

(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3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

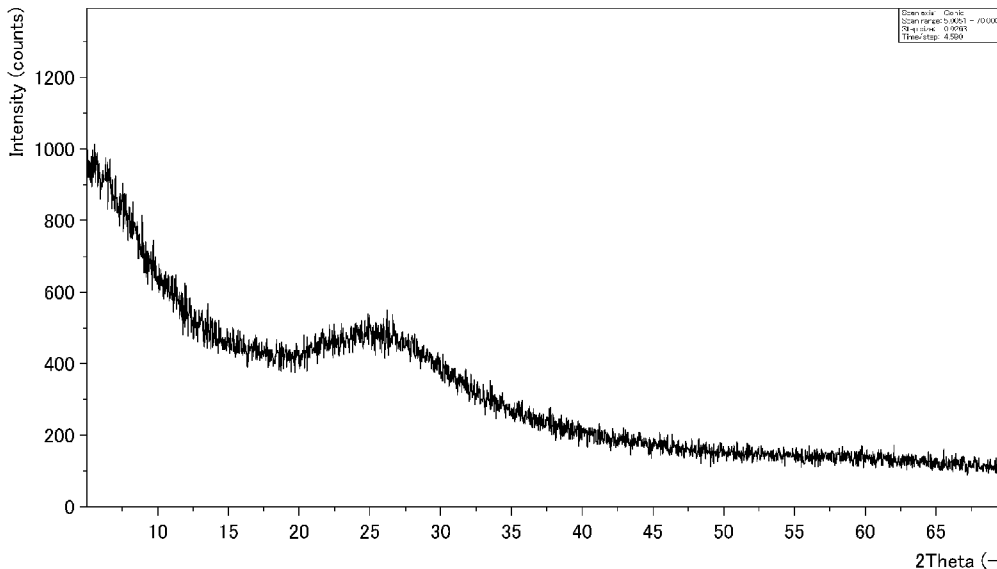
WO 2024/048091 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/10 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01) *C01B 33/22* (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/025909
- (22) 国際出願日: 2023年7月13日(13.07.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-137075 2022年8月30日(30.08.2022) JP
- (71) 出願人: セトラスホールディングス株式会社 (SETOLAS HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒7600026 香川県高松市磨屋町 8 番地 1 Kagawa (JP).
- (72) 発明者: 高畑 晴美 (TAKABATAKE, Harumi); 〒7620012 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 セトラスホールディングス株式会社 研究開発所内 Kagawa (JP). ドフオン ティ (DO, Phuong Thi); 〒7620012 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 セトラスホールディングス株式会社 研究開発所内 Kagawa (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 3 番 1 号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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,

(54) Title: ADSORBENT

(54) 発明の名称: 吸着剤

図1



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel adsorbent that has a high adsorption capacity and that is capable of adsorbing a substance to be adsorbed with a small amount of use. The present disclosure provides an adsorbent composed of an amorphous magnesium silicate compound. The magnesium silicate compound according to the present disclosure has an alkali metal content of 1.20 mass% or less. The magnesium silicate compound according to the present disclosure has a solid acid content of 0.70 mmol/g or more.

WO 2024/048091 A1

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、吸着能力が高く、少ない使用量で被吸着物を吸着することができる、新規な吸着剤を提供するものである。本開示は、非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤である。本開示のケイ酸マグネシウム化合物は、アルカリ金属含有量が1.20質量%以下である。本開示のケイ酸マグネシウム化合物は、固体酸量が0.70mmol/g以上である。

明 細 書

発明の名称：吸着剤

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ金属等の被吸着物の吸着に使用される新規な吸着剤に関する。

背景技術

[0002] 化学製品には、合成時に使用された触媒や未反応原料、反応時の副生物などの不純物が、微量ながらも残存していることがある。製品品質の向上等の観点から、これらの不純物を効率よく除去することが求められている。このような不純物を除去する方法としては、例えば、化学製品の製造過程において、中和法、蒸留法、抽出法又は吸着法などの方法により不純物を除去する方法が挙げられる。これらの中でも、吸着法、特に吸着剤を用いた方法は、簡便な方法としてよく用いられている。

[0003] 例えば、ポリウレタンフォームは、原料であるポリオール成分とイソシアネート成分とを重合させることにより製造されている。ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリオールには、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、ポリエステルポリオールなどがあり、目標とするポリウレタンの性能に合わせて任意に組み合わせて使用される。例えばポリエーテルポリオールは、アルカリ金属含有塩基性触媒の存在下で、グリセリンにプロピレンオキシドを付加重合させて製造されるが、精製後の残存触媒が限りなくゼロに近い純度が要求される。

[0004] このような高い水準の純度を達成するため、ポリエーテルポリオールの製造には、アルカリ金属含有塩基性触媒を吸着除去し得る吸着剤が使用されている。ここで使用される吸着剤は、通常、モレキュラーシーブ、活性アルミナ、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、活性炭等の合成品；天然品；酸性白土、活性白土等の天然品の加工品などであるが、特に限定されない。例えば特許文献1には、アルカリ金属含有塩基性触媒を吸着除去

し得る吸着剤として、化学式、BET比表面積、アルカリ金属の含有量及び平均粒径がそれぞれ特定の範囲内にある、非晶質の合成含水ケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-75674号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これら従来の吸着剤では、被吸着物であるアルカリ金属含有塩基性触媒に対して大量の吸着剤を要するため、ポリエーテルポリオールが吸着剤に吸着されることによる収率の低下や、精製後に発生する大量の廃棄物が問題となる。このような問題を解決するために、吸着剤の吸着能力を向上させて吸着剤の使用量を低減させることが強く求められている。

[0007] そこで、本発明は、吸着能力が高く、少ない使用量で被吸着物を吸着することができる新規な吸着剤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

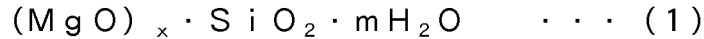
[0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、アルカリ金属含有量が低く且つ固体酸性が高い非晶質のケイ酸マグネシウム化合物を吸着剤として用いることで、 K^+ 、 Na^+ 、 Ni^+ 等の金属イオンに対する吸着能力が向上することを見出した。本開示は、かかる知見に基づいて完成されたものであり、以下の各態様を含むものである。

[0009] (第1の開示)

本第1の開示は、非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤である。該ケイ酸マグネシウム化合物は、アルカリ金属含有量が1.20質量%以下である。該ケイ酸マグネシウム化合物は、固体酸量が0.70mmol/g以上である。

[0010] (第2の開示)

本第2の開示は、第1の開示において、上記ケイ酸マグネシウム化合物が下記の式(1)で表される化合物である。



[式(1)において、 x は $0.1 \leq x \leq 0.5$ を満たす数である。 m は $0.1 \leq m \leq 1.5$ を満たす数である。]

[0011] (第3の開示)

本第3の開示は、第1の開示又は第2の開示において、上記ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0012] (第4の開示)

本第4の開示は、第1の開示から第3の開示いずれかにおいて、上記ケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積が $0.40 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

[0013] (第5の開示)

本第5の開示は、ポリエーテルポリオール中のアルカリ金属含有量の低減方法である。該低減方法は、アルカリ金属含有塩基性触媒を含有するポリエーテルポリオールに、第1の開示から第4の開示のいずれかの吸着剤を接触させることを含む。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、吸着能力が高く、少ない使用量で被吸着物を吸着することができる、新規な吸着剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図である。

[図2]図2は、実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の吸着剤の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書において各種数値範囲は、特に断りがない限り、その上下限値を含

む範囲を意味する。

[0017] [吸着剤]

本発明の一実施形態に係る吸着剤は、非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなる。このケイ酸マグネシウム化合物は、アルカリ金属含有量が1.20質量%以下である。さらに、このケイ酸マグネシウム化合物は、固体酸量が0.70mmol/g以上である。

[0018] 本実施形態の吸着剤は、上記のようなアルカリ金属含有量が低く且つ固体酸性が高い非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなることで、 K^+ 、 Na^+ 、 Ni^+ 等の金属イオンに対して優れた吸着能力を発揮することができる。そして、その吸着能力は、従来のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤よりも非常に高いため、本実施形態の吸着剤は、このような従来の吸着剤に比して、その使用量を大幅に低減することができる。すなわち、本実施形態の吸着剤は、従来のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤よりも吸着能力が非常に高く、少ない使用量で被吸着物を吸着することができる、新規な吸着剤である。さらに、本実施形態の吸着剤は、エネルギー消費や廃棄物処理の削減等に寄与することができ、国連サミットで採択されたSDGs（持続可能な開発目標）の達成に貢献することができるという利点もある。

[0019] (ケイ酸マグネシウム化合物)

本発明の一実施形態に係る吸着剤は、上記のとおり非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなる。ここで、「非晶質のケイ酸マグネシウム化合物」とは、粉末法X線回折図が無定型を示すケイ酸マグネシウム化合物を意味する。

[0020] (アルカリ金属含有量)

そして、本実施形態においては、ケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量が1.20質量%以下である。

[0021] このような特定量以下のアルカリ金属含有量は、例えば、後述するケイ酸マグネシウム化合物の合成時に反応スラリーのpHが低くなるように調整したり、合成後に加熱熟成処理及び／又は酸処理を実施したりすることで、得

ることができる。例えば、ケイ酸マグネシウム化合物の合成時に反応スラリーのpHを低くすることで、アルカリ金属含有量を低減することができる。また、ケイ酸マグネシウム化合物の合成後に加熱熟成処理を実施すると、ケイ酸マグネシウム化合物の溶解析出が促されることによって、アルカリ金属含有量を低減させることができると考えられる。また、ケイ酸マグネシウム化合物の合成後に酸処理を実施すると、含有するアルカリ金属成分が酸のプロトンで置換されるため、アルカリ金属含有量を低減させることができる。

[0022] なお、本明細書において、アルカリ金属成分は、例えば原料由来のナトリウムやカリウム等のアルカリ金属を意味する。

[0023] ケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量は、好ましくは1.10質量%以下であり、更に好ましくは1.00質量%以下である。また、ケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量の下限値は、特に限定されないが、例えば0.001質量%が挙げられる。

[0024] (固体酸量)

また、本発明の一実施形態においては、ケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量が0.70mmol/g以上である。

[0025] このような特定量以上の固体酸量は、上述のアルカリ金属含有量と同様の手段により得ることができる。すなわち、このような特定量以上の固体酸量は、例えば、後述するケイ酸マグネシウム化合物の合成時に反応スラリーのpHが低くなるように調整したり、合成後に加熱熟成処理及び／又は酸処理を実施したりすることで、得ることができる。例えば、ケイ酸マグネシウム化合物の合成時に反応スラリーのpHを低くすることで、アルカリ金属含有量を低減することができるとともに、固体酸量を増大させることができる。また、ケイ酸マグネシウム化合物の合成後に加熱熟成処理を実施すると、ケイ酸マグネシウム化合物の溶解析出が促されることによって、アルカリ金属含有量を低減させることができるとともに、固体酸量を増大させることができると考えられる。また、ケイ酸マグネシウム化合物の合成後に酸処理を実施すると、含有するアルカリ金属成分が酸のプロトンで置換されるため、ア

ルカリ金属含有量を低減させることができるとともに、固体酸量を増大させることができる。

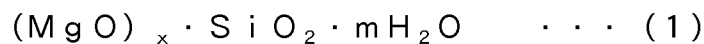
[0026] ケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量は、好ましくは1.00mmol/g以上であり、更に好ましくは1.50mmol/g以上である。また、ケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量の上限値は、特に限定されないが、例えば10.00mmol/gが挙げられる。

[0027] なお、固体酸量の具体的な測定方法については、後述の実施例において説明する。

[0028] このように、本発明の一実施形態におけるケイ酸マグネシウム化合物は、上記特定量以下のアルカリ金属含有量を有し且つ上記特定量以上の高い固体酸量を有していることによって、各種金属イオンに対して非常に優れた吸着能力を発揮することができる。これにより、本実施形態の吸着剤は、従来のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤よりも少ない使用量で各種金属イオンを吸着することができる。

[0029] (化学式)

本実施形態では、ケイ酸マグネシウム化合物は、非晶質であり、上記特定量以下のアルカリ金属含有量を有し且つ上記特定量以上の高い固体酸量を有すること以外は特に限定されないが、下記の式(1)で表される含水ケイ酸マグネシウム化合物であることが好ましい。



[式(1)において、 x は $0.1 \leq x \leq 0.5$ を満たす数である。 m は $0.1 \leq m \leq 1.5$ を満たす数である。]

[0030] ケイ酸マグネシウム化合物がこのような式(1)で表される含水ケイ酸マグネシウム化合物であると、上述の金属イオンに対する優れた吸着能力をより確実に発揮することができる。

[0031] なお、上記式(1)において、 x の好ましい範囲は $0.2 \leq x \leq 0.35$ である。

[0032] (BET比表面積)

本実施形態においては、ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積がこのような範囲内にあると、一定以上の吸着量を確保することができるため、上述の金属イオンに対する優れた吸着能力をより確実に発揮することができる。

[0033] ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。また、ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。

[0034] なお、本明細書において、BET比表面積とは、ケイ酸マグネシウム化合物のBET法による比表面積を意味する。BET比表面積の具体的な測定方法については、後述の実施例において説明する。

[0035] (全細孔容積)

本実施形態においては、ケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積が $0.40\text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.50\text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。ケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積がこのような範囲内にあると、一定以上の吸着量を確保することができるため、上述の金属イオンに対する優れた吸着能力をより確実に発揮することができる。

[0036] ケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、 $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。また、ケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、 $1.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

[0037] なお、全細孔容積の具体的な測定方法については、後述の実施例において説明する。

[0038] (平均粒径)

また、本実施形態においては、ケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m} \sim 60.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。ケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径がこのような範囲内にあると、比表面積を広くすることができ一定以上の吸着量を確保することができるため、上述の金属イオンに対する優

れた吸着能力をより確実に発揮することができる。

[0039] ケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、ケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、 $50.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0040] なお、平均粒径の具体的な測定方法については、後述の実施例において説明する。

[0041] [製造方法]

以下、本発明の一実施形態に係る吸着剤を構成するケイ酸マグネシウム化合物の製造方法について、上述の含水ケイ酸マグネシウム化合物の製造方法を例にして説明する。なお、本発明の吸着剤として用い得るケイ酸マグネシウム化合物は、非晶質であり、上記特定量以下のアルカリ金属含有量を有し且つ上記特定量以上の高い固体酸量を有するものであれば、その製造方法や条件等は何ら限定されるものではない。

[0042] (合成工程)

上述の含水ケイ酸マグネシウム化合物は、水溶性マグネシウム化合物と水溶性ケイ酸化合物とを用いて反応させることにより、合成することができる。水溶性マグネシウム化合物としては、例えば塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウムなどが挙げられる。水溶性ケイ酸化合物としては、例えば、通称水ガラスと呼ばれる、一般式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ($n=2\sim 4$)で示されるケイ酸ナトリウム；メタケイ酸ナトリウム；オルトケイ酸ナトリウム；ケイ酸カリウム等のケイ酸アルカリ塩などが挙げられる。なかでも、水溶性ケイ酸化合物は、3号水ガラスを用いることが好ましい。

[0043] 反応は、一定量のマグネシウム化合物水溶液と一定量のケイ酸化合物水溶液とを反応槽に同時注加するバッチ反応でもよく、一定量のマグネシウム化合物水溶液と一定量のケイ酸化合物水溶液とを反応槽に連続注加して連続的に反応スラリーを得る連続反応でもよい。生産効率の点から連続反応が有利である。

[0044] 反応温度は、特に限定されないが、例えば $15\text{ }^\circ\text{C}\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ の温度を採用す

ることができる。例えば、一定温度に制御した恒温槽の中に反応槽を入れて反応させてもよく、一定温度に制御した恒温槽の中に、マグネシウム化合物水溶液を入れた容器とケイ酸化合物水溶液を入れた容器とを入れ、それぞれの容器から定量ポンプを用いて反応槽に注加してもよい。

[0045] 反応pHは、例えば7～10であり、好ましくは8.5～9.5である。反応pHをこのような範囲内に調整することで、合成後の含水ケイ酸マグネシウム化合物の1次粒子を微粒子にすることができる。1次粒子を微粒子にすることで、含水ケイ酸マグネシウム化合物の比表面積が大きくなり、吸着部位が増大して吸着能力を向上させることができる。

[0046] (加熱熟成工程)

上記合成工程によって得られた反応スラリーは、加熱攪拌にて熟成してもよい。熟成温度は、例えば60℃～120℃であり、好ましくは70℃～110℃であり、更に好ましくは80℃～100℃である。熟成時間は、例えば0.5時間～18時間であり、好ましくは1時間～12時間であり、更に好ましくは2時間～6時間である。合成後の含水ケイ酸マグネシウム化合物をこのような特定条件下で加熱熟成することで、含水ケイ酸マグネシウム化合物の比表面積が大きくなり、吸着部位が増大して吸着能力を向上させることができる。

[0047] (酸処理工程)

合成後の含水ケイ酸マグネシウム化合物は、無機酸を用いて酸処理してもよい。このような酸処理を行うことで、合成後の含水ケイ酸マグネシウム化合物中のアルカリ金属成分が無機酸のプロトンと置換されて、含水ケイ酸マグネシウム化合物の固体酸性が高まるため、アルカリ金属イオンの吸着能力を向上させることができる。なお、アルカリ金属成分は、例えば原料由来のナトリウムやカリウムなどである。

[0048] 酸処理工程に用い得る無機酸としては、特に限定されないが、例えば硫酸、塩酸、硝酸などが挙げられる。

[0049] 酸処理工程の具体的な方法、すなわち合成後の含水ケイ酸マグネシウム化

合物中のアルカリ金属成分を無機酸のプロトンと置換する具体的な方法としては、例えば、反応スラリーを固液分離し、固形物を希釈した無機酸にて洗浄した後、水洗する方法が挙げられる。他の方法としては、反応スラリーを固液分離し、固形物を希釈した無機酸に懸濁させて一定時間攪拌し、脱水後に水洗する方法などが挙げられる。

[0050] 無機酸の濃度は、例えば $0.01\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ であり、好ましくは $0.02\text{ mol/L} \sim 0.2\text{ mol/L}$ である。希釈した無機酸の濃度が 0.01 mol/L 以上であると、無機酸中のプロトンとアルカリ金属成分との置換が十分に行われる。一方、希釈した無機酸の濃度が 0.5 mol/L 以下であると、無機酸の硫酸イオンや塩素イオン、硝酸イオン等が固形物中に不純物として残留しにくくなる。また、希釈した無機酸の濃度が 0.5 mol/L 以下であると、ケイ酸マグネシウム中のマグネシウムが無機酸によって溶解することも生じにくくなる。

[0051] (乾燥工程)

合成後の含水ケイ酸マグネシウム化合物の乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、脱水後の固形物をステンレス製バットに入れて熱風で乾燥する棚式乾燥法が挙げられる。他の乾燥方法としては、脱水後の固形物を固形分換算で $100\text{ g/L} \sim 500\text{ g/L}$ の濃度にスラリー化し、場合により乾燥物の形状を整えるためにボールミル、コロイドミル、SCミル、ダイノミル等の湿式粉砕機で処理した後、スプレードライヤーで乾燥する噴霧乾燥法等が挙げられる。含水ケイ酸マグネシウム化合物を球状に造粒しやすいという点から、乾燥方法は、噴霧乾燥法を採用することが好ましい。含水ケイ酸マグネシウム化合物を球状に造粒すると、吸着処理後に分離除去しやすいという利点がある。

[0052] 以上の製造方法によって得られるケイ酸マグネシウム化合物は、合成時の反応条件や合成後の加熱熟成工程及び／又は酸処理工程によって、非晶質であり、上記特定量以下のアルカリ金属含有量を有し且つ上記特定量以上の高い固体酸量を有している。

[0053] そして、このようなケイ酸マグネシウム化合物は、例えば、各種産業用途の吸着剤として使用することができるが、上述のとおり、ポリエーテルポリオールを製造する際の、アルカリ金属含有塩基性触媒を吸着除去するための吸着剤として、特に有用である。

[0054] [ポリエーテルポリオール中のアルカリ金属含有量の低減方法]

本発明の別の実施形態は、ポリエーテルポリオール中のアルカリ金属含有量の低減方法である。該低減方法は、アルカリ金属含有塩基性触媒を含有するポリエーテルポリオールに、上記特定量以下のアルカリ金属含有量を有し且つ上記特定量以上の高い固体酸量を有する非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤を接触させることを含む。

[0055] 本低減方法は、上述のとおり吸着剤が少ない使用量で各種金属イオンを吸着し得る非常に優れた吸着能力を有しているため、ポリエーテルポリオールの収率を増加させることができ、さらに、精製後に発生する廃棄物量を低減することができる。

[0056] ポリエーテルポリオール中に含まれる残存アルカリ金属含有塩基性触媒を吸着除去する具体的な方法としては、例えば、ポリエーテルポリオールに上記のケイ酸マグネシウム化合物を吸着剤として添加し、混合した後、該吸着剤を分離除去する方法等が挙げられる。

[0057] 吸着剤の添加量は、残存アルカリ金属含有塩基性触媒の量にもよるが、例えば、ポリエーテルポリオールの質量に対して0.1質量%~10.0質量%であり、好ましくは0.5質量%~5.0質量%である。

[0058] 吸着処理の条件としては、例えば、攪拌下で処理温度70℃~150℃、処理時間5分~120分の条件で、吸着処理を行うことができる。吸着処理に際しては、水を添加してもよい。その場合は、ポリエーテルポリオールの質量に対して0.5質量%~3.0質量%の水を添加することが好ましい。なお、吸着処理する前に、ポリエーテルポリオールに、劣化を防止するための酸化防止剤を添加してもよい。

[0059] また、ポリエーテルポリオールに吸着剤を添加する前に、リン酸、硫酸、

ピロリン酸水素ナトリウム、シュウ酸等の無機酸類、無機酸性塩類及び有機酸類のうちの少なくとも一種を添加して、中和反応を生じさせてもよい。その場合、吸着剤は、中和反応の終了後に添加する。

[0060] 本発明は、上述の各実施形態や後述する実施例等に制限されることなく、本発明の目的や趣旨を逸脱しない範囲内において、適宜組み合わせや代替、変更等が可能である。

実施例

[0061] 以下、実施例及び比較例を例示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0062] なお、実施例及び比較例に関する各種物性等の測定方法は、以下のとおりである。

[0063] <SiO₂/MgOモル比及びアルカリ金属含有量>

ケイ酸マグネシウム化合物のSiO₂/MgOモル比及びアルカリ金属含有量は、株式会社リガク製の走査型蛍光X線分析装置「ZSX Primus IV」を用いて測定した。

[0064] <BET比表面積及び全細孔容積>

ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積及び全細孔容積は、マイクロトラック・ベル株式会社製の高精度批評面積・細孔分布測定装置「BEL sorp-max」を用いて測定した。

[0065] <液性pH>

ケイ酸マグネシウム化合物の液性pHは、次のようにして測定した。ケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物2.0gとイオン交換水40mLとをビーカーに入れて、マグネチックスターラーで5分間攪拌し、その後、No. 5Cの濾紙を用いて濾過し、その濾液のpHを測定した。この濾液のpHをケイ酸マグネシウム化合物の液性pHとした。

[0066] <固体酸量>

共栓付の三角フラスコにケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物0.1gを入れ、ベンゼン（和光試薬特級）5mLを加えた。pKa=4.8の指示薬と

してメチルオレンジの0.1重量%ベンゼン溶液1 mLを加え、乾燥物粒子を赤色に呈色させた。0.1 mol/Lのn-ブチルアミン-ベンゼン溶液にて乾燥物粒子が黄色になるまで滴定し、滴定に要したn-ブチルアミン-ベンゼン溶液の量をA (mL)とした。三角フラスコに栓をして24時間静置すると、乾燥物粒子が赤色に戻るため、再び0.1 mol/Lのn-ブチルアミン-ベンゼン溶液にて乾燥物粒子が黄色になるまで滴定し、滴定に要したn-ブチルアミン-ベンゼン溶液の量をB (mL)とした。この操作をもう一度繰り返し、滴定に要したn-ブチルアミン-ベンゼン溶液の量をC (mL)とした。次式に基づいて、3回分の滴定量の合計から固体酸量を算出した。

$$\text{固体酸量 (mmol/g)} = 0.1 (A + B + C) / 0.1 \text{ g}$$

[0067] <平均粒径>

ケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、日機装株式会社製の粒度分布測定装置「MICROTRAC MT3000IIシリーズ」を用いて測定した。具体的には、まず、ケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物0.7 gに、2.0 g/Lのヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液70 mLを加えて、マグネチックスターラーで攪拌した。その分散液2~4 mLを、2.0 g/Lのヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に加えて、1分間その分散液を循環させた後、上記の粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定した。得られた50%累積（メジアン径）より平均粒径を求めた。

[0068] 次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。

[0069] 実施例1

(合成試験)

1. 17 mol/Lの硫酸マグネシウム水溶液と、0.46 mol/LのNa₂O及び1.44 mol/LのSiO₂からなる3号水ガラス水溶液とを、連続反応槽に一定量で連続注加し、共沈反応させた。反応温度は40℃であった。得られた反応スラリーのpHは8.9であった。また、反応物粒子の平均粒径は8.2 μmであった。さらに、この反応スラリーをヌッチェに

て吸引濾過して脱水し、その固形物を固形物重量に対して20倍量のイオン交換水で水洗した。得られた固形物を250g/Lの濃度にスラリー化し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥した。

[0070] このようにして得られた実施例1のケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物について、各種物性等を測定した。その結果、実施例1のケイ酸マグネシウム化合物のSiO₂/MgOモル比は、3.5であった。実施例1のケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量は、1.00質量%であった。実施例1のケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、295m²/gであった。実施例1のケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、0.47cm³/gであった。さらに、実施例1のケイ酸マグネシウム化合物の液性pHは、9.8であった。実施例1のケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量は、0.73mmol/gであった。実施例1のケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、42.2μmであった。また、実施例1のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図は、非晶質であることを示していた。

[0071] (吸着試験1)

あらかじめ、カリウム濃度が1400ppmになるように水酸化カリウムを溶解させたポリプロピレングリコール(重合度:3,000)160gを、四つ口丸底フラスコに入れ、窒素置換しながらマントルヒーターで加熱攪拌した。液温度が85℃に達した時点でイオン交換水1.6mLを注加し、その後、液温度が90℃に達してから、合成したケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤を0.4g添加し、30分間加熱攪拌した。30分後、直ちに処理液を0.02MPaの吸引圧で吸引濾過し、濾液を得た。この濾液を、0.01Nの塩酸にて電位差滴定して、濾液中のカリウム濃度を求めたところ、209ppmであった。

[0072] (吸着試験2)

あらかじめ、カリウム濃度が1400ppmになるように水酸化カリウムを溶解させたポリプロピレングリコール(重合度:3,000)160gを、四つ口丸底フラスコに入れ、窒素置換しながらマントルヒーターで加熱攪

拌した。液温度が85℃に達した時点でイオン交換水1.6 mLを注加し、その後、液温度が90℃に達してから、合成したケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤を0.56 g添加し、30分間加熱攪拌した。30分後、直ちに処理液を0.02 MPaの吸引圧で吸引濾過し、濾液を得た。この濾液を、0.01 Nの塩酸にて電位差滴定して、濾液中のカリウム濃度を求めたところ、128 ppmであった。

[0073] (吸着試験3)

あらかじめ、カリウム濃度が1400 ppmになるように水酸化カリウムを溶解させたポリプロピレングリコール(重合度:3,000)160 gを、四つ口丸底フラスコに入れ、窒素置換しながらマントルヒーターで加熱攪拌した。液温度が85℃に達した時点でイオン交換水1.6 mLを注加し、その後、液温度が90℃に達してから、合成したケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤を0.8 g添加し、30分間加熱攪拌した。30分後、直ちに処理液を0.02 MPaの吸引圧で吸引濾過し、濾液を得た。この濾液を、0.01 Nの塩酸にて電位差滴定して、濾液中のカリウム濃度を求めたところ、38 ppmであった。

[0074] 実施例2

(合成試験)

1.17 mol/Lの硫酸マグネシウム水溶液と、0.46 mol/Lの Na_2O 及び1.44 mol/Lの SiO_2 からなる3号水ガラス水溶液とを、連続反応槽に一定量で連続注加し、共沈反応させた。反応温度は40℃であった。得られた反応スラリーのpHは8.9であった。また、反応物粒子の平均粒径は8.2 μm であった。さらに、この反応スラリーをヌッチェにて吸引濾過して脱水し、その固形物を固形物重量に対して15倍量の0.05 mol/Lの硫酸で洗浄し、固形物中のナトリウムをイオン交換した後、同様に20倍量のイオン交換水で水洗した。得られた固形物を250 g/Lの濃度にスラリー化し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥した。

[0075] このようにして得られた実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物に

ついて、各種物性等を測定した。その結果、実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の SiO_2/MgO モル比は、3.9であった。実施例2のケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量は、0.17質量%であった。実施例2のケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、 $259\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、 $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。さらに、実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の液性pHは、9.1であった。実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量は、 $0.90\text{ mmol}/\text{g}$ であった。実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、 $43.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、実施例2のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図は、図1のとおり非晶質であることを示していた。

[0076] (吸着試験1)

実施例1の吸着試験1と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は 211 ppm であった。

[0077] (吸着試験2)

実施例1の吸着試験2と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は 104 ppm であった。

[0078] (吸着試験3)

実施例1の吸着試験3と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は 34 ppm であった。

[0079] 実施例3

(合成試験)

1.17mol/Lの硫酸マグネシウム水溶液と、0.46mol/Lの Na_2O 及び1.44mol/Lの SiO_2 からなる3号水ガラス水溶液とを、連続反応槽に一定量で連続注加し、共沈反応させた。反応温度は 40°C であった。得られた反応スラリーのpHは8.9であった。また、反応物粒子の平均粒径は $8.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。さらに、この反応スラリーを 90°C で2時間加熱攪拌した。その後、このスラリーをヌッチェにて吸引濾過して脱水し、その固形物を固形物重量に対して20倍量のイオン交換水で水洗した。

得られた固形物を250 g/Lの濃度にスラリー化し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥した。

[0080] このようにして得られた実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物について、各種物性等を測定した。その結果、実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の SiO_2/MgO モル比は、3.4であった。実施例3のケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量は、0.98質量%であった。実施例3のケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、 $714 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、 $1.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。さらに、実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の液性pHは、9.6であった。実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量は、 $1.65 \text{ mmol}/\text{g}$ であった。実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、 $39.8 \mu\text{m}$ であった。また、実施例3のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図は、非晶質であることを示していた。

[0081] (吸着試験1)

実施例1の吸着試験1と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は123 ppmであった。

[0082] (吸着試験2)

実施例1の吸着試験2と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は70 ppmであった。

[0083] (吸着試験3)

実施例1の吸着試験3と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は40 ppmであった。

[0084] 実施例4

(合成試験)

1.17 mol/Lの硫酸マグネシウム水溶液と、0.46 mol/Lの Na_2O 及び1.44 mol/Lの SiO_2 からなる3号水ガラス水溶液とを、連続反応槽に一定量で連続注加し、共沈反応させた。反応温度は 40°C であった。得られた反応スラリーのpHは8.9であった。また、反応物粒子

の平均粒径は $8.2\ \mu\text{m}$ であった。さらに、この反応スラリーを 90°C で2時間加熱攪拌した。その後、このスラリーをヌッチェにて吸引濾過して脱水し、その固形物を固形物重量に対して15倍量の $0.05\ \text{mol/L}$ の硫酸で洗浄し、固形物中のナトリウムをイオン交換した後、同様に20倍量のイオン交換水で水洗した。得られた固形物を $250\ \text{g/L}$ の濃度にスラリー化し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥した。

[0085] このようにして得られた実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物について、各種物性等を測定した。その結果、実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の SiO_2/MgO モル比は、4.0であった。実施例4のケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量は、0.08質量%であった。実施例4のケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、 $702\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、 $1.07\ \text{cm}^3/\text{g}$ であった。さらに、実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の液性pHは、8.4であった。実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量は、 $1.62\ \text{mmol/g}$ であった。実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、 $39.8\ \mu\text{m}$ であった。また、実施例4のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図は、図2のとおり非晶質であることを示していた。

[0086] (吸着試験1)

実施例1の吸着試験1と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は $162\ \text{ppm}$ であった。

[0087] (吸着試験2)

実施例1の吸着試験2と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は $78\ \text{ppm}$ であった。

[0088] (吸着試験3)

実施例1の吸着試験3と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は $33\ \text{ppm}$ であった。

[0089] 比較例1

(合成試験)

1. 35 mol/Lの硫酸マグネシウム水溶液と、0.55 mol/LのNa₂O及び1.73 mol/LのSiO₂からなる3号水ガラス水溶液とを、連続反応槽に一定量で連続注加し、共沈反応させた。反応温度は40℃であった。得られた反応スラリーのpHは9.3であった。また、反応物粒子の平均粒径は12.8 μmであった。さらに、この反応スラリーをヌッチェにて吸引濾過して脱水し、その固形物を固形物重量に対して20倍量のイオン交換水で水洗した。得られた固形物を250 g/Lの濃度にスラリー化し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥した。

[0090] このようにして得られた比較例1のケイ酸マグネシウム化合物の乾燥物について、各種物性等を測定した。その結果、比較例1のケイ酸マグネシウム化合物のSiO₂/MgOモル比は、3.6であった。比較例1のケイ酸マグネシウム化合物のアルカリ金属含有量は、1.60質量%であった。比較例1のケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積は、126 m²/gであった。比較例1のケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積は、0.24 cm³/gであった。さらに、比較例1のケイ酸マグネシウム化合物の液性pHは、10.1であった。比較例1のケイ酸マグネシウム化合物の固体酸量は、0.61 mmol/gであった。比較例1のケイ酸マグネシウム化合物の平均粒径は、40.6 μmであった。また、比較例1のケイ酸マグネシウム化合物の粉末法X線回折図は、非晶質であることを示していた。

[0091] (吸着試験1)

実施例1の吸着試験1と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は424 ppmであった。

[0092] (吸着試験2)

実施例1の吸着試験2と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は283 ppmであった。

[0093] (吸着試験3)

実施例1の吸着試験3と全く同様に吸着試験を行ったところ、濾液中のカリウム濃度は65 ppmであった。

[0094] 実施例1～4及び比較例1の各ケイ酸マグネシウム化合物の各種物性等の測定結果は、下記の表1に示す。なお、吸着試験における濾液中のカリウム濃度は、表1では「残存K量」と表記する。

[0095] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
反応物粒子の平均粒径 (μm)	82	82	82	82	128
処理条件	水洗のみ	酸処理	加熱熟成	加熱熟成/酸処理	水洗のみ
モル比 (SiO_2/MgO)	3.5	3.9	3.4	4.0	3.6
アルカリ金属含有量 (質量%)	1.00	0.17	0.98	0.08	1.60
BET比表面積 (m^2/g)	295	259	714	702	126
全細孔容積 (cm^3/g)	0.47	0.56	1.05	1.07	0.24
液性pH	9.8	9.1	9.6	8.4	10.1
固体酸量 (mmol/g)	0.73	0.90	1.65	1.62	0.61
平均粒径 (μm)	42.2	43.8	39.8	39.8	40.6
吸着試験[K:140ppm]					
残存K量[0.25pH添加] (ppm)	209	211	123	162	424
残存K量[0.35pH添加] (ppm)	128	104	70	78	283
残存K量[0.50pH添加] (ppm)	38	34	40	33	65

[0096] 表1に示すとおり、実施例1～4のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤は、吸着試験において残存K量が少なく、アルカリ金属に対して非常に優れた吸着性能を発揮できることがわかった。一方、比較例1のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤は、吸着試験において残存K量が多く、アルカリ金属に対する吸着性能が不十分であることがわかった。

産業上の利用可能性

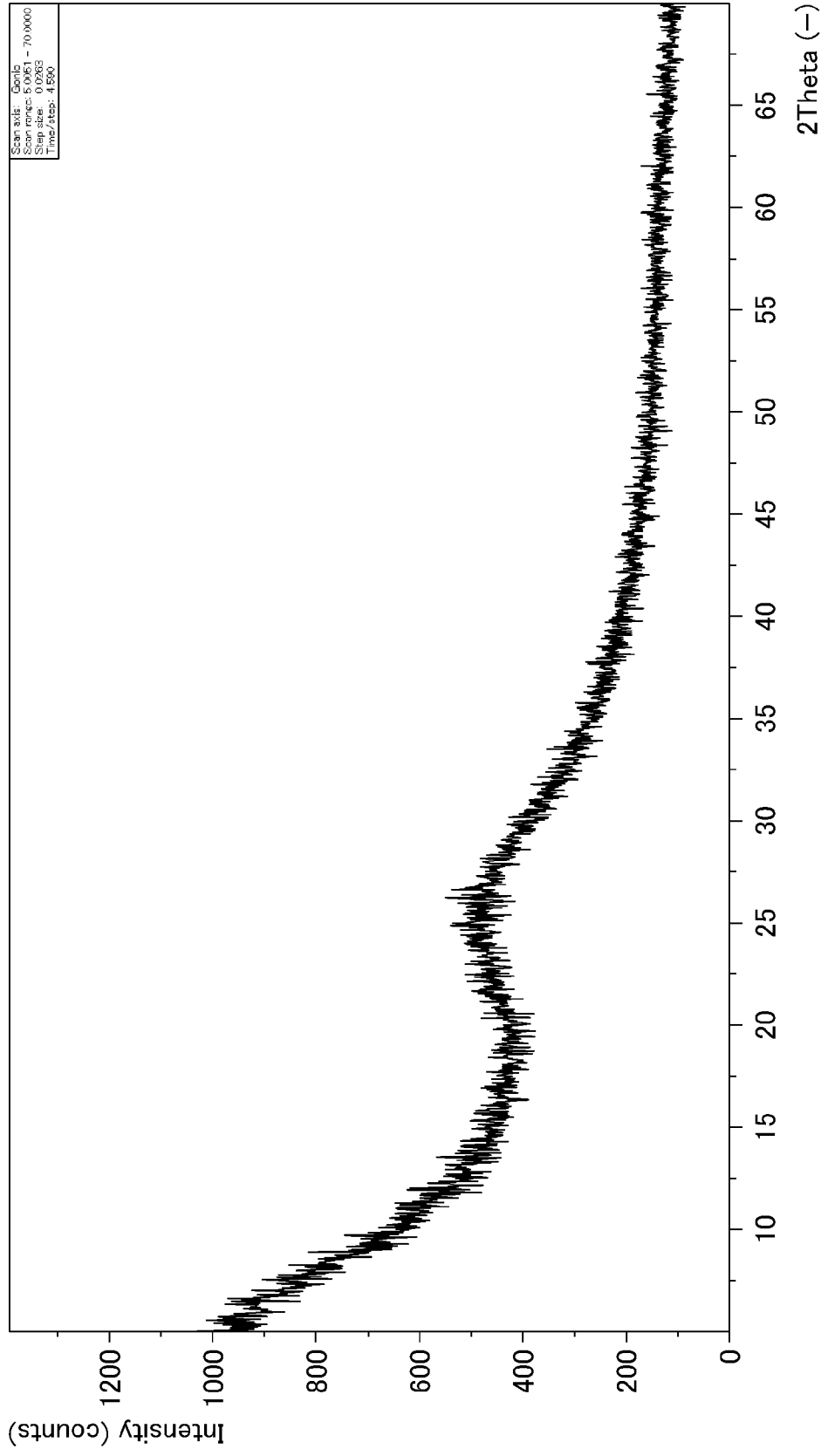
[0097] 本発明の吸着剤は、従来のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤よりも吸着能力が非常に高く、少ない使用量で被吸着物を吸着することができるため、例えば、各種産業用途の吸着剤として好適に使用することができる。本発明の吸着剤は、ポリエーテルポリオールを製造する際の、アルカリ金属含有塩基性触媒を吸着除去するための吸着剤として、特に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 非晶質のケイ酸マグネシウム化合物からなる吸着剤であって、前記ケイ酸マグネシウム化合物は、アルカリ金属含有量が1.20質量%以下であり、固体酸量が0.70mmol/g以上であることを特徴とする、前記吸着剤。
- [請求項2] 前記ケイ酸マグネシウム化合物が下記の式(1)で表される化合物である、請求項1に記載の吸着剤。
- $$(MgO)_x \cdot SiO_2 \cdot mH_2O \quad \dots (1)$$
- [式(1)において、 x は $0.1 \leq x \leq 0.5$ を満たす数であり、 m は $0.1 \leq m \leq 1.5$ を満たす数である。]
- [請求項3] 前記ケイ酸マグネシウム化合物のBET比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ ～ $1000\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項1又は2に記載の吸着剤。
- [請求項4] 前記ケイ酸マグネシウム化合物の全細孔容積が $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ ～ $1.50\text{cm}^3/\text{g}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の吸着剤。
- [請求項5] アルカリ金属含有塩基性触媒を含有するポリエーテルポリオールに、請求項1～4のいずれか一項に記載の吸着剤を接触させることを含む、ポリエーテルポリオール中のアルカリ金属含有量の低減方法。

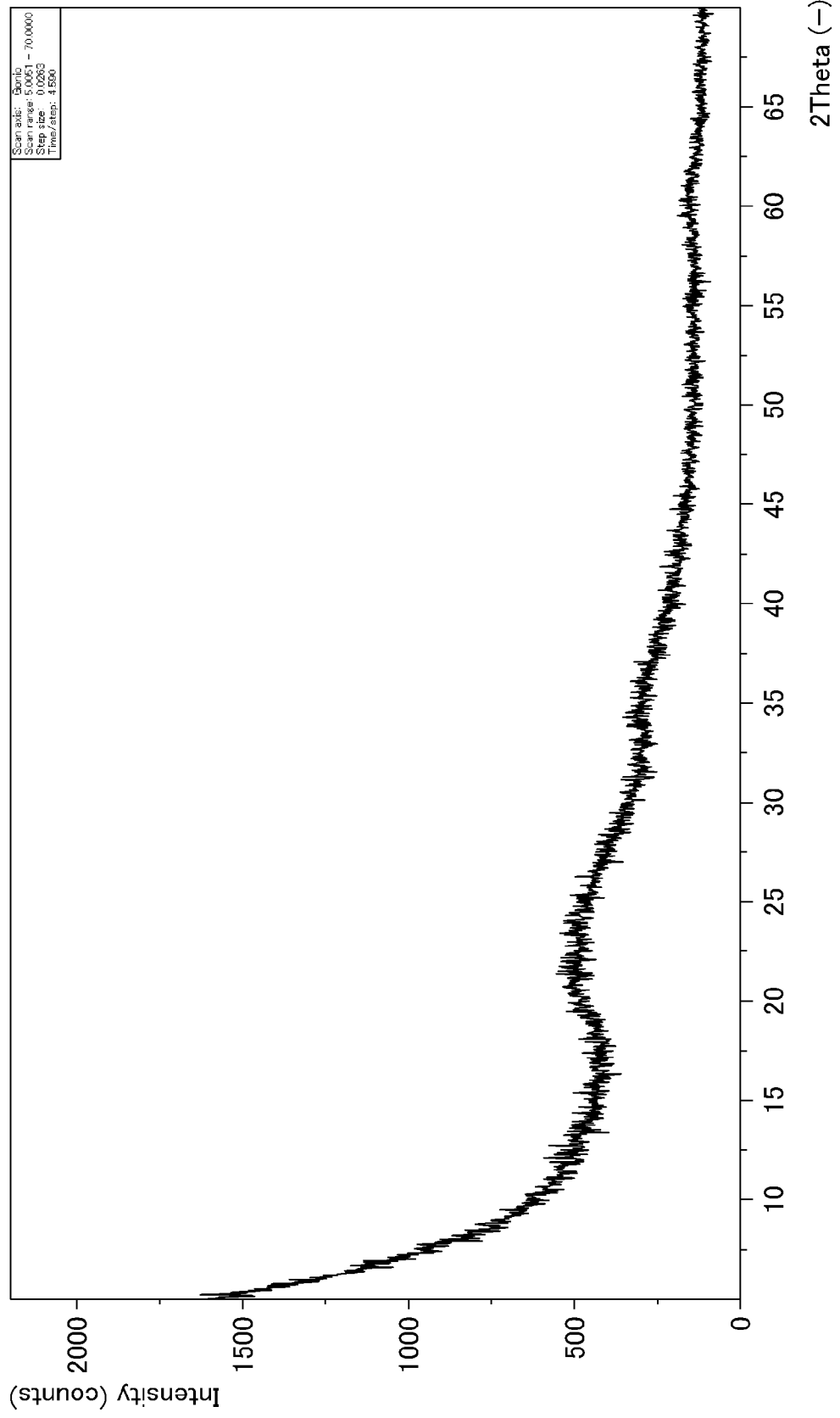
[X]1

[X]1



[2]

2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 20/10</i> (2006.01)i; <i>B01D 15/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/28</i> (2006.01)i; <i>C01B 33/22</i> (2006.01)i FI: B01J20/10 C; B01D15/00 J; B01J20/04 C; B01J20/28 Z; C01B33/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J20/00-20/28;20/30-20/34; B01D15/00; C01B33/22; C07C41/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-75674 A (KYOWA CHEM. IND. CO., LTD.) 11 March 2004 (2004-03-11) claim 1, paragraphs [0001], [0056]-[0064]	1-5
X	JP 2020-513048 A (THE DALLAS GROUP OF AMERICA, INC.) 30 April 2020 (2020-04-30) paragraphs [0021]-[0024], [0052]-[0072], tables 1-6	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 20 September 2023		Date of mailing of the international search report 03 October 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/025909

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-75674	A	11 March 2004	US 2004/0192884 A1 claim 1, paragraphs [0001], [0064]-[0076]	
				CN 1545530 A	
				KR 10-2005-0018796 A	
<hr/>					
JP	2020-513048	A	30 April 2020	US 2018/0273682 A1 paragraphs [0020]-[0023], [0056]-[0073], tables 1-6	
				WO 2018/175147 A1	
				CA 3057293 A1	
				KR 10-2019-0128226 A	
				CN 110650783 A	
<hr/>					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 20/10(2006.01)i; B01D 15/00(2006.01)i; B01J 20/04(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; C01B 33/22(2006.01)i FI: B01J20/10 C; B01D15/00 J; B01J20/04 C; B01J20/28 Z; C01B33/22		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01J20/00-20/28;20/30-20/34; B01D15/00; C01B33/22; C07C41/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-75674 A（協和化学工業株式会社）11.03.2004（2004-03-11） 請求項1, 段落0001, 0056-0064	1-5
X	JP 2020-513048 A（ザ ダラス グループ オブ アメリカ, インコーポレイテッド） 30.04.2020（2020-04-30） 段落0021-0024, 0052-0072, 表1-6	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	20.09.2023	国際調査報告の発送日 03.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 瀧 恭子 4Q 3559 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/025909

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2004-75674	A	11.03.2004	US	2004/0192884	A1	
					請求項1,段落 0001,0064-0076		
				CN	1545530	A	
				KR	10-2005-0018796	A	

JP	2020-513048	A	30.04.2020	US	2018/0273682	A1	
					段落0020-0023,0056-0073, 表1-6		
				WO	2018/175147	A1	
				CA	3057293	A1	
				KR	10-2019-0128226	A	
				CN	110650783	A	
