

(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
2024年8月8日(08.08.2024)

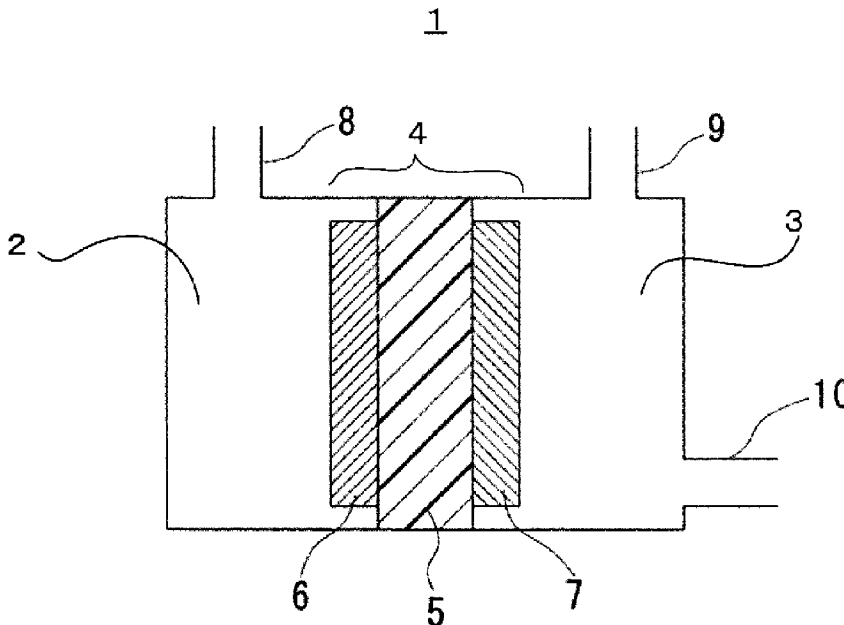


(10) 国際公開番号
WO 2024/162071 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 212/14 (2006.01) C07C 309/06 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01) C08J 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001678
- (22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)
- (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 2023-013650 2023年1月31日(31.01.2023) JP
特願 2023-013651 2023年1月31日(31.01.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 上 森 理 弘 (UWAMORI, Masahiro); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ 内 Yamaguchi (JP). 浅田 陽亮 (ASADA, Yosuke); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ 内 Yamaguchi (JP). 磯村 武範 (ISOMURA, Takenori); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ 内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 山本 典輝, 外 (YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目

(54) Title: COMPOSITION, POLYMERIZABLE COMPOSITION, ION-EXCHANGE RESIN, ION-EXCHANGE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, HYDROGEN PRODUCTION DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD OF ION EXCHANGE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 組成物、重合性組成物、イオン交換樹脂、イオン交換膜、膜電極接合体、水素製造装置、及びイオン交換膜の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a composition having high dissolution property of quaternary ammonium salts; a polymerizable composition containing the composition; an ion exchange resin, an ion exchange membrane, a membrane electrode assembly and a hydrogen production device containing a cured body of the polymerizable composition; and a method for producing an ion exchange membrane. According to one aspect, provided is a composition. The composition contains a first quaternary ammonium salt and a second quaternary ammonium salt. The first quaternary ammonium salt is selected

1 6 番 1 0 号 V P O 京 橋 3 階 東 京 セ ン ト
ラル特許事務所内 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))

from the group consisting of a para quaternary ammonium salt represented by formula (I), a meta quaternary ammonium salt represented by formula (II), and an ortho quaternary ammonium salt represented by formula (III). The second quaternary ammonium salt is a structural isomer of the first quaternary ammonium salt. The ratio M1/M2 of the mass M1 of the first quaternary ammonium salt to the mass M2 of the second quaternary ammonium salt is 0.01 to 99 inclusive.

(57) 要約: 第4級アンモニウム塩の溶解性の高い組成物と、この組成物を含む重合性組成物と、重合性組成物の硬化体を含むイオン交換樹脂、イオン交換膜、膜電極接合体、及び水素製造装置と、イオン交換膜の製造方法とを提供する。一側面によると、組成物が提供される。組成物は、第1の第4級アンモニウム塩と、第2の第4級アンモニウム塩とを含む。第1の第4級アンモニウム塩は、下記式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、下記式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、及び下記式(111)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩からなる群より選択される。第2の第4級アンモニウム塩は、第1の第4級アンモニウム塩の構造異性体である。第1の第4級アンモニウム塩の質量M1と、第2の第4級アンモニウム塩の質量M2との比M1/M2は、0.01以上99以下である。

明 細 書

発明の名称：

組成物、重合性組成物、イオン交換樹脂、イオン交換膜、膜電極接合体、水素製造装置、及びイオン交換膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、重合性組成物、イオン交換樹脂、イオン交換膜、膜電極接合体、水素製造装置、及びイオン交換膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水素の製造方法として、水を電気分解して水素ガス及び酸素ガスを発生させる水電解法が研究されている。二酸化炭素の発生が抑制された方法で得られたエネルギーを電力として用いて製造された水素は、CO₂フリー水素、若しくはグリーン水素と呼ばれ、化石燃料に代わる次世代のクリーンエネルギーとして期待されている。

[0003] 水電解法のうち、陰イオン交換膜（Anion Exchange Membrane：AEM）を用いたAEM式水電解法は、触媒に高価な貴金属を用いる必要がなく、注目を集めている。AEM式水電解装置は、例えば、AEMと、AEMにより隔てられ、アノード及びカソードをそれぞれ具備した陽極室及び陰極室とを備えている。AEMは、例えば、多孔質基材に、イオン交換樹脂を充填させることにより得られる。イオン交換樹脂として、第4級アンモニウム基を有する樹脂を用いることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2016／027595号公報
特許文献2：国際公開2011／125717号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、第4級アンモニウム塩を含む溶解性の高い組成物と、この組成物を含む重合性組成物と、重合性組成物の硬化体を含むイオン交換樹脂、イオン交換膜、膜電極接合体、及び水素製造装置と、イオン交換膜の製造方法とを提供することにある。

課題を解決するための手段

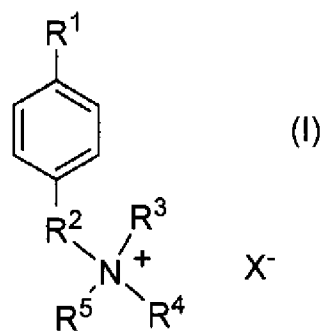
[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく以下の発明を完成させた。

[1] 下記式(Ⅰ)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、下記式(ⅠⅠ)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、及び下記式(ⅠⅠⅠ)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩からなる群より選択される第1の第4級アンモニウム塩と、

前記第1の第4級アンモニウム塩の構造異性体である第2の第4級アンモニウム塩とを含み、

前記第1の第4級アンモニウム塩の質量M1と、前記第2の第4級アンモニウム塩の質量M2との比M1/M2は、0.01以上99以下である組成物：

[0007] [化1]



[0008] 上記式(Ⅰ)において、

R¹は、炭素数2以上5以下のアルケニル基であり、

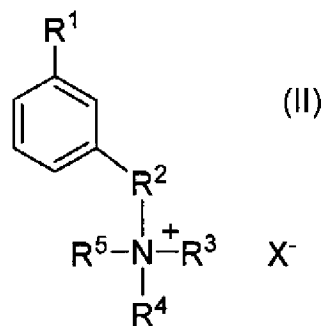
R²は、炭素数1以上5以下のアルキレン基であり、

R³、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレンオキ

シアルキル基、炭素数 3 以上 6 以下のシクロアルキル基、炭素数 3 以上 8 以下のアリール基、炭素数 2 以上 5 以下、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のヘテロシクロアルキル基、炭素数 2 以上 5 以下、ヘテロ原子数 1 以上 2 以下のヘテロアリール基、炭素数 4 以上 10 以下のアルキレンアリール基、炭素数 3 以上 10 以下、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のアルキレンヘテロシクロアルキル基、炭素数 2 以上 10 以下、又は、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のアルキレンヘテロアリール基であり、

X⁻は、陰イオンであり、

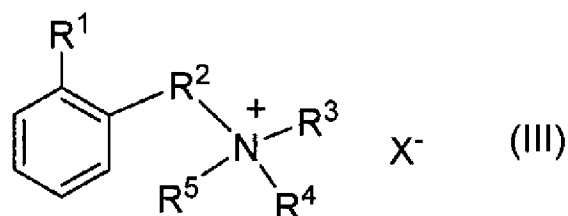
[0009] [化2]



[0010] 上記式 (I I) において、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びX⁻は、それぞれ独立に、前記式 (I) におけるものと同義であり、

[0011] [化3]



[0012] 上記式 (I I I) において、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びX⁻は、それぞれ独立に、前記式 (I) におけるものと同義である

[0013] [2] 前記比M1/M2は、0.05以上20以下である[1]に記載の

組成物。

[3] 前記比 $M1/M2$ は、0.10以上10以下である[1]に記載の組成物。

[0014] [4] 前記陰イオンは、塩化物イオン、トリフラート、ビストリフルオロメタンスルホンイミド、又は、ノナフルオロブタンスルホナートを含む、[1]に記載の組成物。

[5] 前記第1の第4級アンモニウム塩は、パラ体、メタ体、又はオルト体のビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリドである、[1]に記載の組成物。

[6] 前記第1の第4級アンモニウム塩は前記式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩であり、前記第2の第4級アンモニウム塩は前記式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩である[1]に記載の組成物。

[0015] [7] [1]に記載の組成物と、ラジカル重合性単量体とを含む重合性組成物。

[8] 前記ラジカル重合性単量体は、ジビニルベンゼン、ジビニルベンゼン誘導体、及びスチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、[6]に記載の重合性組成物。

[9] 有機溶媒を更に含む[7]に記載の重合性組成物。

[0016] [10] 前記第1の第4級アンモニウム塩及び第2の第4級アンモニウム塩の合計濃度は、5質量%以上95質量%以下である[7]に記載の重合性組成物。

[11] [7]に記載の重合性組成物の硬化体及び前記硬化体のアニオンのイオン交換体の少なくとも一方を含むイオン交換樹脂。

[12] [11]に記載のイオン交換樹脂と、

基材と

を含むイオン交換膜。

[0017] [13] [12]に記載のイオン交換膜と、

電極と
を含む膜電極接合体。

[14] [12]に記載のイオン交換膜を含む水素製造装置。

[15] [7]に記載の重合性組成物と基材とを接触させて第1構造体を得ることと、

前記第1構造体に紫外線を照射して第2構造体を得ることと
を含むイオン交換膜の製造方法。

[16] 前記第2構造体を熱処理することを更に含む[15]に記載のイオン交換膜の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、第4級アンモニウム塩を含む溶解性の高い組成物と、この組成物を含む重合性組成物と、重合性組成物の硬化体を含むイオン交換樹脂、イオン交換膜、膜電極接合体、及び水素製造装置と、イオン交換膜の製造方法とが提供される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施形態に係る水素製造装置の一例を概略的に示す断面図。

発明を実施するための形態

[0020] 実施形態に係る組成物は、第1の第4級アンモニウム塩と、第2の第4級アンモニウム塩とを含む。第1の第4級アンモニウム塩と、第2の第4級アンモニウム塩とは、互いに構造異性体の関係にある。第1及び第2の第4級アンモニウム塩は、それぞれ、上記式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、上記式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、及び上記式(111)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩からなる群より選択される。第1の第4級アンモニウム塩の質量M1と、第2の第4級アンモニウム塩の質量M2との比M1/M2は、0.01以上99以下である。

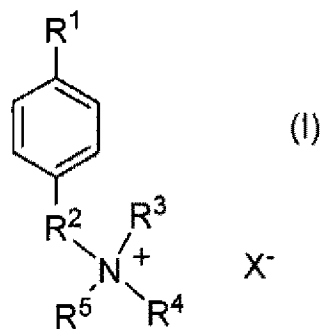
[0021] このような組成物は、互いに構造異性体の関係にある第1の第4級アンモニウム塩及び第2の第4級アンモニウム塩を含むため、単一構造の第4級アンモニウム塩のみからなる場合と比較して、結晶性が低い。すなわち、実施

形態に係る組成物は、構造異性体をほぼ含まない第4級アンモニウム塩と比較して、結晶化しにくく、有機溶媒への溶解性が高い傾向にある。また、固体化しにくく、粘性が低い液状にあり得る。したがって、実施形態に係る組成物を用いると、第4級アンモニウム塩の濃度が高い液状の重合性組成物を得られる。このような重合性組成物を用いると、単位質量当たりのイオン交換性基のモル量が高いイオン交換樹脂を実現できる。ひいては、イオン交換性能に優れたイオン交換膜、このイオン交換膜を備えた水素発生装置、水電解装置、電気透析装置等が得られる。

[0022] [組成物]

実施形態に係る組成物は、下記式（I）に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、下記式（II）に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、及び下記式（III）に表されるオルト体第4級アンモニウム塩からなる群より選択される2以上の第4級アンモニウム塩を含む。

[0023] [化4]



[0024] 式（I）において、R¹は、炭素数2以上5以下のアルケニル基である。

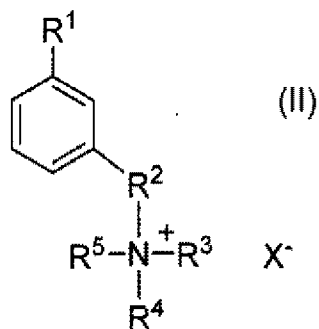
[0025] R²は、炭素数1以上5以下のアルキレン基である。

[0026] R³、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレンオキシアルキル基、炭素数3以上6以下のシクロアルキル基、炭素数3以上8以下のアリール基、炭素数2以上5以下、ヘテロ原子数1以上3以下のヘテロシクロアルキル基、炭素数2以上5以下、ヘテロ原子数1以上2以下のヘテ

ロアリール基、炭素数4以上10以下のアルキレンアリール基、炭素数3以上10以下、ヘテロ原子数1以上3以下のアルキレンヘテロシクロアルキル基、炭素数2以上10以下、ヘテロ原子数1以上3以下のアルキレンヘテロアリール基である。

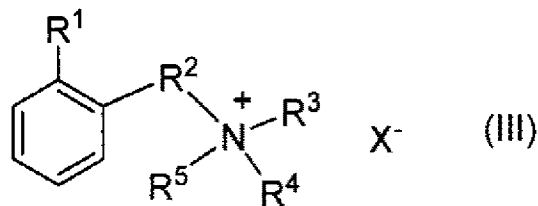
[0027] X⁻は、陰イオンである。

[0028] [化5]



[0029] 式(II)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びX⁻は、それぞれ独立に、前記式(I)におけるものと同義である。

[0030] [化6]



[0031] 式(III)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びX⁻は、それぞれ独立に、前記式(I)におけるものと同義である。

[0032] R¹は、末端に二重結合を有するアルケニル基であることが好ましい。R¹は、炭素数2以上3以下のアルケニル基であることがより好ましく、ビニル基であることが更に好ましい。

[0033] R²は、炭素数1以上3以下のアルキレン基であることが好ましく、メチレン基であることがより好ましい。

[0034] R³、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下の直鎖状若し

くは分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 以上 2 以下のアルキル基であることがより好ましい。R³及びR⁵は、メチル基であることが更に好ましく、R⁴は、メチル基又はエチル基であることが更に好ましい。

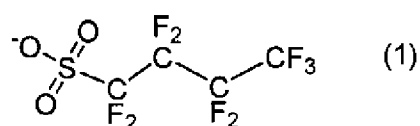
[0035] X⁻は、一価の陰イオンであってもよく、二価の陰イオンであってもよい。X⁻は、例えば、ハロゲン化物イオン、テトラフルオロボレート、重炭酸イオン、水酸化物イオン、トリフラート、又は、ビストリフルオロメタンスルホンイミドである。ハロゲン化物イオンは、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、又は、臭化物イオンである。X⁻は、塩化物イオン、トリフラート、又は、ビストリフルオロメタンスルホンイミドであることが好ましい。X⁻が塩化物イオンであると、単位質量当たりのイオン交換基の量が多いイオン交換樹脂を実現できる。X⁻が、トリフラート、又は、ビストリフルオロメタンスルホンイミドであると、組成物の溶解性が高まり、重合性組成物における第 4 級アンモニウム塩の濃度を高め易い傾向にある。

[0036] 第 4 級アンモニウム塩の具体例には、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩、4-エテニル-1-N, N-ジメチルベンゼンエタンアミニウム塩、4-エテニル-N, N-ジメチルベンゼンプロパンアミニウム塩、4-エテニル-N, N-ジメチルベンゼンプロパンアミニウム塩が挙げられる。ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩は、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・トリフラート、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミド、ビニルベンジルジメチルエチルアンモニウム・クロリド、ビニルベンジルジメチルエチルアンモニウム・トリフラート、ビニルベンジルジメチルエチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ピカーボネート、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ハイドロキサイド、4-エテニル-N, N-ジメチルベンゼンエタンアミニウム・クロリド、4-エテニル-N, N-ジメチルベンゼンエタンアミニウム・トリフラート、4-エテニル-N, N-ジメチルベン

ゼンエタンアミニウム・ビストリフルオロメタンスルホニウム、４－エテニル－N， N－ジメチルベンゼンエタンアミニウム・ハイドロキキサイド、４－エテニル－N， N－ジメチルベンゼンプロパンアミニウム・クロリド、４－エテニル－N， N－ジメチルベンゼンプロパンアミニウム・トリフラー
ト、４－エテニル－N， N－ジメチルベンゼンプロパンアミニウム・ビス
トリフルオロメタンスルホニウム、４－エテニル－N， N－ジメチルベン
ゼンプロパンアミニウム・ハイドロキキサイド等を含む。

[0037] X-は、下記式（１）に表されるノナフルオロブタンスルホナートであつてもよい。

[0038] [化,7]



[0039] ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩の具体例には、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩が挙げられる。ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩は、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ノナフルオロブタンスルホナート、ビニルベンジルジメチルエチルアンモニウム・ノナフルオロブタンスルホナートを含む。

ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩の融点は、一例によると、0℃以上130℃以下であり、他の例によると、20℃以上100℃以下である。融点は、例えば、示差走査熱量計（DSC）法で測定できる。

ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩のメタノールへの25℃における溶解度は、一例によると、1g/mL以上10g/mL以下であり、他の例によると、2g/mL以上6g/mL以下である。

ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩の1-プロパノールへの25℃における溶解度は、一例によると、0.1 g/mL以上5 g/mL以下であり、他の例によると、0.2 g/mL以上3 g/mL

以下である。

[0040] ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩のジメチルスルホキシド（DMSO）への25℃における溶解度は、一例によると、0.5 g/mL以上10 g/mL以下であり、他の例によると、1 g/mL以上5 g/mL以下である。

ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩のトルエンへの25℃における溶解度は、一例によると、0.1 g/mL以下である。

ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩は、例えば、以下の方法で製造できる。まず、ハロゲン化アルキルスチレン誘導体及びテトラヒドロフランの混合溶液に対して、3級化アミンを加えて、第1混合液を得る。この第1混合液を室温にて24時間攪拌し、ヘキサンを加えて、結晶を生じさせる。生じた結晶をろ過して、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウムハライドを得る。得られたビニルベンジルトリアルキルアンモニウムハライド及び水の混合溶液に対して、ノナフルオロブタン-1-スルホン酸カリウムを加えて、第2混合液を得る。この第2混合液を室温にて24時間攪拌した後、酢酸エチルで分液し、35℃100 hPaで30分間濃縮することで、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム・ノナフルオロブタンスルホナートを得られる。

ノナフルオロブタンスルホナートを有する第4級アンモニウム塩の構造は、例えば、核磁気共鳴（NMR）分光分析で同定できる。

[0041] 実施形態に係る組成物は、液状であってもよく、スラリー状であってもよく、固体状であってもよい。実施形態に係る組成物は、液状であることが好ましい。

[0042] 第1の第4級アンモニウム塩が、式（I）に表されるパラ体第4級アンモニウム塩である場合、第2の第4級アンモニウム塩は、式（II）に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、又は、式（III）に表されるオルト体第4級アンモニウム塩である。第1の第4級アンモニウム塩が、式（II）に

表されるメタ体第4級アンモニウム塩である場合、第2の第4級アンモニウム塩は、式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、又は、式(11)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩である。第1の第4級アンモニウム塩が、式(11)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩である場合、第2の第4級アンモニウム塩は、式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、又は、式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩である。

[0043] 入手の容易性の観点からは、第1の第4級アンモニウム塩が、式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩であり、第2の第4級アンモニウム塩が、式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩であることが好ましい。

[0044] 第1の第4級アンモニウム塩の質量 M_1 と、第2の第4級アンモニウム塩の質量 M_2 との比 M_1/M_2 は、0.01以上99以下である。比 M_1/M_2 がこの範囲内にあることにより、組成物の結晶性が低下し、固体化しにくくなる。比 M_1/M_2 は、0.05以上20以下であることが好ましく、0.10以上10以下であることがより好ましく、0.30以上3.5以下であることが更に好ましく、0.50以上2以下であることが特に好ましく、0.75以上1.25以下であることが最も好ましい。比 M_1/M_2 が1に近いと、組成物の結晶性がより低下する傾向にある。

[0045] 組成物において、第1の第4級アンモニウム塩が占める割合は、例えば、5質量%以上95質量%以下である。第1の第4級アンモニウム塩が占める割合は、10質量%以上75質量%以下であってもよく、40質量%以上70質量%以下であってもよい。

[0046] 組成物において、第2の第4級アンモニウム塩が占める割合は、例えば、5質量%以上95質量%以下である。第2の第4級アンモニウム塩が占める割合は、10質量%以上75質量%以下であってもよく、30質量%以上60質量%以下であってもよい。

[0047] なお、組成物において、最も高い質量比を有する第4級アンモニウム塩を

第1の第4級アンモニウム塩とし、次に高い質量比を有する構造異性体を第2の第4級アンモニウム塩としてもよい。

[0048] 実施形態に係る組成物は、第1の第4級アンモニウム塩及び第2の第4級アンモニウム塩のみを含んでいてもよく、第3の第4級アンモニウム塩を更に含んでいてもよい。第3の第4級アンモニウム塩は、第1及び第2の第4級アンモニウム塩の構造異性体である。すなわち、第3の第4級アンモニウム塩を含む組成物は、第4級アンモニウム塩のオルト体、メタ体、及びパラ体のすべての構造異性体を含む。このような組成物は、より結晶化しにくく、重合性組成物における第4級アンモニウム塩の濃度を高め易い傾向にある。

[0049] 第3の第4級アンモニウム塩は、第1及び第2の第4級アンモニウム塩が、式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩及び式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩である場合、式(111)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩である。第3の第4級アンモニウム塩は、第1及び第2の第4級アンモニウム塩が、式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩及び式(111)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩である場合、式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩である。第3の第4級アンモニウム塩は、第1及び第2の第4級アンモニウム塩が、式(1)に表されるパラ体第4級アンモニウム塩及び式(111)に表されるオルト体第4級アンモニウム塩である場合、式(11)に表されるメタ体第4級アンモニウム塩である。

[0050] 組成物において、第3の第4級アンモニウム塩が占める割合は、例えば、0.01質量%以上50質量%以下である。第3の第4級アンモニウム塩が占める割合は、0.1質量%以上10質量%以下であってもよく、1質量%以上5質量%以下であってもよい。

[0051] 組成物において、最も高い質量比を有する第4級アンモニウム塩を第1の第4級アンモニウム塩とし、次に高い質量比を有する構造異性体を第2の第4級アンモニウム塩とし、最も低い質量比を有する構造異性体を第3の第4

級アンモニウム塩としてもよい。

[0052] 組成物における第1、第2及び第3の第4級アンモニウム塩が占める割合は、例えば、核磁気共鳴（NMR）分光分析及びイオンクロマトグラフィーを組み合わせることにより測定できる。

[0053] 実施形態に係る組成物は、構造異性体を含み結晶性が低いため、パラ体よりも融点が高い傾向にある。組成物の融点は、パラ体の融点よりも10℃以上低いことが好ましく、20℃以上低いことがより好ましく、30℃以上低いことがさらに好ましい。組成物の融点は、例えば、示差走査熱量計（DSC）法で測定できる。

[0054] 具体的には、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリドのパラ体の融点は232℃であり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物の融点は170℃である。ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・トリフラートのパラ体の融点は233℃であり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物の融点は63℃である。ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミドのパラ体の融点は66℃であり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物の融点は18℃である。

[0055] また、組成物の有機溶媒への溶解度は、パラ体の有機溶媒への溶解度よりも高い傾向にある。組成物の有機溶媒への溶解度は、パラ体の有機溶媒への溶解度よりも1.1倍以上高いことが好ましく、1.5倍以上高いことがより好ましく、2倍以上高いことがさらに好ましい。

[0056] 組成物のメタノールへの25℃における溶解度は、1.0g/mLより高いことが好ましく、2.0g/mL以上がより好ましく、3.0g/mL以上がさらに好ましい。具体的には、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリドのパラ体のメタノールへの溶解度は1.0g/mLであり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物のメタノールへの溶解度は3.3g/mLである。ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・トリフラートのパラ体のメタノールへの溶解度は1.0g/mLであり、パラ体：メタ

体の質量比が50：50である組成物のメタノールへの溶解度は5.0 g/mLである。ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミドのパラ体のメタノールへの溶解度は1.0 g/mLであり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物のメタノールへの溶解度は3.2 g/mLである。

[0057] 組成物の1-プロパノールへの25℃における溶解度は、0.2 g/mLより高いことが好ましく、0.3 g/mL以上がより好ましく、0.5 g/mL以上がさらに好ましい。具体的には、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリドのパラ体の1-プロパノールへの溶解度は0.5 g/mLであり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物の1-プロパノールへの溶解度は1.0 g/mLである。ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・トリフラートのパラ体の1-プロパノールへの溶解度は0.2 g/mLであり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物の1-プロパノールへの溶解度は1.0 g/mLである。ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミドのパラ体の1-プロパノールへの溶解度は0.1 g/mL以下であり、パラ体：メタ体の質量比が50：50である組成物の1-プロパノールへの溶解度は0.8 g/mLである。

[0058] [重合性組成物]

実施形態に係る重合性組成物は、実施形態に係る組成物と、ラジカル重合性単量体とを含む。この重合性組成物の硬化体は、例えば、イオン交換樹脂として用いられる。

[0059] 重合性組成物は、典型的には、常温常圧下で液状である。ここで、常温とは、20℃以上40℃以下の温度を意味し、常圧とは、1気圧を意味する。重合性組成物の25℃、音叉振動式粘度測定法による粘度は、一例によると、23 mPa・s以下であり、他の例によると、1 mPa・s以下である。液状の重合性組成物を用いると、イオン交換性能の高いイオン交換樹脂を実現できる。

[0060] 重合性組成物において、実施形態に係る組成物、すなわち、第4級アンモニウム塩が占める割合は、例えば、5質量%以上95質量%以下である。この割合は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上であることがさらに好ましく、68質量%以上であることが特に好ましい。この割合が高いと、単位質量当たりのイオン交換基の量が多いイオン交換樹脂が得られる傾向にある。実施形態に係る組成物を用いると、第4級アンモニウム塩の濃度が高く、かつ、液状の重合性組成物を実現できる。この割合は、92質量%以下であってもよく、85質量%以下であってもよい。この割合が低いと、可撓性に優れたイオン交換樹脂が得られる傾向にある。

[0061] なお、重合性組成物における第4級アンモニウム塩の質量とは、第1の第4級アンモニウム塩及び第2の第4級アンモニウム塩の合計質量、又は、第1の第4級アンモニウム塩、第2の第4級アンモニウム塩、及び第3の第4級アンモニウム塩の合計質量を意味する。重合性組成物における第4級アンモニウム塩が占める割合は、例えば、原料として使用した第4級アンモニウム塩の合計質量から、重合反応後に未反応で残った第4級アンモニウム塩の重量を引くことにより測定できる。

[0062] 重合性組成物において、第4級アンモニウム塩が占める割合は、その種類によって変わり得る。ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドの濃度は、例えば、60質量%以上70質量%以下である。ビニルベンジルトリメチルアンモニウムトリフラートの濃度は、例えば、75質量%以上85質量%以下である。ビニルベンジルトリメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンイミドの濃度は、例えば、85質量%以上95質量%以下である。

[0063] ラジカル重合性単量体は、第4級アンモニウム塩と重合するモノマーであり得る。ラジカル重合性単量体は、第4級アンモニウム塩同士を架橋し、硬化体の耐久性を高め得る。

[0064] ラジカル重合性単量体は、1分子中に1つのラジカル重合性基を有してい

てもよく、1分子中に2以上のラジカル重合性基を有していてもよい。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられ、ビニル基が用いられることが好ましい。

[0065] ラジカル重合性単量体としては、例えば、ビニル基を1つ有するビニル化合物、ビニル基を2つ有するジビニル化合物、アリル基を1つ有するアリル化合物、及びアリル基を2つ有するジアリル化合物、及び、ジエンからなる群より選択される少なくとも1種を用いる。

[0066] ラジカル重合性単量体の具体例には、ジビニルベンゼン、ジビニルベンゼン誘導体、ジビニルスルホン、ブタジエン、クロロプレン、ジビニルフェニル、トリビニルベンゼン類、ジビニルナフタレン、アリルアミン、ジアリルアミン、ジビニルピリジン、スチレン、アクリロニトリル、メチルスチレン、アクロレイン、メチルビニルケトン、ビニルビフェニル、ジアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0067] ラジカル重合性単量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルベンゼン誘導体、及びスチレンからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0068] 重合性組成物において、ラジカル重合性単量体が占める割合は、例えば、0.1質量%以上20質量%以下であり、好ましくは、1質量%以上10質量%以下であり、より好ましくは、3質量%以上7質量%以下である。この割合が高いと、硬化体の耐久性が高まる傾向にある。この割合が過剰に高いと、イオン交換樹脂の性能が低下し得る。この割合は、例えば、原料として使用した重合性組成物の合計質量から、重合反応後に未反応で残った重合性組成物の重量を引くことにより測定できる。

[0069] 第4級アンモニウム塩の質量M3と、ラジカル重合性単量体の質量M4との比M3/M4は、例えば、1以上100以下であり、好ましくは、3以上50以下であり、より好ましくは、5以上25以下である。この比が高いと、イオン交換樹脂の性能が高まる傾向にある。この比が低いと、硬化体の耐久性が高まる傾向にある。

- [0070] 重合性組成物は、実施形態に係る組成物及びラジカル重合性単量体以外に、重合開始剤、有機溶媒、その他添加剤等を含んでいてもよい。
- [0071] 重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤の少なくとも一方を用いる。熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、tert-ブチル（2-エチルヘキサノイル）ペルオキシドヘキサノアート、tert-ブチルパーオキシオクトエート等が挙げられる。光重合開始剤としては、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-4'-(2'-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノン等が挙げられる。
- [0072] 重合性組成物において、重合開始剤が占める割合は、例えば、0.1質量%以上10質量%以下であり、好ましくは、1質量%以上5質量%以下である。この割合は、例えば、重合反応終了後に未反応で残った重合開始剤の質量を測定することにより測定できる。
- [0073] 有機溶媒は、重合性組成物の粘度調整や、第4級アンモニウム塩の溶解性を高めるために用いられる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、ジメチルスルホキシド（DMSO）、エチレングリコール（EG）、プロピレングリコール、及びN,N'-ジメチルプロピレン尿素（DMPU）からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いる。第4級アンモニウム塩の溶解性を高めるという点からは、メタノール及びDMSOからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、メタノールを用いることがより好ましい。有機溶媒としては、EGとDMPUとの混合溶媒を用いてもよい。
- [0074] 重合性組成物において有機溶媒が占める割合は、例えば、1質量%以上40質量%以下である。有機溶媒が占める割合が高いと、重合性組成物の粘性が低下し、生産効率が高まり得る。一方、有機溶媒占める割合が高いと、イオン交換膜のイオン交換樹脂に空孔が生じ得るため、イオン交換膜の性能が

低下し得る。重合性組成物において有機溶媒が占める割合は、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましい。この割合は、例えば、NMR、液体クロマトグラフィーにより測定できる。

[0075] その他添加剤としては、酸化防止剤、重合禁止剤、可塑剤、界面活性剤等の公知の添加剤を用い得る。

[0076] 重合性組成物は、水を含まないことが好ましい。重合性組成物が水を含むと、重合性単量体や重合開始剤等の組成物を構成する成分が析出し得る。重合性組成物における水の濃度は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。水の濃度の下限値は、一例によると、0質量%であり、他の例によると、100ppmである。この濃度は、例えば、カールフィッシャー水分量測定、ガスクロマトグラフィーにより測定できる。

[0077] 重合禁止剤としては、例えば、4-ヒドロキシー-2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル(4-OH-TEMPO)、4-tert-ブチルカテコール(TBC)、クペロン、及びベンゾキノンからなる群より選択される少なくとも1種を用いる。

[0078] 重合性組成物において、重合禁止剤が占める割合は、例えば、0.0001質量%以上2質量%以下であり、好ましくは、0.001質量%以上1.0質量%以下であり、より好ましくは、0.005質量%以上0.1質量%以下である。この割合は、例えば、ガスクロマトグラフィーにより測定できる。

[0079] [イオン交換樹脂]

実施形態に係るイオン交換樹脂は、実施形態に係る重合性組成物の硬化体を含む。イオン交換樹脂は、実施形態に係る組成物である第4級アンモニウム塩と、ラジカル重合性単量体との共重合体であり得る。イオン交換樹脂は、この硬化体のアニオンのイオン交換体であってもよい。硬化体のアニオンのイオン交換体とは、硬化体の第4級アンモニウム基のアニオンを、他の種類のアニオンに置換した樹脂を意味する。

[0080] イオン交換樹脂は、アニオン交換樹脂であってもよく、カチオン交換樹脂であってもよい。実施形態に係るイオン交換樹脂は、アニオン交換樹脂として好適に用いられ得る。

[0081] イオン交換樹脂は、イオン交換基として、第4級アンモニウム基を含む。第4級アンモニウム基のアニオンは、例えば、ハロゲン化物イオン、トリフラート、ビストリフルオロメタンスルホンイミド、ノナフルオロブタンスルホナート、水酸化物イオン、炭酸イオン、又は、重炭酸イオンである。対イオンは、水酸化物イオン、炭酸イオン、又は重炭酸イオンであることが好ましい。これらのイオンを有するイオン交換樹脂は、アニオン交換樹脂として好適である。

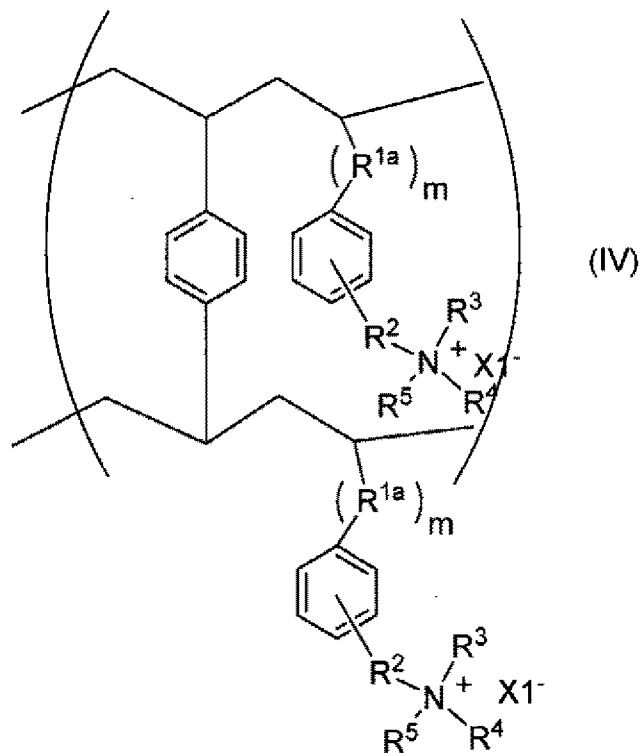
[0082] イオン交換樹脂の重量平均分子量は、例えば、1,000以上であり、好ましくは、5,000以上である。イオン交換樹脂の平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーや極限粘度法により測定できる。

[0083] イオン交換樹脂は、例えば、炭化水素からなる主鎖に、第4級アンモニウム基を含む複数の側鎖が結合した構造を有する。複数の主鎖が、ラジカル重合性単量体である架橋剤を介して結合していてもよい。

[0084] 実施形態に係るイオン交換樹脂は、例えば、下記式(ⅠV)に表される構造を有する。式(ⅠV)に表される構造を有するイオン交換樹脂は、ラジカル重合性単量体としてジビニルベンゼンを含む重合性組成物を硬化させることにより得られる。

[0085]

[化8]



[0086] 式(IV)において、 R^{1a} は、炭素数1以上4以下のアルキレン基である。 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は、それぞれ独立に、前記式(I)におけるものと同義である。 $X1^-$ は、ハロゲン化物イオン、トリフラート、ビストリフルオロメタンスルホンイミド、ノナフルオロブタンスルホナート、水酸化物イオン、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は、テトラフルオロボレートである。 $X1^-$ は、水酸化物イオン、炭酸イオン、又は重炭酸イオンであることが好ましい。

[0087] イオン交換樹脂は、例えば、実施形態に係る重合性組成物を、熱重合又は光重合させることにより得られる。

[0088] [イオン交換膜]

実施形態に係るイオン交換膜は、実施形態に係るイオン交換樹脂と、基材とを含む。イオン交換樹脂は、基材に担持され得る。実施形態に係るイオン交換膜は、アニオン交換膜(Anion Exchange Membrane: AEM)であってもよく、カチオン交換膜(Cation Exch

ange Membrane : CEM) であってもよい。実施形態に係るイオン交換膜は、AEMとして好適に用いられ得る。

[0089] 実施形態に係るイオン交換膜は、水素製造装置、水電解装置、燃料電池、電気透析装置、拡散透析装置、純水製造装置、イオン交換水製造装置等に用いられ得る。実施形態に係るイオン交換膜は、AEM式水素製造装置、AEM式水電解装置、又は燃料電池用の陰イオン交換膜として好適に用いられ得る。

[0090] イオン交換膜の厚みは、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。厚いイオン交換膜を用いると、膜抵抗が高まる傾向にある。薄いイオン交換膜を用いると、膜抵抗が低下する傾向にある。イオン交換膜の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。イオン交換膜の厚みの測定方法は、実施例で後述する。

[0091] 実施形態に係るイオン交換膜のイオン交換容量は、例えば、 1.0 mmol/g 以上であり、他の例によると、 2.0 mmol/g 以上であり、更に他の例によると、 2.5 mmol/g 以上である。実施形態に係るイオン交換膜は、第4級アンモニウム塩の濃度が高い重合性組成物を用いて得られるため、高いイオン交換容量を実現できる。イオン交換容量に上限値は特にないが、一例によると、 4.0 mmol/g 以下であり、他の例によると、 3.0 mmol/g 以下である。イオン交換容量の測定方法は、実施例で後述する。

実施形態に係るイオン交換膜の単位厚み当たりのイオン交換容量は、例えば、 $0.020\text{ mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以上であり、他の例によると、 $0.030\text{ mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以上であり、更に他の例によると、 $0.050\text{ mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以上である。イオン交換容量に上限値は特にないが、一例によると、 $0.080\text{ mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以下であり、他の例によると、 $0.070\text{ mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以下である。

[0092] 実施形態に係るイオン交換膜の膜抵抗は、例えば、 $2.0\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下で

あり、他の例によると、 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。膜抵抗に下限値は特にはないが、一例によると、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であり、他の例によると、 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上である。膜抵抗の測定方法は、実施例で後述する。

実施形態に係るイオン交換膜の単位厚み当たりの膜抵抗は、例えば、 $0.040 \Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 以下であり、他の例によると、 $0.020 \Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 以下である。膜抵抗に下限値は特にはないが、一例によると、 $0.002 \Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 以上であり、他の例によると、 $0.004 \Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 以上である。

[0093] 実施形態に係るイオン交換膜の含水率は、例えば、20%以上であり、他の例によると、30%以上であり、更に他の例によると、40%以上である。イオン交換膜の含水率が高いと、水の電気分解性能が高まる傾向にある。含水率に上限値は特にはないが、一例によると、120%以下であり、他の例によると、100%以下である。含水率は、湿潤時のイオン交換膜の重量（W）及び乾燥後のイオン交換膜の重量（D）に基づいて、次式により求め得る。

$$\text{含水率} [\%] = (W - D) / D \times 100。$$

[0094] 基材は、イオン交換樹脂の支持体として機能する。基材は、多孔質膜であることが好ましい。基材としては、例えば、多孔質フィルム、織布、不織布、スポンジ、フィルム等を用い得る。基材として多孔質膜を用いる場合、基材の孔にイオン交換樹脂が充填されていることが好ましい。

[0095] 基材は、例えば、ポリオレフィン樹脂、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、酢酸セルロース、ポリエーテルエーテルケトン又はこれらの共重合体である。ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリメチルヘプテン、及びこれらの共重合体を含む。フッ素系樹脂

は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）、ポリフッ化ビニリデンポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、及びこれらの共重合体を含む。基材は、ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はこれらの共重合体を含むことがより好ましい。

[0096] 基材の膜厚は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0097] 基材の空隙率は、例えば、 25% 以上 60% 以下であり、好ましくは、 30% 以上 50% 以下であり、より好ましくは 35% 以上 45% 以下である。

[0098] [イオン交換膜の製造方法]

実施形態に係るイオン交換膜の製造方法は、実施形態に係る重合性組成物と基材とを接触させて第1構造体を得ることと、第1構造体に紫外線を照射して第2構造体を得ることを含む。

[0099] 実施形態に係る製造方法では、第4級アンモニウム塩を含む重合性組成物を用いるため、イオン交換基を有さない化合物のみからなる重合性組成物を用いた場合と比較して、重合させて得られた樹脂にイオン交換基を導入する工程を省略できる。また、紫外線照射により重合性組成物の一部若しくは全部を重合させるため、熱重合させる方法と比較して短時間でイオン交換膜を製造できる。

[0100] 以下、製造方法の詳細を記載する。

[0101] 実施形態に係る重合性組成物と基材との接触方法については、特に制限されない。重合性組成物を基材に塗布してもよく、スプレー噴射してもよく、滴下してもよい。また、重合性組成物内に基材を浸漬させてもよい。 1 g の基材に対する重合性組成物の量は、例えば、 0.2 g 以上 2.0 g 以下とする。基材は、重合性組成物との密着性を高めるために、コロナ処理、グロー放電処理、アルカリ処理等の表面処理が施されていてもよい。

- [0102] 第1構造体においては、基材に重合性組成物が担持されている。第1構造体の基材の少なくとも一方の主面を、樹脂フィルムで被覆することが好ましく、両面を樹脂フィルムで被覆することがより好ましい。樹脂フィルムで被覆することにより、第1構造体に担持された重合性組成物の組成変化を抑制できる。すなわち、重合性組成物が有機溶媒を含む場合、有機溶媒の揮発により重合性組成物の組成が変化し得る。樹脂フィルムで被覆することにより、有機溶媒の揮発を抑制できる。また、樹脂フィルムで被覆することにより、イオン交換膜の表面の平滑性が高まり、また、厚みが均一なイオン交換膜を得られる。樹脂フィルムの樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー、四フッ化エチレン・六エチレンプロピレンコポリマー等を用いる。
- [0103] この第1構造体に紫外線を照射することにより、重合性組成物が重合された第2構造体、すなわち、イオン交換膜を得る。紫外線照射に際しては、照射波長は、例えば、300nm以上400nm以下とし、好ましくは、330nm以上380nm以下とする。紫外線強度は、例えば、1mW/cm²以上100mW/cm²以下とし、好ましくは、3mW/cm²以上50mW/cm²以下とする。照射時間は、例えば、10秒以上3時間以下とし、好ましくは、1分以上1時間以下とする。照射源としては、例えば、紫外線発光ダイオード（light-emitting diode: LED）、ハロゲンランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、水銀ランプ等を用いる。照射波長の制御し易さや発熱のしにくさの点から、LEDを用いることが好ましい。
- [0104] 上述したとおり、重合性組成物に有機溶媒が含まれる場合、有機溶媒の揮発により重合性組成物の組成が変化し得るため、第1構造体を得た直後に紫外線を照射することが好ましい。具体的には、第1構造体の製造後、好ましくは0.5時間以内に、より好ましくは0.1時間以内に、紫外線を照射する。なお、有機溶媒は、紫外線照射時又は後述の熱処理時に揮発するため、イオン交換膜には残留しない。
- [0105] 第1構造体に紫外線を照射して第2構造体を得た後に、第2構造体を熱処

理して第3構造体、すなわち、イオン交換膜を得てもよい。すなわち、紫外線照射により重合性組成物の一部を重合させた後、熱重合により重合性組成物を完全に重合させてもよい。熱処理に際しては、加熱温度は、例えば、50℃以上150℃以下とし、好ましくは、80℃以上130℃以下とする。加熱時間は、例えば、1分以上3時間以下とし、好ましくは、3分以上1時間以下とする。加熱方法は、ホットプレート、オーブン、赤外線ヒータ等を用い得る。

[0106] なお、紫外線照射を省略し、熱処理のみ行ってもよい。また、熱処理後に紫外線照射を行ってもよい。

[0107] 以上の方法で得られたイオン交換膜は、乾燥処理が施されてもよい。乾燥処理に際しては、乾燥温度を、例えば、40℃以上90℃以下とし、乾燥時間を、例えば、3時間以上24時間以下とする。

[0108] 以上の方法で得られたイオン交換膜に対して、アニオンの置換処理を行ってもよい。これにより、イオン交換樹脂の第4級アンモニウム基のアニオンを、他の種類のアニオンに置換できる。第4級アンモニウム基のアニオンが、トリフラート又はビストリフルオロメタンスルホンイミドである場合、塩化水素溶液、臭化水素溶液等のハロゲン化合物含有水溶液にイオン交換膜を一定時間浸漬させることにより、アニオンをハロゲン化物イオンに置換できる。第4級アンモニウム基のアニオンがハロゲン化物イオンである場合、水酸化ナトリウム溶液等の水酸化アルカリ金属溶液にイオン交換膜を一定時間浸漬させることにより、アニオンを水酸化物イオンに置換できる。第4級アンモニウム基のアニオンが水酸化物イオンである場合、炭酸カリウム溶液、重炭酸ナトリウム溶液等の炭酸塩溶液にイオン交換膜を一定時間浸漬させることにより、アニオンを炭酸イオン若しくは重炭酸イオンに置換できる。あるいは、第4級アンモニウム基のアニオンが水酸化物イオンであるイオン交換膜を、大気に一定時間曝すことにより、アニオンを炭酸イオン若しくは重炭酸イオンに置換できる。

[0109] [膜電極接合体]

実施形態に係る膜電極接合体は、実施形態に係るイオン交換膜と、電極とを含む。膜電極接合体Membrane Electrode Assembly : M e m b r a n e E l e c t r o d e A s s e m b l y (M E A) において、イオン交換膜と電極とは一体化されている。電極は、陰極である第1電極と陽極である第2電極とを含んでいてもよい。膜電極接合体は、第1電極及び第2電極との間にイオン交換膜が介在していてもよい。

[0110] 実施形態に係る膜電極接合体は、水素製造装置、水電解装置、燃料電池等に用いられ得る。

[0111] 電極は、金属触媒と、任意に、イオン伝導剤、導電剤、及び結着剤とを含み得る。電極において金属触媒、イオン伝導剤、導電剤、及び結着剤が占める割合は、それぞれ、例えば、50質量%以上99質量%以下、0.1質量%以上30質量%以下、0.1質量%以上30質量%以下、及び、0.1質量%以上30質量%以下である。

[0112] 金属触媒は、酸化若しくは還元反応を促進する。金属触媒は、典型的には、粒子の形状にある。金属触媒としては、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、スズ、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、モリブデン、タングステン、バナジウム、クロム、タンタル、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、これらの酸化物若しくは水酸化物、又はこれらの合金を用いる。陽極用の金属触媒は、ニッケルを含むことが好ましい。陰極用の金属触媒は、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、スズ、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、又はこれらの合金を含むことが好ましい。

[0113] イオン伝導剤は、電極のイオン伝導性を高める。イオン伝導剤としては、酸性官能基を有する、パーフルオロカーボン重合体、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホンなどが挙げられる。イオン伝導剤として、イオン交換樹脂を用いてもよい。イオン交換樹脂は、実施形態に係るイオン交換樹脂を用いてもよく、他のイオン交換樹脂を用いてもよい。他のイオン交換樹脂としては、例えば、イミダゾール基を有するイオン交換樹脂を用いる。

- [0114] 導電剤は、電極の電子伝導性を高める。導電剤は、金属触媒の担体として用いられてもよい。導電剤としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、又はこれらの混合物を用いる。
- [0115] 結着剤は、電極の剛性を高める。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoro ethylene ; P T F E) 、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride ; P V d F) 、フッ素系ゴム、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物、又はこれらの混合物を用い得る。
- [0116] 膜電極接合体は、例えば、以下の方法で製造される。
- [0117] 先ず、上述した方法で実施形態に係るイオン交換膜を準備する。イオン交換膜は、湿潤状態にあってもよいが、乾燥状態にあることが好ましい。
- [0118] 次に、金属触媒と、任意に、イオン伝導剤、導電剤、結着剤及び有機溶媒とを混合して、第1電極形成用組成物を調製する。この第1電極形成用組成物を、例えば、剥離紙上に塗布し、第1塗膜を得る。この第1塗膜を乾燥させる。乾燥後の第1塗膜を剥離紙から剥がし取り、イオン交換膜の一方の主面上に積層させる。イオン交換膜の一方の主面上に、イオン伝導剤を塗布しておいてもよい。イオン交換膜の一方の主面上に第1電極形成用組成物を直接塗布し、第1塗膜を形成してもよい。
- [0119] 次に、金属触媒と、任意に、イオン伝導剤、導電剤、結着剤及び有機溶媒とを混合して、第2電極形成用組成物を調製する。この第2電極形成用組成物を、例えば、剥離紙上に塗布し、第2塗膜を得る。この第2塗膜を乾燥させる。乾燥後の第2塗膜を剥離紙から剥がし取り、イオン交換膜の他方の主面上に積層させる。イオン交換膜の他方の主面上に、イオン伝導剤を塗布しておいてもよい。イオン交換膜の他方の主面上に第1電極形成用組成物を直接塗布し、第2塗膜を形成してもよい。また、第2塗膜形成後に第1塗膜を形成してもよい。
- [0120] 得られた積層体に対して、加熱、加圧、又はこれら両方の処理を施すことにより、第1塗膜及び第2塗膜とイオン交換膜とを一体化させる。このようにして、第1電極、イオン交換膜、及び第2電極がこの順で積層された膜電

極接合体が得られる。なお、第1電極又は第2電極は省略してもよい。

[0121] [水素製造装置]

実施形態に係る水素製造装置は、実施形態に係るイオン交換膜を含む。水素製造装置は、実施形態に係る膜電極接合体を含んでいてもよい。

[0122] 実施形態に係る水素製造装置は、実施形態に係るイオン交換膜を含むため、効率的に水を分解できる。

[0123] 以下、実施形態に係る膜電極接合体を含む水素製造装置について、図1を参照しながら詳細に説明する。

[0124] 図1は、実施形態に係る水素製造装置の一例を概略的に示す断面図である。図1に示す水素製造装置1は、膜電極接合体4と、膜電極接合体4により隔てられた、第1電極室2及び第2電極室3とを備えている。

[0125] 膜電極接合体4は、陰イオン交換膜5と、陰イオン交換膜5の一方の主面上に担持された第1電極6と、陰イオン交換膜の他方の主面上に担持された第2電極7とを含む。第1電極6及び第2電極7には、図示しない導線を介して電源に接続されている。第1電極及び第2電極の表面にはガス拡散層が設けられていてもよい。ガス拡散層としては、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス、ニッケルフォーム、チタンフォーム、多孔グラファイト等を用いる。

[0126] 第1電極室2には、第1電極6が備えられ、水素排出管8が接続されている。水素排出管8は、図示しない水素タンクに接続されている。第1電極室2には、図示しない第1隔壁が設けられていてもよい。第1隔壁には、第1電極室2と接続する複数の溝と、これらの溝及び水素排出管8に接続される水素排出路が設けられている。第1隔壁は、電子伝導性の材料で構成されることが好ましい。第1隔壁には、例えば、金属プレートを用いる。第1隔壁は、上述したガス拡散層と接触していてもよい。

[0127] 第2電極室3には、第2電極7が備えられ、酸素排出管9及び水供給管10が接続されている。酸素排出管9は、図示しない酸素タンクに接続されている。水供給管10は、図示しない水供給装置に接続されている。第2電極

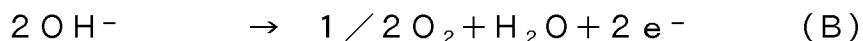
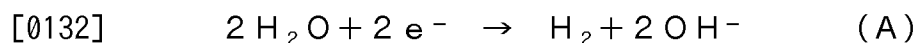
室 3 には、図示しない第 2 隔壁が設けられていてもよい。第 2 隔壁には、第 2 電極室 3 と接続する複数の溝と、これらの溝、酸素排出管 9 及び水供給管 10 に接続される酸素排出路が設けられている。第 2 隔壁は、電子伝導性の材料で構成されることが好ましい。第 2 隔壁には、例えば、金属プレートを用いる。第 2 隔壁は、上述したガス拡散層と接触していてもよい。

[0128] 次に、実施形態に係る水素製造装置を用いた水素製造方法について、図 1 を参照しながら詳細に説明する。

[0129] 先ず、水供給管 10 を介して、第 2 電極室 3 に処理対象液を供給する。処理対象液は、水であってもよく、アルカリ性水溶液であってもよい。アルカリ性水溶液は、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、若しくは重炭酸塩の水溶液である。アルカリ性水溶液の pH は、例えば、10 以上 14 以下である。アルカリ性水溶液の濃度は、例えば、0.1 質量%以上 30 質量%以下である。

[0130] 膜電極接合体 4 に接触した処理対象液は、陰イオン交換膜 5 に保持される。すなわち、処理対象液は、陰イオン交換膜 5 を介して第 1 電極室 2 に供給される。

[0131] 次に、図示しない電源から第 1 電極 6 及び第 2 電極 7 に電力を供給する。これにより、第 1 電極 6 において、下記式 (A) に示す通り、水 (H_2O) が分解されて、水素 (H_2) 及び水酸化物イオン (OH^-) が生成する。生成された水酸化物イオンは、陰イオン交換膜 5 を介して第 2 電極 7 へと供給される。供給された水酸化物イオンは、第 2 電極 7 において、下記式 (B) に示すとおり、酸素 (O_2) 及び水 (H_2O) へと分解及び合成される。



第 1 電極室 2 で生成した水素ガスは、水素排出管 8 を介して水素タンクに供給される。第 2 電極室 3 で生成した酸素ガスは、酸素排出管 9 を介して酸素タンクに供給される。

実施例

[0133] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制

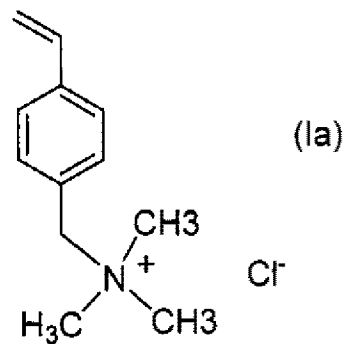
限されるものではない。

[0134] <重合性組成物の調製>

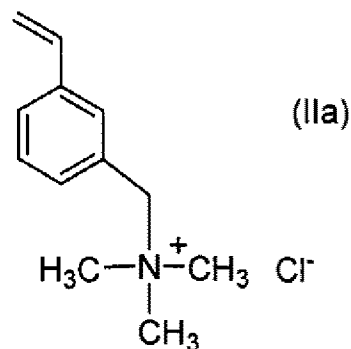
(実施例1)

下記式(Ⅰa)に表されると4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリド(パラ体)、及び、下記式(ⅠⅠa)に表される3-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリド(メタ体)との組成物AC1を準備した。この組成物AC1におけるパラ体とメタ体との質量比は、50:50であった。

[0135] [化9]



[0136] [化10]



[0137] 5.0gの組成物AC1と、0.37gの重合性単量体と、0.29gの重合開始剤と、1.7gの有機溶媒とを常温常圧下で混合して、重合性組成物PC1を得た。重合性単量体としては、ジビニルベンゼンを用いた。重合

開始剤としては、パーブチル（登録商標）Oを用いた。有機溶媒としては、メタノールを用いた。

[0138] （実施例2～5及び比較例1～2）

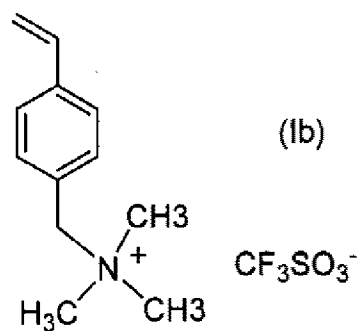
表1に示すとおり、パラ体及びメタ体の質量比、第4級アンモニウム塩の割合、重合性単量体の割合、又は、溶媒の割合を変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で重合性組成物PC2～PC5を得た。

[0139] なお、比較例2に係る重合性組成物PC9においては、常温常圧下において数秒後に相分離により白濁が生じ、均一な重合性組成物を得ることができなかった。これはメタノールの揮発により重合性組成物の組成が変化したことにより、第4級アンモニウム塩の溶解性が低下したためと考えられる。

[0140] （実施例6）

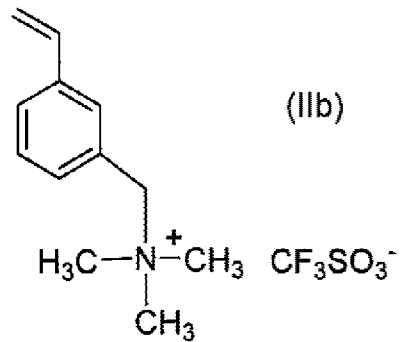
下記式（Ib）に表されると4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・トリフラート（パラ体）、及び、下記式（IIb）に表される3-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・トリフラート（メタ体）との組成物AC2を準備した。この組成物AC2におけるパラ体とメタ体との質量比は、50：50であった。

[0141] [化11]



[0142]

[化12]

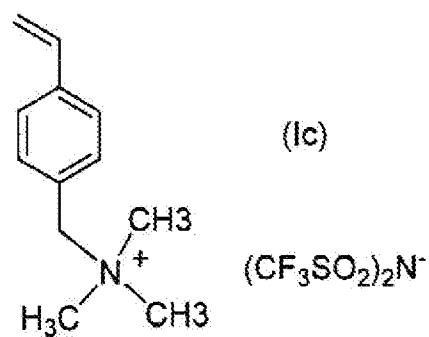


[0143] 組成物 A C 1 の代わりに組成物 A C 2 を用いたこと、第 4 級アンモニウム塩の割合、重合性単量体の割合、及び溶媒の割合を表 1 に示すとおり変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で重合性組成物 P C 6 を得た。

[0144] (実施例 7)

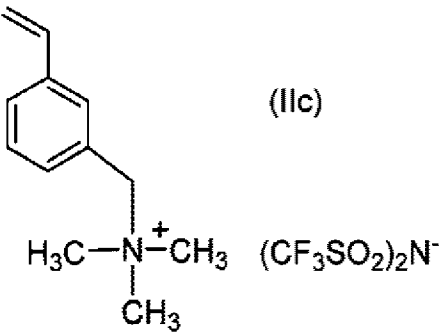
下記式 (I c) に表されると 4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミド (パラ体)、及び、下記式 (I I b) に表される 3-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミド (メタ体) との組成物 A C 3 を準備した。この組成物 A C 3 におけるパラ体とメタ体との質量比は、50 : 50 であった。

[0145] [化13]



[0146]

[化14]



[0147] 組成物 A C 1 の代わりに組成物 A C 3 を用いたこと、及び溶媒の添加を省略したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で重合性組成物 P C 7 を得た。

[0148] [表1]

(表1)

	重合性組成物	第 4 級アンモニウム塩				重合性単量体	開始剤	溶媒	
		アニオン	パラ体 (mass%)	メタ体 (mass%)	割合 (mass%)	割合 (mass%)	割合 (mass%)	種類	割合 (mass%)
実施例1	PC1	クロリド	50	50	68	5	4	MeOH	23
実施例2	PC2	クロリド	70	30	68	5	4	MeOH	23
実施例3	PC3	クロリド	90	10	68	5	4	MeOH	23
実施例4	PC4	クロリド	95	5	66	5	4	MeOH	25
実施例5	PC5	クロリド	50	50	66	10	4	MeOH	20
実施例6	PC6	トリフラート	50	50	80	4	3	MeOH	13
実施例7	PC7	ビストリフルオロメタン スルホンイミド	50	50	91	5	4	MeOH	0
比較例1	PC8	クロリド	99	<1	63	5	4	MeOH	28
比較例2	PC9	クロリド	99	<1	66	5	4	MeOH	25

[0149] <イオン交換膜の製造>

(実施例 8)

先ず、基材を準備した。基材としては、膜厚 2 5 μ m、空隙率 4 2 % のポリエチレン製フィルムを用いた。

[0150] この基材を重合性組成物 P C 1 内に浸漬させた後、重合性組成物 P C 1 内から引き上げた。このようにして、基材に重合性組成物が担持された第 1 構造体を得た。この第 1 構造体の両方の主面を P E T フィルムで被覆した。第

1 構造体の一方の主面上からLEDを用いて紫外線を照射して、第2構造体を得た。照射波長は365nmであり、照射強度は15mW/cm²であり、照射時間は3分間であった。

[0151] 次に、第2構造体を熱プレス機に設置し、加熱処理を行った。熱プレス機は、上側と下側にホットプレートを備えていた。第2構造体は、一方の主面が上側のホットプレートに接し、他方の主面が下側のホットプレートに接するようにして設置された。加熱温度は110℃とし、加熱時間は15分とした。加熱後の第2構造体からPETフィルムを剥がし取り、イオン交換膜を得た。

[0152] (実施例9～12、15、18～22)

表2に記載のとおり、重合性組成物、UV照射強度、UV照射時間、又は、加熱時間を変更したこと以外は、実施例8と同様の方法でイオン交換膜を得た。

[0153] (実施例13)

重合性組成物PC1を基材に滴下することにより第1構造体を得たこと、UV照射時間、及び、加熱時間を変更したこと以外は、実施例8と同様の方法でイオン交換膜を得た。

[0154] (実施例14)

UV照射を省略したこと以外は、実施例8と同様の方法でイオン交換膜を得た。

[0155] (実施例16)

重合性組成物PC1を基材に滴下することにより第1構造体を得たこと、第2構造体の加熱処理を省略したこと、及び、UV照射時間を変更したこと以外は、実施例8と同様の方法でイオン交換膜を得た。

[0156] (実施例17)

70℃で120分間にわたって加熱処理した後、90℃で120分間にわたって更に加熱処理したこと、及び、UV照射時間を変更したこと以外は、実施例8と同様の方法でイオン交換膜を得た。

[0157] <性能評価>

(単位厚み当たりのイオン交換容量の測定)

実施例及び比較例で得られたイオン交換膜のイオン交換容量 (IEC) 及び膜厚を測定し、単位厚み当たりのイオン交換容量を算出した。この結果を表 2 に示す。

[0158] (膜厚測定)

ミットヨ社製、ID-H0530 を用いて測定した。

(イオン交換容量の測定)

先ず、イオン交換膜を 0.2 mol/L の NaNO_3 水溶液に 10 時間以上浸漬させて、対イオンを塩化物イオンから硝酸イオンに置換した。なお、実施例 19～22 に係るイオン交換膜については、硝酸イオンへの変換に先立って、対イオンを塩化物イオンに置換した。塩化物イオンへの置換は、0.5 mol/L の HCl 水溶液にイオン交換膜を 10 時間以上浸漬させることにより行った。

[0159] 硝酸イオンへの置換の際に遊離した塩化物イオンの量を、硝酸銀水溶液を用いて電位差滴定装置で測定した。得られた値を A (mol) とした。電位差滴定装置としては、COMTITE-900、平沼産業株式会社製を用いた。

[0160] 次に、イオン交換膜を 1 mol/L の HCl 水溶液に 4 時間以上浸漬させた。浸漬後のイオン交換膜をイオン交換水で十分水洗した後、表面部の水分をふき取り、イオン交換膜の重量を測定した。得られた値を W (g) とした。このイオン交換膜を 60℃ で 5 時間にわたって減圧乾燥させて乾燥後の重量を測定した。得られた値を D (g) とした。遊離した塩化物イオンの量 (A)、及び乾燥後のイオン交換膜の重量 (D) に基づいて、イオン交換膜の陰イオン交換容量を次式により求めた。

[0161] 陰イオン交換容量 [mmol/g-乾燥重量] = $A \times 1000 / D$

[0162] (単位厚み当たりの膜抵抗測定)

実施例及び比較例で得られたイオン交換膜の膜抵抗を測定した。上記の方

法で得られた膜厚で除することにより、単位厚み当たりの膜抵抗を得た。この結果を表2に示す。

具体的には、先ず、イオン交換膜を0.5 mol/LのNaCl水溶液に30分以上浸漬させた。浸漬後のイオン交換膜を、白金電極を備えた2室セルの中央に設置した。イオン交換膜の両側に0.5 mol/LのNaCl水溶液を満たし、交流ブリッジ（周波数1000サイクル/秒）により25℃における電極間の抵抗値を測定した。次いで、イオン交換膜を設置しない場合の電極間の抵抗値を測定した。イオン交換膜設置後の電極間の抵抗値から、イオン交換膜を設置しない電極間の抵抗値を差し引いた。得られた値を膜抵抗とした。

[0163]

[表2]

(表2)

	重合性 組成物	含浸方法	光重合		熱重合		AEM性能評価	
			UV強度 (W/cm ²)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (min)	IEC(mmol /g・μ m)	膜抵抗 (Ω・cm ²) /μm
実施例8	PC1	ディップ	15	3	110	15	0.062	0.015
実施例9	PC2	ディップ	15	3	110	15	0.067	0.011
実施例10	PC3	ディップ	15	3	110	15	0.065	0.011
実施例11	PC4	ディップ	15	3	110	15	0.067	0.024
実施例12	PC5	ディップ	100	3	110	15	0.060	0.031
実施例13	PC1	ドロップ	15	5	110	30	0.064	0.013
実施例14	PC1	ディップ	-	-	110	15	0.057	0.018
実施例15	PC1	ディップ	15	5	110	15	0.060	0.017
実施例16	PC1	ドロップ	15	30	-	-	0.063	0.019
実施例17	PC1	ディップ	15	5	70/ 90	120/ 120	0.063	0.011
実施例18	PC1	ディップ	15	3	110	30	0.062	0.019
実施例19	PC6	ディップ	15	10	110	30	0.045	0.006
実施例20	PC6	ディップ	15	3	110	30	0.065	0.015
実施例21	PC6	ディップ	15	10	110	5	0.045	0.005
実施例22	PC7	ディップ	15	3	110	15	0.042	0.005

[0164] (実施例23)

<下記式(ⅠA)及び(ⅠⅠA)に表される化合物の合成>

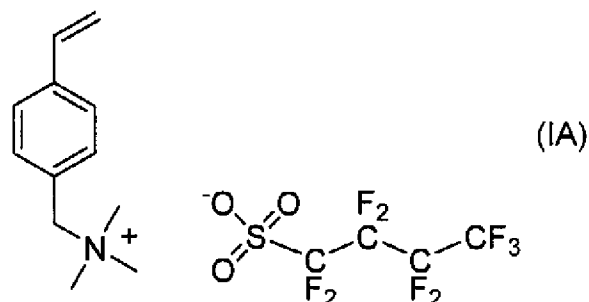
下記式(ⅠA)に表されるビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ノナフルオロブタンスルホナート(パラ体)、及び、下記式(ⅠⅠA)に表されるビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ノナフルオロブタンスルホナート(メタ体)の組成物を、以下の方法で合成した。

先ず、パラ体及びメタ体混合のクロロメチルスチレン137g(0.9mol、セイミケミカル製CMS-P)、テトラヒドロフラン(1L)の混合

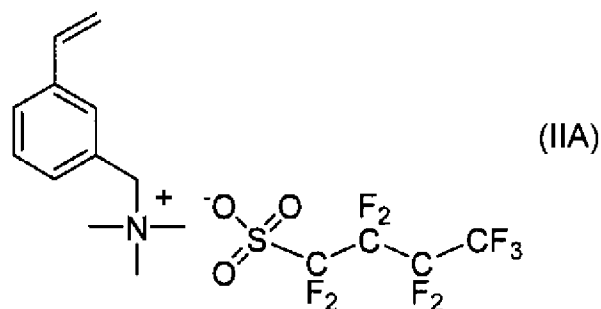
溶液に対して、トリメチルアミン（約 13% テトラヒドロフラン溶液、1.0 mol、東京化成工業（株）製）を加え、混合溶液を室温にて 24 時間攪拌した。続いて、混合溶液にヘキサン（1 L）加え、生じた結晶をろ過しビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドの白色結晶 110 g（収率 58%）を得た。得られたビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 6.4 g、水（150 mL）の混合溶液に対して、ノナフルオロブタン-1-スルホンサンカリウム（0.033 mol、東京化成工業（株）製）を加え、混合溶液を室温にて 24 時間攪拌した。続いて、混合溶液を酢酸エチル（100 mL × 3、和光純薬製）で分液し、35℃ 100 hPa で 30 分濃縮することで、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム・ノナフルオロブタン-1-スルホナート（パラ体・メタ体）の白色結晶を 12.8 g（収率 90%）を得た。

この組成物におけるパラ体とメタ体との質量比は、50 : 50 であった。

[0165] [化15]



[0166] [化16]



[0167] <重合性組成物の調製>

5 g の上記組成物と、0.25 g の重合性単量体と、0.2 g の重合開始剤と、0.8 g の有機溶媒とを常温常圧下で混合して、重合性組成物を得た。重合性単量体としては、ジビニルベンゼンを用いた。重合開始剤としては、tert-ブチルパーオキシオクトエート（PBO）を用いた。有機溶媒としては、メタノールを用いた。

[0168] （実施例 31）

＜イオン交換膜の製造＞

先ず、基材を準備した。基材としては、膜厚 25 μm 、空隙率 42% のポリエチレン製フィルムを用いた。

この基材を重合性組成物内に浸漬させた後、重合性組成物内から引き上げた。このようにして、基材に重合性組成物が担持された第 1 構造体を得た。この第 1 構造体の両方の主面を PET フィルムで被覆した。第 1 構造体の一方の主面上から LED を用いて紫外線を照射して、第 2 構造体を得た。照射波長は 365 nm であり、照射強度は 15 mW/cm² であり、照射時間は 5 分間であった。

次に、第 2 構造体を熱プレス機に設置し、加熱処理を行った。熱プレス機は、上側と下側にホットプレートを備えていた。第 2 構造体は、一方の主面が上側のホットプレートに接し、他方の主面が下側のホットプレートに接するようにして設置された。加熱温度は 110℃ とし、加熱時間は 30 分とした。加熱後の第 2 構造体から PET フィルムを剥がし取り、イオン交換膜を得た。

（実施例 24～30、比較例 3）

表 3 に示すとおり、第 4 級アンモニウム塩、重合性単量体、重合開始剤、又は、溶媒の割合や種類を変更したこと以外は、実施例 23 と同様の方法で重合性組成物を調製した。

[0169]

[表3]

(表3)

	重合性組成物	第4級アンモニウム塩				重合性単量体	開始剤		溶媒	
		種類	パラ体 (mass%)	メタ体 (mass%)	割合 (mass%)	割合 (mass%)	種類	割合 (mass%)	種類	割合 (mass%)
実施例23	PC10	(IA), (IIA)	50	50	80	4	PBO	3	MeOH	13
実施例24	PC11	(IA), (IIA)	50	50	77	8	PBO	3	MeOH	12
実施例25	PC12	(IA), (IIA)	50	50	76	4	BAPO	3	MeOH	17
実施例26	PC13	(IA), (IIA)	50	50	75	4	PBO	3	DMSO	18
実施例27	PC14	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
実施例28	PC15	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
実施例29	PC16	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
実施例30	PC17	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
比較例3		(IA)	100	0	71	4	PBO	3	MeOH	22

[0170] (実施例32～38)

表4に示すとおり製造条件を変更したこと以外は、実施例31と同様の方法でイオン交換膜を製造した。

<性能評価>

実施例及び比較例で得られたイオン交換膜について、膜厚、イオン交換容量、膜抵抗、及を、上記と同様の方法で測定した。この結果を表4に示す。

[0171] (耐久率)

実施例31、32、35のイオン交換膜、及び比較例3の重合性組成物を用いて得られたイオン交換膜のアルカリ耐久性を測定した。

具体的には、先ず、上記の方法でIECを測定したイオン交換膜を、110℃の5Mの水酸化ナトリウム溶液に96時間浸漬させた。試験後のイオン交換膜について、上記と同様の方法でIECを測定した。試験後のIECの値W1を、試験前のIECの値W2で除し、得られた値(W1/W2)の百分率を耐久率とした。

その結果、実施例31の耐久率は93%であり、実施例32の耐久率は87%であり、実施例35の耐久率は80%であり、比較例3の耐久率は70%であった。

[0172]

[表4]

(表4)

	重合性組成物	光重合		熱重合		AEM性能評価	
		LED強度 (mW/cm ²)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (min)	IEC(mmol /g・μm)	膜抵抗 (Ω・cm ²) /μm
実施例31	PC10	15	5	110	30	0.040	0.006
実施例32	PC11	15	5	110	30	0.053	0.017
実施例33	PC12	15	5	110	30	0.054	0.018
実施例34	PC13	15	5	110	30	0.053	0.007
実施例35	PC14	15	0	110	30	0.047	0.013
実施例36	PC15	15	10	110	30	0.051	0.008
実施例37	PC16	15	10	110	0	0.047	0.016
実施例38	PC17	15	5	90	30	0.050	0.008

[0173] 以下に、好ましい実施形態を付記する。

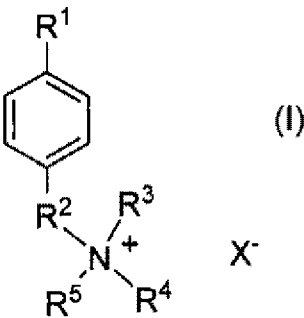
[1]

下記式（Ⅰ）に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、下記式（ⅠⅠ）に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、及び下記式（ⅠⅠⅠ）に表されるオルト体第4級アンモニウム塩からなる群より選択される第1の第4級アンモニウム塩と、

前記第1の第4級アンモニウム塩の構造異性体である第2の第4級アンモニウム塩とを含み、

前記第1の第4級アンモニウム塩の質量M1と、前記第2の第4級アンモニウム塩の質量M2との比M1／M2は、0.01以上99以下である組成物：

[0174] [化17]



[0175] 上記式 (I) において、

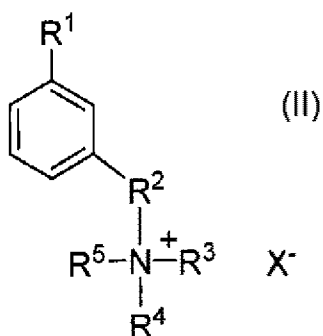
R^1 は、炭素数 2 以上 5 以下のアルケニル基であり、

R^2 は、炭素数 1 以上 5 以下のアルキレン基であり、

R^3 、 R^4 、及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素数 1 以上 4 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 以上 4 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレンオキシアルキル基、炭素数 3 以上 6 以下のシクロアルキル基、炭素数 3 以上 8 以下のアリール基、炭素数 2 以上 5 以下、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のヘテロシクロアルキル基、炭素数 2 以上 5 以下、ヘテロ原子数 1 以上 2 以下のヘテロアリール基、炭素数 4 以上 10 以下のアルキレンアリール基、炭素数 3 以上 10 以下、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のアルキレンヘテロシクロアルキル基、炭素数 2 以上 10 以下、又は、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のアルキレンヘテロアリール基であり、

X^- は、陰イオンであり、

[0176] [化18]

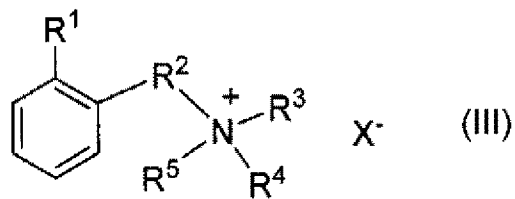


[0177] 上記式 (II) において、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び X^- は、それぞれ独立に、前記式 (I) におけるものと同義であり、

[0178]

[化19]



[0179] 上記式 (I I I) において、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び X^- は、それぞれ独立に、前記式 (I) におけるものと同義である

[2]

前記比 $M1/M2$ は、0.05以上20以下である [1] に記載の組成物。

[3]

前記陰イオンは、塩化物イオン、トリフラート、又は、ビストリフルオロメタンスルホンイミドを含む、[1]又は[2]に記載の組成物。

[4]

前記第1の第4級アンモニウム塩は前記式 (I) に表されるパラ体第4級アンモニウム塩であり、前記第2の第4級アンモニウム塩は前記式 (I I) に表されるメタ体第4級アンモニウム塩である [1] 乃至 [3] の何れかに記載の組成物。

[5]

[1] 乃至 [4] の何れかに記載の組成物と、ラジカル重合性単量体とを含む重合性組成物。

[6]

有機溶媒を更に含む [5] に記載の重合性組成物。

[7]

前記第1の第4級アンモニウム塩及び第2の第4級アンモニウム塩の合計濃度は、5質量%以上95質量%以下である [5] 又は [6] に記載の重合

性組成物。

[8]

[5] 乃至 [7] の何れかに記載の重合性組成物の硬化体及び前記硬化体のアニオンのイオン交換体の少なくとも一方を含むイオン交換樹脂。

[9]

[8] に記載のイオン交換樹脂と、
基材と
を含むイオン交換膜。

[1 0]

[9] に記載のイオン交換膜と、
電極と
を含む膜電極接合体。

[1 1]

[9] に記載のイオン交換膜を含む水素製造装置。

[1 2]

[5] 乃至 [7] の何れかに記載の重合性組成物と基材とを接触させて第 1 構造体を得ることと、
前記第 1 構造体に紫外線を照射して第 2 構造体を得ることと
を含むイオン交換膜の製造方法。

[1 3]

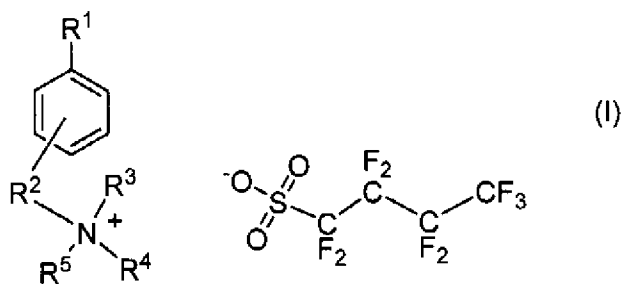
前記第 2 構造体を熱処理することを更に含む [1 2] に記載のイオン交換膜の製造方法。

[0180] [1 A]

下記式 (1) に表される第 4 級アンモニウム塩：

[0181]

[化20]



上記式（I）において、

R¹は、炭素数2以上5以下のアルケニル基であり、

R²は、炭素数1以上5以下のアルキレン基であり、

R³、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレンオキシアルキル基、炭素数3以上6以下のシクロアルキル基、炭素数3以上8以下のアリール基、炭素数2以上5以下、ヘテロ原子数1以上3以下のヘテロシクロアルキル基、炭素数2以上5以下、ヘテロ原子数1以上2以下のヘテロアリール基、炭素数4以上10以下のアルキレンアリール基、炭素数3以上10以下、ヘテロ原子数1以上3以下のアルキレンヘテロシクロアルキル基、炭素数2以上10以下、ヘテロ原子数1以上3以下のアルキレンヘテロアリール基である。

[2A]

[1A]に記載の前記式（I）に表される第4級アンモニウム塩のカチオンのパラ体、メタ体、及びオルト体からなる群より選択される少なくとも2種のカチオンを含む塩を含む組成物。

[3A]

前記パラ体のカチオンを含む塩及び前記メタ体のカチオンを含む塩を含む、[2A]に記載の組成物。

[4A]

前記パラ体のカチオンを含む塩の質量M1と、前記メタ体のカチオンを含む

む塩の質量M2との比M1/M2は、0.01以上99以下である、[3A]に記載の組成物。

[5A]

[1A]に記載の前記式(1)に表される第4級アンモニウム塩と、
ラジカル重合性単量体と、
を含む重合性組成物。

[6A]

有機溶媒を更に含む[5A]に記載の重合性組成物。

[7A]

前記式(1)に表される第4級アンモニウム塩の濃度は、5質量%以上95質量%以下である[5A]又は[6A]に記載の重合性組成物。

[8A]

[5A]乃至[7A]のいずれかに記載の重合性組成物の硬化体及び前記硬化体のアニオンのイオン交換体の少なくとも一方を含むイオン交換樹脂。

[9A]

[8A]に記載のイオン交換樹脂と、
基材と
を含むイオン交換膜。

[10A]

[9A]に記載のイオン交換膜と、
電極と
を含む膜電極接合体。

[11A]

[9A]に記載のイオン交換膜を含む水素製造装置。

[12A]

[5A]乃至[7A]のいずれかに記載の重合性組成物と基材とを接触させて第1構造体を得ることと、

前記第1構造体に紫外線を照射して第2構造体を得ることと

を含むイオン交換膜の製造方法。

[1 3 A]

前記第 2 構造体を熱処理することを更に含む [1 2 A] に記載のイオン交換膜の製造方法。

符号の説明

[0182] 1 …水素製造装置、 2 …第 1 電極室、 3 …第 2 電極室、 4 …膜電極接合体、 5 …陰イオン交換膜 5、 6 …第 1 電極、 7 …第 2 電極、 8 …水素排出管、 9 …酸素排出管、 1 0 …水供給管 1 0。

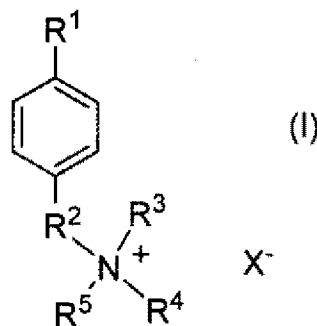
請求の範囲

[請求項1] 下記式（I）に表されるパラ体第4級アンモニウム塩、下記式（I'）に表されるメタ体第4級アンモニウム塩、及び下記式（I''）に表されるオルト体第4級アンモニウム塩からなる群より選択される第1の第4級アンモニウム塩と、

前記第1の第4級アンモニウム塩の構造異性体である第2の第4級アンモニウム塩とを含み、

前記第1の第4級アンモニウム塩の質量M1と、前記第2の第4級アンモニウム塩の質量M2との比M1/M2は、0.01以上99以下である組成物：

[化1]



上記式（I）において、

R¹は、炭素数2以上5以下のアルケニル基であり、

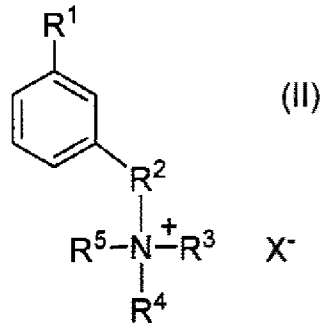
R²は、炭素数1以上5以下のアルキレン基であり、

R³、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2以上4以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレンオキシアルキル基、炭素数3以上6以下のシクロアルキル基、炭素数3以上8以下のアリール基、炭素数2以上5以下、ヘテロ原子数1以上3以下のヘテロシクロアルキル基、炭素数2以上5以下、ヘテロ原子数1以上2以下のヘテロアリール基、炭素数4以上10以下のアルキレンアリール基、炭素数3以上10以下、ヘテロ

原子数 1 以上 3 以下のアルキレンヘテロシクロアルキル基、炭素数 2 以上 10 以下、又は、ヘテロ原子数 1 以上 3 以下のアルキレンヘテロアリール基であり、

X⁻は、陰イオンであり、

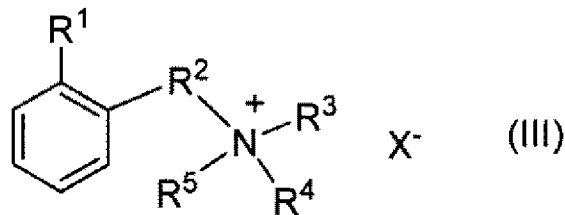
[化2]



上記式 (I I) において、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びX⁻は、それぞれ独立に、前記式 (I) におけるものと同義であり、

[化3]



上記式 (I I I) において、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びX⁻は、それぞれ独立に、前記式 (I) におけるものと同義である

[請求項2] 前記比M1/M2は、0.05以上20以下である請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記比M1/M2は、0.10以上10以下である請求項1に記載の組成物。

[請求項4] 前記陰イオンは、塩化物イオン、トリフレート、ビストリフルオロ

メタンスルホンイミド、又は、ノナフルオロブタンスルホナートを含む、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項5] 前記第 1 の第 4 級アンモニウム塩は、パラ体、メタ体、又はオルト体のビニルベンジルトリメチルアンモニウム・クロリドである、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項6] 前記第 1 の第 4 級アンモニウム塩は前記式 (I) に表されるパラ体第 4 級アンモニウム塩であり、前記第 2 の第 4 級アンモニウム塩は前記式 (II) に表されるメタ体第 4 級アンモニウム塩である請求項 1 に記載の組成物。

[請求項7] 請求項 1 に記載の組成物と、ラジカル重合性単量体とを含む重合性組成物。

[請求項8] 前記ラジカル重合性単量体は、ジビニルベンゼン、ジビニルベンゼン誘導体、及びスチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 7 に記載の重合性組成物。

[請求項9] 有機溶媒を更に含む請求項 7 に記載の重合性組成物。

[請求項10] 前記第 1 の第 4 級アンモニウム塩及び第 2 の第 4 級アンモニウム塩の合計濃度は、5 質量%以上 95 質量%以下である請求項 7 に記載の重合性組成物。

[請求項11] 請求項 7 に記載の重合性組成物の硬化体及び前記硬化体のアニオンのイオン交換体の少なくとも一方を含むイオン交換樹脂。

[請求項12] 請求項 11 に記載のイオン交換樹脂と、
基材と
を含むイオン交換膜。

[請求項13] 請求項 12 に記載のイオン交換膜と、
電極と
を含む膜電極接合体。

[請求項14] 請求項 12 に記載のイオン交換膜を含む水素製造装置。

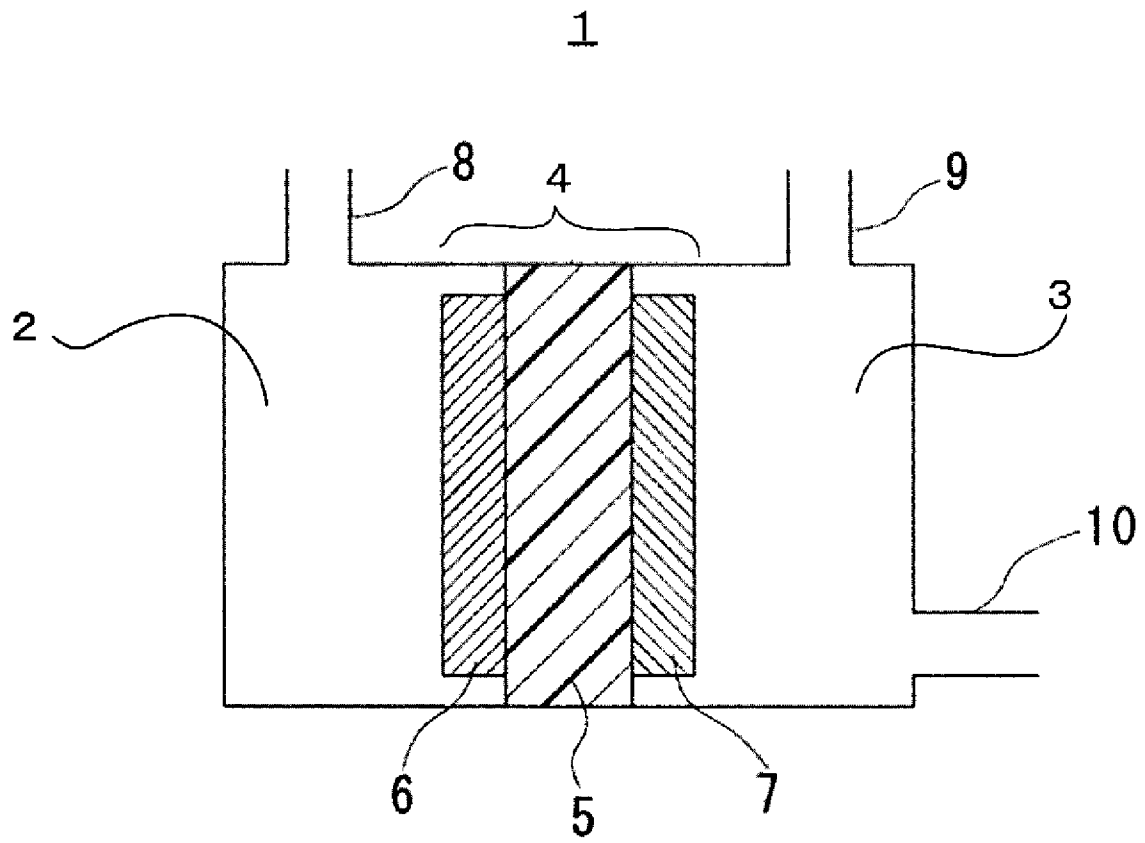
[請求項15] 請求項 7 に記載の重合性組成物と基材とを接触させて第 1 構造体を

得ることと、

前記第 1 構造体に紫外線を照射して第 2 構造体を得ることと
を含むイオン交換膜の製造方法。

[請求項16] 前記第 2 構造体を熱処理することを更に含む請求項 1 5 に記載のイ
オン交換膜の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 212/14**(2006.01)i; **C07C 211/63**(2006.01)i; **C07C 309/06**(2006.01)i; **C08J 5/20**(2006.01)i

FI: C08F212/14; C08J5/20; C07C309/06; C07C211/63 CSP

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)

C08F212/14; C07C211/63; C07C309/06; C08J5/20

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/125717 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 13 October 2011 (2011-10-13) claims 1, 2, 7, paragraphs [0046]-[0048], [0063]-[0066], examples	1-16
Y	WO 2015/030072 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 March 2015 (2015-03-05) claims 1, 9-14, 23, 24, paragraphs [0007], [0137], [0161], example 16	1-16
Y	JP 2000-112118 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 21 April 2000 (2000-04-21) claim 1, paragraph [0019], synthesis example 2	1-16
Y	JP 2003-1963 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 08 January 2003 (2003-01-08) paragraphs [0171], [0191], [0193], synthesis example 2	1-16
Y	JP 61-246205 A (EASTMAN KODAK CO.) 01 November 1986 (1986-11-01) claim 1, p. 4, upper left column, paragraph 2, p. 7, example 3A	1-16
Y	JP 1-167313 A (POLAROID CORPORATION) 03 July 1989 (1989-07-03) claim 1, p. 5, lower right column, paragraph 2, p. 6, lower left column, paragraph 2, p. 15, lower left column, paragraph 2	1-16

☒ 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

22 March 2024

Date of mailing of the international search report

09 April 2024

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/JP2024/001678

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-173191 A (JOHNSON & JOHNSON CLINICAL DIAGNOSTICS, INC.) 09 July 1996 (1996-07-09)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/001678

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2011/125717	A1	13 October 2011	(Family: none)	
WO	2015/030072	A1	05 March 2015	(Family: none)	
JP	2000-112118	A	21 April 2000	(Family: none)	
JP	2003-1963	A	08 January 2003	(Family: none)	
JP	61-246205	A	01 November 1986	US 4621120 A	
				claim 1, column 4, paragraph 2, column 7, example 3	
				EP 200903 A2	
JP	1-167313	A	03 July 1989	US 4794067 A	
				claim 1, column 4, paragraph 3, column 5, paragraph 2, column 16, paragraph 4	
				EP 317920 A2	
JP	8-173191	A	09 July 1996	US 5705357 A	
				EP 704539 A2	
				KR 10-1996-0007788 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 212/14(2006.01)i; C07C 211/63(2006.01)i; C07C 309/06(2006.01)i; C08J 5/20(2006.01)i
FI: C08F212/14; C08J5/20; C07C309/06; C07C211/63 CSP

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））

C08F212/14; C07C211/63; C07C309/06; C08J5/20

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1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	WO 2011/125717 A1（株式会社トクヤマ）13.10.2011（2011-10-13） 請求項1、2、7、[0046]－[0048]、[0063]－[0066]、実施例	1-16
Y	WO 2015/030072 A1（富士フイルム株式会社）05.03.2015（2015-03-05） 請求項1、9－14、23、24、[0007]、[0137]、[0161]、実施例16	1-16
Y	JP 2000-112118 A（富士写真フイルム株式会社）21.04.2000（2000-04-21） 請求項1、[0019]、合成例2	1-16
Y	JP 2003-1963 A（富士写真フイルム株式会社）08.01.2003（2003-01-08） [0171]、[0191]、[0193]、合成例2	1-16
Y	JP 61-246205 A（イーストマン コダック カンパニー）01.11.1986（1986-11-01） 請求項1、4ページ左上欄2段落、7ページ例3A	1-16
Y	JP 1-167313 A（ポラロイド コーポレーション）03.07.1989（1989-07-03） 請求項1、5ページ右下欄2段落、6ページ左下欄2段落、15ページ左下欄2段落	1-16

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“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
“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22.03.2024

国際調査報告の発送日09.04.2024

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）

三宅 澄也 4J 1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 8-173191 A (ジョンソン エンド ジョンソン クリニカル ダイアグノ スティックス, インコーポレイティド) 09.07.1996 (1996 - 07 - 09)	1-16

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/JP2024/001678

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2011/125717	A1	13.10.2011	(ファミリーなし)	
WO	2015/030072	A1	05.03.2015	(ファミリーなし)	
JP	2000-112118	A	21.04.2000	(ファミリーなし)	
JP	2003-1963	A	08.01.2003	(ファミリーなし)	
JP	61-246205	A	01.11.1986	US 4621120 A 請求項 1、4 欄 2 段落、7 欄実施例 3	
				EP 200903 A2	
JP	1-167313	A	03.07.1989	US 4794067 A 請求項 1、4 欄 3 段落、5 欄 2 段落、1 6 欄 4 段落	
				EP 317920 A2	
JP	8-173191	A	09.07.1996	US 5705357 A	
				EP 704539 A2	
				KR 10-1996-0007788 A	