

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 8 日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/115611 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 20/20, A61K 31/775, B01J 20/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009748

(22) 国際出願日: 2005 年 5 月 27 日 (27.05.2005)

(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2004-160959 2004 年 5 月 31 日 (31.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
エンバイロケミカルズ株式会社 (JAPAN ENVIRO-
CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒5410045 大阪府大阪
市中央区道修町二丁目 3 番 8 号 Osaka (JP). 太田製
薬株式会社 (OHTA PHARMACEUTICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒3310056 埼玉県さいたま市西区三條町 5 1
Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 濱崎 功
(HAMASAKI, Isao) [JP/JP]; 〒5320024 大阪府大阪市
淀川区十三本町 2-17-85 日本エンバイロケ
ミカルズ株式会社内 Osaka (JP). 柳 寿一 (YANAGI,
Juichi) [JP/JP]; 〒5320024 大阪府大阪市淀川区十三
本町 2-17-85 日本エンバイロケミカルズ
株式会社内 Osaka (JP). 毛利 元哉 (MOURI, Motoya)
[JP/JP]; 〒5320024 大阪府大阪市淀川区十三本町 2-
17-85 日本エンバイロケミカルズ株式会社内
Osaka (JP). 齋藤 充弘 (SAITO, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒
3310056 埼玉県さいたま市西区三條町 5 1 太田製薬
株式会社内 Saitama (JP). 水野谷 孝夫 (MIZUNOYA,

Takao) [JP/JP]; 〒3310056 埼玉県さいたま市西区三
條町 5 1 太田製薬株式会社内 Saitama (JP). 清水 俊
夫 (SHIMIZU, Toshio) [JP/JP]; 〒3310056 埼玉県さい
たま市西区三條町 5 1 太田製薬株式会社内 Saitama
(JP).

(74) 代理人: 谷 良隆 (TANI, Yoshitaka); 〒5410045 大阪府
大阪市中央区道修町2丁目2番6号 後藤ビル 2階 Osaka
(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADSORBENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 吸着剤およびその製造法

(57) Abstract: This invention provides an adsorbent for water treatment and a medical adsorbent that exhibit a high level of adsorp-
tivity per unit volume and a high absorption rate. This invention also provides a medical adsorbent that can complete the adsorption
of a contemplated material in a short time. The adsorbent is produced using a phenolic resin as a starting material and has a diameter
of 0.02 to 10 μm , a pore volume of 0.10 to 0.60 ml/g, a specific surface area of 800 to 3000 m^2/g , and an average particle diameter
of 0.1 to 0.8 mm. This adsorbent can be produced by providing a phenolic resin as a starting material, starting carbonization of
the starting material at 350 to 550°C, and raising the temperature to 700 to 950°C at a temperature rise rate of 5 to 20°C/min, and
activating the carbide.

(57) 要約: 本発明の課題は、水処理用吸着剤や医療用吸着剤において、単位体積あたりの吸着性能が高く、吸着
速度の高い吸着剤を提供すること、さらに医療用吸着剤においては、短時間に目的とする物質の吸着を完了するこ
とのできる吸着剤を提供することにある。この課題は、フェノール系樹脂を原料とした直径0.02~10 μm の細孔
容積が0.10~0.60ml/gであり、比表面積が800~3000 m^2/g であり、平均粒子径が0.1~0.8mmである吸着剤により解決
された。この吸着剤は、フェノール系樹脂を原料とし、350~550°Cで炭化を開始し、5~20°C/分で700~950°Cま
で昇温させた炭化物を賦活化することにより製造することができる。

明 細 書

吸着剤およびその製造法

技術分野

- [0001] 本発明は、吸着速度が極めて速く、単位体積あたりの吸着量が大きい吸着剤及びその製法に関する。特に水処理用及び医療用に適し、短い接触時間で効率よく不純物等の吸着対象物を除去することができる吸着剤及びその製造法に関する。

背景技術

- [0002] 吸着剤は、通常充てんカラム、吸着容器、吸着池等一定の体積をもった装置、設備に充てんして使用されるから、単位重量あたりの吸着性能が高いだけでなく、単位体積あたりの吸着性能が高いことが必要である。また、吸着対象物質を含んだ液体、通常は水を、吸着操作において吸着剤と接触させる時間は通常有限であるから、吸着速度が遅いと意図する用途に実用的な吸着剤として用いることはできない。

これらの問題を解決するために吸着剤の粒子径を小さくすることが考えられるが、粒径を小さくするほど通水抵抗が増すこと及び、充填密度が低くなり、吸着剤の支持方法や取り扱い方に格別の工夫を要することなどから、単位体積あたりの吸着性能が高く、かつ吸着速度の速い吸着剤の開発が強く求められている。

特に、吸着剤を医療用として用いる場合には、消化管内で速やかに有害な吸着対象物質を吸着して除去しないと、有害物質が体内に吸収されることとなるので、吸着速度の速い吸着剤でないと実効が期待できない。

- [0003] 例えば、石油ピッチを賦活してなる、細孔半径100～75000オングストロームの空隙が0.1～1.0ml/gである吸着剤およびその製造方法が提案されている(特許文献1)が、実際に製造された吸着剤は、直径80オングストローム(8 nm)以下の細孔容積が0.70～0.75ml/g、直径37.5～75000オングストローム(3.75～7500nm)の細孔容積が0.20～0.23 ml/gと言った、直径が小さな細孔に富んだ吸着剤が記載されており、細孔容積の数的限定における臨界的意義も明らかではなく、吸着速度に関する言及は全くなされていない。

また、石油ピッチを原料とした、細孔直径20～15000nmの細孔容積が0.04ml/g以上

で0.10ml/g未満である吸着剤が提案されている(特許文献2)が、この吸着剤も直径が小さな細孔に富んだ吸着剤であり、しかも平衡吸着状態での被吸着物質の選択性について言及されているのみで、吸着速度に関する言及はなされていない。

フェノール樹脂を原料とした、細孔直径7.5～15000nmの細孔容積が0.04 ml/gまたは0.06 ml/gの吸着剤が記載された文献もあるが(特許文献3)、この吸着剤も直径が小さな細孔に富んだ吸着剤であり、吸着剤について平衡吸着状態での被吸着物質の選択性が言及されているだけで、吸着速度に関しては全く言及されていない。

さらに、細孔直径20～10000nmの細孔の細孔総容積が、0.04 ml/g以下である活性炭が記載されているが(特許文献4)、そこにも活性炭の吸着速度に就いては全く言及されていない。

特許文献1:特開昭62-11611号公報

特許文献2:特開2002-308785号公報

特許文献3:WO 2004/039381A1公報

特許文献4:特開2004-244414号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の課題は、水中に混在する色素等の不純物、有機、無機の有害物質やヒト、動物の消化器内における有害物質または消化管内の低分子量代謝生成物を短時間に、且つ大量に吸着除去できる吸着剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] フェノール系樹脂は、フェノール類とアルデヒドを縮合物させて得られる高分子物質であり、加熱することによりアルコール、アセトン等を放出して収縮しながら熱分解し、炭化物となる。この炭化物を賦活することにより高純度の吸着剤を高い炭化効率で得ることができる。
- [0006] 本発明者は、上記フェノール系樹脂の熱分解過程において、加熱条件を微妙に制御することで、炭化物の直径0.02～10 μ mの細孔の総容積を調整できることを見出した。次いでこの炭化物を賦活することにより、直径0.02～10 μ mの細孔構造を殆ど変化させることなく、吸着性能に関与する直径20nm未満の直径の小さな細孔を発達さ

せ、結果として望みとする直径 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ の細孔構造と望みとする直径が $0.02\mu\text{m}$ 未満のマイクロ孔構造が発達した活性炭を得ることができることを知り、その知見を基に更に研究を重ねて本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、

(1)

フェノール系樹脂を原料とした直径 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ の細孔容積が $0.10\sim 0.60\text{ ml/g}$ であり、比表面積が $800\sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径が $0.1\sim 0.8\text{ mm}$ である水処理用または医療用吸着剤、

(2)

フェノール系樹脂を原料とし、 $350\sim 550^\circ\text{C}$ で炭化を開始し、 $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ で $700\sim 950^\circ\text{C}$ まで昇温させ、次いで賦活化することを特徴とする直径 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ の細孔容積が $0.10\sim 0.60\text{ ml/g}$ であり、比表面積が $800\sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径が $0.1\sim 0.8\text{ mm}$ である水処理用または医療用吸着剤の製造法、である。

[0008] 本発明の吸着剤は、フェノール系樹脂を特定条件下で処理して炭化させ、次いで賦活させることにより製造することができる。

本発明に使用される活性炭の原料は、フェノール系樹脂であり、14102の化学商品、化学工業日報社(2002)、p.1031～p.1033に記載されているような公知の方法で合成したフェノール系樹脂であればどのようなものでも用いることができる。

フェノール系樹脂は、広義にはフェノール、クレゾールなどのフェノール類とホルムアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類との縮合反応によって得られる比重 $1.25\sim 1.30$ の不透明の樹脂を指すが、本発明においてはフェノールとホルムアルデヒドの縮合により得られる狭義のフェノール樹脂が好適に用いられる。なお、フェノール系樹脂には、酸触媒を用いて製造されるノボラック型フェノール樹脂、塩基性触媒を用いて製造されるレゾール型フェノール樹脂があるが、成形性に優れ、所望の粒子径の樹脂を得ることが容易なレゾール型の樹脂が好ましく用いられる。

[0009] フェノール系樹脂を特定の条件下で炭化させる工程は、フェノール系樹脂を適当な熱処理装置内で熱分解することにより実施される。用いることができる熱処理装置

は、温度の調整が可能であり、フェノール系樹脂およびその分解ガス、得られた熱処理物の燃焼が起こらないよう不活性ガス雰囲気とすることができる装置または設備であればいずれでもよい。たとえば、平炉などの固定床充てん層型炉、十字流式堅型移動層型炉、ロータリーキルン、流動層型炉などが挙げられる。また、製造の規模によっては、るつぼ等ふたのできる容器に原料を入れ、温度調整可能な電気炉内で熱処理をしてもよい。

[0010] 一般には、フェノール系樹脂の炭化開始温度をフェノール樹脂の分解が激しくなる300～550℃、好ましくは350～500℃程度、さらに好ましくは、350～450℃程度とし、当該温度まで急速に昇温させて炭化を始め、熱分解がほぼ終了する700～950℃まで5～20℃/分の速度で昇温する。この方法で得られる炭化物の充てん密度は、粒度にもよるが、0.65～0.80g/ml程度である。

[0011] 炭化開始温度が上記温度より低かったり、あるいは炭化速度が緩慢に過ぎると、フェノール系樹脂の炭化は、分解ガスを少しずつ放出しながら徐々に進行し、同時に樹脂自体が収縮するため、直径0.02～10 μm の細孔容積のきわめて少ない炭化物となる。そして、その炭化物を賦活した場合、直径0.02～10 μm の細孔容積の少ない活性炭となる。一方、炭化開始温度が高すぎたり、あるいは炭化速度が速すぎると、フェノール樹脂の熱分解が急激に起こるため、分解ガスが一気に放出され、直径0.02～10 μm の細孔容積が大幅に増大した炭化物となり、それを賦活した場合は直径0.02～10 μm の細孔容積が大で且つ充てん密度の低い活性炭となる。

あらかじめ、フェノール樹脂を炭化が始まらない200℃ないし300℃の範囲の温度で20分～10時間熱処理すると、上記の急激な樹脂の収縮を抑制することができ、目的とする活性炭を製造する上でさらに好ましい。

[0012] 炭化したフェノール系樹脂の賦活方法は特に限定されないが、たとえば「活性炭工業」、重化学工業通信社(1974)、p.23～p.37に記載されているような、通常700℃から1200℃、好ましくは800℃から1100℃の温度下、水蒸気、酸素、炭酸ガスなどの活性ガスでの賦活方法や、リン酸、塩化亜鉛などを用いた薬品賦活方法が挙げられる。賦活時間は規模、温度その他の条件により適宜選択することができるが、通常10分～12時間、好ましくは30分～10時間である。

賦活された活性炭の比表面積は、通常 $800\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $900\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは $950\sim 2400\text{m}^2/\text{g}$ である。

本発明の吸着剤の平均粒子径は、通常 $0.1\sim 0.8\text{mm}$ 、好ましくは $0.2\sim 0.8\text{mm}$ 、さらに好ましくは、 $0.2\sim 0.5\text{mm}$ である。なお、ここでいう平均粒子径は、JIS K1474の方法によって測定した粒度を、対数確率紙にプロットし、累積ふるい通過割合が50%となる粒子径のことをいう。

賦活した活性炭を篩い分けることで上記粒子径の吸着剤を得てもよいし、あらかじめ所定の粒子径に篩い分けたフェノール系樹脂を使用して吸着剤を製造してもよい。

[0013] 吸着剤の細孔直径 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ の細孔容積は、水銀圧入法による細孔容積水銀ポロシメーター（例えば、MICROMERITICS社製「AUTOPORE 9220」）を用いて測定することができる。試料である吸着剤を試料容器に入れ、 2.67Pa 以下の圧力で30分間脱気する。次いで、水銀を試料容器内に導入し、徐々に加圧して水銀を吸着剤の細孔へ圧入する（最高圧力 $=414\text{MPa}$ ）。このときの圧力と水銀の圧入量との関係から以下の各計算式を用いて吸着剤の細孔容積分布を測定する。細孔直径の算出は、直径(D)の円筒形の細孔に水銀を圧力(P)で圧入する場合、水銀の表面張力を γ とし、水銀と細孔壁との接触角を θ とすると、表面張力と細孔断面に働く圧力の釣り合いから、次式： $-\pi D \gamma \cos \theta = \pi (D/2)^2 \cdot P$ が成り立つので、 $D = (-4 \gamma \cos \theta) / P$ となる。本明細書においては、水銀の表面張力 γ を 480dyne/cm とし、水銀と炭素との接触角 θ を 140 度とし、圧力Pの単位をPaとし、そして細孔直径Dを μm で表示し、下記式： $D = 1.47 \times 10^2 / P$ により圧力Pと細孔直径Dの関係を求める。本発明における細孔直径 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ の範囲の細孔容積とは、水銀圧入圧 $1.47 \times 10^2\text{Pa}$ から $7.35 \times 10^2\text{Pa}$ までに圧入された水銀の体積に相当する。

[0014] この細孔直径 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ の細孔は、物質の吸着には直接関与はせず、より小さな細孔へ吸着される物質の移動経路となる。すなわちこの範囲の細孔が過少であると吸着された物質の吸着剤内での移動が妨げられ、吸着効率が低下する。反対に、この範囲の細孔が過多であると吸着剤が著しく空隙に富むことになるから、単位体積あたりの吸着剤の量が少なくなり、吸着カラム、吸着塔、吸着池など一定体積に吸着

剤を充てんする場合、吸着能力が低下することになる。この様に、吸着剤の吸着速度に関しては、吸着剤中の細孔直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の占める容積の割合が重要な鍵を握っていることが判明した。

本発明の吸着剤における直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は $0.10\sim 0.60\text{ml/g}$ 、好ましくは $0.10\sim 0.45\text{ml/g}$ 、より好ましくは $0.10\sim 0.40\text{ml/g}$ 、特に好ましくは $0.10\sim 0.30\text{ml/g}$ である。充てん密度は、通常 $0.33\sim 0.80\text{g/ml}$ 、好ましくは $0.40\sim 0.70\text{g/ml}$ の範囲である。直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積がこの範囲にある吸着剤の吸着速度は際だって高い。

発明の効果

- [0015] 本発明の吸着剤は、水中の色素等の不純物や低分子化合物を迅速且つ効率的に吸着除去できるので、浄水器の吸着剤、経口投与による消化管内の特定物質の吸着剤として威力を発揮する。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下に、参考例、実施例、比較例および試験例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

- [0017] 市販の球状フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を、篩にかけ $0.71\sim 0.212\text{mm}$ に粒子径を揃えた。この樹脂 400g を、あらかじめ温度 400°C に調整した内容積 2L の外熱式ロータリーキルンに入れ、窒素ガスを 5L/分 の割合で流しながら、 10°C/分 の割合で 850°C まで温度を上げた後、窒素ガス雰囲気中に取り出し、室温まで冷却した。

この炭化品 180g を、温度 900°C に調整した内容積 2L の外熱式ロータリーキルンに入れ、水蒸気を 180g/時間 の割合で流しながら賦活し、6時間後に窒素ガス雰囲気中に取り出し、室温まで冷却して吸着剤No.1を得た。得られた吸着剤の比表面積は $1780\text{m}^2/\text{g}$ 、充てん密度は 0.448g/ml 、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は 0.18ml/g であった。

実施例 2

- [0018] 炭化開始温度を 350°C とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No.2を得た。得られた吸着剤の比表面積は 1790m^2 、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は 0.11ml/g であつ

た。

実施例 3

- [0019] 炭化開始温度を450℃とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 3を得た。得られた吸着剤の比表面積は1770m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.26ml/gであった。

実施例 4

- [0020] 炭化品の賦活時間を3時間とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 4を得た。得られた吸着剤の比表面積は1250m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.18ml/gであった。

実施例 5

- [0021] 炭化品の賦活時間を9時間とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No.5を得た。得られた吸着剤の比表面積は2400m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.22 ml/gであった。

実施例 6

- [0022] 炭化品の賦活時間を1時間とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 6を得た。得られた吸着剤の比表面積は950m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.13ml/gであった。

実施例 7

- [0023] 炭化品の賦活時間を2時間とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 7を得た。得られた吸着剤の比表面積は1090m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.14ml/gであった。

実施例 8

- [0024] 炭化速度を7.5℃/分の割合とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 8を得た。得られた吸着剤の比表面積は1800m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.13ml/gであった。

実施例 9

- [0025] 炭化速度を30℃/分の割合とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 9を得た

。得られた吸着剤の比表面積は $1760\text{m}^2/\text{g}$ であり、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は $0.35\text{ml}/\text{g}$ であった。

実施例 10

- [0026] 炭化開始温度を 600°C とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 10を得た。得られた吸着剤の比表面積は $1770\text{m}^2/\text{g}$ であり、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は $0.40\text{ml}/\text{g}$ であった。

実施例 11

- [0027] フェノール樹脂 400g を、あらかじめ温度 200°C に調整した内容積 2L の外熱式ロータリーキルンに入れ、窒素ガスを $5\text{L}/\text{分}$ の割合で流しながら 8 時間保持して熱処理して一旦取り出し、室温まで冷却した以外は実施例2と同様にして吸着剤No. 11を得た。得られた吸着剤の比表面積は $1780\text{m}^2/\text{g}$ であり、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は $0.16\text{ml}/\text{g}$ であった。

実施例 12

- [0028] フェノール樹脂 400g を、あらかじめ温度 300°C に調整した内容積 2L の外熱式ロータリーキルンに入れ、窒素ガスを $5\text{L}/\text{分}$ の割合で流しながら 3.5 時間保持して熱処理して一旦取り出し、室温まで冷却した以外は実施例2と同様にして吸着剤No. 12を得た。得られた吸着剤の比表面積は $1800\text{m}^2/\text{g}$ であり、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は $0.15\text{ml}/\text{g}$ であった。

実施例 13

- [0029] フェノール樹脂 400g を、あらかじめ温度 200°C に調整した内容積 2L の外熱式ロータリーキルンに入れ、窒素ガスを $5\text{L}/\text{分}$ の割合で流しながら 20 分かけて 300°C まで昇温し、そのままの温度で 40 分保持した後、 50 分かけて 850°C まで昇温して炭化した以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 13を得た。得られた吸着剤の比表面積は $1810\text{m}^2/\text{g}$ であり、直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積は $0.17\text{ml}/\text{g}$ であった。

[比較例1]

- [0030] 炭化開始温度を 200°C とし、昇温時間を 65 分とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 14を得た。得られた吸着剤の比表面積は $1750\text{m}^2/\text{g}$ であり、直径 $0.02\sim 10\ \mu$

mの細孔容積は0.02ml/gであった。

[比較例2]

[0031] 炭化速度を2.5°C/分とした以外は実施例1と同様にして吸着剤No. 15を得た。得られた吸着剤の比表面積は1780m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.08ml/gであった。

[比較例3]

[0032] フェノール樹脂の替わりにフィリピン共和国南サンボアンガ州産ココナッツやし殻炭化品を用い、水蒸気による賦活を3時間行い吸着剤No. 16を得た。得られた吸着剤の比表面積は1680m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.36ml/gであった。

[比較例4]

[0033] 特開2004-244414号公報の実施例2に記載の方法で得られたフェノール樹脂を原料として用いた吸着剤を吸着剤No. 17とした。この吸着剤の比表面積は1286m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.02ml/gであった。

[比較例5]

[0034] WO 2004-039381の実施例1に記載の方法で吸着剤No. 18を調製した。得られた吸着剤の比表面積は1740m²/gであり、直径0.02～10 μ mの細孔容積は0.07ml/gであった。

上記吸着剤の製造条件、得られた吸着剤の性能を表1に纏めた。

[0035] [表1]

フェノール樹脂特性および吸着剤の製造方法

試料名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
吸着剤番号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
熱処理開始温度	℃	—	—	—	—	—	—	—	—
昇温時間	分	—	—	—	—	—	—	—	—
熱処理終了温度	℃	—	—	—	—	—	—	—	—
保持時間	h	—	—	—	—	—	—	—	—
炭化開始温度	℃	400	350	450	400	400	400	400	400
炭化時間	分	45	50	40	45	45	45	60	15
炭化速度	℃/分	10	10	10	10	10	10	7.5	30
炭化終了温度	℃	850	850	850	850	850	850	850	850
比表面積	m ² /g	1780	1790	1770	1250	950	1090	1800	1760
20-10000nm細孔容積	m ² /g	0.18	0.11	0.26	0.18	0.13	0.14	0.13	0.35
充てん密度	g/ml	0.448	0.472	0.421	0.554	0.732	0.662	0.465	0.402

つづき

試料名	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
吸着剤番号	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18
熱処理開始温度	℃	—	200	300	200	—	—	—	—
昇温時間	分	—	—	—	20	—	—	—	—
熱処理終了温度	℃	—	200	300	30	—	—	—	—
保持時間	h	—	480	210	40	—	—	—	—
炭化開始温度	℃	600	350	350	200	400	—	—	—
炭化時間	分	25	50	50	65	180	—	—	—
炭化速度	℃/分	10	10	10	10	2.5	—	—	—
炭化終了温度	℃	850	850	850	850	850	—	—	—
比表面積	m ² /g	1770	1780	1800	1750	1780	1680	1286	1740
20-10000nm細孔容積	ml/g	0.40	0.16	0.15	0.02	0.08	0.36	0.02	0.07
充てん密度	g/ml	0.374	0.470	0.468	0.550	0.502	0.404	0.630	0.534

〔試験例1〕

[0036] DL-β-アミノイソ酪酸吸着速度の比較

あらかじめ105℃で4時間乾燥した吸着剤5.0mlをメスシリンダーで秤取り、三角フラスコ100mlに入れ、DL-β-アミノイソ酪酸水溶液(DL-β-アミノイソ酪酸100.0mgを0.05mol/Lのリン酸塩緩衝液(pH値7.4)に溶かし、正確に1Lとしたもの)50mlを加え、37

℃±2℃に保った恒温振とう機にかけ、振とう数160回/分、振幅40mmの条件で振とうした。振とう開始10分後、20分後、30分後および60分後に上澄み1mlをメスピペットを用いて採取し、液体クロマトグラフィーでDL-β-アミノイソ酪酸を定量した。

以下に示す計算式によってDL-β-アミノイソ酪酸吸着率を求めた。表2にこれらの実験結果を示した。

DL-β-アミノイソ酪酸吸着率(%)=100-(振とう前濃度-振とう後濃度)÷振とう前濃度×100

[0037] [表2]

アミノイソ酪酸吸着率

試料名		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
吸着剤番号		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
5ml採取重量	g	2.24	2.36	2.11	2.77	1.73	3.66	3.31	2.33	2.01
アミノイソ酪酸吸着率										
	%	48	45	52	49	54	44	45	46	51
	%	60	57	65	57	63	53	54	55	64
	%	70	65	71	72	72	61	69	64	75
	%	84	85	83	85	82	80	81	84	80

つづき

試料名		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
吸着剤番号		No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18
5ml採取重量	g	1.87	2.35	2.34	2.28	2.75	2.51	2.02	3.15	2.67
アミノイソ酪酸吸着率										
	%	54	50	49	48	25	32	40	26	32
	%	63	64	63	62	38	45	47	30	41
	%	70	72	72	71	51	50	55	36	49
	%	81	86	85	83	69	68	59	44	57

[0038] 表2から明らかなように、本発明の実施例の吸着剤は、吸着開始10分後で既に50%

前後の高い吸着率を、20分後ではその多くが60%を越える高吸着率を示し、60分後では全て80%以上の吸着率と示した。これに対して、比較例1、比較例2、4および比較例5(吸着剤No.14、No.15、No.17およびNo.18)のように直径0.02~10 μ mの細孔容積が少ない活性炭は、吸着開始後のいずれの時点においても、本発明の実施例の吸着剤と比較して低い吸着率しか示さず、60分後でも吸着率70%を越えるものはなかった。又、やし殻活性炭から調製した吸着剤(比較例3、吸着剤No.16)は、原料が異なるため、吸着性能が低かった。

この様に、本発明の実施例の吸着剤は、医薬品として使用した場合消化管内で短時間に吸着対象物質を吸着除去できるため、これらの物質の体内(血管や臓器)への吸収を少なくすることができ、医薬品として極めて有用である。

[試験例2]

[0039] メチレンブルー水溶液のカラム通水による脱色試験

吸着剤60mlを内径2.5cmのガラス製カラムに充てんし、希薄メチレンブルー水溶液(メチレンブルー0.24g(乾燥質量換算)をpH値7.4のりん酸緩衝液に溶解して1Lとしたもの)を5ml/分の割合で通水した。通水開始後1時間毎にカラム出口水を採取し、メチレンブルー濃度を測定した。メチレンブルー濃度が1.2mg/lを超えるまでの通水量をメチレンブルー脱色能力とした。その結果を表3に纏めた。

[0040] [表3]

メチレンブルー脱色能力

試料名		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
吸着剤番号		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
カラム充てん量	g	23.7	24.9	22.2	29.3	18.2	38.6	35.0	24.6	21.2
メチレンブルー脱色能力	L	25	23	20	21	23	20	22	24	21

つづき

試料名		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
吸着剤番号		No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18
カラム充てん量	g	19.7	24.8	24.7	24.0	29.0	26.5	21.3	33.3	28.2
メチレンブルー脱色能力	L	20	24	23	25	10	12	16	10	16

[0041] 表3から明らかなように、本発明の実施例の吸着剤は、比較例の吸着剤と比較して

高い動的吸着性能を発揮した。すなわち、比較例1、比較例2、比較例3及び比較例5(吸着剤No. 14、No. 15、No. 17、No. 18)の吸着剤は、直径0.02～10 μ mの細孔容積が少なく、吸着速度が遅いため、通水した場合短時間でメチレンブルーの脱色効率が下がり、脱色能力が低かった。これに対し本発明の吸着剤は、吸着速度が損なわれない程度に直径0.02～10 μ mの細孔容積が調製されているので、充てんカラム等の吸着装置に充てんした場合、単位容積当たりの高い吸着性能を発揮した。

産業上の利用可能性

[0042] 本発明の吸着剤は、水中の色素等不純物、有機・無機の有害物質や、体内における低分子量代謝生成物を単位体積当たり効率よく除去できるのみならず、吸着速度が速く、高い吸着性能を有しているので、水処理用吸着剤、医療用吸着剤として好適に使用することができる。水処理用吸着剤としては、例えば小型浄水器の吸着剤として使用することができる。医療用吸着剤としては、約0.1～5グラムを分包あるいはカプセル等に充てんして、1日1～3回ほど内服するなどの使用方法がある。この吸着剤は特に腎不全治療薬として有効である。

請求の範囲

- [1] フェノール系樹脂を原料とした直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積が $0.10\sim 0.60\text{ml/g}$ 、比表面積が $800\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.1\sim 0.8\text{mm}$ である水処理用または医療用吸着剤。
- [2] フェノール系樹脂を原料とし、 $350\sim 550^\circ\text{C}$ で炭化を開始し、 $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ で $700\sim 950^\circ\text{C}$ まで昇温させ、次いで賦活化することを特徴とする直径 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔容積が $0.10\sim 0.60\text{ml/g}$ 、比表面積が $800\sim 3000\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.1\sim 0.8\text{mm}$ である水処理用または医療用吸着剤の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ B01J20/20, A61K31/775, B01J20/30		
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) Int.Cl. ⁷ B01J20/20, A61K31/775, B01J20/30, C02F1/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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	JP 9-110409 A (Kanebo, Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0020]; examples (Family: none)	1
X	JP 54-89010 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 14 July, 1979 (14.07.79), Claims; page 2, upper right column & GB 2012257 A & DE 2855825 A & FR 2413092 A	1
X	JP 8-208491 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; Par. Nos. [0005], [0007] & EP 711561 A2 & US 5573761 A	1
☒ 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 20 June, 2005 (20.06.05)		Date of mailing of the international search report 05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/039381 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims; pages 7 to 8 (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J20/20, A61K31/775, B01J20/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J20/20, A61K31/775, B01J20/30, 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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 9-110409 A (鐘紡株式会社) 1997.04.28, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	1
X	JP 54-89010 A (呉羽化学工業株式会社) 1979.07.14, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄 & GB 2012257 A & DE 2855825 A & FR 2413092 A	1
X	JP 8-208491 A (呉羽化学工業株式会社) 1996.08.13, 特許請求の範囲, 【0005】, 【0007】 & EP 711561 A2 &	1

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

20.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柴田 昌弘

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

9842

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5 5 7 3 7 6 1 A WO 2004/039381 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2004.05.13, 特許請求 の範囲, 第7-8頁 (ファミリーなし)	1, 2