

(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
2023年11月2日(02.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/210831 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 20/02 (2006.01) *C02F 1/28* (2023.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/016989

(22) 国際出願日: 2023年4月28日(28.04.2023)

(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:
PCT/JP2022/019877 2022年4月28日(28.04.2022) JP

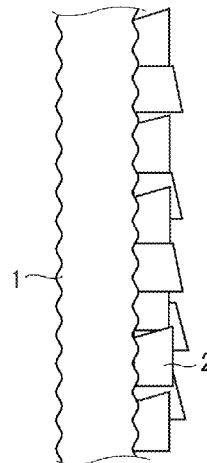
(71) 出願人: 国立大学法人金沢大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KANAZAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 Ishikawa (JP). 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 長谷川 浩 (HASEGAWA, Hiroshi); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 阪井優斗 (SAKAI, Yuto); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 湯之下 航季 (YUNOSHITA, Koki); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 中窪 圭佑 (NAKAKUBO, Keisuke); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 眞塩 麻彩実 (MASHIO, Asami); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). ウォンクオホン (WONG, Kuo Hong); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 遠藤 克 (ENDO, Masaru); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 新

(54) Title: COMPLEX AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 複合体及びその製造方法

[図4]



(57) **Abstract:** The present invention provides a novel complex having the effect of efficiently adsorbing and collecting arsenic(V) dissolved in water, and a novel arsenic adsorbent. A complex according to the present disclosure has a structure in which metal particles including zero-valent and/or trivalent iron are supported on a microfibrinous cellulose surface. The metal particles of the complex contain at least one type of metal oxide, hydroxide, or oxyhydroxide selected from zirconium and titanium, together with zero-valent and/or trivalent iron. The molar ratio [iron/(zirconium + titanium)] of the iron (elementary iron equivalent) and the metal oxide, hydroxide, or oxyhydroxide (elementary metal equivalent; total amount when containing two or more compounds) is preferably 1-100. An arsenic adsorbent according to the present disclosure contains the complex.



WO 2023/210831 A1

井 隆 (ARAI, Takashi); 〒1088230 東京都港区
港南 2 - 1 8 - 1 株式会社ダイセル内
Tokyo (JP). 三橋 陽子 (MITSUHASHI, Yoko);
〒1088230 東京都港区港南 2 - 1 8 - 1 株
式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 園田・小林弁理士法人 (SONODA
& KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY
LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目 1
番 1 号新宿三井ビル 3 4 階 Tokyo (JP).

(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))

(57) 要約: 水中に溶解するヒ素 (V) を効率よく吸着・回収する効果を有する新規の複合体、及び新規のヒ素吸着剤を提供する。本開示の複合体は、微小繊維状セルロース表面に、0 価及び／又は 3 価の鉄を含む金属粒子を担持した構成を有する。前記複合体は、前記金属粒子が、0 価及び／又は 3 価の鉄と共に、ジルコニウム及びチタンから選択される少なくとも 1 種の金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を含有し、前記鉄 (鉄元素換算値) と前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物 (金属元素換算値; 2 種以上含有する場合はその総量) のモル比 [鉄 / (ジルコニウム + チタン)] が 1 ~ 100 であることが好ましい。また、本開示のヒ素吸着剤は前記複合体を含む。

明 細 書

発明の名称：複合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、新規の複合体、前記複合体の製造方法、前記複合体を含むヒ素吸着剤、前記ヒ素吸着剤を用いた浄水の製造方法、並びに前記ヒ素吸着剤を備えた浄水装置に関する。

背景技術

[0002] ヒ素は、環境中に広く分布しているが、有害性が高く、微量であっても長期間摂取することで、種々の疾患を引き起こし、健康被害をもたらすことが知られている。

[0003] そして、東南アジアをはじめ世界各地で発生している井戸水の無機ヒ素汚染が、大きな環境問題となっている。そのため、水中に含まれるヒ素を除去する方法が求められている。

[0004] 例えば、特許文献1には、水酸化第2鉄を、スチレンーアクリル共重合体バインダーと混合し、ペレット化して得られる吸着剤は、強酸性水中からヒ素（ⅠⅠⅠ）を吸着して除去するのに有用であることが記載されている。

[0005] 特許文献1：特開2008-207110号公報

発明の概要

[0006] ヒ素（Ⅴ）は鉄の表面に吸着するが、前記吸着剤は、バインダーに担持された水酸化第2鉄が水に溶解するため、ヒ素（Ⅴ）の吸着面を広く確保することが困難であった。また、水酸化第2鉄は、スチレンーアクリル酸共重合体バインダーのカルボキシル基に結合して担持されるため、単位重量当たりの鉄担持量を増やすことが困難であり、ヒ素（Ⅴ）を効率よく吸着することができなかった。

[0007] 従って、本開示の目的は、水中に溶解するヒ素（Ⅴ）を効率よく吸着・回収する効果を有する新規の複合体を提供することにある。

本開示の他の目的は、前記複合体の製造方法を提供することにある。

本開示の他の目的は、水中に溶解するヒ素（V）を効率よく吸着・回収することができる新規のヒ素吸着剤を提供することにある。

本開示の他の目的は、前記ヒ素吸着剤を用いた浄水の製造方法を提供することにある。

本開示の他の目的は、前記ヒ素吸着剤を備えた浄水装置を提供することにある。

[0008] 本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下の事項を見出した。

1. 微小繊維状セルロースは表面積が極めて大きく、その上、鉄が結合する水酸基を構成単位当たり3個も有するため、単位重量当たりの鉄担持量を増やすことができること

2. 微小繊維状セルロースの表面に金属粒子を担持すると、金属粒子の凝集を抑制することができ、ヒ素の吸着に有効な金属粒子の表面積が広く確保できること

3. 微小繊維状セルロースは親水性に優れ、水に浸漬すると、微小繊維状セルロース中に水が容易に浸透するため、水中に溶解するヒ素が、微小繊維状セルロースに担持された金属粒子に効率的に吸着されること

本開示はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本開示は、微小繊維状セルロース表面に、0価及び／又は3価の鉄を含む金属粒子を担持した構成を有する複合体を提供する。

[0010] 本開示は、また、微小繊維状セルロース1g当たりの0価及び3価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）が1～100mmolである前記複合体を提供する。

[0011] 本開示は、また、微小繊維状セルロースがマイクロフィブリル化セルロースである前記複合体を提供する。

[0012] 本開示は、また、前記金属粒子が、0価及び／又は3価の鉄と共に、ジルコニウム及びチタンから選択される少なくとも1種の金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を含有し、

前記鉄（鉄元素換算値）と前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物（金属元素換算値；2種以上含有する場合はその総量）のモル比〔鉄／（ジルコニウム及び／又はチタン）〕が1～100である前記複合体を提供する。

[0013] 本開示は、また、前記3価の鉄が、酸化鉄、水酸化鉄、及びオキシ水酸化鉄から選択される少なくとも1種の鉄化合物である前記複合体を提供する。

[0014] 本開示は、また、前記金属粒子の体積相当球の粒子直径が1 μm 以上である前記複合体を提供する。

[0015] 本開示は、また、下記反応1又は反応2を経て前記複合体を製造する、複合体の製造方法を提供する。

〔反応1〕水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させ、吸着した鉄化合物を還元する

〔反応2〕水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物と塩基性化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに3価の鉄コロイドを吸着させ、粒子に成長させる

[0016] 本開示は、また、前記複合体を含むヒ素吸着剤を提供する。

[0017] 本開示は、また、ヒ素汚染水を、前記ヒ素吸着剤で処理して浄水を得る、浄水の製造方法を提供する。

[0018] 本開示は、また、前記ヒ素吸着剤を備えた浄水装置を提供する。

[0019] 本開示の複合体は、親水性に優れ、表面積が極めて大きい微小繊維状セルロースに、ヒ素吸着表面を有する金属粒子が分散して担持された構成を有する。そのため、前記複合体を水中に浸漬すると、水中に溶解したヒ素を効率よく吸着して回収することができる。

また、前記複合体は、ヒ素と類似の化学的性質を有するリン（P）が共存しても、ヒ素を選択的に吸着・回収することができる。

さらに、前記複合体は、燃焼させても排気問題を生じることがなく、ヒ素を吸着させたあとは燃焼させて減容することにより、埋め立て等の処分に係る費用を大幅に削減することができる。

従って、前記複合体はヒ素吸着剤として極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例で得られた複合体（１）のA s（V）吸着率とp Hとの関係を示す図である。

[図2]実施例で得られた複合体（１）の、陰イオン共存下におけるA s（V）吸着率を示す図である。

[図3]実施例２で得られた複合体（２）のS E M画像を示す図である（倍率：5 0 0 0倍）。

[図4]本開示の一実施形態において、複合体において、微小繊維状セルロース（１）表面に酸化鉄粒子が結合することを示す図である。

[図5]実施例１の複合体（１）、又は比較例１の０価の鉄粉の分散性を示す図である。

[図6]実施例２で得られた複合体（２）の図３とは異なる視野のS E M画像を示す図である（倍率：5 0 0 0倍）。

[図7]実施例４で得られた複合体（３）のS E M画像を示す図である（倍率：5 0 0 0倍）。

[図8]実施例５で得られた複合体（４）のS E M画像を示す図である（倍率：5 0 0 0倍）。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本開示の一実施形態について詳細に説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本開示の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。本開示は、実施形態によって限定されることなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他の如何なる特徴とも組み合わせることができる。

一実施形態について記載した特定の説明が他の実施形態についても当てはまる場合には、他の実施形態においてはその説明を省略している場合がある。また、本開示に記載されている数値範囲の下限値及び／又は上限値は、その数値範囲内の数値であって、実施例で示されている数値に置き換えてもよい。

本開示において数値範囲についての「X～Y」との表現は、「X以上Y以下」であることを意味している。

本開示において、成分や物質などについての「S及び／又はT」との表現は、「S及びTからなる群から選ばれた少なくとも一種」であることを意味している。

[0022] [複合体]

本開示の複合体は、微小繊維状セルロース表面に、0価の鉄又は3価の鉄を含む金属粒子を担持した構成を有する。尚、前記複合体は、金属粒子として、0価の鉄を含む金属粒子、3価の鉄を含む金属粒子、及び0価と3価の鉄を含む金属粒子から選択される少なくとも1種を含む。

[0023] 前記3価の鉄化合物には、例えば、酸化鉄 (Fe_2O_3)、水酸化鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、オキシ水酸化鉄 (FeOOH) 等の水に不溶の化合物が含まれる。前記3価の鉄化合物としては、酸化鉄 (Fe_2O_3)、及びオキシ水酸化鉄 (FeOOH) からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0024] さらに、前記金属粒子は、鉄成分として少なくとも0価の鉄（すなわち、金属鉄）又は3価の鉄を含有し、その他の鉄成分を含有していても良いが、金属粒子に含まれる鉄成分（すなわち、鉄を含有する化合物）全量において、0価の鉄と3価の鉄の合計含有量の占める割合は、例えば50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上、とりわけ好ましくは95重量%以上である。尚、上限は100重量%である。

[0025] 前記金属粒子は、鉄成分以外にも他の金属成分を含有していても良く、例

例えば、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、酸化チタン、水酸化チタン、オキシ水酸化チタン等の、ジルコニウム及びチタンから選択される少なくとも1種の金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を含有していても良い。

また、前記金属の酸化物、水酸化物、及びオキシ水酸化物から選択される2種以上を組み合わせで含有していても良い。金属粒子は、鉄成分を前記他の金属との混合酸化物として含有していてもよい。

前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物はヒ素（例えば、5価のヒ素）に対する親和性に優れる。そのため、微小繊維状セルロース表面に、鉄成分と共に前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を担持すれば、又は鉄成分と前記金属成分との混合酸化物を担持すれば、ヒ素吸着力をより一層向上することができる。鉄（III）含有粒子が、水に不溶の3価の鉄化合物以外にも他の成分を含有する場合、ジルコニウム及びチタンから選択される少なくとも1種の金属の酸化物及びオキシ水酸化物からなる群から選択される少なくとも1種を含有することがより好ましい。金属粒子が、鉄成分と前記他の金属の少なくとも1種との混合酸化物を含有する場合、ジルコニウム及び／又はチタンとの混合酸化物（ $\text{Fe}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 等）の少なくとも1種を含有することが好ましい。

金属粒子は、鉄成分（0価の鉄及び／又は3価の鉄）、前記ジルコニウム及び／若しくはチタンの酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物の少なくとも1種、並びに鉄成分と前記金属の少なくとも1種との混合酸化物から選択される少なくとも2種以上を如何なる組み合わせで含有してもよく、鉄成分（0価の鉄及び／又は3価の鉄）、ジルコニウム及び／又はチタンの化合物、並びに鉄成分とジルコニウム及び／又はチタンとの混合酸化物の全てを含有していてもよい。

[0026] 前記金属粒子が0価及び／又は3価の鉄と前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を含有する場合、前記鉄（鉄元素換算値）と前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物（金属元素換算値；2種以上含有す

る場合はその総量)のモル比〔鉄／(ジルコニウム+チタン)〕は、例えば1～100である。前記金属粒子が、3価の鉄と前記他の金属との混合酸化物を含有する場合、前記鉄(鉄元素換算値)と他の金属(金属元素換算値; 2種以上含有する場合はその総量)のモル比〔鉄／(ジルコニウム+チタン)〕は、例えば1～100である。前記モル比の上限値は、好ましくは50、より好ましくは30、更に好ましくは20、特に好ましくは15である。前記モル比の下限値は、好ましくは2、特に好ましくは3、最も好ましくは5である。すなわち、モル比〔鉄／(ジルコニウム+チタン)〕は、これらの上限値及び下限値の如何なる組み合わせであってもよいが、好ましくは2以上50以下、より好ましくは2以上30以下、更に好ましくは3以上20以下、更に好ましくは5以上15以下である。

ここで、「ジルコニウム+チタン」とは、「ジルコニウム及び／又はチタン」を意味する。すなわち、〔鉄／(ジルコニウム+チタン)〕は、「鉄／(ジルコニウム及び／又はチタン)」を意味する。

一実施形態において、モル比〔鉄／(ジルコニウム+チタン)〕は、「鉄／ジルコニウム」又は「鉄／チタン」のモル比であることが好ましい。

[0027] 前記金属粒子の形状は特に制限がなく、例えば、球状(真球状、略真球状、楕円球状など)、多面体状、針状、平板状、りん片状、不定形状等を挙げることができる。

[0028] 前記金属粒子の体積相当球の粒子直径(以後、「体積相当径」と称する場合がある)は、例えば100 μm 以下であり、好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは20 μm 以下、最も好ましくは10 μm 以下である。前記粒子直径の下限値は、例えば0.1 μm であり、好ましくは1 μm である。すなわち、粒子の体積相当球の粒子直径は、これらの上限値及び下限値の如何なる組み合わせであってもよいが、例えば0.1 μm 以上100 μm 以下、好ましくは0.1 μm 以上50 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以上20 μm 以下、更に好ましくは0.1 μm 以上10 μm 以下である。0.1 μm 以上10 μm 以下の場合、1 μm 以上10 μm 以下であってもよい。

[0029] 前記体積相当球の粒子直径は、SEM観察や画像解析から粒子を立方体と近似して求めることができる。体積相当球の粒子直径は、少なくとも1つのSEMの二次元粒子画像において、任意に選択した粒子について当該粒子を立方体とみなして3辺の乗算から体積(V)を算出し、下式により体積相当球粒子直径(D)を算出した値である。

$$D = (6 / \pi V)^{(1/3)}$$

一実施形態において、金属粒子の体積相当径は、少なくとも1つのSEMの二次元粒子画像において、任意に選択した10個の粒子あたり少なくとも1個以上の粒子が上記数値範囲内であるが、少なくとも1個以上の粒子が1 μm 以上であることが好ましく、解析した粒子の15%以上が1 μm であることが好ましい。

一実施形態において、金属粒子が金属成分として0価の鉄（すなわち、金属鉄）又は3価の鉄を含有する場合、解析した粒子の15%以上の体積相当径が1 μm 以上であることが好ましい。

一実施形態において、金属粒子が金属成分として3価の鉄と前記他の金属化合物を含む（又は鉄成分を該金属化合物の金属との混合酸化物として含む）場合、解析した粒子の15%以上の体積相当径が1 μm 以上であることが好ましい。ここで、他の金属化合物がジルコニウム化合物である場合、解析した粒子の40%以上の体積相当径が1 μm 以上であることが好ましい。他の金属化合物がチタン化合物である場合、解析した粒子の15%以上の体積相当径が1 μm 以上であることが好ましい。

一実施形態において、金属粒子の体積相当径が1 μm 以上である、とは、少なくとも1つのSEMの二次元画像において、任意の範囲の微小繊維状セルロース表面に対し、15%以上の面積が体積相当径が1 μm 以上の粒子により覆われていることを意味してもよい。このとき、他の金属化合物がジルコニウム化合物である場合、任意の範囲の微小繊維状セルロース表面に対し、40%以上の面積が体積相当径が1 μm 以上の粒子により覆われていることが好ましく、他の金属化合物がチタン化合物である場合、任意の範囲の微小繊維

維状セルロース表面に対し、15%以上の面積が体積相当径が1 μm 以上の粒子により覆われていることが好ましい。

[0030] 製造時に中性条件に近いpHの緩衝液中で粒子を成長させることにより、金属粒子の粒子直径が1 μm 以上100 μm 以下になり易い。

[0031] 前記複合体（若しくは、複合体に含まれる、微小繊維状セルロースと前記金属粒子の合計）1 gにおける、前記0価と3価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）は、例えば1～100 mmolである。前記担持量の上限値は、好ましくは80 mmol、より好ましくは70 mmol、更に好ましくは60 mmol、更に好ましくは40 mmol、特に好ましくは30 mmol、最も好ましくは10 mmol、とりわけ好ましくは5 mmolである。前記担持量の下限値は、好ましくは1.0 mmolであり、2 mmolであっても、3 mmolであってもよい。すなわち、前記0価と3価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）は、これらの上限値及び下限値の如何なる組み合わせであってもよいが、好ましくは1.0 mmol以上80 mmol以下、より好ましくは1.0 mmol以上70 mmol以下、更に好ましくは1.0 mmol以上60 mmol以下、更に好ましくは1.0 mmol以上40 mmol以下、更に好ましくは1.0 mmol以上30 mmol以下、更に好ましくは1.0 mmol以上10 mmol以下、更に好ましくは1.0 mmol以上5 mmol以下である。

複合体における0価と3価の鉄の合計担持量は、複合体に6 mol/L塩酸を加えて0価と3価の鉄を鉄(III)イオンとして溶出させ、溶離液中の鉄(III)イオンの濃度をICP発光分光分析機等の機器で測定することにより、実施例に記載の方法で評価することができる。

[0032] 微小繊維状セルロース1 g当たりの0価と3価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）は、例えば0.1～20 mmol、好ましくは1～10 mmol、特に好ましくは1～8 mmolである。例えば、1～5 mmolであっても、1.5～4 mmolであってもよい。

複合体に含まれる微小繊維状セルロースの重量は、前記複合体中の0価と

3 価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）から算出した 0 価の鉄と 3 価の粒子重量を、複合体の重量から減ずることで評価することができる。微小繊維状セルロース 1 g に対する 0 価の鉄と 3 価の鉄の担持量は、前記複合体中の 0 価と 3 価の鉄の合計担持量と複合体に含まれる微小繊維状セルロースの重量から算出することができる。

[0033] 微小繊維状セルロースは、例えばセルロース繊維が縦に引き裂かれ、微細化されたものであり、好ましくはミクロフィブリル化セルロースである。セルロース繊維が縦に引き裂かれるとは、セルロース繊維がその繊維方向に沿って引き裂かれることを意味する。

[0034] 微小繊維状セルロースの平均繊維長は、例えば 0.5 ～ 1.5 mm、好ましくは 0.5 ～ 1.2 mm、特に好ましくは 0.6 ～ 0.8 mm である。微小繊維状セルロースの平均繊維径は、例えば 0.5 ～ 50 μm である。

[0035] 微小繊維状セルロースのアスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）は、5 ～ 10000 が好ましく、7 ～ 5000 がより好ましく、10 ～ 3000 が更に好ましい。

[0036] 微小繊維状セルロースにおいて、繊維長及び繊維径は、SEM によって観察される二次元の粒子画像における、繊維の長軸の長さで短軸径である。

一実施形態において、微小繊維状セルロースのアスペクト比は、SEM 二次元セルロース画像において、10 本以上のセルロースの長軸の長さ、及び同一セルロースの短軸径を測定し、長軸の長さの平均値と短軸径の平均値から、平均繊維長／平均繊維径により算出される値である。或いは、微小繊維状セルロースのアスペクト比は、メーカーの公開する製品情報に記載の平均繊維長と平均繊維径（又は参考繊維径）から、平均繊維長／平均繊維径により算出される値であってもよい。

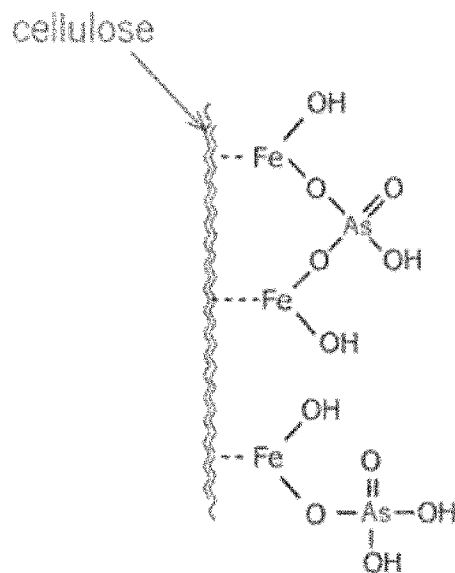
[0037] 前記複合体は、さらに他の成分を含有していても良いが、微小繊維状セルロースと金属粒子の占める割合は、前記複合体全量の例えば 50 重量％以上、好ましくは 60 重量％以上、特に好ましくは 70 重量％以上、最も好ましくは 80 重量％以上、とりわけ好ましくは 90 重量％以上である。微小繊維

状セルロースと金属粒子の占める割合が前記範囲を下回ると、ヒ素を効率よく且つ選択的に吸着することが困難となる傾向がある。

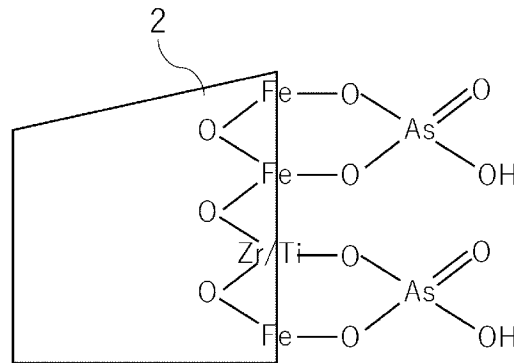
[0038] 微小繊維状セルロース（１）上に金属粒子（鉄（III）含有粒子（２））が成長した状態を図４に示す。微小繊維状セルロースの繊維表面に繊維径よりも小さな粒子が複数結合することで、繊維の表面のみに吸着する場合よりも多くの鉄を担持することができる。

ヒ素（V）は水溶液中においてはヒ酸イオンとして存在する。前記複合体は、水中において、金属粒子に含まれる０価及び／又は３価の鉄がヒ素（特に、ヒ酸イオン）の水酸基を介して錯形成することによって、ヒ素（特に、ヒ酸イオン）を吸着し固定する（化２）（下記参照）。

[化1]



[化2]



[0039] [化1] は、Celluloseに点線で接続した「Fe」は、Celluloseに吸着した鉄（III）含有粒子に含まれる鉄化合物の鉄を意味し、上記のように鉄がヒ素を吸着し固定する様子を示す。

[化2] は、鉄（III）含有粒子（2）に含まれる金属（Fe、Zr、Ti）がヒ素を吸着し固定する様子を示す。

[0040] 前記複合体のヒ素の吸着容量は、例えば $300 \mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは $350 \mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $400 \mu\text{mol/g}$ 以上、更に好ましくは $450 \mu\text{mol/g}$ 以上、特に好ましくは $500 \mu\text{mol/g}$ 以上、最も好ましくは $520 \mu\text{mol/g}$ 以上である。ヒ素の吸着容量の上限値は、例えば $5000 \mu\text{mol/g}$ 、特に $1000 \mu\text{mol/g}$ である。すなわち、複合体のヒ素の吸着容量は、これらの上限値及び下限値の如何なる組み合わせであってもよいが、例えば $300 \mu\text{mol/g}$ 以上 $5000 \mu\text{mol/g}$ 以下、好ましくは $350 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下、更に好ましくは $400 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下、更に好ましくは $450 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下、更に好ましくは $500 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下、更に好ましくは $520 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下である。

[0041] 前記複合体が含有する0価と3価の鉄の合計量（鉄元素換算値） 1mol 当たりのヒ素の吸着容量は、例えば 0.05mol 以上、好ましくは 0.0

8 m o l 以上、特に好ましくは 0. 1 m o l 以上、とりわけ好ましくは 0. 1 5 m o l 以上である。ヒ素の吸着容量の上限値は、例えば 1 0 m o l、更に 5 m o l、特に 3 m o l である。すなわち、複合体が含有する 0 価と 3 価の鉄の合計量（鉄元素換算値）1 m o l 当たりのヒ素の吸着容量は、これらの上限値及び下限値の如何なる組み合わせであってもよいが、例えば 0. 0 5 m o l 以上 1 0 m o l 以下、好ましくは 0. 0 8 m o l 以上 5 m o l 以下、より好ましくは 0. 1 m o l 以上 5 m o l 以下、更に好ましくは 0. 1 2 m o l 以上 3 m o l 以下である。0. 1 2 m o l 以上 3 m o l 以下の場合、0. 1 5 m o l 以上 3 m o l 以下であってもよい。

[0042] 0 価及び／又は 3 価の鉄は、ヒ素イオンとは高い親和性を有するが、ヒ素と化学的性質が近似するリンを含むリン酸二水素イオンや、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン等の他の陰イオンとは親和性が低い。前記複合体は前記特性を有する 0 価及び／又は 3 価の鉄を含有するため、他の陰イオン（例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、リン酸二水素イオン等）の共存下でも、ヒ素吸着力は低下することなく保持される。

[0043] 尚、前記複合体によるヒ素の吸着容量は、2 5℃において、1 0 0 0 m g / L のヒ素（V）水溶液 1 0 m L に、前記複合体 0. 0 1 g を浸漬し、振とう器で 3 0 分振とうした場合の吸着容量であり、実施例に記載の式から算出される。

[0044] 前記複合体は以上の特性を有するため、水中に溶解したヒ素（特に、ヒ素（V））を効率よく吸着して回収するためのヒ素吸着剤（特に、ヒ素（V）吸着剤）として好適に使用することができる。

[0045] [複合体の製造方法]

前記複合体は、例えば、下記反応〔1〕又は〔2〕を経て製造することができる。

〔反応 1〕水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させ、吸着した鉄化合物を還元する

〔反応 2〕水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物と塩基性化合物とを混合

して、微小繊維状セルロースに3価の鉄コロイドを吸着させ、粒子に成長させる

[0046] (反応1)

反応1は、水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させる吸着工程と、吸着した鉄化合物を還元する還元工程を含む。

[0047] 反応1は、還元工程の後に乾燥工程を含んでも良い。

[0048] 吸着工程は、水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させる工程である。

[0049] 微小繊維状セルロースは、例えばセルロース繊維が縦に引き裂かれ、微細化されたもの、すなわちマイクロフィブリル化セルロースである。微小繊維状セルロースは、例えば、特定の繊維長を有するセルロース繊維を、例えば、叩解処理及び／又は機械的剪断処理（例えば、ホモジナイズ処理）等に付すことによりセルロース繊維がその繊維方向に沿って引き裂かれ、製造することができる。

[0050] 前記セルロース繊維としては、例えば、木材パルプ（針葉樹パルプ、広葉樹パルプ）やコットンリンターパルプ由来のセルロース繊維を好適に用いることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。尚、前記パルプには、ヘミセルロースなどの異成分が含まれていてもよい。

[0051] また、前記セルロース繊維は、その表面に親水性基が付与されたものであっても良い。

[0052] 微小繊維状セルロースの平均繊維長は、例えば0.5～1.5mm、好ましくは0.5～1.2mm、特に好ましくは0.6～0.8mmである。微小繊維状セルロースの平均繊維径は、例えば0.5～50μmである。

微小繊維状セルロースのアスペクト比の例、好適例は、「複合体」の項に記載のとおりである。

[0053] 前記微小繊維状セルロースとしては、例えば、商品名「セリッシュ」「ろ

過名人」「PC110S」「PC110T」（以上、ダイセルミライズ（株）製）等の市販品を使用することができる。

[0054] 鉄化合物としては、例えば、 FeCl_3 等の3価の鉄化合物を使用することが好ましい。3価の鉄化合物を使用した場合、微小繊維状セルロースに吸着する鉄化合物は、例えば、3価の鉄イオンである。

[0055] 鉄化合物の使用量は、微小繊維状セルロース1gに対して、例えば1～100mmol、好ましくは1～50mmolである。

[0056] また、吸着反応系内（若しくは、水中）には、鉄化合物と共に、ジルコニウム化合物、チタン化合物等から選択される少なくとも1種の金属化合物を添加してもよい。鉄化合物と共に、前記金属化合物を添加することで、鉄化合物と前記金属化合物を微小繊維状セルロースに吸着させることができる。

[0057] 鉄化合物と前記金属化合物を使用する場合、前記鉄化合物（鉄元素換算値）と前記金属化合物（金属元素換算値；2種以上含有する場合はその総量）のモル比〔鉄／（ジルコニウム＋チタン）〕が、例えば1～100（好ましくは1～50、特に好ましくは1～10、最も好ましくは2～10、とりわけ好ましくは3～10）となる範囲で使用する事が、ヒ素吸着力を向上させる効果に特に優れる点で好ましい。

ここで、「ジルコニウム＋チタン」とは、「ジルコニウム（ジルコニウム化合物）及び／又はチタン（チタン化合物）」を意味する。すなわち、〔鉄／（ジルコニウム＋チタン）〕は、「鉄／（ジルコニウム化合物及び／又はチタン化合物）」を意味する。

一実施形態において、モル比〔鉄／（ジルコニウム＋チタン）〕は、「鉄／ジルコニウム化合物」又は「鉄／チタン化合物」のモル比であることが好ましい。

[0058] 前記ジルコニウム化合物としては、例えば、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、水酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム（ ZrCl_2O ）、塩化ジルコニウム（ ZrCl_4 ）等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

- [0059] 前記チタン化合物としては、例えば、塩化チタン、酸化チタン、水酸化チタン、オキシ水酸化チタン等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0060] 前記金属化合物としては、ヒ素との親和性に優れ、ヒ素の吸着量を向上する効果に特に優れる点で、前記金属の酸化物、水酸化物、及びオキシ水酸化物から選択される少なくとも1種であることが好ましく、前記金属の酸化物及びオキシ水酸化物からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、塩化酸化ジルコニウム ($ZrCl_2O$) 等のジルコニウム化合物が更に好ましい。
- [0061] 吸着工程では、水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合し、これらを攪拌することが好ましい。攪拌条件は、特に制限がないが、例えば100rpmで30～120分程度である。また、前記攪拌時の混合液の温度は、例えば25～60℃である。
- [0062] 前記攪拌時の反応雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。
- [0063] 還元工程は、鉄化合物を吸着した微小繊維状セルロースを還元反応に付して、0価の鉄を含む金属粒子を担持した微小繊維状セルロースを得る工程である。
- [0064] 前記還元反応は、還元剤を使用して行うことができる。前記還元剤としては、例えば、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素ナトリウム、水素化トリ (*sec*-ブチル) ホウ素リチウム、水素化トリ (*sec*-ブチル) ホウ素カリウム等の水素化ホウ素酸塩；水素化アルミニウムリチウム、水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムナトリウム等のアルミニウムのヒドリド化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0065] 前記還元剤の使用量は、鉄化合物1モルに対して、例えば0.1～10モ

ル、好ましくは0.1～5モル、特に好ましくは0.3～2モルである。

[0066] 前記還元反応は、例えば、微小繊維状セルロースと鉄化合物との混合物中に、還元剤を添加し、攪拌することにより行うことができる。攪拌条件としては、特に制限がないが、例えば、スターラーを用いて1時間程度である。攪拌時の混合液の温度は、例えば25～60℃である。

[0067] 前記反応の雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。

[0068] 前記還元反応を経て、微小繊維状セルロースに吸着した鉄化合物を還元して、微小繊維状セルロース表面に0価の鉄を析出させることができる。

[0069] 前記還元反応終了後、得られた反応生成物は、一般的な、沈殿・洗浄・濾過により分離精製できる。

[0070] 乾燥工程

還元工程を経て得られた0価の鉄を含む金属粒子を担持した微小繊維状セルロースを、乾燥する工程である。乾燥方法としては、周知慣用の方法を採用することができる。乾燥温度は、例えば室温～50℃程度である。乾燥工程を経て、微小繊維状セルロース表面に0価の鉄を含む金属粒子を担持した構成の、粉末状の複合体が得られる。

[0071] (反応2)

反応2は、水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物と塩基性化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに3価の鉄コロイドを吸着させる吸着工程、粒子に成長させる成長工程を少なくとも含む。

[0072] 反応2は、前記吸着・成長工程の後に乾燥工程を有していても良い。

[0073] 前記鉄化合物、及び前記微小繊維状セルロースとしては、反応1における鉄化合物、及び前記微小繊維状セルロースと同様のものを使用することができる。

[0074] 微小繊維状セルロースの使用量は、鉄化合物1mmolに対して、例えば10～1000mgである。

鉄化合物の使用量は、微小繊維状セルロース1gに対して、例えば1～1

00mmol、好ましくは1～50mmolである。

[0075] 吸着・成長工程は、例えば、水中で、微小繊維状セルロースと鉄化合物と塩基性化合物を混合し、攪拌することで、3価の鉄コロイドを微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させ、吸着した3価の鉄コロイドを成長させ、3価の鉄（水酸化鉄及び／又はオキシ水酸化鉄）を含む金属粒子を析出させることができる。

[0076] 攪拌条件は、特に制限がないが、例えば100rpmで30～120分程度である。また、前記攪拌時の混合液の温度は、例えば25～60℃である。

[0077] 吸着・成長反応系内（若しくは、水中）における鉄化合物の濃度（鉄元素換算値）は、例えば0.1～10重量%である。

[0078] 塩基性化合物としては、例えば、アンモニア等の有機塩基や、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウムなど）の水酸化物等の無機塩基が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0079] 吸着・成長反応は、pHを例えば2～14（pHの下限値は好ましくは3、特に好ましくは6である。pHの上限値は好ましくは12、特に好ましくは10、最も好ましくは9である）に調整すること、また、別の一実施形態において、例えば4～13（pHの下限値は好ましくは5、特に好ましくは6である。pHの上限値は好ましくは12、特に好ましくは10、最も好ましくは9である）に調整することが、3価の鉄を含む金属粒子の析出を促進する効果が得られる点で好ましい。吸着・成長反応におけるpHは、これらの上限値及び下限値の如何なる組み合わせであってもよい。pHの調整は、周知慣用のpH調整剤や、緩衝液を使用することができる。

[0080] 吸着・成長反応温度は、例えば室温（25℃）～100℃である。吸着・成長反応時間は、例えば、0.5～10時間である。

[0081] 前記吸着・成長反応により、3価の鉄（例えば、水酸化鉄及び／又はオキシ水酸化鉄）を含む金属粒子が生成する。

[0082] また、吸着・成長反応系内に、鉄化合物と共に、ジルコニウム化合物、チタン化合物等から選択される少なくとも1種の金属化合物を添加することで、3価の鉄と前記金属化合物を含有する金属粒子、及び／又は鉄と前記金属の少なくとも1種との混合酸化物を含有する金属粒子が得られる。

[0083] 鉄化合物と前記金属化合物を使用する場合、前記鉄化合物（鉄元素換算値）と前記金属化合物（金属元素換算値；2種以上含有する場合はその総量）のモル比〔鉄／（ジルコニウム＋チタン）〕が、例えば1～100（好ましくは1～50、特に好ましくは1～10、最も好ましくは2～10、とりわけ好ましくは3～10）となる範囲で使用的ことが、ヒ素吸着力を向上させる効果に特に優れる点で好ましい。

[0084] 前記ジルコニウム化合物としては、例えば、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウム等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することが出来る。

[0085] 前記チタン化合物としては、例えば、塩化チタン、酸化チタン等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することが出来る。

[0086] 前記ジルコニウム化合物とチタン化合物のなかでも、ジルコニウム化合物が、ヒ素との親和性に優れ、ヒ素の吸着量を向上する効果に特に優れる点で好ましい。

[0087] 乾燥工程

吸着・成長工程を経て得られた3価の鉄を含む金属粒子（例えば、水酸化鉄及び／又はオキシ水酸化鉄を含む金属粒子）と、必要に応じて前記金属化合物（又は鉄と前記金属の少なくとも1種との混合酸化物）を担持した微小繊維状セルロースを、乾燥する工程である。乾燥温度は、例えば室温から50℃程度である。乾燥工程を経て、微小繊維状セルロース表面に3価の鉄を含む金属粒子（例えば、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄、及び酸化鉄から選択される少なくとも1種を含む金属粒子）と、必要に応じて前記金属化合物（又は鉄と前記金属の少なくとも1種との混合酸化物）を担持した構成の、粉末

状の複合体が得られる。

[0088] [ヒ素吸着剤]

本開示のヒ素吸着剤は、前記複合体を含む。前記ヒ素吸着剤は、前記複合体以外にも他の成分を含有していても良いが、ヒ素吸着剤全量（若しくは、ヒ素吸着剤に含まれる不揮発分全量）における前記複合体の占める割合は、例えば50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上、とりわけ好ましくは95重量%以上である。尚、前記ヒ素吸着剤は前記複合体のみからなるものであってもよい。

[0089] 尚、本開示において「不揮発分」とは、溶剤（水や有機溶媒を含む）以外の成分の合計重量であり、例えば、1gのヒ素吸着剤を常圧下において100℃で1時間加熱した後に残る成分である。

[0090] 前記ヒ素吸着剤の形状としては、本開示の効果を損なわない限り特に制限されるものではないが、水溶液中のヒ素を吸着させた後に、水溶液からの回収が容易な点において、ゲル状、粉末状、又はペレット状が好ましい。

[0091] 本開示のヒ素吸着剤は前記複合体を含むため、水中に溶解したヒ素（V）を吸着して除去する用途に好適に使用することができる。

[0092] 前記ヒ素吸着剤は、前記複合体の製造方法により複合体を製造し、必要に応じて他の成分を添加し、また必要に応じて成形することで調製することができる。

[0093] [浄水の製造方法]

本開示の浄水の製造方法は、ヒ素汚染水（ヒ素で汚染された水であり、ヒ素濃度は、例えば5μmol/L以上である。5mmol/L以上であってもよい。）を、前記ヒ素吸着剤（或いは、前記複合体）で処理して、浄水（例えば、前記汚染水に含まれるヒ素の99重量%以上（更に好ましくは99.9重量%以上）が除去されてなる浄水）を得る方法である。

[0094] ヒ素（V）は水溶液中においてはヒ酸イオンとして存在する。そして、前記ヒ素吸着剤（或いは、前記複合体）は、金属粒子に含まれる0価及び／又

は3価の鉄が、ヒ酸イオンの水酸基を介して錯形成することによって、ヒ素イオンを吸着し、回収する。

[0095] 汚染水を前記ヒ素吸着剤で処理する方法とは、すなわち汚染水に含まれるヒ素を前記ヒ素吸着剤に吸着させる方法である。前記方法としては、特に制限されることがなく、例えば、前記ヒ素吸着剤をカラム等に充填し、そこに汚染水を流す方法や、汚染水中に前記ヒ素吸着剤を加え、攪拌する方法等が挙げられる。

[0096] 前記ヒ素吸着剤で処理する際には、汚染水のpHを例えば10以下（例えば1～10、好ましくは2～10）、好ましくは8以下に調整することが、ヒ素をより一層効率よく回収することができる点で好ましい。尚、前記pH調整は、周知慣用のpH調整剤を用いて行うことができる。

[0097] また、ヒ素吸着剤にヒ素を吸着させた後は、ヒ素を吸着したヒ素吸着剤を燃焼させることによって、顕著に減容することができ、処分にかかる費用を軽減することができる。

[0098] 本開示の浄水の製造方法によれば、ヒ素で汚染された水から効率よくヒ素を除去することができ、ヒ素汚染のない浄水を効率よく製造することができる。

[0099] [浄水装置]

本開示の浄水装置は、前記ヒ素吸着剤（或いは、前記複合体）を備える。

[0100] ヒ素吸着剤の装備方法としては、特に制限がない。例えば、ヒ素吸着剤をカラム等に充填した状態で装備する方法が挙げられる。

[0101] 従って、前記浄水装置は、上記ヒ素吸着剤を充填したカラムを備えるものであってよい。

[0102] 前記浄水装置は、上記ヒ素吸着剤の他、ヒ素吸着剤に浄化前の水を供給するための装置や、ヒ素吸着剤により浄化された後の水を排出する装置等、必要な構成を備えることができる。

[0103] 前記浄水装置は、上記ヒ素吸着剤を備えるため、ヒ素で汚染された水から効率よくヒ素を除去することができ、ヒ素汚染のない浄水を効率よく製造す

ることができる。

[0104] 以上、本開示の各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲において、適宜、構成の付加、省略、置換、及び変更が可能である。また、本開示は、実施形態によって限定されることはなく、請求の範囲の記載によってのみ限定される。

実施例

[0105] 以下、実施例により本開示をより具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0106] 実施例 1

100 mL フラスコに、マイクロフィブリル化セルロース（以後、「CMF」と称する場合がある）（平均繊維長：0.6～0.8 mm、参考繊維径：0.5～50 μm 、商品名「ろ過名人」、ダイセルミライズ（株）製）0.10 g、10 重量% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 mL を加え、室温下において、スターラーで 1 時間攪拌した。

その後、溶液を攪拌しながら、フラスコ内に、1 mmol/L の NaBH_4 水溶液を 7.0 mL 加え、室温下において、スターラーで 1 時間攪拌した。

メンブランフィルター（ニトロセルロース、孔径：0.45 μm ）を用いて吸引ろ過により固形分を回収し、40℃で乾燥させることで0価の鉄粒子がセルロースナノファイバーに担持されてなる複合体（1）（ $\text{Fe}^0\text{-CMF}$ ）（体積相当径：1 μm 以上）を得た。

この複合体の、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの0価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）は 3.3 mmol であった。

[0107] （評価 1）

複合体（1）、又は比較例 1 としての0価の鉄粉（富士フイルム和光純薬（株）製、以後「 Fe^0 」と称する場合がある）0.010 g を水 10 mL に分散させ、スターラーで 10 分攪拌して分散性を目視で確認した。

結果を図 5 に示す。その結果、複合体（1）は凝集が抑制され、分散状態が維持された。このことから、複合体（1）は、水中において、ヒ素吸着に

寄与する 0 価の鉄粒子の表面積を広く保持できることが分かる。

一方、0 価の鉄粉は、水中において凝集して、沈殿した。

[0108] (評価 2)

複合体 (1) について、塩酸を加えて 0 価と 3 価の鉄を鉄 (III) イオンとして溶出させ、溶離液中の鉄 (III) イオンの濃度を測定することにより、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 0 価及び 3 価の鉄の合計担持量 (鉄元素換算値) を評価した。

50 mL 遠沈管に複合体 (1) 0.01 g、6 mol/L 塩酸 5 mL を加え、振盪機を用いて室温で 20 分攪拌した。メンブランフィルター (ニトロセルロース、孔径: 0.45 μ m) を用いてろ過し、濾液中の鉄イオン濃度 (C_e : mol/L) を ICP 発光分光分析機 (Thermo Fischer Scientific 社製 iCAP 6300) で定量した。複合体の重量を m (g)、使用した塩酸の量を V (mL) とし、下式から、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 0 価及び 3 価の鉄の合計担持量 (鉄元素換算値) を評価した。

$$\text{合計担持量} = C_e \times V / m$$

上記複合体の重量から、上記のように求めた鉄の担持量を減ずることによって微小繊維状セルロースの重量を評価し、該微小繊維状セルロース 1 g に対する鉄の担持量 (CMF 1 g 当たりの鉄粒子担持量推算値、表 1) を算出した。

[0109] なお、実施例 2～7 で得られた複合体においても、同様の方法により、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 0 価及び 3 価の鉄の合計担持量 (鉄元素換算値) 及び微小繊維状セルロース 1 g に対する鉄の担持量を評価した (表 1)。

[0110] (評価 3)

複合体 (1) について、0.01 mol 硝酸、又は緩衝液を用いて pH を 2～12 に調整したヒ素水溶液 (初期ヒ素濃度 10 μ mol/L) を調整し、ヒ素除去率の pH 依存性を評価した。

[0111] 前記ヒ素水溶液 10 mL に複合体 (1) 0.02 g を加え、25℃において、振盪機で 20 分攪拌した。メンブランフィルター（ニトロセルロース、孔径：0.45 μm ）を用いてろ過し、濾液中のヒ素イオン濃度（ C_e ： $\mu\text{mol/L}$ ）を ICP 発光分光分析機（Thermo Fischer Scientific 社製 iCAP 6300）で定量した。溶液中のヒ素イオンの初期濃度を C_0 （ $\mu\text{mol/L}$ ）とし、下記式から除去率（%）を算出した。

$$\text{除去率} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

緩衝液は、酢酸（pH 3–5）、2-（N-モルホリノ）-エタンスルホン酸（pH 6）、4-（2-ヒドロキシエチル）-1-ピペラジンエタンスルホン酸（pH 7–8）、塩化アンモニウム（pH 9）、3-〔N-トリス（ヒドロキシメチル）メチル-3-アミノ〕-1-プロパンスルホン酸（pH 9）、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸（pH 10–12）、および水酸化ナトリウムを用いて調整した。結果を図 1 に示す。

[0112] 図 1 から、複合体 (1) は、pH 10 以下において 90% を超えるヒ素吸着率を示すことが分かる。そして、pH 8 以下においては、100% に近いヒ素吸着率を示すことが分かる。

[0113] （評価 4）

複合体 (1) について、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、前記の緩衝液（評価 3 を参照）を用いて、塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオンの濃度を 0.1 mmol/L、1 mmol/L、又は 100 mmol/L としたヒ素水溶液（ヒ素初期濃度：10 $\mu\text{mol/L}$ 、pH 3）を調整し、陰イオン共存下におけるヒ素除去率の変化を評価した。

[0114] 前記ヒ素水溶液 10 mL に、複合体 (1) 0.02 g を加えて、25℃において、振盪機で 20 分攪拌した。メンブランフィルター（ニトロセルロース、孔径：0.45 μm ）を用いてろ過し、濾液中のヒ素イオン濃度（ C_e ： $\mu\text{mol/L}$ ）を ICP 発光分光分析機（Thermo Fischer Scientific 社製 iCAP 6300）で定量した。溶液中のヒ素

イオンの初期濃度を C_0 ($\mu\text{mol/L}$) とし、下記式から除去率 (%) を算出した。結果を図 2 に示す。

$$\text{除去率} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

[0115] 図 2 から、複合体 (1) は、陰イオンが共存しても（特に、ヒ素と化学的性質が近似するリンが存在しても）、陰イオンが共存しない時と変わらず、ヒ素 (V) を効率よく吸着することが分かる。

[0116] 実施例 2

10 重量% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と緩衝液 (2- (N-モルホリノ) -エタンスルホン酸) との混合液に、 NaOH を添加して pH 6 に調整して、鉄化合物溶液 (1) を得た。

100 mL フラスコに、前記鉄化合物溶液 (1) 10 mL を仕込み、更にマイクロフィブリル化セルロース (平均繊維長: 0.6~0.8 mm、参考繊維径: 0.5~50 μm 、商品名「ろ過名人」、ダイセルミライズ (株) 製) 0.10 g を加え、室温下、スターラーを用いて 1.0 時間攪拌した。その後、吸引ろ過により固形分を得、得られた固形分を乾燥させた。

これにより、酸化鉄 (Fe_2O_3) (又は酸化鉄及びオキシ水酸化鉄) 粒子がマイクロフィブリル化セルロースに担持されてなる複合体 (2) (Fe^{III} -CMF (pH 6)) (体積相当径: 1 μm 以上 (実測値: 1.2 μm)) を得た。得られた複合体 (2) の SEM 画像を図 3 に示す。

図 3 に示すように、複合体を SEM で観察すると、微小繊維状セルロースの表面に粒子が観察される。この視野においては少なくとも 30 個の粒子が観察された。この複合体の、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 0 価及び 3 価の鉄の合計担持量 (鉄元素換算値) は 1.3 mmol であった。

[0117] 体積相当球の粒子直径は、SEM の二次元粒子画像において、上記 30 個の粒子を立方体とみなして 3 辺の乗算から体積 (V) を算出し、各粒子について下式により体積相当球粒子直径 (D) を算出した。図 3 においては 9 割以上の粒子が 1 μm 以上であった。

$$D = (6 / \pi V)^{(1/3)}$$

[0118] 実施例 3

10重量% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と NH_4 緩衝液（塩化アンモニウム）を加えた溶液に、 NaOH を添加して pH 9 に調整して、鉄化合物溶液（2）を得た。

鉄化合物溶液（1）に代えて鉄化合物溶液（2）を使用した以外は実施例 2 と同様にして、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）（又は酸化鉄及びオキシ水酸化鉄）粒子がマイクロフィブリル化セルロースに担持されてなる複合体（3）（ Fe^{III} -CMF（pH 9））を得た。

この複合体の、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 3 価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）は 3.6 mmol であった。

[0119] 実施例 4

10重量% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と緩衝液（酢酸）を加えた溶液に、 NaOH を添加して pH 3 に調整して、鉄化合物溶液（3）を得た。

鉄化合物溶液（1）に代えて鉄化合物溶液（3）を使用した以外は実施例 2 と同様にして、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）（又は酸化鉄及びオキシ水酸化鉄）粒子がマイクロフィブリル化セルロースに担持されてなる複合体（3）（ Fe^{III} -CMF（pH 3））を得た。

この複合体の、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 3 価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）は 0.3 mmol であった。

[0120] 実施例 5

10重量% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と緩衝液（3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸）を加えた溶液に、 NaOH を添加して pH 12 に調整して、鉄化合物溶液（4）を得た。

鉄化合物溶液（1）に代えて鉄化合物溶液（4）を使用した以外は実施例 2 と同様にして、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）（又は酸化鉄及びオキシ水酸化鉄）粒子がマイクロフィブリル化セルロースに担持されてなる複合体（3）（ Fe^{III} -CMF（pH 12））を得た。

この複合体の、微小繊維状セルロース 1 g 当たりの 3 価の鉄の合計担持量

(鉄元素換算値)は2.0mmolであった。

[0121] 実施例6

100mLフラスコに、10重量% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10mL、1.0重量% ZrCl_2O 10mL、及び2-(N-モルホリノ)-エタンスルホン酸を加え、スターラーを用いて30分攪拌した。次に、溶液を60℃に加熱しながら NaOH を滴下し、pHを6.0に調整した。その後さらに30分攪拌し、酸化鉄/酸化ジルコニウム含有粒子(Fe/Zr (モル比)=7/1)の分散液を得た。

100mLフラスコに、マイクロフィブリル化セルロース(平均繊維長:0.6~0.8mm、参考繊維径:0.5~50 μm 、商品名「ろ過名人」、ダイセルミライズ(株)製)0.10g、及び前記酸化鉄/酸化ジルコニウム含有粒子の分散液10mLを加え、スターラーで1時間攪拌して、前記粒子をマイクロフィブリル化セルロースに担持させた。その後、吸引ろ過により固形分を得、得られた固形分を乾燥させた。これにより、酸化鉄と酸化ジルコニウムを含有する粒子、及び/又は鉄及びジルコニウムの混合酸化物を含有する粒子がマイクロフィブリル化セルロースに担持されてなる複合体(4)($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Zr}-\text{CMF}$; Fe/Zr (モル比)=7/1)(体積相当径:1 μm 以上(実測値:1.8 μm))を得た。

この複合体の、微小繊維状セルロース1g当たりの3価の鉄の合計担持量(鉄元素換算値)は4.7mmolであった。

[0122] 実施例7

1.0重量% ZrCl_2O 10mLに代えて、10重量% TiCl_4 0.10mLを使用した以外は実施例4と同様にして、酸化鉄/酸化チタン含有粒子、及び/又は鉄及びチタンの混合酸化物を含有する粒子がセルロースナノファイバーに担持されてなる複合体(5)($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Ti}-\text{CNF}$; (Fe/Ti (モル比)=7/1)(体積相当径:1 μm 以上(実測値:1.0 μm)))を得た。

この複合体の、微小繊維状セルロース1g当たりの3価の鉄の合計担持量

(鉄元素換算値)は7.0mmolであった。

[0123] 比較例2

100mLフラスコに、10重量%FeCl₃を10mL、1重量%ZrCl₂O₂ 10mL、及び2-(N-モルホリノ)-エタンスルホン酸を加え、室温下、スターラーを使用して0.5時間攪拌した。そこへ、NaOHを加えてpHを6.0に調整し、スターラーを使用して、60℃で0.5時間攪拌した。これにより、酸化鉄と酸化ジルコニウムを含有する粒子(Fe^{III}/Zr粒子; Fe/Zr (モル比)=7/1)及び/又は鉄及びジルコニウムの混合酸化物を含有する粒子(Fe^{III}/Zr粒子; Fe/Zr (モル比)=7/1)を得た。

[0124] (評価5)

実施例で得られた複合体について、下記方法で減容率を測定した。

複合体0.1g(w1)を800℃で1時間燃焼させ、燃焼後に残存した灰分の重量(w2)を測定し、下記式から減容率を算出した。

$$\text{減容率 (\%)} = (w1 - w2) / w1 \times 100$$

[0125] (評価6-1)

実施例1~7で得られた複合体、又は比較例1、2の粒子を使用して、下記方法でヒ素(V)の吸着容量を求めた。

100mLの遠沈管に、1000mg/LのAs(V)水溶液10mLと、ヒ素吸着剤0.010gを加え、25℃において、振盪機で20分攪拌した。

メンブランフィルター(ニトロセルロース、孔径:0.45μm)を用いてろ過し、濾液中のヒ素イオン濃度(Ce:μmol/L)をICP発光分光分析機(Thermo Fischer Scientific社製 iCAP6300)で定量した。溶液中のヒ素イオンの初期濃度をC₀(μmol/L)、加えた液量をV₀(L)、使用した複合体又は粒子の重量をm(g)とし、下記式から吸着容量(μmol/g)を算出した。

$$\text{吸着容量} = (C_0 - C_e) \times V_0 / m$$

[0126] (評価6-2)

実施例で得られた複合体を内径2 mm、長さ5 cmのテフロンチューブに充填し、両端にテフロンウールを詰め、固相カラムを作製し、カラムによるヒ素の除去試験を実施した。

前記固相カラムに0.1 mol/L緩衝液20 mLを通液しカラム内のpHを調整した。続いて、ヒ素を含む緩衝液（初期ヒ素濃度 $C_0 = 5 \mu\text{mol/L}$ ）5 mLを約1 mL/minの流速で通液し、留出液および、前記のヒ素を含む緩衝液中のヒ素イオン濃度（ $C_e: \mu\text{mol/L}$ ）をICP発光分光分析機（Thermo Fischer Scientific社製 iCAP 6300）で定量した。留出液中のヒ素イオンの初期濃度を C_0 （ $\mu\text{mol/L}$ ）とし、下記式から除去率（%）を算出した。その結果、複合体（2）～（5）において水溶液中の99.9重量%のヒ素が除去できた。

$$\text{除去率 (\%)} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

[0127] 結果を下記表1にまとめて示す。

[表1]

	複合体	複合体 1 g 当たりの ヒ素吸着容量 μmol/g	複合体 1 g 当たりの 鉄含有量 (mmol/g)	複合体に含まれる鉄 1 mmol 当たりの ヒ素吸着量 (mmol)	CMF 1 g 当たりの 鉄粒子担持量推定値 (mmol/g)	減容率 (%)
実施例 1	Fe ⁰ -CMF	400	2.8	0.14	3.3	53
実施例 2	Fe ^{III} -CMF (pH6)	500	1.2	0.42	1.3	74
実施例 3	Fe ^{III} -CMF (pH9)	450	2.8	0.16	3.6	—
実施例 4	Fe ^{III} -CMF (pH3)	180	0.3	0.60	0.3	—
実施例 5	Fe ^{III} -CMF (pH12)	400	1.7	0.24	2.0	—
実施例 6	Fe ^{III} /Zr-CMF	610	3.4	0.18	4.7	41
実施例 7	Fe ^{III} /Ti-CMF	540	4.5	0.12	7.0	42
比較例 1	Fe ⁰	150	17	0.01	—	—
比較例 2	Fe ^{III} /Zr	750	6	0.13	—	—

[0128] 上記表 1 より、微小繊維状セルロースの表面に、鉄を含む金属粒子を担持すると、ヒ素吸着量が有意に向上することが分かる。また、微小繊維状セル

ロースの表面に、鉄と共にジルコニウムやチタンを含む金属粒子、及び／又は鉄とジルコニウム若しくはチタンとの混合酸化物を含む金属粒子を担持すると、ヒ素吸着力がより一層向上することが分かる。

そして、本開示の複合体は、溶液中のヒ素を効率よく吸着して回収することができ、溶液中のヒ素濃度を大幅に低減させることができ、前記複合体にヒ素を吸着させた後は、焼成することで大幅に減容することができ、埋め立て等の処分にかかる費用を大幅に削減できることが分かる。

[0129] 以上のまとめとして、本開示の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] 微小繊維状セルロース表面に、0価及び／又は3価の鉄を含む金属粒子を担持した構成を有する複合体。

[2] 微小繊維状セルロースと0価及び／又は3価の鉄を含む金属粒子の合計1 g当たりの0価及び3価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）が1～100 mmolである、[1]に記載の複合体。

[3] 微小繊維状セルロースがマイクロフィブリル化セルロースである、[1]又は[2]に記載の複合体。

[4] 前記金属粒子の体積相当球の粒子直径が1 μ m以上である、[1]～[3]の何れか1つに記載の複合体。

[5] 前記金属粒子が、0価及び／又は3価の鉄と共に、ジルコニウム及びチタンから選択される少なくとも1種の金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を含有し、

前記鉄（鉄元素換算値）と前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物（金属元素換算値；2種以上含有する場合はその総量）のモル比〔鉄／（ジルコニウム及び／又はチタン）〕が1～100である、[1]～[4]の何れか1つに記載の複合体。

[6] 前記3価の鉄が、酸化鉄、水酸化鉄、及びオキシ水酸化鉄から選択される少なくとも1種の鉄化合物である、[1]～[5]の何れか1つに記載の複合体。

〔7〕 下記反応1又は反応2を経て、〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の複合体を製造する、複合体の製造方法。

〔反応1〕 水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させ、吸着した鉄化合物を還元する

〔反応2〕 水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物と塩基性化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに3価の鉄コロイドを吸着させ、粒子に成長させる

〔8〕 〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の複合体を含むヒ素吸着剤。

〔9〕 〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の複合体のヒ素吸着剤としての使用。

〔10〕 ヒ素汚染水を、〔8〕に記載のヒ素吸着剤で処理して浄水を得る、浄水の製造方法。

〔11〕 ヒ素汚染水を、〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の複合体で処理して浄水を得る、浄水の製造方法。

〔12〕 〔8〕に記載のヒ素吸着剤を備えた浄水装置。

〔13〕 〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の複合体を備えた浄水装置。

〔14〕 〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の複合体をヒ素吸着剤として使用する、使用方法。

産業上の利用可能性

[0130] 本開示の複合体やヒ素吸着剤は、水中に溶解したヒ素を効率よく吸着して回収することができる。そして、ヒ素を吸着させたあとは燃焼させて減容することにより、埋め立て等の処分に係る費用を大幅に削減することができる。そのため、ヒ素で汚染された水の浄化処理用途に好適に使用することができる。

符号の説明

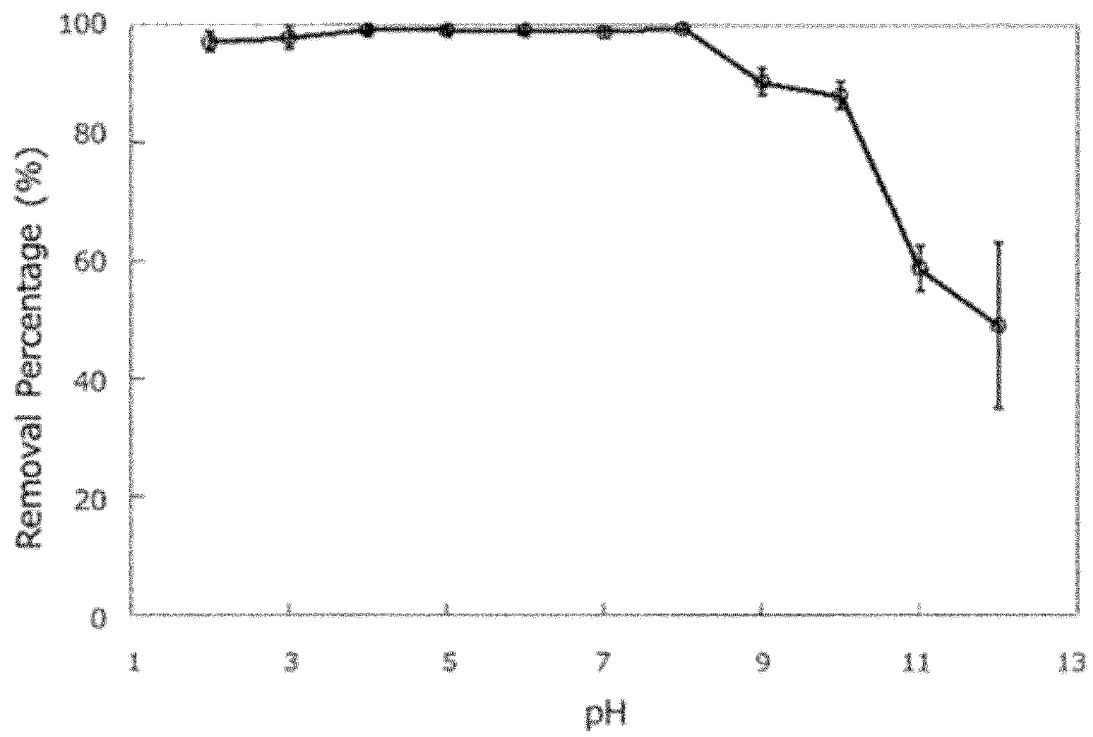
- [0131] 1 微小繊維状セルロース
2 鉄(III)含有粒子

請求の範囲

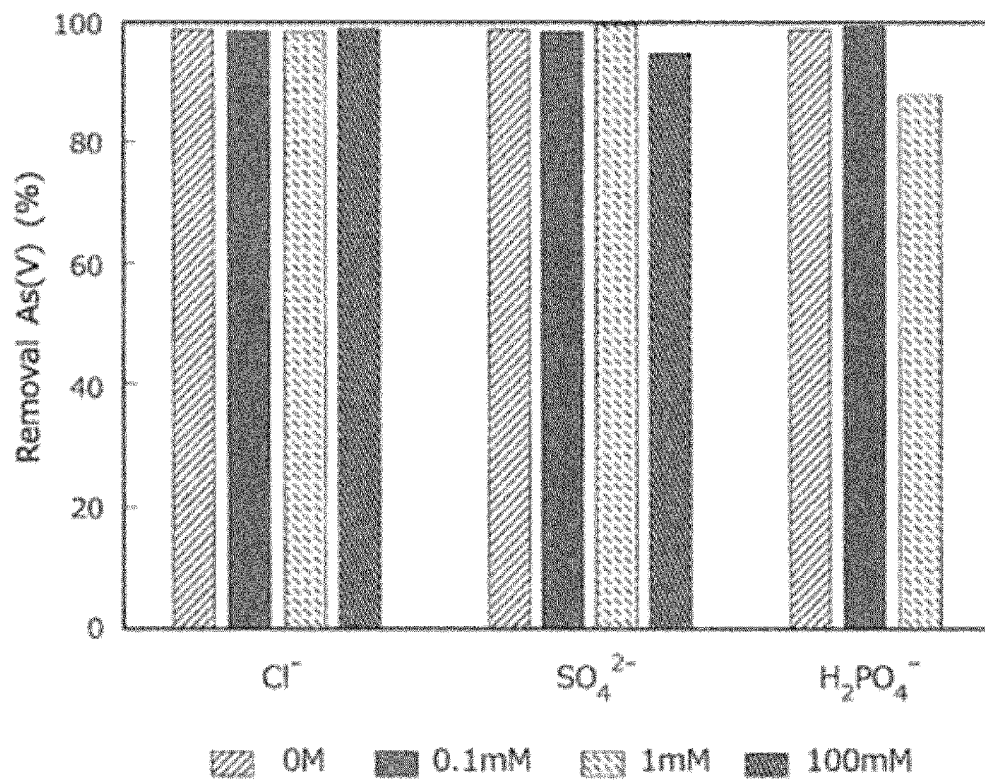
- [請求項1] 微小繊維状セルロース表面に、0価及び／又は3価の鉄を含む金属粒子を担持した構成を有する複合体。
- [請求項2] 微小繊維状セルロース1 g当たりの0価及び3価の鉄の合計担持量（鉄元素換算値）が1～100 mmolである、請求項1に記載の複合体。
- [請求項3] 微小繊維状セルロースがマイクロフィブリル化セルロースである、請求項1又は2に記載の複合体。
- [請求項4] 前記金属粒子が、0価及び／又は3価の鉄と共に、ジルコニウム及びチタンから選択される少なくとも1種の金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物を含有し、
前記鉄（鉄元素換算値）と前記金属の酸化物、水酸化物、又はオキシ水酸化物（金属元素換算値；2種以上含有する場合はその総量）のモル比〔鉄／（ジルコニウム及び／又はチタン）〕が1～100である、請求項1又は2に記載の複合体。
- [請求項5] 前記3価の鉄が、酸化鉄、水酸化鉄、及びオキシ水酸化鉄から選択される少なくとも1種の鉄化合物である、請求項1又は2に記載の複合体。
- [請求項6] 前記金属粒子の体積相当球の粒子直径が1 μ m以上である、請求項1又は2に記載の複合体。
- [請求項7] 下記反応1又は反応2を経て、請求項1又は2に記載の複合体を製造する、複合体の製造方法。
〔反応1〕水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに鉄化合物を吸着させ、吸着した鉄化合物を還元する
〔反応2〕水中で微小繊維状セルロースと鉄化合物と塩基性化合物とを混合して、微小繊維状セルロースに3価の鉄コロイドを吸着させ、粒子に成長させる

- [請求項8] 請求項 1 又は 2 に記載の複合体を含むヒ素吸着剤。
- [請求項9] ヒ素汚染水を、請求項 8 に記載のヒ素吸着剤で処理して浄水を得る
、浄水の製造方法。
- [請求項10] 請求項 8 に記載のヒ素吸着剤を備えた浄水装置。

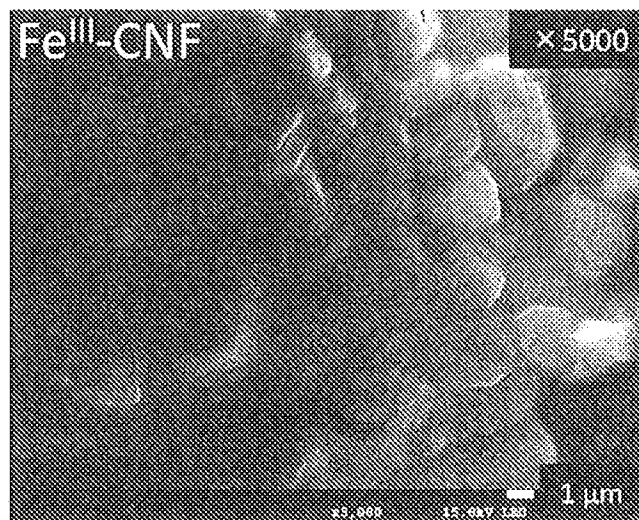
[図1]



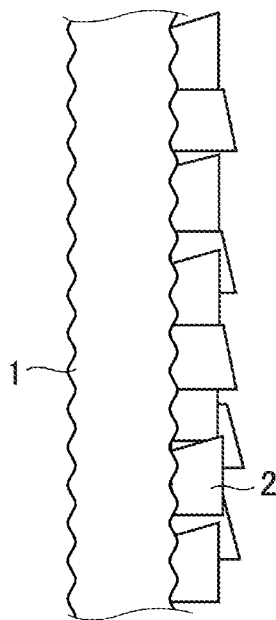
[図2]



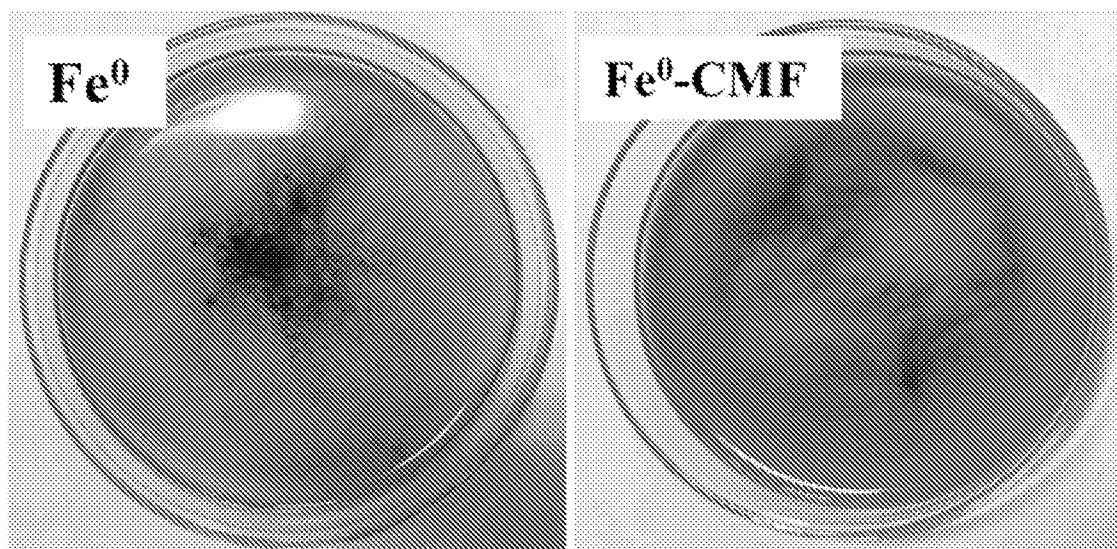
[図3]



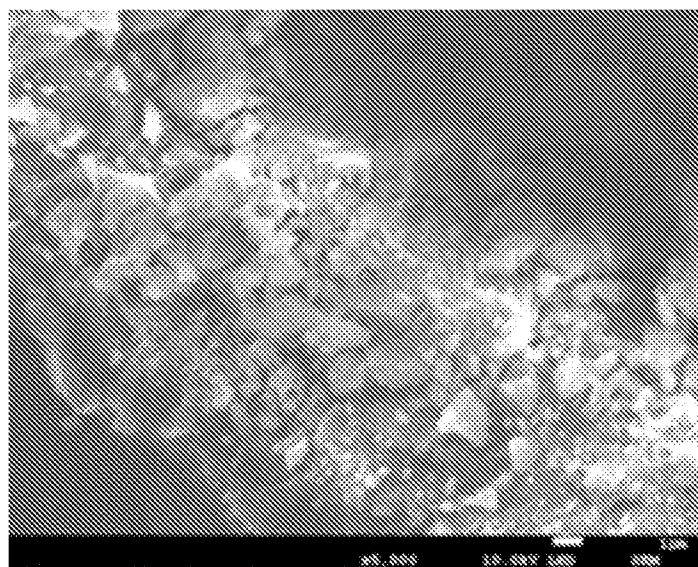
[図4]



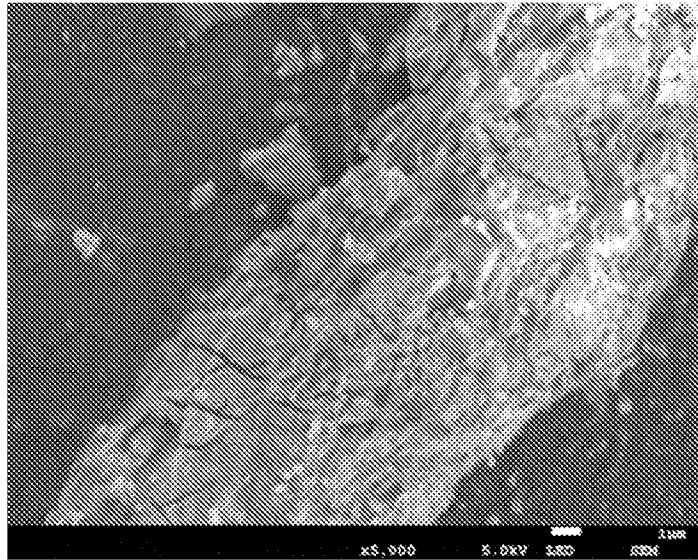
[図5]



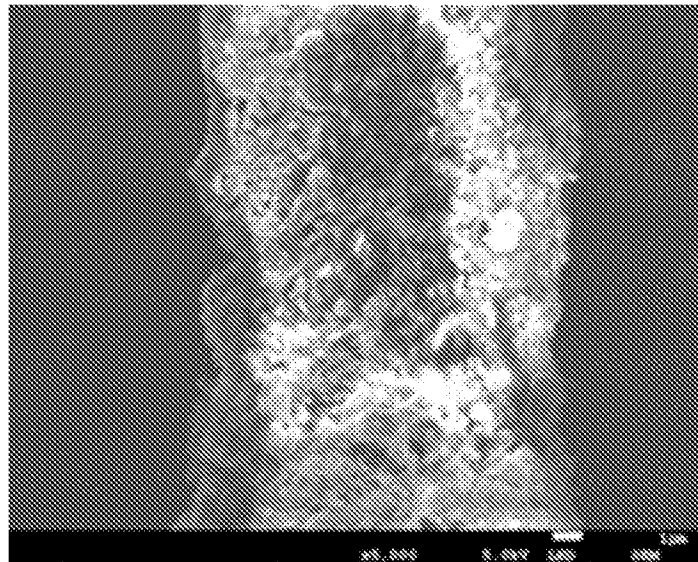
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 20/02**(2006.01)i; **B01J 20/30**(2006.01)i; **C02F 1/28**(2023.01)i

FI: B01J20/02 A; B01J20/02 B; B01J20/30; C02F1/28 F

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)

B01J20/00-20/34, C02F1/28

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2019/172164 A1 (SHIMANE PREFECTURAL GOVERNMENT) 12 September 2019 (2019-09-12) claims, paragraphs [0019]-[0059]	1-3, 6, 8-10
Y		1-10
Y	JP 2020-011211 A (FUJITA CORP) 23 January 2020 (2020-01-23) claims, paragraph [0034], fig. 1	1-10
Y	JP 2016-185499 A (NEOS KK) 27 October 2016 (2016-10-27) claims, paragraphs [0015]-[0016]	1-10
Y	JP 2016-097351 A (TAISEI CORP) 30 May 2016 (2016-05-30) claims, paragraphs [0024]-[0025]	4-5
Y	JP 2021-171729 A (TORAY INDUSTRIES) 01 November 2021 (2021-11-01) claims, paragraphs [0018]-[0021]	4-5
Y	JP 2007-229551 A (TODA KOGYO CORP) 13 September 2007 (2007-09-13) claims, paragraphs [0024]-[0044]	4-5

☒ 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

“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 June 2023

Date of mailing of the international search report

11 July 2023

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

International application No.

PCT/JP2023/016989

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-171996 A (DAIWABO HOLDINGS CO LTD) 22 September 2014 (2014-09-22)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/016989

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/172164	A1	12 September 2019	(Family: none)	
JP	2020-011211	A	23 January 2020	(Family: none)	
JP	2016-185499	A	27 October 2016	(Family: none)	
JP	2016-097351	A	30 May 2016	(Family: none)	
JP	2021-171729	A	01 November 2021	(Family: none)	
JP	2007-229551	A	13 September 2007	(Family: none)	
JP	2014-171996	A	22 September 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C02F 1/28(2023.01)i FI: B01J20/02 A; B01J20/02 B; B01J20/30; C02F1/28 F		
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）） B01J20/00-20/34, C02F1/28		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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
X	WO 2019/172164 A1（鳥根県）12.09.2019（2019-09-12） 請求の範囲,段落0019-0059	1-3, 6, 8-10
Y		1-10
Y	JP 2020-011211 A（株式会社フジタ）23.01.2020（2020-01-23） 特許請求の範囲,段落0034, 図1	1-10
Y	JP 2016-185499 A（株式会社ネオス）27.10.2016（2016-10-27） 特許請求の範囲,段落0015-0016	1-10
Y	JP 2016-097351 A（大成建設株式会社）30.05.2016（2016-05-30） 特許請求の範囲,段落0024-0025	4-5
Y	JP 2021-171729 A（東レ株式会社）01.11.2021（2021-11-01） 特許請求の範囲,段落0018-0021	4-5
Y	JP 2007-229551 A（戸田工業株式会社）13.09.2007（2007-09-13） 特許請求の範囲,段落0024-0044	4-5
A	JP 2014-171996 A（ダイワボウホールディングス株式会社）22.09.2014（2014-09-22）	1-10
☐ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.06.2023		国際調査報告の発送日 11.07.2023
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） 目代 博茂 4Q 9630 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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/JP2023/016989

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/172164	A1	12.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2020-011211	A	23.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	2016-185499	A	27.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2016-097351	A	30.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	2021-171729	A	01.11.2021	(ファミリーなし)	
JP	2007-229551	A	13.09.2007	(ファミリーなし)	
JP	2014-171996	A	22.09.2014	(ファミリーなし)	