなるように水酸化ナトリウム溶液を添加している。なお、その他の実験例1と同様の部分については説明を割愛する。

[0090] このような方法で実験例3のセルロースゲルが得られた。なお、実験例3

で得られたセルロースゲルは、NC—NaO, 1—F（NCはセルロースナノファイバーを、NaO, 1は水酸化ナトリウムの濃度が0.1mol/Lであることを、Fは凍結させて作成したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0091] <実験例4（NC—NaO, 2—BFC（0.5：1））>

続いて、実験例4について説明する。本実験例は実験例2をベースとしており、水に対し2重量パーセントとなるように調製したセルロースナノファイバー溶液に対して、ベントナイト（ボルクレイ・ジャパン製、米国ワイオミング産ベントナイト）粉末を添加している点が、実験例2と異なる。本実験例では、乾燥させたセルロースナノファイバーの重量を1とした場合、ベントナイトの重量を0.5となるように添加しており、より具体的にはベントナイト粉末16mgを添加した後、当該セルロースナノファイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が0.2mol/Lとなるように水酸化ナトリウム溶液（富士フィルム和光純薬株式会社製1.0mol/L、190-02171）を添加して混合溶液を作成し、当該混合溶液をプラスチック製の容器に移して-20℃で12時間静置して凍結体を得ている。なお、その他の点については、実験例2と同様であるため、説明を割愛する。

[0092] このような方法で実験例4のセルロースゲルが得られた。なお、実験例4で得られたセルロースゲルは、NC—NaO, 2—BFC（0.5：1）（NCはセルロースナノファイバーを、NaO, 2は水酸化ナトリウムの濃度が0.2mol/Lであることを、Bはベントナイトを添加していることを、Fは凍結させて作成したこと、Cはクエン酸を添加したことを、（0.5：1）はセルロースナノファイバーの重量に対してどの程度ベントナイトを添加しているかを示している。）と呼ぶこととする。

[0093] <実験例5（NC—NaO, 2—BFC（2：1））>

続いて、実験例5について実験例4と異なる点を中心に説明する。実験例1と異なる点は、ベントナイトの添加量で、本実験例では、乾燥させたセルロースナノファイバーの重量を1とした場合、ベントナイトの重量を2とな

るように添加しており、より具体的にはベントナイト粉末64mgを添加している。なお、その他の点については、実験例4と同様であるため、説明を割愛する。

[0094] このような方法で図7(c)に示すようなセルロースゲル700が得られた。なお、実験例5で得られたセルロースゲルは、NC-NaO₂-BFC(2:1)と呼ぶこととする。

[0095] <実験例6(NC-NaO₂-BFC(3:1))>

続いて、実験例6について実験例4と異なる点を中心に説明する。実験例1と異なる点は、ベントナイトの添加量で、本実験例では、乾燥させたセルロースナノファイバーの重量を1とした場合、ベントナイトの重量を3となるように添加しており、より具体的にはベントナイト粉末96mgを添加している。なお、その他の点については、実験例4と同様であるため、説明を割愛する。

[0096] このような方法で実験例6のセルロースゲルが得られた。なお、実験例6で得られたセルロースゲルは、NC-NaO₂-BFC(3:1)と呼ぶこととする。

[0097] <比較例1(NC-NaO₂-RC)>

続いて、比較例1について説明する。市販のセルロースナノファイバー(株式会社スギノマシン社製、バイオマスナノファイバーBiNF-i-s(WTFo-10002)、純度99.5%以上)を用い、水に対し2重量パーセントとなるようにセルロースナノファイバー溶液を調製する。

[0098] なお、実験例1と同様、当該セルロースナノファイバーはそれぞれ、平均幅が約10~50nm、長さが数マイクロメートルであり、化学修飾されていないものを用いており、広葉樹製のパルプを原料とし、ウォータージェット処理により物理的に解繊されている。また、当該セルロースナノファイバーは、約70~80%のセルロースと、約20~30%のヘミセルロースによって構成されている。

[0099] 得られたセルロースナノファイバー溶液に対して、当該セルロースナノフ

アイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が 0.2 mol/L となるように水酸化ナトリウム溶液（富士フィルム和光純薬株式会社製 1.0 mol/L 、190-02171）を添加して混合溶液を作成した後、 1.0 mol/L のクエン酸溶液 2 mL を当該混合溶液に添加し、当該混合溶液をプラスチック製の容器に移し、室温で12時間静置してセルロースゲルを得る。

[0100] そして、得られたセルロースゲルを水で洗浄した後、図7（d）に示すような、セルロースゲル210を得た。なお、比較例1で得られたセルロースゲルは、 $\text{NC-NaO}_2\text{-RC}$ （NCはセルロースナノファイバーを、 NaO_2 は水酸化ナトリウムの濃度が 0.2 mol/L であることを、Rは凍結させずに室温で作成したことを、Cはクエン酸を添加したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0101] <比較例2（NC-P-F）>

続いて、比較例2について説明する。市販のセルロースナノファイバー（株式会社スギノマシン社製、バイオマスナノファイバーB i N F i e s（WTF0-10002）、純度99.5%以上）を用い、水に対し2重量パーセントとなるようにセルロースナノファイバー溶液を調製する。

[0102] なお、実験例1と同様、当該セルロースナノファイバーはそれぞれ、平均幅が約 $10\sim50\text{ nm}$ 、長さが数マイクロメートルであり、化学修飾されていないものを用いており、広葉樹製のパルプを原料とし、ウォータージェット処理により物理的に解繊されている。また、当該セルロースナノファイバーは、約70～80%のセルロースと、約20～30%のヘミセルロースによって構成されている。

[0103] 得られたセルロースナノファイバー溶液をプラスチック製の容器に移し、 -20°C で12時間静置して凍結体を得た。

[0104] そして、得られた凍結体を 4°C で12時間静置して融解させ、水で洗浄した後、比較例2のセルロースゲルを得た。なお、比較例2で得られたセルロースゲルは、 NC-P-F （NCはセルロースナノファイバーを、Pは水酸化ナトリウムを添加していないことを、Fは凍結させて作成したことを示し

ている。)と呼ぶこととする。

[0105] <比較例3 (NC-P-F C)>

続いて、比較例3について説明する。比較例2と異なる点は、得られた凍結体に対してクエン酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、030-05525）を添加している点で、本実験例では具体的に1.0mol/Lのクエン酸溶液2mLを凍結体に対して添加している。なお、その他の点については比較例2と同様であるため、説明を割愛する。

[0106] このような方法で比較例3のセルロースゲルが得られた。比較例3で得られたセルロースゲルは、NC-P-F C（NCはセルロースナノファイバーを、Pは水酸化ナトリウムを添加していないことを、Fは凍結させて作成したこと、Cはクエン酸を添加したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0107] <比較例4 (NC-P-R C)>

続いて、比較例4について説明する。比較例1と異なる点は、水に対し2重量パーセントとなるように調整されたセルロースナノファイバー溶液に対し、水酸化ナトリウム溶液を添加せずにセルロースゲルを作成する点である。なお、その他の点については比較例1と同様であるため、説明を割愛する。

[0108] このような方法で比較例4のセルロースゲルが得られた。比較例4で得られたセルロースゲルは、NC-P-R C（NCはセルロースナノファイバーを、Pは水酸化ナトリウムを添加していないことを、Rは凍結させずに室温で作成したこと、Cはクエン酸を添加したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0109] <比較例5 (NC-Na 0.05-F)>

続いて、比較例5について説明する。本比較例は、実験例1をベースに添加する水酸化ナトリウムの量を変えたものである。具体的に実験例1と異なる点は、セルロースナノファイバー溶液に対して添加する水酸化ナトリウムの量が異なる点で、本実験例ではセルロースナノファイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が0.05mol/Lとなるように水酸化ナトリウム溶液を添

加している。なお、その他の点については実験例1と同様であるため、説明を割愛する。

[0110] このような方法で比較例5のセルロースゲルが得られた。なお、比較例5で得られたセルロースゲルは、NC—NaO₂—F（NCはセルロースナノファイバーを、NaO₂は水酸化ナトリウムの濃度が0.05mol/Lであることを、Fは凍結させて作成したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0111] <比較例6（NC—NaO₂—F）>

続いて、比較例6について説明する。本比較例は、実験例1をベースに添加する水酸化ナトリウムの量を変えたものである。具体的に実験例1と異なる点は、セルロースナノファイバー溶液に対して添加する水酸化ナトリウムの量が異なる点で、本実験例ではセルロースナノファイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が0.03mol/Lとなるように水酸化ナトリウム溶液を添加している。なお、その他の点については実験例1と同様であるため、説明を割愛する。

[0112] このような方法で比較例6のセルロースゲルが得られた。なお、比較例6で得られたセルロースゲルは、NC—NaO₂—F（NCはセルロースナノファイバーを、NaO₂は水酸化ナトリウムの濃度が0.03mol/Lであることを、Fは凍結させて作成したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0113] <比較例7（NC—NaO₂—F）>

続いて、比較例7について説明する。本比較例は、実験例1をベースに添加する水酸化ナトリウムの量を変えたものである。具体的に実験例1と異なる点は、セルロースナノファイバー溶液に対して添加する水酸化ナトリウムの量が異なる点で、本実験例ではセルロースナノファイバー溶液の水酸化ナトリウム濃度が0.01mol/Lとなるように水酸化ナトリウム溶液を添加している。なお、その他の点については実験例1と同様であるため、説明を割愛する。

[0114] このような方法で比較例7のセルロースゲルが得られた。なお、比較例7で得られたセルロースゲルは、NC—NaO, 01—F（NCはセルロースナノファイバーを、NaO, 2は水酸化ナトリウムの濃度が0, 01mol/Lであることを、Fは凍結させて作成したことを示している。）と呼ぶこととする。

[0115] <含水率の測定の結果について>

含水率の測定では、架橋剤の有無による含水率の違いを確認するため、主に実験例1及び実験例2の違いを比較した。その結果、実験例1では含水率96%、実験例2では含水率97%となり、架橋剤の有無により含水率に大きな差は出なかった。

[0116] <圧縮強度試験の結果について>

圧縮強度試験では、水酸化ナトリウムの有無による効果の違いを確認するため実験例1～2、比較例1～4におけるセルロースゲルについて測定を行った。図8は実験例1～2、比較例1～4における自立性及び復元性を確認した結果である。自立性については、セルロースゲルを成形し、外力を加えない状態で静置させた場合に、形を保ったまま自立した場合には「○」、形を保って自立できなかった場合には「×」をそれぞれ記載している。

[0117] 復元性については、セルロースゲルに指で圧縮力を加えて破壊されなかったものには「○」、セルロースゲルに指で圧縮力を加えて形が復元したものには「◎」、セルロースゲルに指で圧縮力を加えて破壊されたものには「×」、所望の形に成形できなかった場合には「—」をそれぞれ記載している。

[0118] 図8に示す通り、水酸化ナトリウムの濃度を0, 2mol/Lに調整して凍結させた実験例1及び2では、それぞれ指で圧縮力を加えても破壊されない強度を有するセルロースゲルが得られた。また、凍結体に対してクエン酸を添加した実験例2では、セルロースゲルに指で圧縮力を加えて形が復元するほどの強度を有するセルロースゲルが得られた。

[0119] 図9は、圧縮強度試験の結果を示す図であり、比較例1については自立したセルロースゲルが得られなかったため、図9（a）に実験例1、図9（b）

）に実験例2、図9（c）に比較例2、図9（d）に比較例3の圧縮強度試験の結果をそれぞれ記載している。なお、各サイクルでデータの重なりが良い、つまり各サイクルで略同一のデータとなれば、復元性が高いことを意味している。

[0120] 図9（a）に示す通り、0.2 mol/Lに水酸化ナトリウムの濃度を調整して凍結させた実験例1は、圧縮強度試験を3サイクル行ってもセルロースゲルが破壊されることはなく、第1サイクルから第3サイクルまで多少のずれはあるものの、各サイクルでほぼ同様なデータとなっている。

[0121] また、図9（b）に示す通り、0.2 mol/Lに水酸化ナトリウムの濃度を調整して凍結させ、クエン酸で架橋した実験例2は、圧縮強度試験を3サイクル行ってもセルロースゲルが破壊されることはなく、第1サイクルから第3サイクルまで同様なデータとなっている。

[0122] 一方で、水酸化ナトリウムを加えずに凍結させた比較例2のセルロースゲルや、水酸化ナトリウムを加えずに凍結させてクエン酸を添加した比較例3のセルロースゲルは、それぞれ図9（c）及び図9（d）に示す通り、1サイクル目の圧縮強度試験でセルロースゲルが破壊されてしまった。

[0123] 以上の結果より、作成したセルロースゲルに高い復元性を持たせるためには、水酸化ナトリウムの添加が必要であることが分かる。

[0124] また、作成したセルロースゲルにより高い復元性を持たせるためには、水酸化ナトリウムを添加して凍結させた凍結体に対し、架橋剤（クエン酸）を用いて架橋することが好ましいことが分かる。

[0125] <PXRD測定の結果について>

PXRD測定では、得られたセルロースゲルに対し、水酸化ナトリウム濃度がどのような影響を与えているか確認するため、実験例1、実験例3、比較例2、比較例5～比較例7において、それぞれ得られたセルロースゲルを凍結乾燥させて粉末にしたものを用いて測定を行った。図10（a）はQ値が5～25 nm⁻¹の範囲における、それぞれの実験例及び比較例のX線回折パターンの結果を示すものである。

[0126] また、図10(a)を見るとわかる通り、NC-P-F(比較例2に対応するもの)、NC-NaO.05-FからNC-NaO.01-F(比較例5から比較例7に対応するもの)については、Q値が 10.3 nm^{-1} 、 11.9 nm^{-1} 、及び 16 nm^{-1} に特徴的なピーク(図10(a)に○で示されるもの)があることが分かる。これは図10(a)中に記載しているセルロースIの結晶構造における回折パターンの(1-10)、(110)、(200)面に対応するピークであり、比較例2、比較例5から7についてはセルロースIの結晶が支配的であることが分かる。

[0127] 一方で、セルロースIIの結晶構造における回折パターンの2つを記載しており、NC-NaO.1-F(実験例3に対応するもの)とNC-NaO.2-F(実験例1に対応するもの)については、Q値が 14.1 nm^{-1} 、及び 15.6 nm^{-1} にピークが現れており、NC-NaO.2-Fについては 8.6 nm^{-1} にもピークが現れ、セルロースIIの結晶由来のピークが消失している。Q値が 8.6 nm^{-1} 、 14.1 nm^{-1} 、及び 15.6 nm^{-1} のピークは、図10(a)中に記載しているセルロースIIの結晶構造における回折パターンの(1-10)、(110)、(020)面に対応するピークであり、NC-NaO.1-FからセルロースIIの結晶に変質していることが分かる。

[0128] また、図10(b)は、PXRD測定の結果より、実験例1、比較例2、比較例5～7における結晶化度を算出したものである。なお、比較例2、比較例5～7についてはセルロースIの結晶化度、実験例1についてはセルロースIIの結晶化度をそれぞれ示している。NC-P-F(比較例2に対応するもの)のセルロースIの結晶化度は52%、NC-NaO.01-F(比較例7に対応するもの)のセルロースIの結晶化度は53%、NC-NaO.05-F(比較例5に対応するもの)のセルロースIの結晶化度は45%程度となっており、水酸化ナトリウムの濃度が大きくなるにつれて、徐々にセルロースIの結晶化度が下がっていることが分かる。一方で、NC-NaO.2-F(実験例1に対応するもの)のセルロースIIの結晶化度は17%となってい

る。図10(a)に示した結果と図10(b)に示した結果より、水酸化ナトリウムの濃度を 0.05 mol/L としたものを境にしてセルロースIIの結晶が発現し、セルロースIIの結晶化度が上がっていることが分かる。これは、水酸化ナトリウムの濃度が 0.05 mol/L よりも大きくなると、セルロースIIの結晶ができ、セルロースゲルの強度が上がることを示している。

[0129] さらに、図10(b)には各実験例及び比較例における結晶サイズもプロットとして示している。NC-P-F(比較例2に対応するもの)の結晶サイズは 4.8 nm 、NC-Na 0.01 -F(比較例7に対応するもの)の結晶サイズは 4.2 nm 、NC-Na 0.2 -F(実験例1に対応するもの)の結晶サイズは 2.6 nm となっており、水酸化ナトリウムの濃度の増加に伴い結晶サイズが小さくなっていることが分かる。これは、セルロースナノファイバーが水酸化ナトリウムによって溶解され、水酸化ナトリウム濃度の増加に伴い、セルロースナノファイバーの溶解率が増加したことを意味している。

[0130] つまり、上述した原理で説明した通り、凍結濃縮層4が形成されることによって、当該層中での水酸化ナトリウム濃度が増加し、凍結濃縮層4中ではセルロースナノファイバーがより溶解され、セルロースナノファイバーが高密度に溶解した状態を作り出せることを示している。

[0131] 従来セルロースIをセルロースIIにするためには 3.0 mol/L 程度の水酸化ナトリウム濃度が必要とされていたため、当該方法によって水酸化ナトリウムの効果を15倍～30倍程度まで引き上げられていることが分かる。

[0132] <SEM測定について>

図11は、実験例1、実験例2及び比較例1のSEM測定の結果を示すものである。図11(a)はNC-Na 0.2 -F(実験例1に対応するもの)、図11(b)はNC-Na 0.2 -FC(実験例2に対応するもの)、図11(c)はNC-Na 0.2 -RC(比較例1に対応するもの)のSEM画像をそれぞれ示すものである。

- [0133] 図11(a)及び(b)に示すように、実験例1及び実験例2のセルロースゲルについては、原料であるセルロースナノファイバー由来のファイバーが消失し、シート構造を形成していることが分かる。一方で、図11(c)に示すように比較例1のセルロースゲルについては、セルロースナノファイバー由来の繊維が残っていることが分かる。
- [0134] 以上の結果から、凍結体にすることなく単に水酸化ナトリウムの濃度を0.2 mol/Lにただけでは、セルロースゲルのミクロ構造をシート構造にすることができず、高強度なセルロースゲルにならないことが分かる。
- [0135] また、図11(b)を詳細に観察すると、70 μm 程度の細孔を有しており、図11(a)に示す構造よりもシート構造が均一で、かつ微小な粒状がシートの表面に付着していることが分かった。
- [0136] この粒子について分析した結果、当該粒子には炭素及び酸素のみが含まれているため、セルロースナノファイバー及び/又はクエン酸から構成されている可能性が高い。これは、セルロースIからセルロースIIに結晶構造が変質する際に非晶質セルロースが押し出されている可能性を示唆しており、非晶質セルロースを押し出してシート構造が形成されるため、実験例1よりも実験例2のセルロースゲルの方が高強度かつ復元性が高いのではないかと推察される。
- [0137] <FT-IR測定について>
- 図12は、実験例1、実験例3、比較例2、比較例5～比較例7においてそれぞれ得られたセルロースゲルを凍結乾燥させて粉末にしたものを用いて測定したものであり、800 cm^{-1} ～4000 cm^{-1} の範囲におけるFT-IR測定結果を示すものである。
- [0138] 図12で特徴的な点は、O-Hの伸縮モードである3050 cm^{-1} ～3600 cm^{-1} のスペクトルである。具体的には、水酸化ナトリウムの濃度の増加に伴い、O-Hバンドが広くなり、相対的に強度が減少している点である。これは、水酸化ナトリウムの濃度が増加するとセルロースゲル内の水素結合も多様化することを意味しており、この結果から、セルロースIはセルロー

スの分子内水素結合によって形成され、セルロースIIは分子内及び分子間の水素結合によって形成されることが示唆される。

[0139] <吸着試験について>

図13は、実験例2、実験例4～6のセルロースゲルの吸着試験を行った結果であり、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} のそれぞれの除去効率 $Reff$ を示すものである。

[0140] ベントナイトを添加していないNC-NaO.2-F C（実験例2に対応するもの）では、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、及び Zn^{2+} についてそれぞれ $Reff$ が17%、64%、13%と特異的な吸着性は示さなかった。

[0141] 一方で、NC-NaO.2-BFC（0.5：1）からNC-NaO.2-BFC（3：1）（実験例4～6にそれぞれ対応）については、ベントナイトが増加するに連れてその吸着性能も向上する傾向がみられた。具体的には、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} のそれぞれの除去効率 $Reff$ について、NC-NaO.2-BFC（0.5：1）では79%、74%及び76%、NC-NaO.2-BFC（2：1）では94%、91%及び93%、NC-NaO.2-BFC（3：1）では98%、100%、98%となった。

[0142] 特にベントナイトの粉末自体と比較した場合、実験例5や実験例6では各金属イオンに対して90%以上の $Reff$ 、また、実験例6ではベントナイトの粉末とほぼ同等の結果を得ることができた。

[0143] ベントナイトの粉末を用いて吸着を行う場合、粉末であるがゆえに吸着後のベントナイト粉末の回収が難しいという課題がある。一方で、本発明のようなセルロースゲルに担持させた場合、ベントナイトの剥離が起きず、セルロースゲルを回収すれば済むため、使いやすさという点で利がある。

[0144] なお、上記観点から、セルロースゲルに担持させるベントナイト粉末の量はセルロースゲルから剥離しない程度の添加量が好ましく、実験例6で担持させた以上の量を添加すると多少ベントナイトの剥離が生じるため、セルロースナノファイバーの重量を1とした場合、ベントナイトの重量は3.0以下とすることが好ましい。

- [0145] 図14は、NC—NaO、2—BFC（2：1）（実験例5に対応するもの）の物性等を示すものであり、それぞれ、図14（a）はセルロースゲルに指で圧縮力を加える前と圧縮力を加えた後の写真、図14（b）は圧縮強度試験、図14（c）はSEM観察の結果となっている。
- [0146] 図14（a）で示した通り、セルロースゲルを指で圧縮した場合であっても、ベントナイトの剥離は発生していない。図14（c）のSEM観察の結果を確認すると、シート構造にベントナイトの粒子が担持される形となっているため、押圧力等でもベントナイト粒子が簡単に剥離しない。
- [0147] また、図14（b）に示す圧縮強度試験でも、図9（b）に示したNC—NaO、2—FC（実験例2に対応）と同様、第1サイクルから第3サイクルまでほぼ同じデータとなり、ベントナイトをセルロースゲルに担持させたとしても強度の低下が無いことが分かる。
- [0148] 上記のように、本発明を用いることによって、環境負荷や人体への負荷が低く、簡便に、かつ強度が高いゲル及び多孔質体を提供することが出来る。
- [0149] 以下、簡単に本発明についてまとめる。
- [0150] 本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、水酸基を有するファイバー状セルロースとアルカリ性試薬を混ぜ合わせ、セルロース溶液を作成する第一の工程と、セルロース溶液を凍結させて凍結体とし、所定時間セルロースとアルカリ性試薬とを反応させ、セルロースIからセルロースIIの結晶構造に変性させる第二の工程と、凍結体を融解させる第三の工程とを有する。
- [0151] 上記方法を用いることによって、セルロース溶液を凍結した際に、アルカリ性試薬と水酸基を有するファイバー状セルロースを氷晶間のナノ空間に押し込め、水酸基を有するファイバー状セルロースを高密度に閉じ込めた状態でセルロースIからセルロースIIの結晶構造に変性させることができるため、簡易かつ高強度のセルロースゲルを提供することが可能となる。
- [0152] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、図10（a）及び図10（b）に示すように、セルロースIIの結晶構造に起因するピークが見えないようなセルロース材料から、セルロースIIの結晶構造に起因するピーク

クが見えるような状態（本発明において、セルロースIIの結晶構造を発現させる、と表現している。）としている。

[0153] 上記方法を用いることによって、セルロースゲル中でセルロースIIの結晶構造を有した強度の強いセルロースゲルを提供することが可能となる。

[0154] なお、より高強度のセルロースゲルを得るためには、上記反応においてセルロースIIの結晶化度を10%以上、より好ましくは15%以上とすることが好ましい。

[0155] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、アルカリ性試薬に水酸化ナトリウムを用いている。

[0156] 上記方法を用いることによって、環境負荷の低い試薬でセルロースゲルを得ることが可能となる。

[0157] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、セルロース溶液における水酸化ナトリウムの下限の濃度は0.1mol/L以上としている。

[0158] 上記方法を用いることによって、上記水酸化ナトリウム濃度とすることによって、凍結濃縮層中の水酸化ナトリウム濃度を高濃度なものとし、水酸基を有するファイバー状セルロースのマーセル化を促進することが可能となる。

[0159] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、セルロース溶液における水酸化ナトリウムの下限の濃度は0.2mol/L以上としている。

[0160] 上記方法を用いることによって、上記水酸化ナトリウム濃度とすることによって、凍結濃縮層中の水酸化ナトリウム濃度をより高濃度なものとし、より効率的に水酸基を有するファイバー状セルロースのマーセル化を促進することが可能となる。

[0161] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、セルロース溶液における水酸化ナトリウムの上限の濃度は3.0mol/L未満としている。

[0162] 上記方法を用いることによって、常温でマーセル化するのに必要な水酸化ナトリウム濃度である3.0mol/Lよりも低い状態となるため、環境負荷を低減することが可能となる。

- [0163] また、セルロース溶液における水酸化ナトリウムの上限の濃度は1.0 mg/L未満としている。
- [0164] 上記方法を用いることによって、毒物として扱う必要のある濃度よりも低い状態となるため、簡便かつ安全にセルロースゲルを製造することが可能となる。
- [0165] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、第二の工程において、ギ酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、クエン酸、アスコルビン酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸のうちの少なくともいずれか1種類以上の架橋剤を添加している。
- [0166] 上記方法で用いている架橋剤はいずれも環境負荷の低い薬剤であるため、環境に優しい方法でセルロースゲルを提供することが可能となる。
- [0167] なお、本実験例に示すようにクエン酸を添加することにより、より高強度なセルロースゲルを提供することが可能となる。
- [0168] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、第一の工程において、粘土鉱物粉末、活性炭粉末、ヨウ素、銀イオン、チタン酸、ジルコニウムのうち少なくともいずれか1種類以上の添加剤を添加している。
- [0169] 上記方法のように添加剤を加えることによって、得られるセルロースゲルに任意の機能を持たせることが可能となる。
- [0170] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、粘土鉱物粉末はベントナイトを用いており、このベントナイトの重量は乾燥させたファイバー状セルロースの重量に対して、3倍以下としている。
- [0171] 上記方法のようにベントナイトの添加量を3倍以下に抑えることにより、使用中にベントナイトの剥離の可能性が低いセルロースゲルを得ることが可能となる。
- [0172] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、粘土鉱物粉末はベントナイトを用いており、このベントナイトの重量は乾燥させたファイバー状セルロースの重量に対して、2倍以上としている。
- [0173] 上記方法のようにベントナイトの添加量を2倍以上にすることにより、通

常のベントナイト粉末と比較して80%程度以上の性能を確保することが可能となる。

[0174] また、本発明に記載のセルロースゲルの製造方法では、得られたセルロースゲルに対してガスを吸着させている。

[0175] 特にセルロースゲルに二酸化炭素を吸着させる場合、セルロース分子間に取り込まれて、架橋構造を作ることができ、製造されるセルロースゲル自体の強度も向上させることが可能となる。

[0176] なお、ガスの吸着については、凍結体を融解させる際に同時に行っても、凍結体を完全に融解させたのちに吸着させても良い。

[0177] その吸着方法についても、液体中にガスを溶存させて液体中のセルロースゲルに吸着させる方法や、セルロースゲルや当該ゲルを乾燥させた多孔質体に直接ガスをフローさせて吸着させる方法等、吸着させるガスに応じて適切な方法を用いることができる。

[0178] 以上、図面を用いて本発明の実施の形態を説明してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

符号の説明

[0179] 1：セルロースナノファイバー

2：ナトリウムイオン

3：氷晶

4：凍結濃縮層

10：シート構造

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸基を有するファイバー状セルロースとアルカリ性試薬を混ぜ合わせ、セルロース溶液を作成する第一の工程と、
前記セルロース溶液を凍結させて凍結体とし、所定時間セルロースとアルカリ性試薬とを反応させ、セルロースIからセルロースIIの結晶構造に変性させる第二の工程と、
前記凍結体を融解させる第三の工程と、を有することを特徴とするセルロースゲルの製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記セルロースIIの結晶化度は、10%以上とすることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。
- [請求項3] 請求項2に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記アルカリ性試薬は、水酸化ナトリウムであることを特徴するセルロースゲルの製造方法。
- [請求項4] 請求項3に記載のセルロースゲルの製造方法において、前記セルロース溶液における水酸化ナトリウムの濃度は、 0.1 mol/L 以上であることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。
- [請求項5] 請求項4に記載のセルロースゲルの製造方法において、前記セルロース溶液における水酸化ナトリウムの濃度は、 3.0 mol/L 未満であることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載のセルロースゲルの製造方法において、前記セルロース溶液における水酸化ナトリウムの濃度は、 1.0 mol/L 未満であることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。
- [請求項7] 請求項6に記載のセルロースゲルの製造方法において、前記セルロース溶液における水酸化ナトリウムの濃度は、 0.2 mol/L 以上であることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。
- [請求項8] 請求項2に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記第二の工程において、ギ酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸

、マレイン酸、シュウ酸、クエン酸、アスコルビン酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸のうちの少なくともいずれか1種類以上の架橋剤を添加することを特徴とするセルロースゲルの製造方法。

[請求項9] 請求項8に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記架橋剤は、クエン酸であることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。

[請求項10] 請求項2に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記第一の工程において、粘土鉱物粉末、活性炭粉末、ヨウ素、銀イオン、チタン酸、ジルコニウムのうち少なくともいずれか1種類以上の添加剤を添加することを特徴とするセルロースゲルの製造方法。

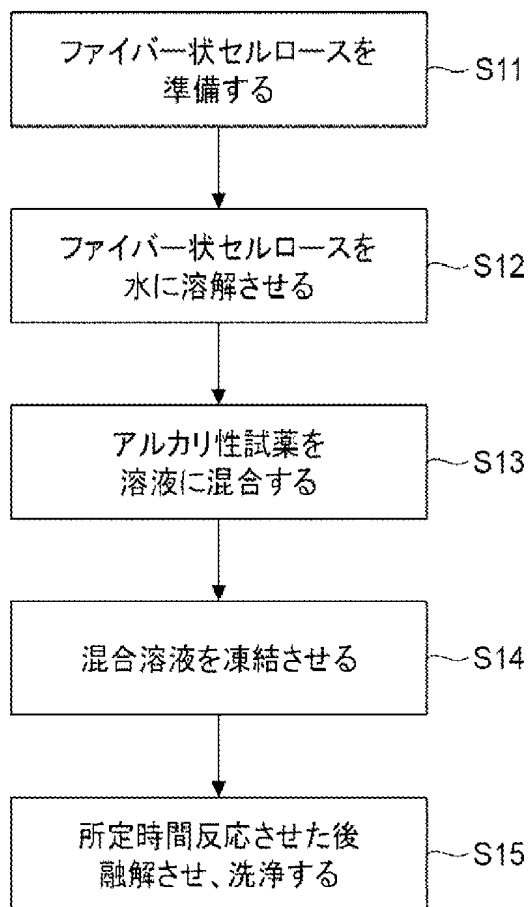
[請求項11] 請求項10に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記粘土鉱物粉末はベントナイトであり、
前記ベントナイトは、乾燥させたファイバー状セルロースの重量に対して、3倍以下添加されていることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。

[請求項12] 請求項11に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記ベントナイトは、乾燥させたファイバー状セルロースの重量に対して、2倍以上添加されていることを特徴とするセルロースゲルの製造方法。

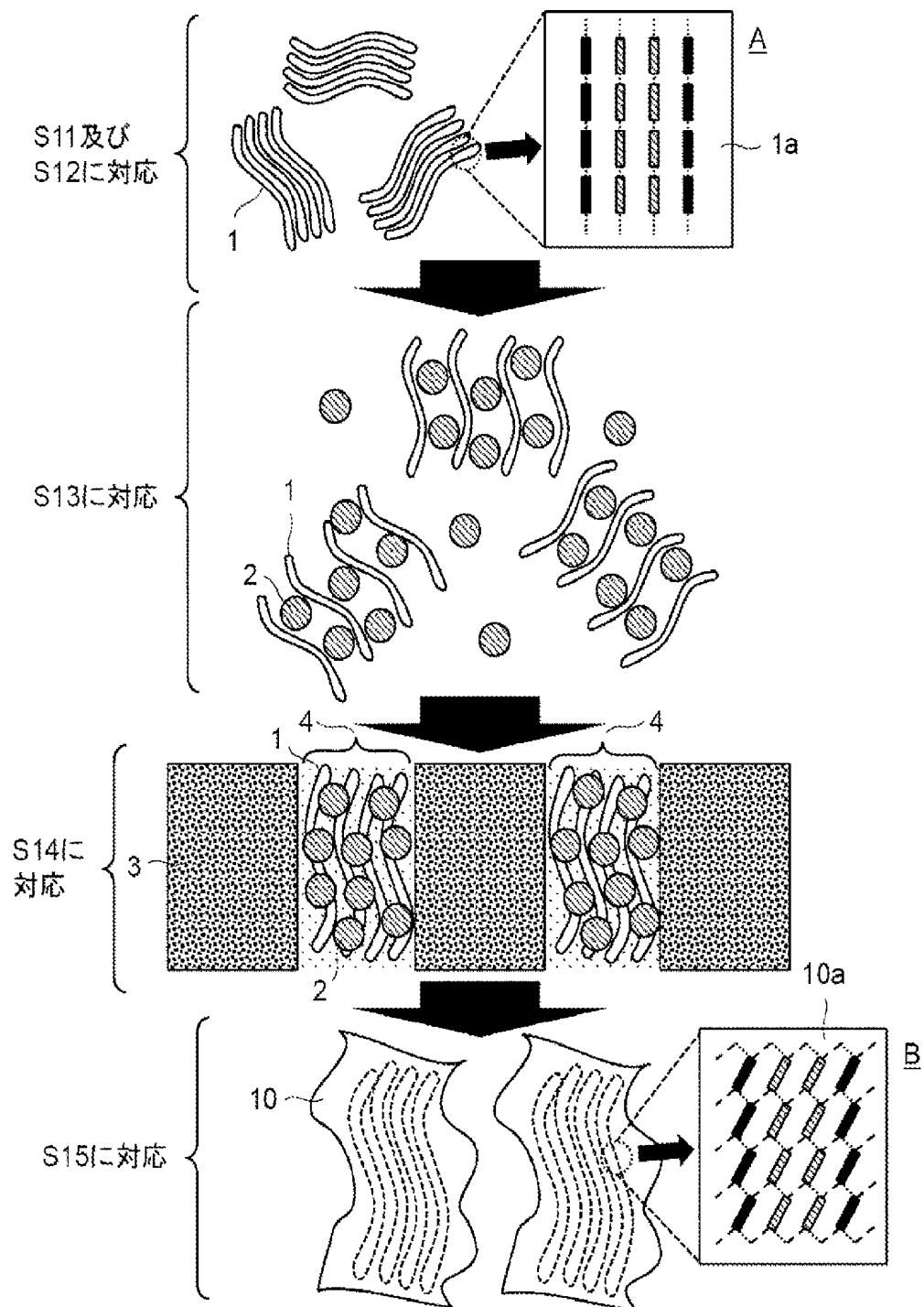
[請求項13] 請求項2に記載のセルロースゲルの製造方法において、
前記第三の工程の後又は同時に、セルロースゲルに二酸化炭素を吸着させるセルロースゲルの製造方法。

[請求項14] 請求項1乃至13のいずれか一項に記載のセルロースゲルの製造方法において、
得られたセルロースゲルを乾燥させて多孔質体を製造することを特徴とする多孔質体の製造方法。

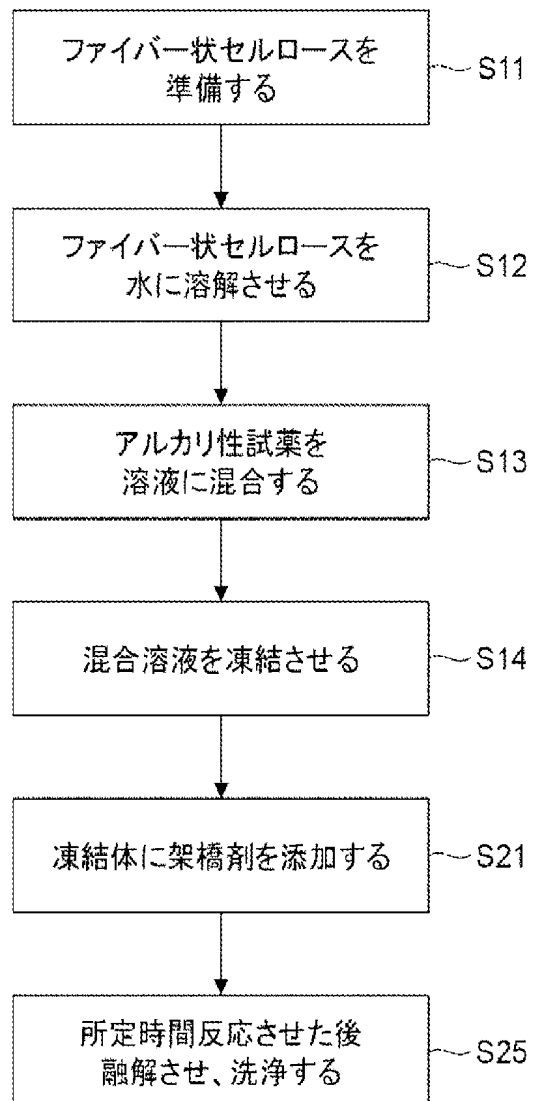
[図1]



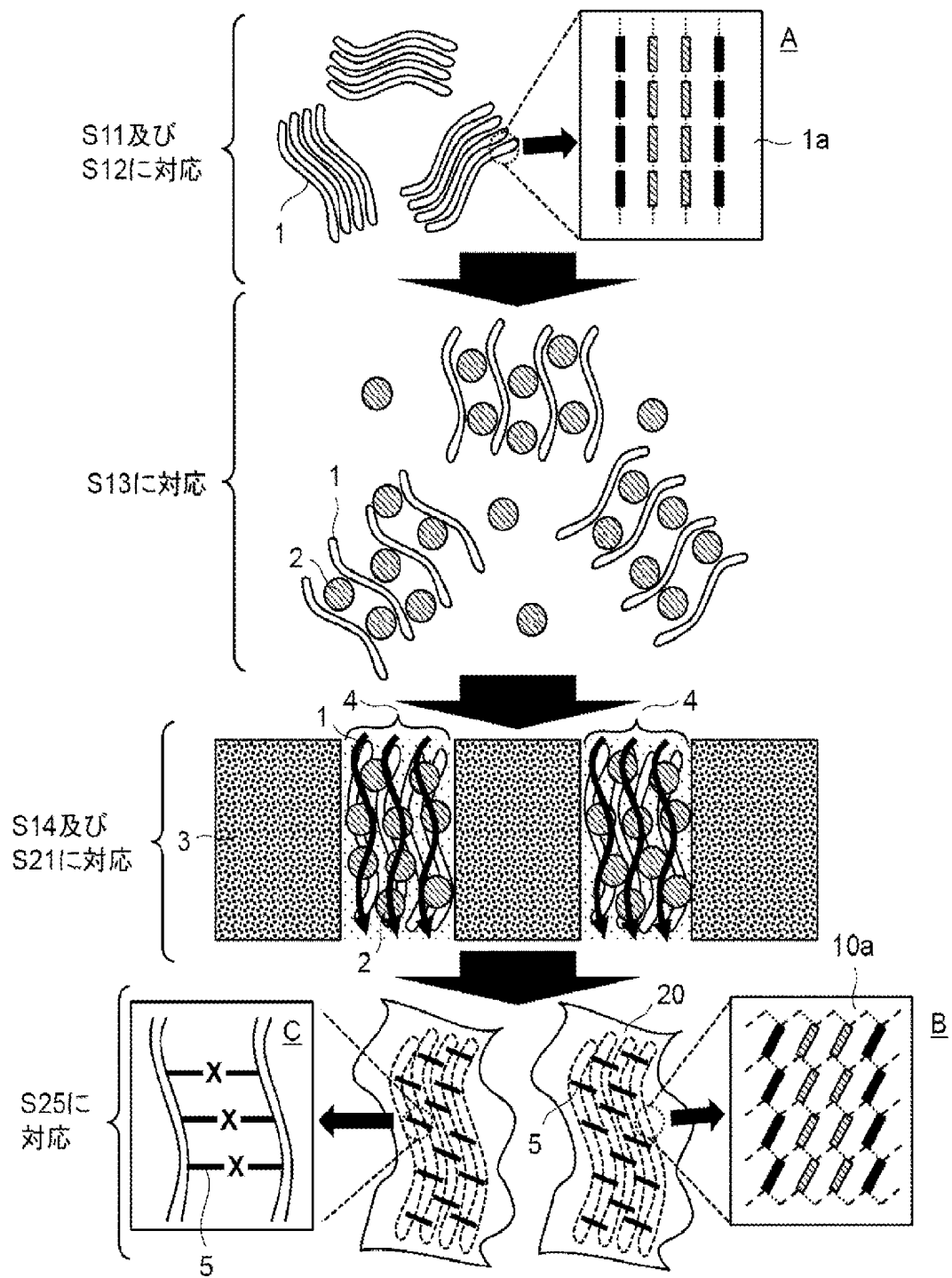
[図2]



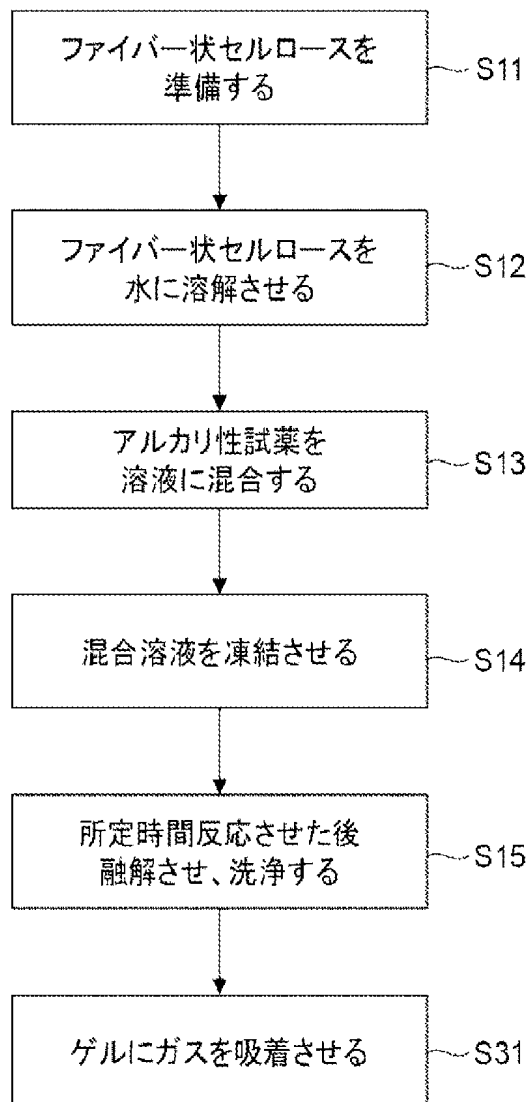
[図3]



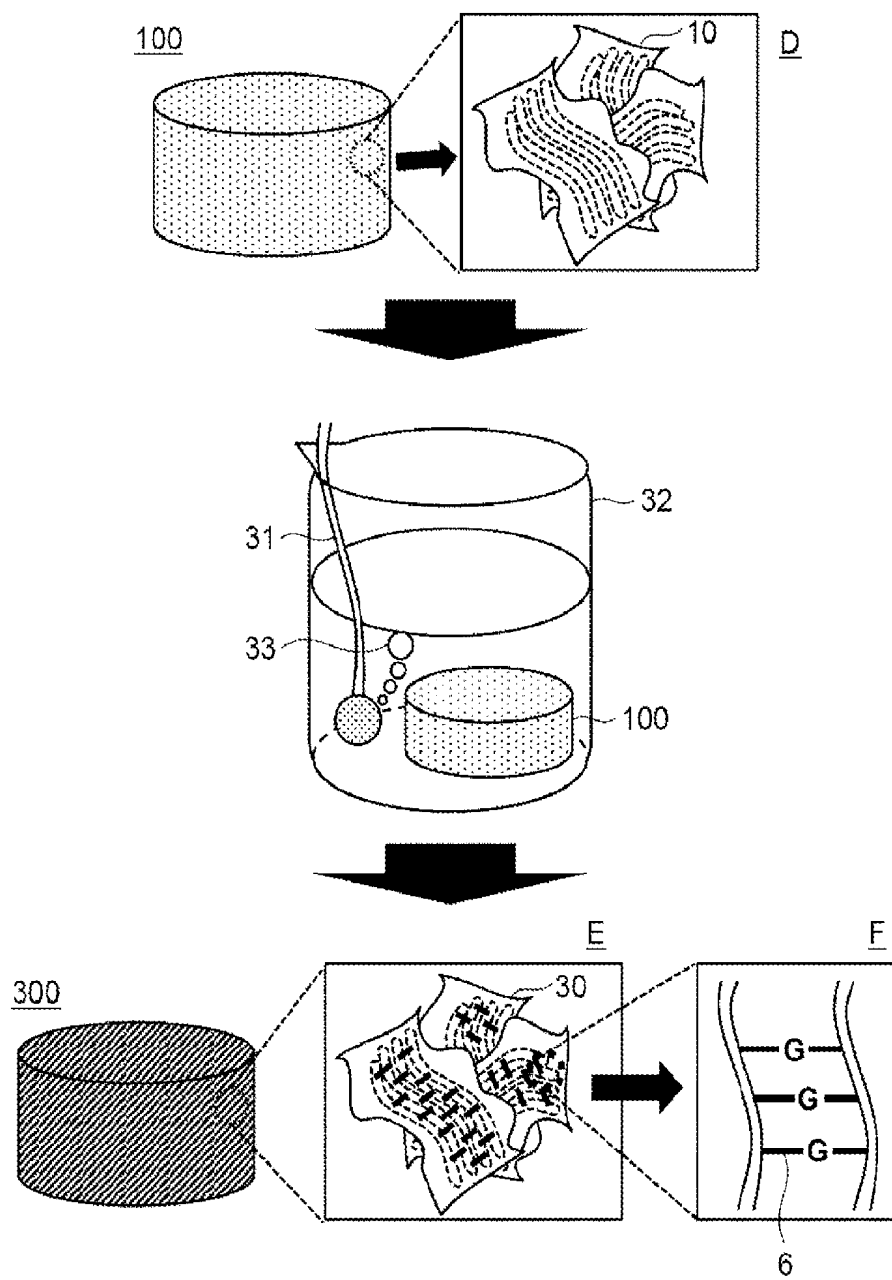
[図4]



[図5]

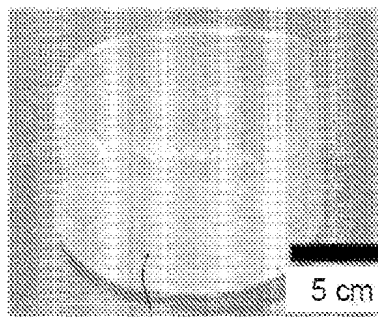


[図6]



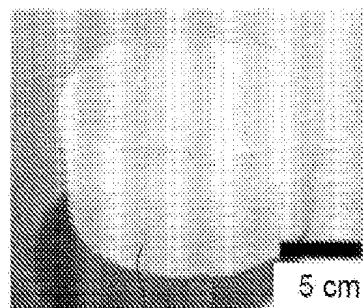
[図7]

(a)



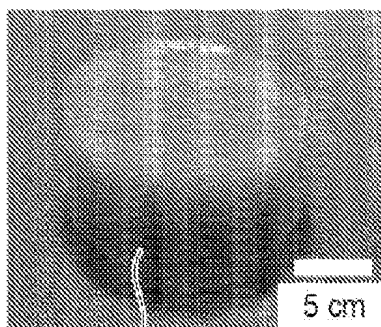
100

(b)



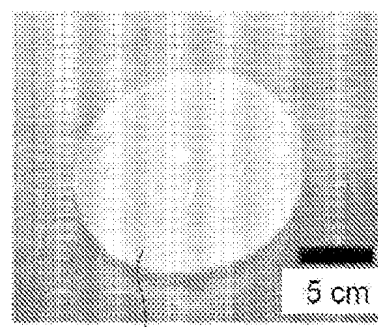
200

(c)



700

(d)



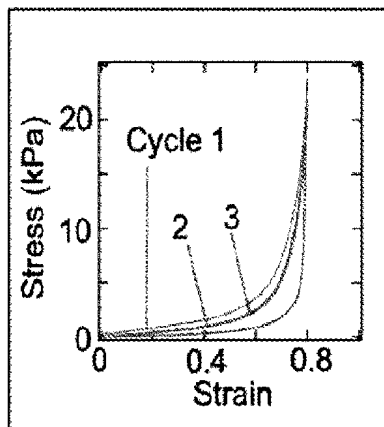
210

[図8]

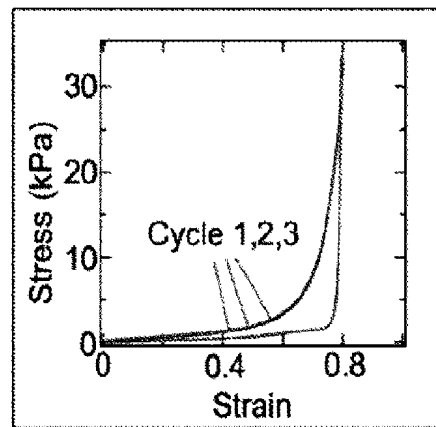
	自立性	復元性
実験例1 (NC-Na0.2-F)	○	○
実験例2 (NC-Na0.2-FC)	○	◎
比較例1 (NC-Na0.2-RC)	×	—
比較例2 (NC-P-F)	○	×
比較例3 (NC-P-FC)	○	×
比較例4 (NC-P-RC)	×	—

[図9]

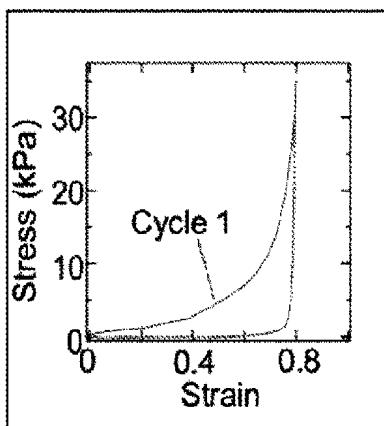
(a)



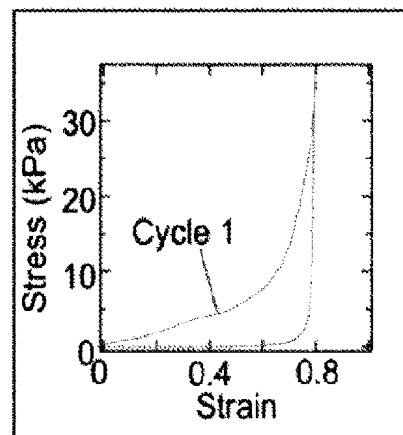
(b)



(c)

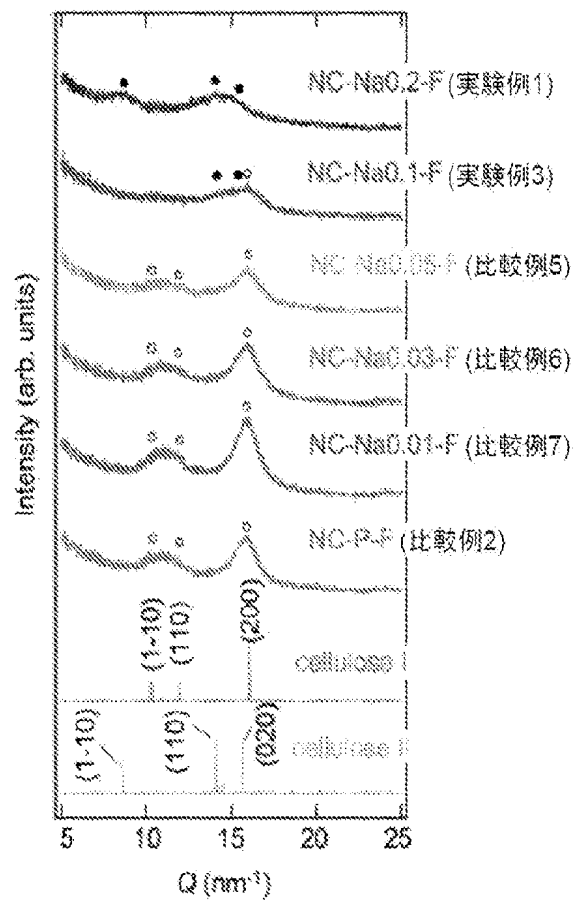


(d)

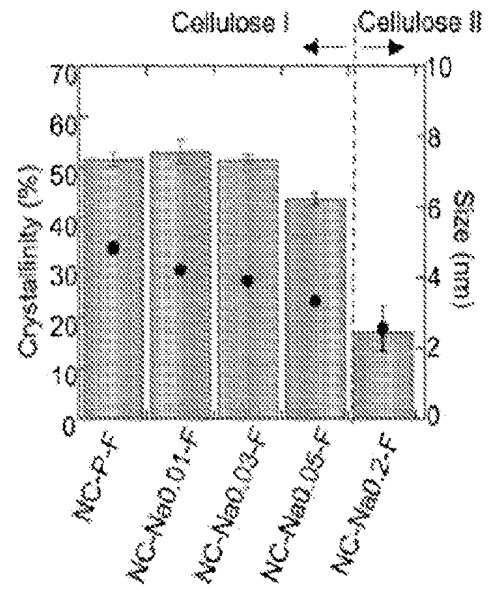


[図10]

(a)

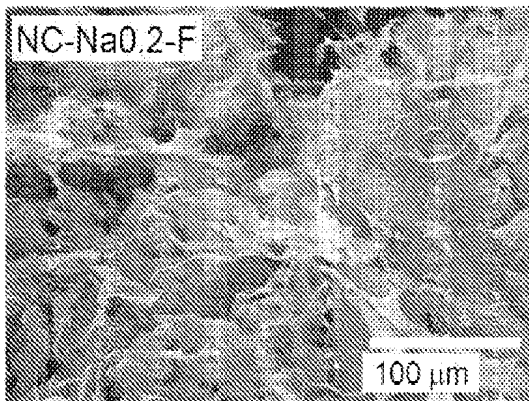


(b)

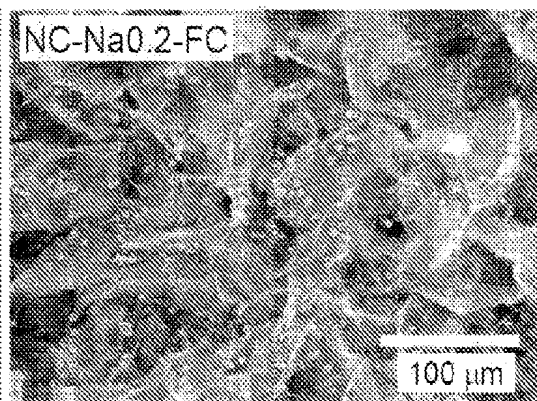


[図11]

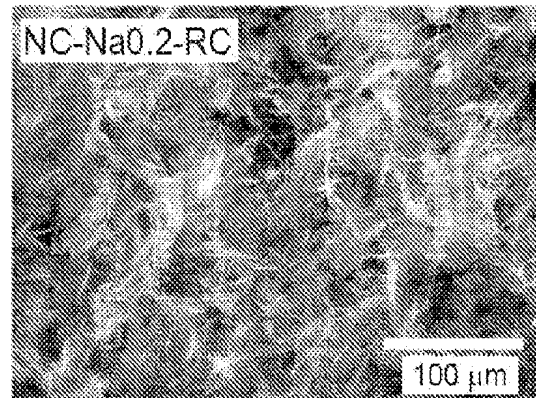
(a)



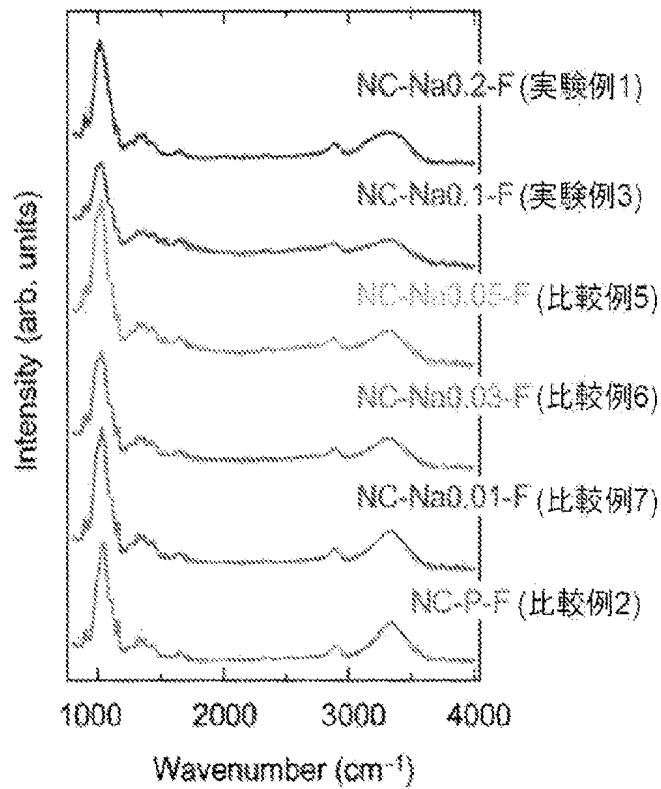
(b)



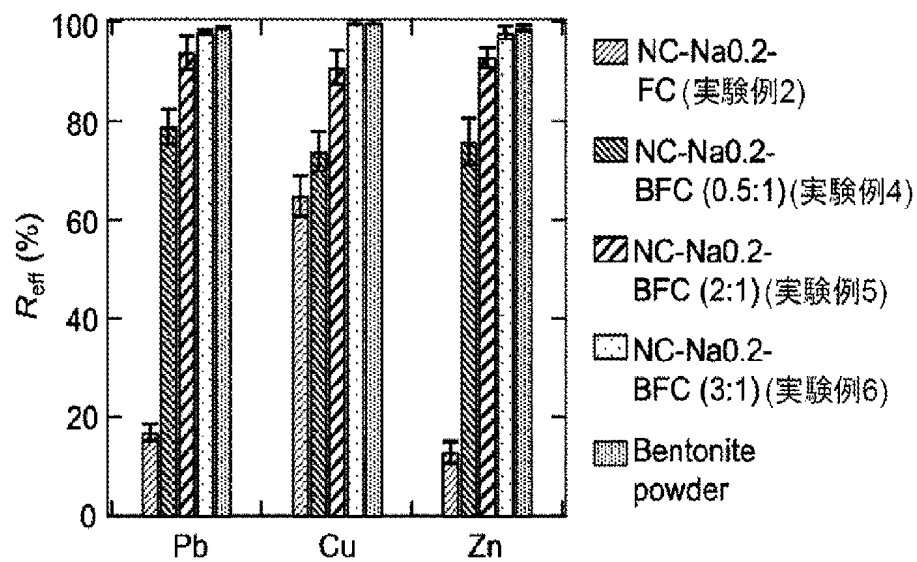
(c)



[図12]

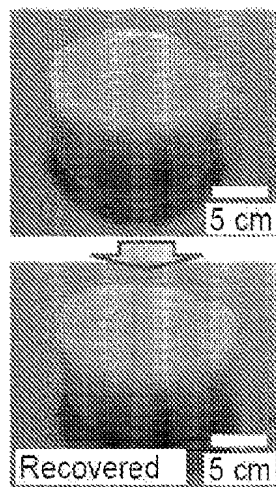


[図13]

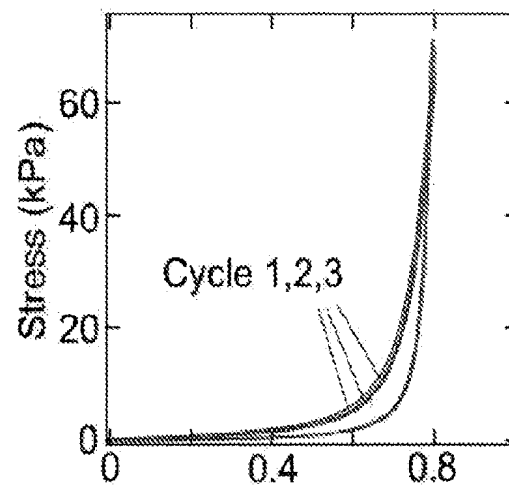


[図14]

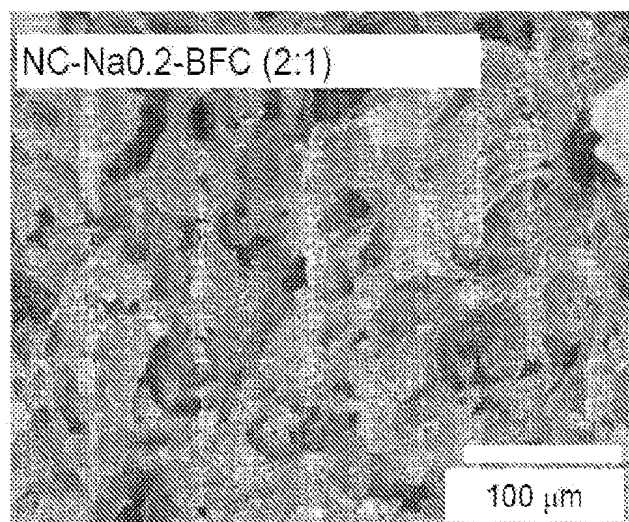
(a)



(b)

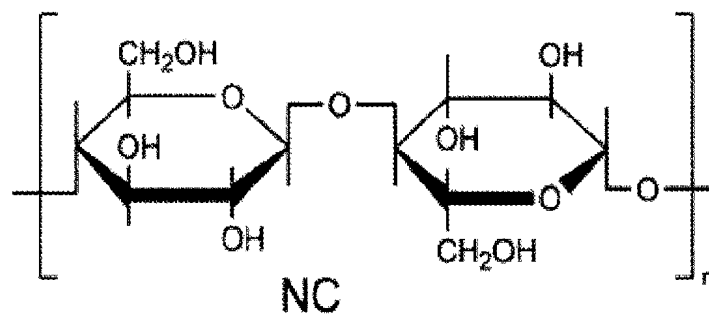


(c)

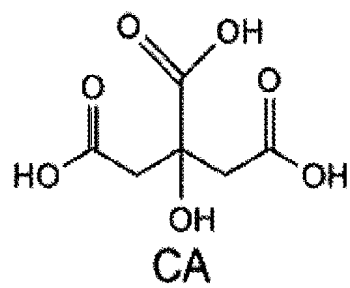


[図15]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/041664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/00(2006.01.01)

FI: C08J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025

Registered utility model specifications of Japan 1996-2025

Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104448397 A (HAINAN UNIVERSITY) 25 March 2015 (2015-03-25) claims, examples	1-7, 14
Y		8-13
X	CN 116426031 A (UNIV GUANGXI) 14 July 2023 (2023-07-14) claims, paragraphs [0004]-[0018], examples	1-7, 14
Y		8-13
Y	WO 2021/256038 A1 (JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY) 23 December 2021 (2021-12-23) claims, paragraphs [0043]-[0051], examples	8-13
A	US 6129867 A (FINANCIERE ELYSEES BALZAC) 10 October 2000 (2000-10-10) entire text	1-14
A	CN 103060937 A (WUHAN UNIVERSITY) 24 April 2013 (2013-04-24) entire text	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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 January 2025

Date of mailing of the international search report

10 February 2025

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/041664

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104448397	A	25 March 2015	(Family: none)	
CN	116426031	A	14 July 2023	(Family: none)	
WO	2021/256038	A1	23 December 2021	US 2023/0235146 A1	
				claims, paragraphs [0056]-	
				[0064], examples	
US	6129867	A	10 October 2000	EP 897411 A	
				entire text	
CN	103060937	A	24 April 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/00(2006.01)i FI: C08J3/00																										
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）） C08J3/00 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>1971-2025年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2025年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2025年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2025年	日本国実用新案登録公報	1996-2025年	日本国登録実用新案公報	1994-2025年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2025年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2025年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2025年																									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104448397 A (UNIV HAINAN) 25.03.2015 (2015-03-25) 請求の範囲,実施例</td> <td>1-7,14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>8-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 116426031 A (UNIV GUANGXI) 14.07.2023 (2023-07-14) 請求の範囲,段落0004-0018,実施例</td> <td>1-7,14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>8-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/256038 A1 (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構) 23.12.2021 (2021-12-23) 請求の範囲,段落0043-0051,実施例</td> <td>8-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6129867 A (FINANCIERE ELYSEES BALZAC) 10.10.2000 (2000-10-10) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103060937 A (UNIV WUHAN) 24.04.2013 (2013-04-24) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> ☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。 * 引用文献のカテゴリー “X” 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “I” 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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “E” 同一パテントファミリー文献			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	X	CN 104448397 A (UNIV HAINAN) 25.03.2015 (2015-03-25) 請求の範囲,実施例	1-7,14	Y		8-13	X	CN 116426031 A (UNIV GUANGXI) 14.07.2023 (2023-07-14) 請求の範囲,段落0004-0018,実施例	1-7,14	Y		8-13	Y	WO 2021/256038 A1 (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構) 23.12.2021 (2021-12-23) 請求の範囲,段落0043-0051,実施例	8-13	A	US 6129867 A (FINANCIERE ELYSEES BALZAC) 10.10.2000 (2000-10-10) 全文	1-14	A	CN 103060937 A (UNIV WUHAN) 24.04.2013 (2013-04-24) 全文	1-14
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																								
X	CN 104448397 A (UNIV HAINAN) 25.03.2015 (2015-03-25) 請求の範囲,実施例	1-7,14																								
Y		8-13																								
X	CN 116426031 A (UNIV GUANGXI) 14.07.2023 (2023-07-14) 請求の範囲,段落0004-0018,実施例	1-7,14																								
Y		8-13																								
Y	WO 2021/256038 A1 (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構) 23.12.2021 (2021-12-23) 請求の範囲,段落0043-0051,実施例	8-13																								
A	US 6129867 A (FINANCIERE ELYSEES BALZAC) 10.10.2000 (2000-10-10) 全文	1-14																								
A	CN 103060937 A (UNIV WUHAN) 24.04.2013 (2013-04-24) 全文	1-14																								
国際調査を完了した日 30.01.2025		国際調査報告の発送日 10.02.2025																								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430																								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/041664

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	104448397	A	25.03.2015	(ファミリーなし)	
CN	116426031	A	14.07.2023	(ファミリーなし)	
WO	2021/256038	A1	23.12.2021	US 2023/0235146 A1	
				請求の範囲,段落0056-0064, 実施例	
US	6129867	A	10.10.2000	EP 897411 A	
				全文	
CN	103060937	A	24.04.2013	(ファミリーなし)	