

(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  
2011年11月10日(10.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

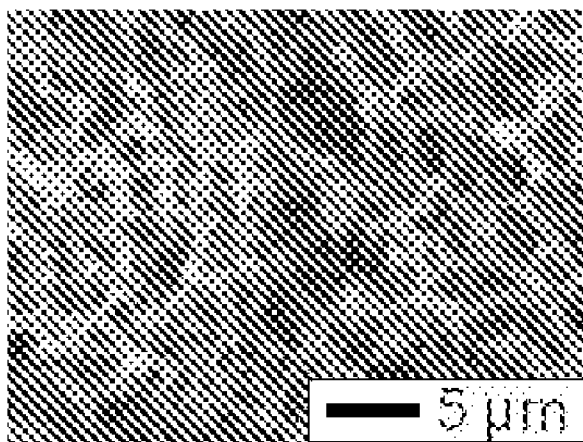
WO 2011/138937 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 9/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060515
- (22) 国際出願日: 2011年5月2日(02.05.2011)
- (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 2010-107376 2010年5月7日(07.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宇山浩(UYAMA Hiroshi). 辻本敬(TSUJIMOTO Takashi). 岡田圭介(OKADA Keisuke). 岡達也(OKA Tatsuya).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))

(54) Title: POLYACRYLONITRILE POROUS BODY

(54) 発明の名称: ポリアクリロニトリル多孔質体

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a porous body that contains polyacrylonitrile as a main component, comprising the steps of obtaining a polyacrylonitrile solution by heating and dissolving this polyacrylonitrile in a solvent, obtaining a molded body by cooling and precipitation from this polyacrylonitrile solution, separating and drying this molded body and obtaining a porous body containing polyacrylonitrile as a main component. The solvent contains a poor solvent for polyacrylonitrile and a good solvent for polyacrylonitrile.

(57) 要約: 主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体の製造方法であって、前記ポリアクリロニトリルを加熱して溶媒に溶解させてポリアクリロニトリル溶液を得、前記ポリアクリロニトリル溶液を冷却して析出した成形体を得、前記成形体を分離し、乾燥して、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る工程を含む。この溶媒は、ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒とを含む。

WO 2011/138937 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：ポリアクリロニトリル多孔質体

### 技術分野

[0001] 本発明は、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体に関する。

### 背景技術

[0002] 多孔質体は分離剤、吸着剤等として多方面で多く用いられている。無機系多孔質体は、シリカ系多孔質体に関して膨大な研究がなされている。シリカ系多孔質体の中でも多孔質体シリカ粒子を作成する技術が一般的である。この多孔質体シリカ粒子は、分析用材料として実用化されている。一方、高分子系多孔質体としては、ビニルモノマーの懸濁重合時に適切な希釈剤を加えて多孔質体粒子を得る技術が知られている。この高分子系多孔質体は、高分子材料の軽量性という特徴を活かして、各種吸着剤や分離剤として実用化されている。

[0003] 連続した骨格と空隙が互いに絡み合った構造を有する一塊の材料は、モノリスと呼ばれる。シリカ系多孔質体には、厚みのある成形体であるモノリスを作成する技術も知られている。高分子系多孔質体としては、ビニルポリマーのモノリスについては、重合法による合成技術が報告されているが、構造制御が容易ではないため、実用化に至っていない。

[0004] 高分子材料として、ポリアクリロニトリル（以下、PANと呼ぶことがある）は、衣類、包装材料、分離膜等の材料として広く用いられている。このPANは、溶媒耐性や強度が優れているが、このPANを材料とした多孔質体の製造方法は、PANを一部含む樹脂組成物からなる多孔質フィルムや（例えば、特許文献1）、PANを溶解した有機溶剤から調製されたドープを、この有機溶剤とPANの凝固剤とからなる溶液の凝固浴を用いて凝固させるPAN多孔質体の製造方法（例えば、特許文献2）が知られている。

[0005] しかしながら、これらの公知技術により得られる多孔質体は、例えば繊維であるため、主成分としてPANを含む多孔質体の製造方法は知られていな

かった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-194133号公報

特許文献2：特公平8-22934号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明は、ポリアクリロニトリルの多孔質体の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体の製造方法であって、

前記ポリアクリロニトリルを加熱して溶媒（第1の溶媒）に溶解させてポリアクリロニトリル溶液を得、

前記ポリアクリロニトリル溶液を冷却して析出した成形体を得、

前記成形体を別の溶媒（第2の溶媒）に浸漬させて、前記溶媒（第1の溶媒）を前記別の溶媒（第2の溶媒）と置換させ、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る工程を含み、

前記溶媒が、ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒とを含む。

## 発明の効果

[0009] 本発明により、ポリアクリロニトリルの多孔質体を提供することが可能である。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は、実施例1を示した写真である。

[図2] 図2は、実施例1で得られたPAN多孔質体のSEM写真である。

[図3] 図3(a)は、実施例2においてPAN濃度120mg/mLで得られ

た多孔質体のSEM写真であり、図3(b)は、実施例2においてPAN濃度160mg/mLで得られた多孔質体のSEM写真である。

[図4] 図4は、実施例4において得られた焼成後の多孔質体のSEM写真である。

[図5] 図5は、実施例5において得られた多孔質体のSEM写真である。

[図6] 図6は、実施例6において得られた多孔質体のSEM写真である。

[図7(a)] 図7(a)は、比較例において得られた繊維のSEM写真である。

[図7(b)] 図7(b)は、比較例において得られた繊維のSEM写真である。

[図7(c)] 図7(c)は、比較例において得られた繊維のSEM写真である。

[図8] 図8は、実施例16において得られた多孔質体のSEM写真である。

[図9] 図9は、実施例17において得られた多孔質体のSEM写真である。

[図10] 図10は、実施例18において得られた多孔質体のSEM写真である

。

[図11] 図11は、実施例19において得られた多孔質体のSEM写真である

。

[図12] 図12は、実施例20において得られた多孔質体のSEM写真である

。

[図13] 図13は、実施例21において得られた多孔質体のSEM写真である

。

[図14] 図14は、実施例22において得られた多孔質体のSEM写真である

。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の多孔質体の特徴の一つはその厚みが、繊維や膜より厚みがある点である。この多孔質体の形状は限定されないが、この多孔質体の縦横高さの3つの方向のうち、最も短いものを便宜的に厚みと呼ぶ。本発明の多孔質体の厚みは、例えば1mm以上であり、好ましくは1.5mm以上であり、より好ましくは2mm以上である。

[0012] 本発明において、ポリアクリロニトリルとは、アクリロニトリルを主成分

として、例えば、85重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは92重量%以上含むポリマーを意味する。このポリアクリロニトリルは、主成分としてアクリロニトリルを、他の成分としてアクリロニトリル以外のモノマーを含むことができる。他の成分としては、アクリロニトリル以外のモノマーであれば限定されないが、例えば、メチルアクリレート、酢酸ビニル等が挙げられる。ポリアクリロニトリルは分子量は限定されないが、平均分子量が、例えば、1万~500万であり、好ましくは2万~400万であり、より好ましくは3万~300万である。

[0013] 本発明における製造方法では、前記のように、ポリアクリロニトリルを加熱して溶媒（第1の溶媒）に溶解させてポリアクリロニトリル溶液を得る。この加熱温度は、例えば70~95℃で、好ましくは70~90℃である。ポリアクリロニトリルを溶媒に溶解させる際、物理的刺激を与えて行ってもよい。その物理的刺激としては、例えば、攪拌、振とう、超音波処理等が挙げられる。

[0014] 前記溶媒（第1の溶媒）は、前記のように、ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒とを含む。前記ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と前記ポリアクリロニトリルに対する良溶媒は、それぞれ、1種類以上の混合物であってもよい。なお、本願において前記貧溶媒とは、前記ポリアクリロニトリルを溶かす能力の小さい溶媒のことを意味する。具体的には、前記貧溶媒1Lに対してポリアクリロニトリル1g以上が、好ましくは0.8g以上が、より好ましくは0.5g以上が溶解しないことを意味する。また、本願において前記良溶媒とは、前記ポリアクリロニトリルを溶かす能力の大きい溶媒のことを意味する。具体的には、前記良溶媒1Lに対してポリアクリロニトリル10g以上が、好ましくは15g以上が、より好ましくは20g以上が溶解することを意味する。ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒は、例えば、水、アセトニトリル、エチレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールおよびグリセリンからなる群から選択される1以上であり、好ましくは、水

、アセトニトリルおよびエチレングリコールからなる群から選択される1以上である。また、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒は、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドンからなる群から選択される1以上であり、好ましくはジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される1以上である。

[0015] 前記溶媒（第1の溶媒）を100体積%とする場合、良溶媒の含有量は、例えば10～95体積%、好ましくは20～90体積%、より好ましくは80～90体積%である。

[0016] また、前記ポリアクリロニトリル溶液におけるポリアクリロニトリルの濃度は、例えば40～300mg/ml、好ましくは50～200mg/ml、より好ましくは60～200mg/mlである。

[0017] 本発明における製造方法においては、次に、前記ポリアクリロニトリル溶液を冷却して析出した成形体を得る。この冷却温度は、例えば-20～60℃であり、好ましくは15～45℃であり、より好ましくは15～40℃である。この冷却時間は、例えば1分～24時間であり、好ましくは1分～1.5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0018] 本発明における製造方法においては、次に、前記成形体を別の溶媒（第2の溶媒）に浸漬させて、前記溶媒（第1の溶媒）を前記別の溶媒（第2の溶媒）と置換させ、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る。

[0019] 前記別の溶媒（第2の溶媒）は、水、低級アルコール、アセトンおよびアセトニトリルからなる群から選択される1以上が好ましく、水、メタノール、アセトン、アセトニトリルがより好ましい。前記低級アルコールとしては、炭素数1～6を有する低級アルコールが挙げられ、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、t-アミルアルコール、n-ヘキサノールが挙げられる。

[0020] 本発明の製造方法は、例えば、主成分としてポリアクリロニトリルを含み、厚みが1 mm以上である多孔質体の製造方法であって、

前記ポリアクリロニトリルを70～95℃で加熱して溶媒に溶解させてポリアクリロニトリル溶液を得、

前記ポリアクリロニトリル溶液を-20～60℃で1分～24時間冷却して析出した成形体を得、

前記成形体を別の溶媒に浸漬させて、前記溶媒を前記別の溶媒と置換させ、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る工程を含み、

前記溶媒が、ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒とを含み、

前記貧溶媒は、水、アセトニトリル、エチレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールおよびグリセリンからなる群から選択される1以上であり、

前記良溶媒は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドンからなる群から選択される1以上である。

[0021] 前記溶媒（第1の溶媒）を前記別の溶媒（第2の溶媒）と置換させた後、得られた成形体を乾燥して多孔質体を得てもよい。前記乾燥は、例えば0～90℃、好ましくは0～80℃で行う。また、前記乾燥は、例えば減圧～常圧、好ましくは減圧で行う。また、前記乾燥は、凍結乾燥によって行ってもよい。

[0022] 本発明の多孔質体は、前記のようにポリアクリロニトリルを主成分として含み、前記多孔質体は、例えば孔径0.1～15 μmの孔を有し、前記孔の骨格径は、例えば0.05～8 μmであり、かつ、多孔質体の厚みが1 mm以上である。このような多孔質体は、例えばフィルター、吸着材等として、用いることができる。孔径および骨格径は、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した画像より求めることができる。なお、ポリアクリロニトリルを主成分として含む多孔質体とは、多孔質体の原料ポリマーに対し、例えば85重量%

以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは92重量%以上をポリアクリロニトリルが占めることを意味する。

[0023] また、本発明は、炭素化多孔質体の製造方法であって、本発明の主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体の製造方法により得られた多孔質体を、焼成する工程を含む。

[0024] 前記焼成は、例えば、1000～1400℃、好ましくは1100～1400℃で行う。

[0025] また、本発明は、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体である。前記多孔質体の厚みは、例えば1mm以上である。

[0026] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例により限定されない。

本明細書の記載において、以下の略語を使用する。

PAN：ポリアクリロニトリル

P(AN-MA)：ポリ(アクリロニトリル-メチルアクリレート)

DMF：ジメチルホルムアミド

DMSO：ジメチルスルホキシド

CH<sub>3</sub>CN：アセトニトリル

[0027] 本明細書において、測定機器は以下の機器を用いた。

走査型電子顕微鏡：日立S-3000N（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）

イオンスパッタ：日立E-1010

BET：マイクロメリティックス トライスター3000（島津製作所製）

サンプル脱ガス装置：マイクロメリティックス バキュプレップ061LB（島津製作所製）

デジタルマルチメーター：SANWA CD770

本明細書において孔径および骨格径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した画像より求めた。



## 実施例 1

[0028] PAN（平均分子量 $M_w = 150,000$ 、Aldrich製）をDMSO/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒に80 mg/mlの濃度で加え、90°Cで攪拌した。完全に溶解させた後、攪拌子を取り出して、20°Cの水浴で60分間静置した。冷却後、相分離が起こり、サンプル管（円柱状）の形状の成形体を得られた（図1参照）。この成形体をメタノール（別の溶媒）中に浸して、バイオシェーカー中20°Cで24時間振とうした。24時間中にメタノールを3回交換して溶媒のDMSOと水をメタノールに置換した。その後4時間常温で減圧乾燥を行い、メタノールを除去して多孔質体を得た（寸法：直径15 mm、厚み15 mmの略円柱状、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がPANである）。

[0029] <SEM観察>

15.0 mAの放電電流で150 sスパッタリングを行った後、15.0 kVから25.0 kVの印加電圧でSEM観察を行った。

[0030] 得られた多孔質体のSEM写真を図2に示す。図2に示すように、多孔質体は、骨格径が0.4~0.6  $\mu\text{m}$ および孔径0.8~2.1  $\mu\text{m}$ の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。

[0031] <BET比表面積測定>

サンプル脱ガス装置を用い、窒素気流下60°Cで40分間脱気した後、BET3点法による比表面積測定を行った。得られたBET法による比表面積値は、 $1.6 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この値から十分に大きい比表面積を有する多孔質体であることが確認できた。

## 実施例 2

[0032] PAN濃度を、120 mg/mLおよび160 mg/mLに変更した以外は、実施例1と同様にして行って多孔質体を得た（PAN濃度120 mg/mLの場合の寸法：直径15 mm、厚み15 mmの略円柱状、骨格径は0.

4～1.0  $\mu\text{m}$  および孔径 1.3～3.5  $\mu\text{m}$ ; PAN 濃度 160 mg/mL の場合の寸法: 直径 15 mm、厚み 15 mm の略円柱状、骨格径は 0.2～0.5  $\mu\text{m}$  および孔径 1.4～2.0  $\mu\text{m}$ 、両者とも、多孔質体の原料ポリマーに対し 100 重量%が PAN である)。PAN 濃度 120 mg/mL で得られた多孔質体の SEM 写真を図 3 (a) に、PAN 濃度 160 mg/mL で得られた多孔質体の SEM 写真を図 3 (b) 示す。図 3 に示すように、これらの多孔質体は、ハニカム様の構造の多孔質体であることが確認できた。

### 実施例 3

[0033] 別の溶媒として、メタノールの代わりに、水、アセトン、またはアセトリルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして行って多孔質体を得た。いずれの場合にも、SEM 観察からメタノールを用いた場合と同様の多孔構造を有する PAN 多孔質体を得られることが確認できた。

### 実施例 4

[0034] 実施例 1 で得た PAN 多孔質体を、まず高純度空气中 230°C で 60 分加熱した。次に、窒素雰囲気中で 25°C から 1,300°C まで 240°C/h の昇温速度で加熱した。得られた円柱状の多孔質体の直径、高さをノギスを用いて測定し、計算により体積を求めた。重量は電子天秤により測定した。得られた多孔質体の元素分析、体積変化、重量変化および比表面積値を表 1 に示す。焼成後に得られた多孔質体の SEM 写真を図 4 に示す。

[0035] [表1]

表 1

	元素分析 (重量%)			体積 変化 (%)	重量 変化 (%)	比表面 積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	C	H	N			
焼成前	65	6	24	0	0	169
焼成後	96	1	2	-83	-60	19

[0036] 焼成した後の多孔質体は、BET法による比表面積値が $19\text{ m}^2/\text{g}$ と焼成前の約9分の1に減少しており、これは焼成による収縮によるものと考えられる。

### 実施例 5

[0037] PAN（分子量＝150,000）をDMSO/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O（67/24/9 vol%）混合溶媒に80mg/mlの濃度で加え、70°Cで攪拌した。完全に溶解させた後、攪拌子を取り出して、20°Cの水浴で60分間静置した。冷却後、相分離が起こり、容器の形状（サンプル管であれば円柱状）の成形体を得られた。この成形体をメタノール（別の溶媒）中に浸して、バイオシェーカー中20°Cで24時間振とうした。24時間中にメタノールを3回交換して溶媒のDMSOおよびCH<sub>3</sub>CNと水をメタノールに置換した。その後4時間常温で減圧乾燥を行い、メタノールを除去して多孔質体を得た（寸法：直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は1.2～3.0μmおよび孔径3.0～7.0μm、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がPANである）。

[0038] 得られた多孔質体のSEM写真を図5に示す。図5に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

### 実施例 6

[0039] DMSO/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O（67/24/9 vol%）混合溶媒をDMSO/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O（50/40/10 vol%）混合溶媒に変更した以外は、実施例5と同様にして行って多孔質体を得た（寸法：直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は0.2～0.3μmおよび孔径0.2～0.3μm、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がPANである）。得られた多孔質体のSEM写真を図6に示す。図6に示すように、これらの多孔質体は、ハニカム様の構造の多孔質体であることが確認できた。

[0040] [比較例]

PAN（分子量＝150,000）をDMSOに20°Cで溶解させ、10

0 mg/ml の濃度のドープを調製した。このドープをシリンジ（針サイズ：30 G）を使用して20℃の水浴中へ押し出した。水浴中で生成した繊維を引き上げ、水洗後、20℃で乾燥させた（繊維径40 μm）。得られた繊維のSEM写真を図7（a）～（c）に示す。図7に示すように、このようにして得られた繊維は、表面には孔が無く、内部に不定形に孔が形成されていることが確認できた。

### 実施例 7

[0041] DMSO/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O（75/25 vol%）混合溶媒に変更し、攪拌温度を90℃から80℃へ変更した以外は、実施例1と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 8

[0042] DMSO/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O（80/20 vol%）混合溶媒に変更し、攪拌温度を90℃から80℃へ変更した以外は、実施例1と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 9

[0043] DMSO/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒に変更し、攪拌温度を90℃から80℃へ変更した以外は、実施例1と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 10

[0044] DMSO/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒に変更し、攪拌温度を90℃から80℃へ変更し、PANの濃度を80 mg/mlから120 mg/mlへ変更した以外は、実施例1と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 11

[0045] DMSO/H<sub>2</sub>O（85/15 vol%）混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O（90/10 vol%）混合溶媒に変更し、攪拌温度を90℃から70℃へ変更し、PANの濃度を80 mg/mlから200 mg/mlへ変更した以外は、

実施例 1 と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 12

[0046] DMSO/H<sub>2</sub>O (85/15 v o l %) 混合溶媒を DMSO/CH<sub>3</sub>CN (20/80 v o l %) 混合溶媒に変更し、攪拌温度を 90°C から 70°C へ変更した以外は、実施例 1 と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 13

[0047] DMSO/H<sub>2</sub>O (85/15 v o l %) 混合溶媒を DMSO/CH<sub>3</sub>CN (30/70 v o l %) 混合溶媒に変更し、攪拌温度を 90°C から 70°C へ変更した以外は、実施例 1 と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 14

[0048] DMSO/H<sub>2</sub>O (85/15 v o l %) 混合溶媒を DMSO/エチレングリコール (70/30 v o l %) 混合溶媒に変更し、攪拌温度を 90°C から 70°C へ変更した以外は、実施例 1 と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 15

[0049] DMSO/H<sub>2</sub>O (85/15 v o l %) 混合溶媒を DMSO/エチレングリコール (80/20 v o l %) 混合溶媒に変更し、攪拌温度を 90°C から 70°C へ変更した以外は、実施例 1 と同様にして行い、相分離による成形体を得た。

### 実施例 16

[0050] PAN (分子量 = 150,000) を DMSO/H<sub>2</sub>O (90/10 v o l %) 混合溶媒に 80 mg/ml の濃度で加え、70°C で攪拌した。完全に溶解させた後、攪拌子を取り出して、20°C の水浴で 60 分間静置した。冷却後、相分離が起こり、容器の形状 (サンプル管であれば円柱状) の成形体を得られた。この成形体を水 (別の溶媒) 中に浸して、バイオシェーカー中 20°C で 24 時間振とうした。24 時間中に水を 3 回交換して溶媒の DMSO を水に置換した。その後 24 時間常温で凍結乾燥を行い、水を除去して多孔

質体を得た（寸法：直径15mm、厚み15mmの略円柱状）。得られた多孔質体のSEM写真を図8に示す。図8に示すように、多孔質体は、骨格径は0.5~1.0 $\mu$ mおよび孔径0.8~2.2 $\mu$ mの共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がPANである。

### 実施例 17

[0051] P(AN-MA)（アクリロニトリル含有量94重量%以上、Aldrich製）をDMSO/H<sub>2</sub>O（85/15vol%）混合溶媒に50mg/mlの濃度で加え、90°Cで攪拌した。完全に溶解させた後、攪拌子を取り出して、20°Cの水浴で60分間静置した。冷却後、相分離が起こり、サンプル管（円柱状）の形状の成形体を得られた（図9参照）。この成形体をメタノール（別の溶媒）中に浸して、バイオシェーカー中20°Cで24時間振とうした。24時間中にメタノールを3回交換して溶媒のDMSOと水をメタノールに置換した。その後4時間常温で減圧乾燥を行い、メタノールを除去して多孔質体を得た（寸法：直径15mm、厚み15mmの略円柱状。骨格径は0.32~0.72 $\mu$ mおよび孔径0.70~1.82 $\mu$ m、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP(AN-MA)である）。

[0052] 得られた多孔質体のSEM写真を図9に示す。図9に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

### 実施例 18

[0053] P(AN-MA)濃度を、100mg/mLに変更した以外は、実施例17と同様にして行って多孔質体を得た（寸法：直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は0.31~0.77 $\mu$ mおよび孔径0.87~2.25 $\mu$ m、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP(AN-MA)である）。得られた多孔質体のSEM写真を図10に示す。図10に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

### 実施例 19

[0054] P (AN-MA) (アクリロニトリル含有量94重量%以上、Aldrich製) をDMSO/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (50/40/10 v o l %) 混合溶媒に50mg/mlの濃度で加え、85°Cで攪拌した。完全に溶解させた後、攪拌子を取り出して、20°Cの水浴で60分間静置した。冷却後、相分離が起こり、容器の形状(サンプル管であれば円柱状)の成形体を得られた。この成形体をメタノール(別の溶媒)中に浸して、バイオシェーカー中20°Cで24時間振とうした。メタノールを3回交換して溶媒のDMSOおよびCH<sub>3</sub>CNと水をメタノールに置換した。その後4時間常温で減圧乾燥を行い、メタノールを除去して多孔質体を得た(寸法:直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は0.46~1.01 μmおよび孔径1.00~2.67 μm、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP (AN-MA)である)。

[0055] 得られた多孔質体のSEM写真を図11に示す。図11に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

### 実施例 20

[0056] DMSO/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (50/40/10 v o l %) 混合溶媒をDMSO/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (65/25/10 v o l %) 混合溶媒に変更した以外は、実施例19と同様にして行って多孔質体を得た(寸法:直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は0.41~1.26 μmおよび孔径0.96~3.52 μm、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP (AN-MA)である)。得られた多孔質体のSEM写真を図12に示す。図12に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

### 実施例 21

[0057] DMSO/H<sub>2</sub>O (85/15 v o l %) 混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O (80/20 v o l %) 混合溶媒に変更した以外は、実施例17と同様にして行い、相分離による成形体を得た(寸法:直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は0.47~0.94 μmおよび孔径1.31~2.45 μm、

多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP(AN-MA)である)。

多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP(AN-MA)である。

[0058] 得られた多孔質体のSEM写真を図13に示す。図13に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

## 実施例 22

[0059] DMSO/H<sub>2</sub>O(85/15vol%)混合溶媒をDMF/H<sub>2</sub>O(85/15vol%)混合溶媒に変更した以外は、実施例17と同様にして行い、相分離による成形体を得た(寸法:直径15mm、厚み15mmの略円柱状、骨格径は0.49~1.12μmおよび孔径1.17~2.26μm、多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP(AN-MA)である)。  
多孔質体の原料ポリマーに対し100重量%がP(AN-MA)である。

[0060] 得られた多孔質体のSEM写真を図14に示す。図14に示すように、これらの多孔質体は、共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。

## 産業上の利用可能性

[0061] 本発明の方法により得られたPAN多孔質体は、連続孔を有し、フィルター、吸着材等として応用できる可能性がある。また、本発明の方法により得られたPAN多孔質体を炭素化したものは共連続構造を保持しているため、その疎水性やグラファイト構造によるπ-π相互作用などを利用した吸着材として応用できる可能性がある。また、多孔質の炭素材料としての特性を活かした電極などの電池材料への利用も期待される。



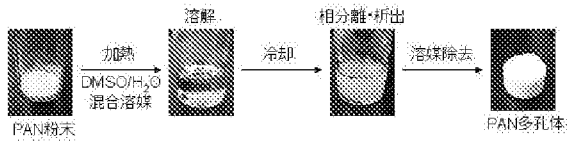
## 請求の範囲

- [請求項1] 主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体の製造方法であつて、  
前記ポリアクリロニトリルを加熱して溶媒に溶解させてポリアクリロニトリル溶液を得、  
前記ポリアクリロニトリル溶液を冷却して析出した成形体を得、  
前記成形体を別の溶媒に浸漬させて、前記溶媒を前記別の溶媒と置換させ、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る工程を含み、  
前記溶媒が、ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒とを含む製造方法。
- [請求項2] 前記別の溶媒が、水、低級アルコール、アセトンおよびアセトニトリルからなる群から選択される1以上である請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記溶媒を100体積%とする場合、良溶媒の含有量が、10～95体積%である請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記貧溶媒は、水、アセトニトリル、エチレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールおよびグリセリンからなる群から選択される1以上であり、  
前記良溶媒は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドンからなる群から選択される1以上である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記ポリアクリロニトリル溶液におけるポリアクリロニトリルの濃度が、40～300mg/mlである請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る工程において、前記溶媒を前記別の溶媒と置換させた後に、更に、得られた成形体を減圧下に乾燥する工程を含む請求項1～5のいずれかに記

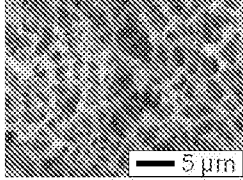
載の製造方法。

- [請求項7] 炭素化多孔質体の製造方法であって、  
請求項1～6のいずれかに記載の製造方法により得られた多孔質体  
を、焼成する工程を含む方法。
- [請求項8] 主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体。

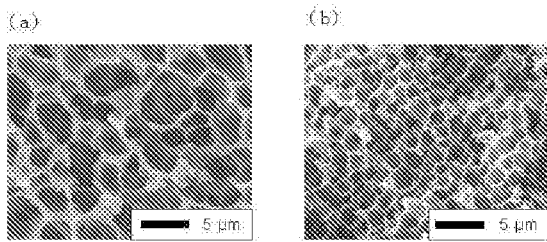
[图1]



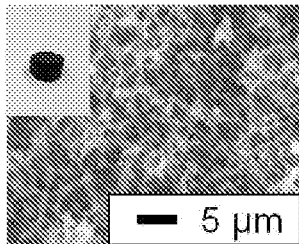
[图2]



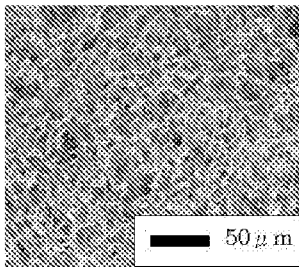
[图3]



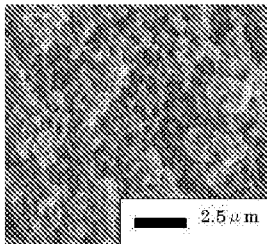
[图4]



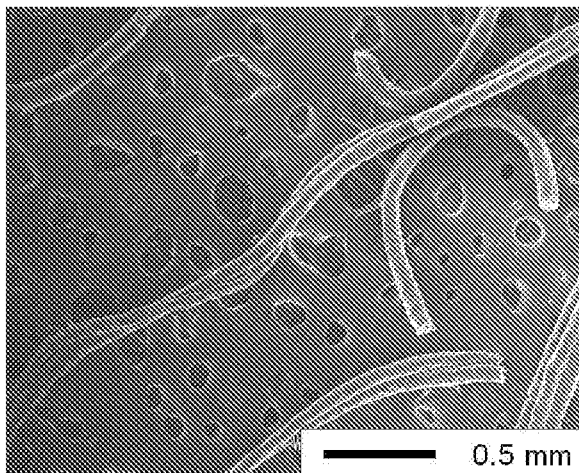
[图5]



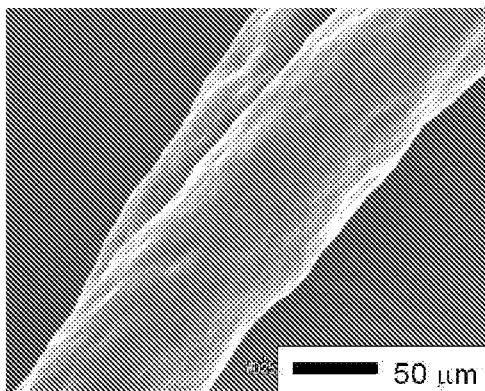
[图6]



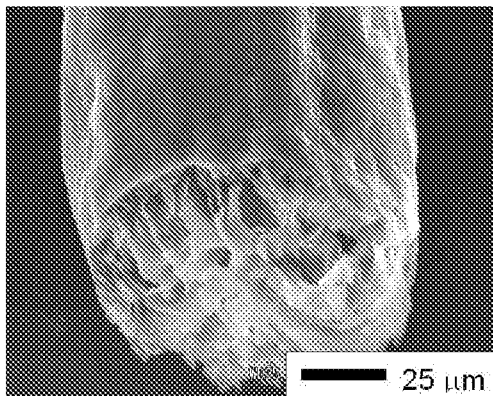
[図7(a)]



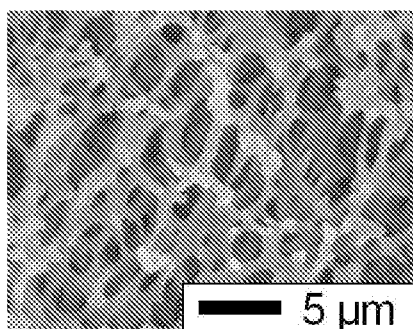
[図7(b)]



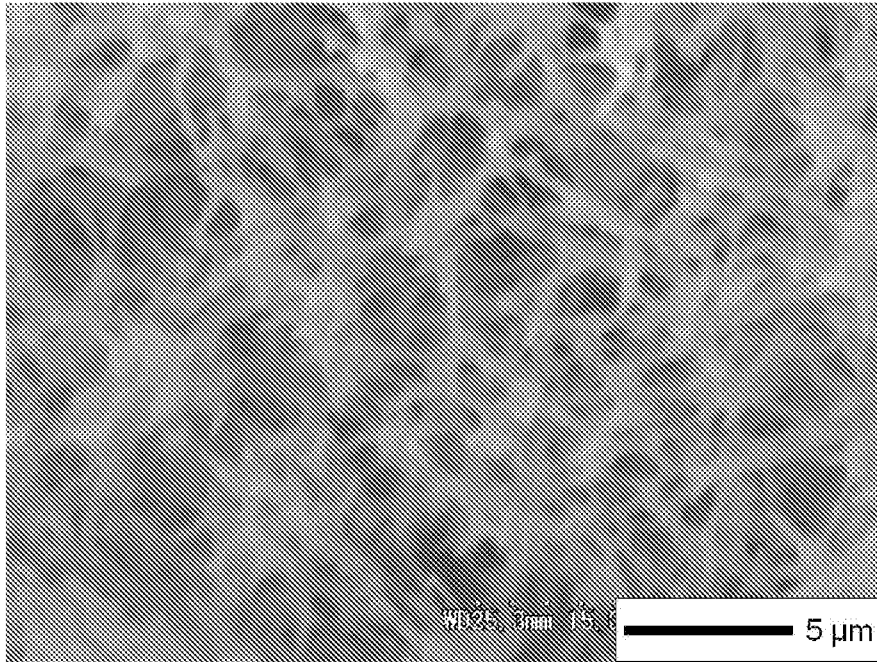
[図7(c)]



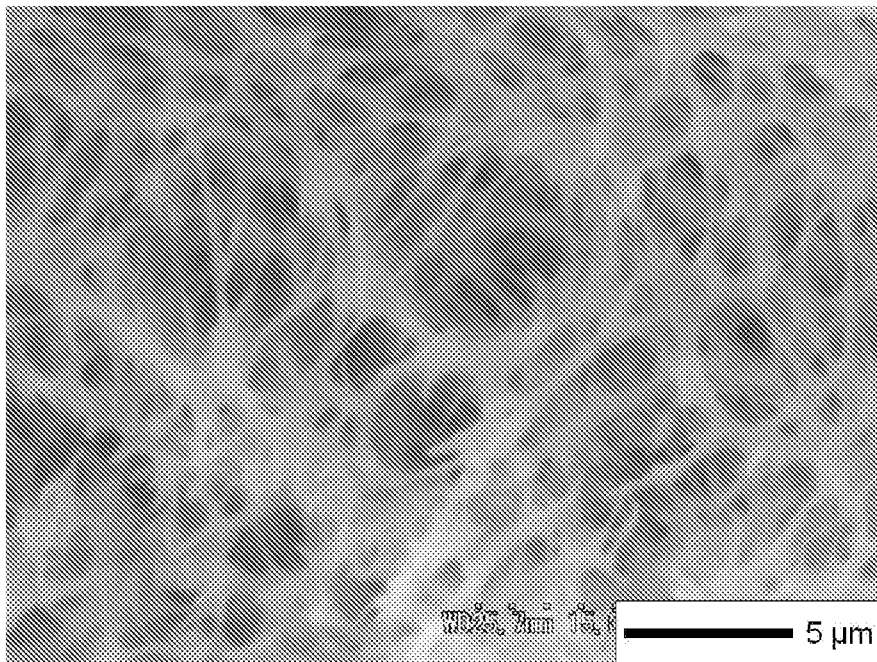
[図8]



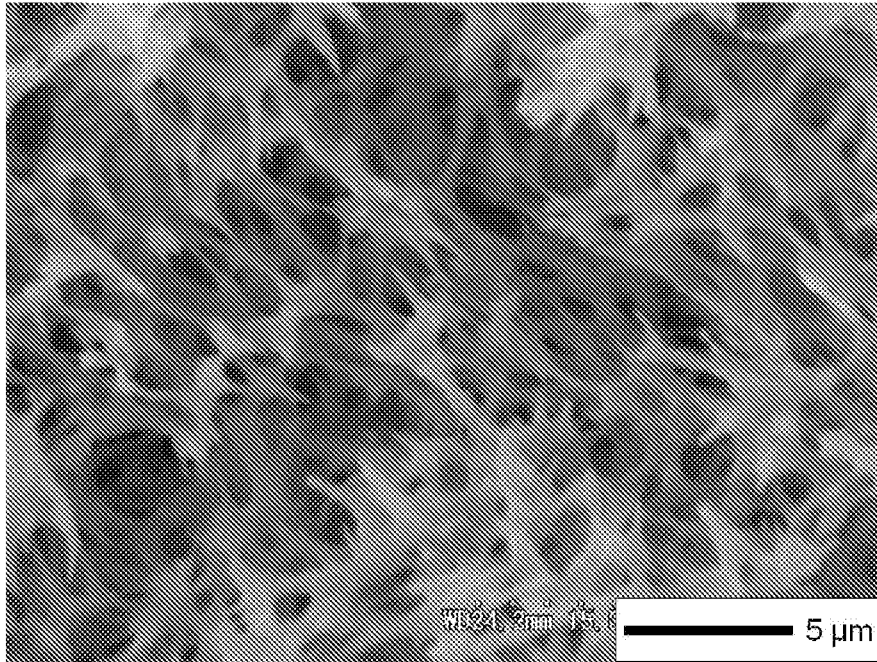
[図9]



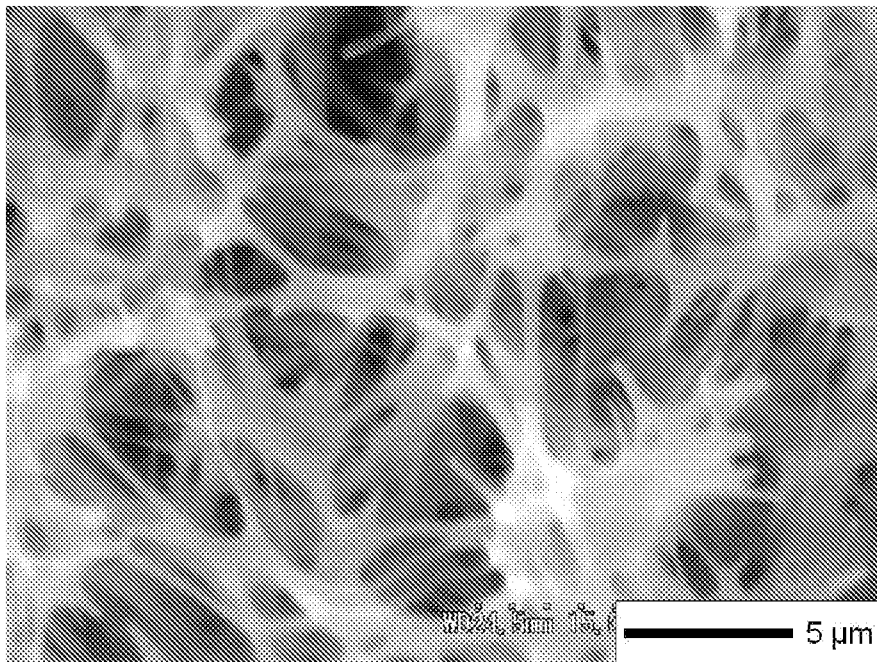
[図10]



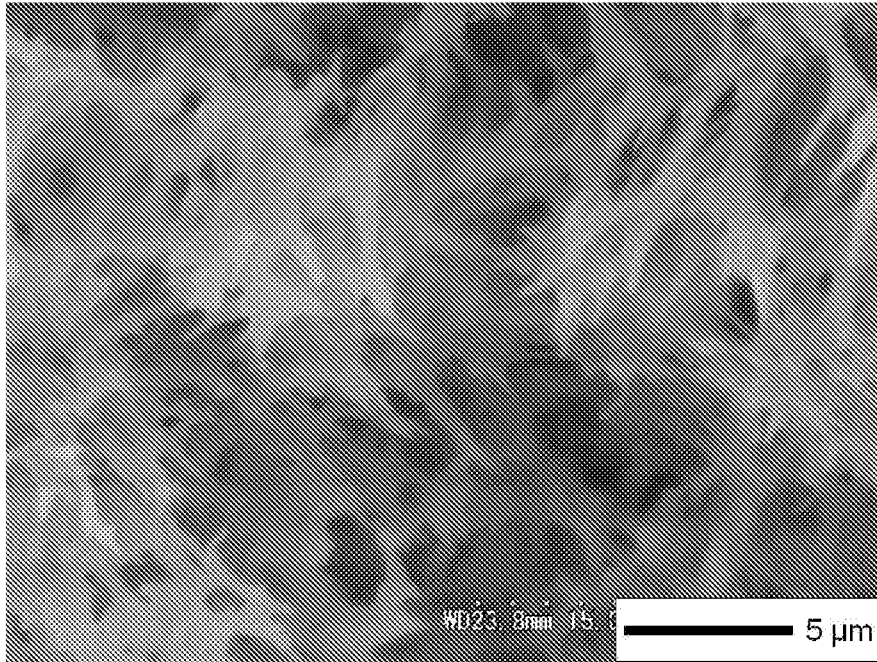
[図11]



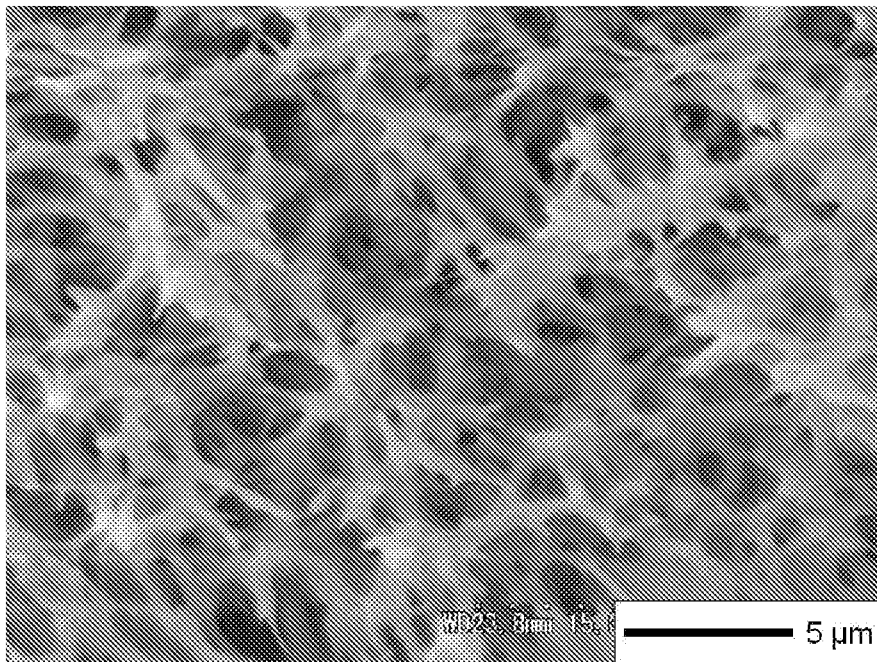
[図12]



[図13]



[図14]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J9/28(2006.01) i		
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) C08J9/28		
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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-166116 A (Millipore Corp.), 14 June 1994 (14.06.1994), claims; paragraphs [0016] to [0018] & US 5444097 A & EP 578210 A2 & DE 69322817 C	8 1-7
X A	JP 63-145345 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 June 1988 (17.06.1988), claims; examples (Family: none)	8 1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 May, 2011 (18.05.11)		Date of mailing of the international search report 31 May, 2011 (31.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-501236 A (Millipore Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), claims & JP 2007-191720 A & US 2005/0247621 A1 & US 2009/0252948 A1 & US 2003/0209486 A1 & EP 1284811 A & EP 1410838 A1 & WO 2001/089672 A1 & DE 60121757 D & DE 60127593 D	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/060515

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060515

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 8 is "a porous body which contains a polyacrylonitrile as a main component". The common technical feature, however, cannot be considered as a special technical feature since it does not make a contribution over the prior art in view of the disclosure of documents 1 and 2. In addition, there is no other same or corresponding special technical feature between those inventions.

Document 1: JP 6-166116 A (Millipore Corp.), 14 June 1994 (14.06.1994), claims, paragraphs [0016]-[0018]; US 5444097 A; EP 578210 A2; DE 69322817 C

Document 2: JP 63-145345 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 June 1988 (17.06.1988), claims and examples, (Family: none)

The claims of this international application contain the following two groups of inventions.

(Invention group 1) the inventions of claims 1-7

The inventions related to "a method for producing a porous body that contains a polyacrylonitrile as a main component, which is characterized by comprising a step wherein a polyacrylonitrile solution is obtained by dissolving the polyacrylonitrile into a solvent by heating, a precipitated molding is obtained by cooling the polyacrylonitrile solution, and a porous body that contains the polyacrylonitrile as a main component is obtained by immersing the molding into another solvent and replacing the former solvent with the another solvent, said method being also characterized in that the solvent contains a poor solvent for the polyacrylonitrile and a good solvent for the polyacrylonitrile".

(Invention group 2) the invention of claim 8

The invention related to "a porous body that contains a polyacrylonitrile as a main component".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/28		
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JDreamII)		
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 A	JP 6-166116 A (ミリポア・コーポレイション) 1994.06.14, 特許請求の範囲, 段落【0016】～【0018】 & US 5444097 A & EP 578210 A2 & DE 69322817 C	8 1-7
X A	JP 63-145345 A (旭化成工業株式会社) 1988.06.17, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	8 1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 18.05.2011	国際調査報告の発送日 31.05.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松元 洋 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   4 1 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-501236 A (ミリポア・コーポレイション) 2004.01.15, 特許請求の範囲 & JP 2007-191720 A & US 2005/0247621 A1 & US 2009/0252948 A1 & US 2003/0209486 A1 & EP 1284811 A & EP 1410838 A1 & WO 2001/089672 A1 & DE 60121757 D & DE 60127593 D	1-8

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。  
特別ページを参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1に係る発明と、請求項8に係る発明は、「主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1、2の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

文献1：JP 6-166116 A (ミリポア・コーポレイション) 1994.06.14, 特許請求の範囲, 段落【0016】～【0018】 & US 5444097 A & EP 578210 A2 & DE 69322817 C

文献2：JP 63-145345 A (旭化成工業株式会社) 1988.06.17, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)

そして、請求の範囲には、以下に示す2の発明が含まれる。

(発明1) 請求項1～7に係る発明

「主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体の製造方法であって、前記ポリアクリロニトリルを加熱して溶媒に溶解させてポリアクリロニトリル溶液を得、前記ポリアクリロニトリル溶液を冷却して析出した成形体を得、前記成形体を別の溶媒に浸漬させて、前記溶媒を前記別の溶媒と置換させ、主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体を得る工程を含み、前記溶媒が、ポリアクリロニトリルに対する貧溶媒と、ポリアクリロニトリルに対する良溶媒とを含む製造方法」に係る発明。

(発明2) 請求項8に係る発明

「主成分としてポリアクリロニトリルを含む多孔質体」に係る発明。